SUMARIO

Mineralogía y geoquímica de Ni, Co, EGP, Sc, REE en yacimientos lateríticos 3.
Joaquín A. Proenza

Study of the dissolution and precipitation mechanisms at the pore-scale using percolation experiments and X-Ray microtomography 11.
Linda Luquot, María García-Ríos, Tobias Roetting, Olivier Rodriguez, Philippe Gouze and Jesús Carrera

Osmium isotope characteristics of primary and secondary PGM in Ni-laterites 19.
Thomas Aiglsperger, Joaquin A. Proenza, José M. González-Jiménez, Salvador Galí, Francisco Longo, William L. Griffin and Suzanne Y. O'Reilly

Especiación de Sb en material particulado atmosférico (PM10) de Córdoba y Granada 21.
LouayAlsioufi, Ana M. Sánchez De La Campa, Rocío Fernández-Camacho y Daniel Sánchez-Rodas

Presencia de minerales de Uranio en Almería (Cordillera Bética) 23.
Luis Arrufat Milán, MaríaAsunción Alías Linares, Francisco Guillén Mondéjar y José Fidel Rosillo Martínez

Copper flash smelting: balance de proceso 25.
María Bacedoni Morales, Ignacio Moreno-Ventas Bravo, Juan Carlos Fernández Caliani, Irene Ruiz Oria, Francisco Jiménez y Guillermo Rios Ransanz

Caracterización del riesgo ecológico asociado a metales en sedimentos de la cuenca del río Odiel a través de índices teóricos 27.
Estefanía Bonnail, Aguasanta Miguel Sarmiento, José Miguel Nieto y T. Ángel Del Valls

Design of a slag sampler 29.
Cristian Bontoiu, Ignacio Moreno-Ventas Bravo, María Bacedoni Morales, Felipe Jiménez Blas, Irene Ruiz Oria, Francisco Jiménez and Guillermo Rios Ransanz

El papel del sulfato en la adsorción de As en basaluminita 31.
Sergio Carrero, Alejandro Fernandez-Martinez, Rafael Pérez-López y José Miguel Nieto

Aplicación del geotermómetro de la clorita en el yacimiento epitermal de Zn-Pb-Ag de Patricia (NE Chile) 33.
Darío Chinchilla-Benavides, Xabier Arroyo Rey, Lorena Ortega Menor, Rubén Piña García, Fernando Nieto García y Rosario Lunar Hernandez

La microdifracción-tts: una nueva técnica de caracterización estructural en láminas delgadas 35.
Anna Crespi y Jordi Rius

Análisis cristaloquímico y tratamiento térmico de algunas dolomitas naturales 37.
Ángel Crespo, Carlos Pimentel y Carlos M. Pina

Comportamiento de los metales traza durante el envejecimiento de precipitados de Fe de drenaje ácido 39.
Pablo Cruz Hernández, Rafael Pérez-López, AnnikaParviainen, Matthew B.J. Lindsay y José Miguel Nieto

Evolución química de lixiviados y caracterización del bandeado rítmico de los residuos en depósitos de fosfoyesos 41.
Jesús D. De La Rosa, Rafael Pérez López, Ana M. Sánchez De La Campa, Daniel A. Sánchez-Rodas, Juan Carlos Fernández Caliani y Xavier Querol

Comparative study of Spanish norms used to quantify gypsum content in civil and building construction 43.
Cristina Domènech, Joan Martínez-Bofill, Neus Otero, Esperança Tauler, Júlia Soler, Lluis Coto y Albert Soler

Alteración supergénica de las mineralizaciones Pb-Zn-(Ag) de la Sierra de Aracena (Huelva). Implicaciones edafogeoquímicas 45.
Juan Carlos Fernández-Caliani, María Belén Rivera y María Inmaculada Giráldez

Caracterización mineralógica de carnalitas mediante DRX 47.
Hugo Fernández Martínez, EsperançaTauler, Xavier Alcobé, Juan José Pueyo, ElisabetPlayà y David Gómez-Gras

The Roses Giant Quartz Vein (Cap de Creus, Eastern Pyrenees): geology and fluid inclusion data 49.
Henrique. A.M. Fonseca, Àngels Canals, Jordi Cires and Josep Mª Casas

Estudio de la contaminación por drenaje ácido de minas en la cuenca del Río Odiel 51.
Laura Galván y Manuel Olías

Determinación de δ11B y δ7Li en muestras geológicas mediante ablación láser y MC-ICP-MS 53.
Sonia García De Madinabeitita, María Eugenia Sánchez-Lorda y José Ignacio Gil Ibarguchi

Carbonates and sulfates in hot spring microbialites (Baños de Mula, Betic Range) 55.
Mª Ángeles García-Del-Cura, Mª Esther Sanz-Montero, David Benavente and Salvador Ordóñez

Valorization of an inorganic industrial waste for manufacturing sulfur polymer cement 57.
Irene García-Díaz, Manuel Gázquez, Juan Pedro Bolívar, Francisco J. Alguacil and Félix A. López

Mixing-induced precipitation in brine mining: reactive transport modeling 59.
Alejandro García-Gil, Mar García-Alcaraz, Enric Vázquez and Carlos Ayora

Sobre los experimentos de creación de vida de Andrew Crosse 61.
Juan Manuel García Ruiz

Caracterización físico-química y radiactiva del inatacado de ilmenita para su valorización 63.
Manuel Gázquez, Juan Pedro Bolívar, Federico Vaca y Rafael García-Tenorio

Microprobe and micro-Raman determination of hemimorphite speleothems in mine caves of SW Sardinia (Italy) 65.
Fernando Gázquez, José María Calaforra, Fernando Rull, Jesús Medina, Aurelio Sanz-Arranz, Jo De Waele and Paolo Forti

Determinación de las propiedades termodinámicas de la solución sólida (Ca,Co)CO_3 por DFT 67.
Jorge González-López, Ricardo Grau-Crespo, Sergio Ruiz-Hernández, Amalia Jiménez, Nora De Leeuw y Ángeles Fernández-González

δ13C, δ15N y Paleodieta en Restos Humanos de la Necrópolis Islámica Medieval de Tauste (Zaragoza) *Iranzu Guede, Luis Ángel Ortega, María Cruz Zuluaga, Ainhoa Alonso, Xabier Murelaga, Miriam Pina y Francisco Javier Gutierrez* 69.

Estudio experimental del efecto de aditivos orgánicos en la cristalización de Na_2CO_3 71.
Aurelia Ibañez-Velasco, Carlos Rodríguez-Navarro y Encarnación Ruiz-Agudo

Utilización de Tierras Raras para la determinación de la procedencia de cerámicas arqueológicas 73.
Nuno Inácio, José Miguel Nieto, Francisco Nocete y Moisés R. Bayona

Diferenciación magmática a través de la cristalización *in situ*: una aproximación numérica 75.
Francisco Abel Jiménez y Carmen Rodríguez

EBSD evidence of fluid circulation enhanced by deformation in the Carboneras fault area (SE, Spain) 77.
Juan Jiménez-Millán, Rosario Jiménez-Espinosa, Pilar Hernández-Puentes and Isabel Abad

Preliminary petrographic and geochemical study of metarodingites from Cerro del Almirez (Betic Cordillera, S. Spain) 79.
Casto Laborda-López, Vicente López-Sánchez-Vizcaíno, Claudio Marchesi, María Teresa Gómez-Pugnaire and Carlos J. Garrido

Nanoscale characterization of biotite alteration at pH 7 in the presence of ammonium 81.
Daniel Lamarca-Irisarri, José Manuel Delgado-López, Alexander E.S. Van Driessche and Francisco Javier Huertas

Sulphate removal from Acid Mine Drainage: Evaluation of granular $BaCO_3$ with column experiments 83.
Alba Lozano, Carlos Ayora, Francisco Macías, José Miguel Nieto, Alba Gómez-Arias, Julio Castillo and Esta Van Heerden

Evaluación ambiental de los fosfoyesos de Huelva según normativas de Europa y Norteamérica 85.
Francisco Macías Suárez, Rafael Pérez-López y Carlos Ruiz Cánovas

Evolución magmática de los anfíboles del magmatismo de Atienza (Guadalajara) 87.
Urbez Majarena Serrano, Carlos Galé Bornao, Marceliano Lago San José, Andrés Gil Imaz, Teresa Ubide Garralda y Patricia Larrea Márquez

Los granates de las andesitas de Atienza: consideraciones sobre su origen 89.
Urbez Majarena Serrano, Carlos Galé Bornao, Marceliano Lago San José, Andrés Gil Imaz, Teresa Ubide Garralda y Patricia Larrea Márquez

Caracterización geológica, mineralógica y geoquímica de las mineralizaciones de Mo-Ag-Au de la región de Babyak (Bulgaria) 91.
Mihaela Mihaylova Grantcharova y Agustina Fernández Fernández

Movilidad de contaminantes en lixiviados de la balsa de fosfoyesos: Estrategias de tratamiento 93.
Ricardo Millán, Pablo Cruz-Hernández, Sergio Carrero y Rafael Pérez-López

Limpieza y consolidación de rocas alteradas mediante el reemplazamiento de yeso por hidroxiapatito 95.
Eduardo Molina Piernas, Lucia Rueda Quero, Giuseppe Cultrone y Encarnación Ruiz-Agudo

Análisis textural de las acreciones formadas en la salida de gases del Horno Flash en los procesos pirometalúrgicos del Cu 97.
Ignacio Moreno-Ventas Bravo, Juan Carlos Fernández Caliani, María Bacedoni Morales, Irene Ruiz Oria, Francisco Jiménez y Guillermo Rios Ransanz

Granulitas máficas: un estudio experimental de la fusión de la corteza inferior 99.
Rodrigo Muñoz y Antonio Castro

C and O isotopes of the Riópar non-sulfide Zn ores (Albacete, SE Spain) 101.
Didac Navarro-Ciurana, Mercè Corbella, Esteve Cardellach, Luis Alberto Campos-Quispe, David Gómez-Gras, Albert Griera, Elena Vindel and Linda Daniele

Tratamiento ecológico de drenajes ácidos de mina: proyecto LIFE-ETAD 103.
José Miguel Nieto, Francisco Macías Suárez y Carlos Ayora

Agregados biomiméticos de calcita crecidos en hidrogel de gelatina: Efecto combinado del Mg y la concentración de sólido en el gel 105.
Fitriana Nindiyasari, Erika Griesshaber, Lurdes Fernández-Díaz, José Manuel Astilleros, Nuria Sánchez-Pastor, Andreas Ziegler y Wolfgang W. Schmahl

Análisis arqueométrico del mosaico romano de la Villa de Puerta Oscura (Málaga) 107.
Esther Ontiveros-Ortega, José Beltrán-Fortes, M. Luisa Loza Azuaga y Ruth Taylor

Discovery of native Vanadium, a new mineral from the Colima Volcano, State of Colima (Mexico) 109.
Mikhail Ostrooumov and Yuri Taran

Beams and blocky crystals: another challenge from the Naica Giant Gypsum Crystals 111.
Fermín Otálora, Joaquín Criado and Juan Manuel García Ruiz

Interpretando la Mina Rica (Pulpi, Almería): estructura, mineralogía y geoquímica 113.
Fernando Palero, Àngels Canals, Alexander E.S. Van Driessche y Juan Manuel García-Ruiz

Movilidad de isótopos de radioelementos naturales en fosfoyeso 115.
Silvia M. Pérez–Moreno, Elisa Rodríguez, Rafael Pérez-López, Manuel J. Gázquez y Juan Pedro Bolívar

Síntesis del compuesto homotipo de la dolomita $PbMg(CO_3)_2$ a temperatura ambiente 117.
Carlos Pimentel y Carlos M. Pina

Caracterización de morteros del Castillo de Portilla (Álava) y problemática asociada a su datación por 14C 119.
Graciela Ponce, Luis Ángel Ortega, María Cruz Zuluaga, Ainhoa Alonso, Xabier Murelaga y José Luis Solaun

Estudio del comportamiento cromático de anatasa (blanco de titanio) y zincita (blanco de zinc) en diversos aglutinantes orgánicos 121.
José Rodríguez Gordillo, María-Paz Sáez Pérez y Jorge Durán Suárez

Estudio químico y mineralógico de un conjunto de vidrios de Castril (SS.XVII-XIX) (Granada) 123.
José Fidel Rosillo Martínez, María Asunción Alias Linares, Francisco Guillén Mondéjar, Antonio Sánchez Navarro y Luis Arrufat Milán

Mecanismos de precipitación de $BaSO_4$ y el efecto de aditivos 125.
Cristina Ruiz Agudo, Christine V. Putnis, Encarnación Ruiz Agudo y Andrew Putnis

Estimación del daño a calizas porosas debido a la cristalización de carbonato sódico 127.
Encarnación Ruiz-Agudo, Aurelia Ibáñez-Velasco y Carlos Rodríguez-Navarro

Geochemical controls in an AMD outflow by strong water-rock interactions 129.
Carlos Ruiz Cánovas, Francisco Macías and Rafael Pérez-López

Estudio de la formación de fases C-A-S-H como consecuencia del contacto hormigón-bentonita 131.
Ana Isabel Ruiz, Raúl Fernández y Jaime Cuevas

Evaluación del fondo geoquímico y contribución de fuentes de PM10 en el distrito minero de Riotinto 133.
Ana M. Sánchez De La Campa, Yolanda González Castanedo, Rocío Fernández Camacho, Juan Carlos Fernández Caliani, Daniel A. Sánchez-Rodas, Antonio Romero, Isabel González Díez y Jesús D. De La Rosa

Estudio experimental del efecto de la presión en la depolimerización de los silicatos y la formación de circón 135.
Antonio Sánchez Navas, Carmen Rodríguez y Antonio Castro

Influencia de la mineralogía en el comportamiento mecánico de las fallas: El caso de la falla de Alhama de Murcia 137.
Catalina Sánchez, Isabel Abad, Juan Jiménez-Millán, Fernando Nieto y Daniel Faulkner

Efecto del pH en la movilidad de metales en un estuario afectado por Drenajes Ácidos de Mina 139.
Aguasanta M. Sarmiento, Karina Lecomte, José Miguel Nieto y José Borrego

Caracterización química mediante ESEM de polvo doméstico en zonas urbanas próximas a polígonos industriales 141.
Raquel Torres-Sánchez, Ana Mª Sánchez De La Campa, María Beltrán Muniz, Daniel Sánchez Rodas y Jesús D. De La Rosa

Ore mineralogy of bimodal-mafic VMS deposits hosted in Early Cretaceous Greater Antilles island-arc tholeiite series 143.
Lisard Torró, Joaquín A. Proenza, Joan Carles Melgarejo and Pura Alfonso

Preparation and characterization of materials obtained from concrete and paval wastes 145.
Julio Javier Vara Rodríguez, Ascensión Murciego Murciego, Natividad Antón Iglesias and Juan Diego Fernández Silva

Preparation and characterization of materials obtained from NMP and brick wastes 147.
Julio Javier Vara Rodríguez, Ascensión Murciego Murciego, Natividad Antón Iglesias, Juan Diego Fernández Silva and Esther Álvarez Ayuso

Ni-enrichment processes revealed by TEM imaging on garnierites 149.
Cristina Villanova-De-Benavent, Cecilia Viti, Joaquín A. Proenza, Salvador Galí and Fernando Nieto

Estudio mediante catodoluminiscencia de la calcita de las carbonatitas volcánicas de Catanda (Angola) 151.
Jingyao Xu, Esperança Tauler, Marc Campeny y Joan Carles Melgarejo

Crystallization of monohydrocalcite in silica-rich alkaline solution at different temperatures 153.
Gan Zhang, Juan Morales, Cristóbal Verdugo-Escamilla and Juan Manuel García-Ruiz

Índice de autores 155.

Sociedad Española de Mineralogía

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

http://www.ehu.es/sem
sem@ehu.es

CONSEJO EDITORIAL MACLA
Director
José Manuel Astilleros García-Monge

Secretario
Encarnación Ruiz-Agudo

Vocales
Patricia Acero Salazar
David Benavente García
Isabel Carretero León
Javier Carrillo Rosúa
José Miguel Herrero Rubio
José López Ruiz
Pilar Mata Campo

DISEÑO
Soma Dixital, S.L.

MAQUETACIÓN
Comité Organizador

DEPÓSITO LEGAL
M-38920-2004

ISSN
1885-7264

El contenido de cada uno de los artículos es responsabilidad exclusiva de sus autores. Las opiniones reflejadas en esta revista son las de los autores y no reflejan necesariamente las del Comité Editorial o las de la Sociedad Española de Mineralogía.

Comité Organizador

Coordinador

José Miguel Nieto Liñán (Universidad de Huelva)

Secretaría

Aguasanta Miguel Sarmiento (Universidad de Huelva)

Rafael Pérez López (Universidad de Huelva)

Vocales

Gabriel Ruiz de Almodóvar (Universidad de Huelva)

Juan Carlos Fernández Caliani (Universidad de Huelva)

Reinaldo Sáez Ramos (Universidad de Huelva)

Manuel Toscano Macías (Universidad de Huelva)

Manuel Olías Álvarez (Universidad de Huelva)

Francisco Macías Suarez (Universidad de Huelva)

Carlos Ruiz Cánovas (Universidad de Huelva)

Mª Dolores Yesares Ortiz (Universidad de Huelva)

Pablo Cruz Hernández (Universidad de Huelva)

Sergio Carrero Romero (Universidad de Huelva)

Estefanía Bonnail Miguel (Universidad de Huelva)

Laura Galván González (Universidad de Huelva)

Carmen Rodríguez Ruiz de Almodovar (Universidad de Huelva)

Comité Científico

El Comité Científico está constituido por la Junta Directiva de la SEM.

Presidente

Juan Jiménez Millán (Univ. de Jaén)

Vicepresidenta

Blanca Bauluz Lázaro (Univ. de Zaragoza)

Secretaria

María Isabel Abad Martínez (Univ. de Jaén)

Vicesecretaria

Encarnación Ruiz Agudo (Univ. de Granada)

Tesorera

Emilia García Romero (Univ. Complutense de Madrid

Vocales

José Manuel Astilleros García-Monge (Univ. Complutense Madrid)

David Benavente García (Univ. de Alicante)

Mª Ángeles Fernández González (Univ. de Oviedo)

José Ignacio Gil Ibarguchi (Univ. del País Vasco)

José Miguel Herrero Rubio (Univ. País Vasco)

Pilar Mata Campo (IGME Madrid)

Salvador Morales Ruano (Univ. de Granada)

Ascensión Murciego Murciego (Univ. de Salamanca)

Rafael Pérez López (Univ. de Huelva)

Albert Soler Gil (Univ. de Barcelona)

Presentación

La XXXV Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM 2015) se celebró en Huelva, entre los días 30 de junio y 3 de julio de 2015. La coordinación del evento estuvo a cargo del Grupo de Mineralogía y Geoquímica Ambiental del Departamento de Ciencias de la Tierra, en la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva, con la colaboración de la Universidad Internacional de Andalucía (UNIA) en su sede de la Rábida (Palos de la Frontera, Huelva).

Como viene siendo habitual, y en línea con anteriores ediciones, el evento tiene un marcado carácter multidisciplinar, tanto en las conferencias invitadas como en las sesiones científicas, lo cual genera un foro de discusión científica de prestigio nacional para los investigadores y profesionales que trabajan en los campos de Mineralogía, Yacimientos Minerales, Petrología y Geoquímica.

En esta ocasión, el volumen Macla 20 contiene resúmenes de 2 conferencias plenarias impartidas por científicos de relevancia internacional sobre mineralogía y geoquímica de elementos tecnológicos en lateritas (Joaquín A. Proenza) y sobre mecanismos de precipitación y disolución a escala de poro (Linda Luquot). Se han presentado un total de 69 contribuciones científicas, de las cuales 37 fueron comunicaciones orales y 32 como póster.

Al igual que en los últimos años, la Sociedad Española de Mineralogía aprovecha su reunión periódica para desarrollar un seminario temático, en esta ocasión, y debido al enorme interés científico relacionado con el riesgo de suministro a nivel europeo, se ha elegido el tema Los Elementos de las Tierras Raras. Se han impartido 5 conferencias magistrales por los doctores Fernando Bea (Granada), Joan Carles Melgarejo (Barcelona), Carlos Ayora (Barcelona), Julia Hobohm (Hamburgo, Alemania) y Stéphane Pellet-Rostaing (Lyon, Francia). El contenido de estas ponencias ha sido publicado en el Volumen 20 de la colección Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía.

En último lugar, nos gustaría constatar nuestro agradecimiento a todas las personas y entidades que han hecho posible que este congreso se haya realizado. En particular, la labor del Comité Organizador y del Comité Científico cuyo desempeño ha sido básico para el buen desarrollo del evento. A los conferenciantes, pues desinteresadamente han proporcionado una discusión científica de alta calidad durante la reunión. No podemos olvidar el apoyo recibido por los Patrocinadores y Entidades Colaboradoras, que demuestra la importancia que la Sociedad Española de Mineralogía tiene en el tejido socio-económico local y nacional. En esta ocasión agradecemos el apoyo de ALS España, Geomatec, MATSA (Mubadala & Trafigura Minning Group), Proyecto Riotinto, Prinur, Sacyr Construcción, el Consejo Social de la Universidad de Huelva, la Cátedra AIQBE de la Universidad de Huelva, y por supuesto la propia Universidad de Huelva. Sin todos ellos, y sin lugar a dudas sin los investigadores que han acudido a Huelva, esta reunión no habría sido posible.



Conferencias Plenarias

Mineralogía y Geoquímica de Ni, Co, EGP, Sc, REE en Yacimientos Lateríticos

/ JOAQUÍN A. PROENZA (1)*

(1) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, C/ Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona

INTRODUCCIÓN

Las lateritas niquelíferas son materiales regolíticos derivados de rocas ultramáficas ricas en olivino que contienen reservas económicamente explotables de Ni y, generalmente, Co. Los yacimientos lateríticos de Ni-Co producen actualmente alrededor del 40% del Ni mundial y contienen aproximadamente el 70% de las reservas (Gleeson et al., 2003; Freyssinet et al., 2005; Mudd, 2010; Marsh & Anderson, 2011). Asimismo, las lateritas representan una fuente de obtención de Co de importancia mundial (Llorca, 1993), con leyes que alcanzan hasta 0,84 % CoO (Lambiv Dzemua et al., 2013).

Los perfiles de meteorización lateríticos se caracterizan, típicamente, por contener una zona más superficial limonítica (laterita *ss*; Fig. 1A) muy rica en óxidos e hidróxidos de hierro y pobre en sílice. La limonita suele tener una zona especialmente rica en hierro (ferricreta o *iron-cap*) en la parte superior. De la zona limonítica se pasa en profundidad a una saprolita (zona de roca alterada rica en filosilicatos donde se preserva la textura de la roca madre o protolito; Fig. 1B) y finalmente a la roca madre. Cabe destacar que la terminología utilizada para designar las diferentes zonas del perfil es muy variada y no existe un consenso general. Por ejemplo, el término saprolita se utiliza también para referirse a la parte del perfil rica en silicatos, y es equivalente a los términos "soft saprolite" o "saprolite grossière". La zona de la limonita inferior que suele contener valores altos de Co también se conoce como "yellow-red limonite", "ferruginous saprolite", "fine saprolite", "ferralite", u ocres estructurales finales. Para designar la zona de la limonita superior pobre en Co también se utilizan los términos "red-yellow laterite", "plasmic horizon", "terres rouges", ocres inestructurales con perdigones (véase Freyssinet et al., 2005; Golightly, 2010).

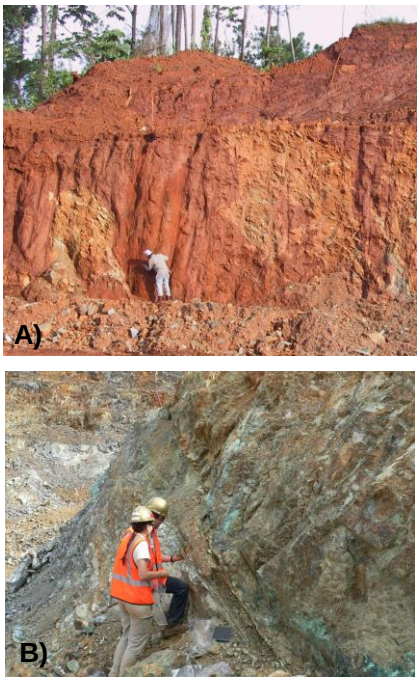


fig 1. *A) Zona limonítica (laterita ss) constituida principalmente por goethita y hematites. B) Zona saprolítica dominada por serpentina, serpentina rica en Ni y "garnieritas".*

Mayoritariamente, los perfiles de meteorización se desarrollan *in situ*, y pueden ser completos, en los cuales se reconocen todos los horizontes, o incompletos, donde algún horizonte puede estar ausente, producto de la erosión mecánica. Asimismo, los perfiles pueden ser más complejos, a causa de la erosión, sedimentación y de procesos que favorecen la formación de depósitos transportados ("lateritas redepositadas"). Finalmente, algunos depósitos sedimentarios pueden ser enterrados, litificados, plegados y metamorfizados (Golightly, 2010).

En esta contribución se intenta resumir los principales avances alcanzados en el conocimiento de la mineralogía y geoquímica del Ni, Co, elementos del grupo del platino (EGP), elementos de tierras raras (REE) y Sc en lateritas derivadas de rocas ultramáficas.

CLASIFICACIÓN DE LOS DEPÓSITOS LATERITICOS

De acuerdo con la mineralogía de la mena predominante, los depósitos laterítico de Ni-Co se clasifican en tres grandes tipos (Fig. 2; Brand et al., 1998; Elias, 2002; Gleeson et al., 2003; Freyssinnet et al., 2005):

i) Depósitos de tipo silicato hidratado: son los que tienen la mayor ley de Ni de los tres tipos de depósitos lateríticos. La mena está constituida por silicatos hidratados de Mg-Ni (serpentina niquelífera y "garnieritas", Fig. 3). La mineralización se encuentra en la parte inferior del horizonte saprolítico. Los depósitos de tipo silicato hidratado se forman cuando el levantamiento tectónico es continuo y el nivel freático se mantiene bajo en el perfil. En esta situación, la meteorización de las rocas ultramáficas durante largos periodos de tiempo puede dar lugar al desarrollo de un importante horizonte saprolítico. Ejemplos de lateritas niquelíferas de tipo silicato hidratado son: Koniambo (Nueva Caledonia), Sorowako (Indonesia), Cerro Matoso (Colombia) y Falcondo (República Dominicana).

ii) Depósitos de tipo óxido: el Ni está asociado a oxi-hidróxidos de hierro, principalmente goethita. La mineralización económica se localiza en la parte alta del horizonte saprolítico (saprolita ferruginosa) y en la parte inferior del horizonte limonítico (limonita amarilla). Excelentes ejemplos de lateritas niquelíferas de tipo óxido se pueden encontrar en Moa (Cuba oriental), Goro (Nueva Caledonia), Cawse

palabras clave: Lateritas, Mineralogía, Geoquímica, Níquel, Cobalto, REE.

key words: Laterites, Mineralogy, Geochemistry, Nickel, Cobalt, REE.

* corresponding author: **japroenza@ub.edu**

(Australia) y Sampala (Indonesia).

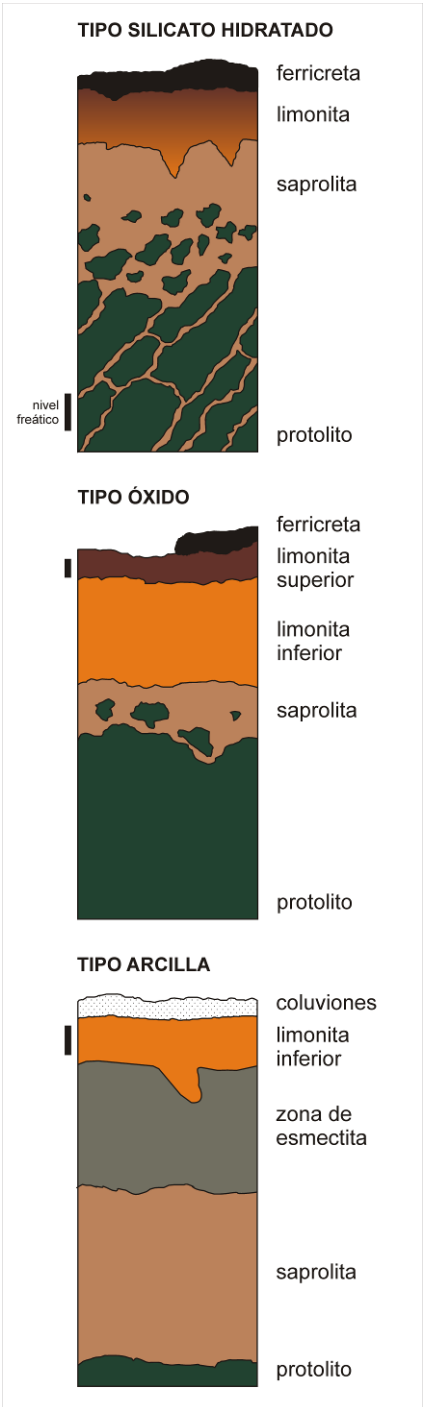


fig 2. *Principales tipos de depósitos lateríticos de Ni-Co. Modificado de Brand et al. (1998), Gleeson et al. (2003), Freyssinnet et al. (2005).*

iii) Depósitos de tipo arcilla: estos depósitos albergan alrededor del 10% de las reservas mundiales de Ni en lateritas. El níquel se acumula en esmectitas (nontronitas y saponitas), comúnmente en las partes altas de la saprolita y en la parte inferior del horizonte limonítico (zona de transición entre la limonita y la saprolita). En estos depósitos, la sílice ha sido sólo parcialmente lixiviada del perfil de meteorización. Buenos ejemplos de lateritas niquelíferas de tipo arcilla son Murrin Murrin (Australia occidental) y Meseta de San Felipe (Camagüey, Cuba).

Aun siendo ésta la clasificación más utilizada actualmente, presenta importantes limitaciones. Su sobre-simplificación conlleva la no inclusión de toda la casuística presente en los perfiles lateríticos (Golightly, 2010). En particular, la de aquellos depósitos donde la mena puede estar localizada tanto en la zona limonítica como la saprolítica (e.g. Goro en Nueva Caledonia, Yamanigüey en Cuba).

FACTORES QUE CONTROLAN LA FORMACIÓN DE LAS LATERITAS NIQUELÍFERAS

Los principales factores que controlan la formación de las lateritas niquelíferas son la composición del protolito, el contexto tectónico, la topografía y geomorfología, el clima y la tasa de meteorización (Gleeson et al., 2003; Freyssinet et al., 2005; Golightly, 1981, 2010).

Protolito (Roca Madre)

Las lateritas niquelíferas se pueden desarrollar a partir de rocas ultramáficas ricas en forsterita formadas en diferentes ambientes tectónicos (ofiolitas, complejos ígneos estratificados, komatíitas, complejos tipo Alaska, complejos alcalinos). Estos protolitos tienen contenidos de Ni entre 0.2 y 0.4 % en peso. De todos ello, el principal tipo de roca madre de los depósitos lateríticos de Ni son las peridotitas ofiolíticas, en las que predominan harzburgitas y dunitas con diferentes grados de serpentinización. El grado de serpentinización del protolito tiene un control importante sobre la formación de los yacimientos lateríticos de Ni-Co. A mayor grado de serpentinización del protolito, mayor es el espesor del horizonte saprolítico. En cambio, las peridotitas con menor grado de serpentinización tienden a formar depósitos tipo óxidos, con un horizonte saprolítico de escaso espesor (Gleeson et al., 2003; Freyssinet et al., 2005).

Topografía

La topografía influye directamente sobre las condiciones de drenaje, la posición del nivel freático y la tasa de erosión. Son necesarias pendientes inferiores a 20º para conservar los suelos lateríticos. En zonas de pendientes pronunciadas, la infiltración es escasa y gran parte del agua discurre en forma de escorrentía superficial, favoreciendo la meteorización física y la erosión. Así, las zonas elevadas permiten un buen drenaje que facilita la eliminación del material disuelto. En estas zonas topográficamente más altas el nivel freático se mantiene bajo en el perfil (nivel freático profundo), siendo favorables para la formación de depósitos tipo silicato hidratado que contienen importantes acumulaciones supergénicas de Ni en la partes profundas del horizonte saprolítico (Gleeson et al., 2003; Freyssinnet et al., 2005; Golightly, 2010).

En cambio, en zonas caracterizadas por un relieve suave el drenaje es limitado y la posición del nivel freático alta. Un nivel freático alto, muy cerca de la superficie, implica que gran parte de las rocas están en contacto con el agua y reciban un menor suministro de oxígeno. En estas condiciones el flujo reducido de agua aminora las tasas de lixiviación y la extracción de las soluciones meteóricas, favoreciendo una concentración de Ni mayoritariamente residual. Si en el substrato hay un predominio de dunita, estas condiciones de escaso drenaje favorecen la formación de depósitos tipo óxido. Alternativamente, si el protolito es una peridotita rica en piroxenos, las condiciones de drenaje limitado y una posición alta del nivel freático puede dar lugar a la formación de depósitos de baja ley tipo arcilla (Freyssinet et al., 2005; Golightly, 2010).

Clima

Las lateritas niquelíferas se forman predominantemente en climas tropicales húmedo y de sabana. Las temperaturas cálidas y las fuertes lluvias, combinadas con una alta actividad biogénica, favorecen la meteorización química necesaria para formar los perfiles lateríticos (véase Golightly, 2010).

Tasas de Meteorización

Los cálculos de balance de masa indican tasas de meteorización de entre 5 y 50 mm cada 1000 años, con un promedio de 20 mm cada 1000 años. A partir de estos resultados, el perfil laterítico se podría desarrollar durante 1 a 6 millones de años (Nahon and Tardy,

1992). En el caso de las lateritas de Nueva Caledonia, Trescases (1975) estimó una tasa de lateritización entre 140 y 125 m en 1 millón de años para zonas montañosas y al menos un orden de magnitud inferior para zonas de mesetas. En el caso de las zonas montañosas la mayor tasa de lateritización es compensada parcialmente por una mayor tasa de erosión.

Por otro lado, Golightly (1981) estimó que para formar la mena saprolítica es necesario meteorizar entre 20 y 100 metros de peridotitas, y que el proceso puede ser alcanzado en aproximadamente 1 millón de años.

Resultados de la modelización de los depósitos lateríticos tipo óxido de Punta Gorda (distrito de Moa Bay, Cuba) indican que la formación de los perfiles de meteorización, de unos 35 m, puede darse en un margen de unos 10 millones de años. En estas modelizaciones, realizadas con el código PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013), se observó que la porosidad era un parámetro importante en el control del grosor y de la profundidad de los diferentes horizontes del perfil laterítico (Domènech et al., 2014). Con el objetivo de poder cuantificar mejor esta influencia, se ha utilizado el código de transporte reactivo CRUNCH (Steefel, 2009), que modifica la porosidad del sistema en función de la disolución y precipitación de los diferentes minerales. Los resultados preliminares muestran el incremento de porosidad hacia las partes superiores (hasta 60%) del perfil y cómo este proceso acelera la laterización reduciendo el tiempo necesario para la formación del perfil hasta los 10^5-10^6 años (Domènech et al., en preparación).

GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA

Níquel

Horizonte Limonítico (Laterita s.s)

En la zona limonítica, el Ni está asociado principalmente a goethita y, en menor medida, a óxidos e hidróxidos de Mn (Gleeson et al., 2003). Goethita y hematites, son las fases mayoritarias en la zona limonítica. En algunos casos, la goethita puede coexistir con la lizardita y maghemita en el horizonte saprolítico superior. El volumen de la celda de la goethita resulta siempre algo inferior al valor teórico de 138.37 Å debido a la sustitución de Fe por Al (hasta un 17 % atómico) (Galí et al., 2007). En la parte superior del perfil, en la zona limonítica, la goethita presenta un color amarillo-marrón y es progresivamente reemplazada por hematites de color rojo-marrón (deshidroxilización de la goethita). Este cambio de color queda reflejado en la terminología comúnmente usada como *yellow limonite* y *red limonite* para los niveles inferiores y superiores de la zona limonítica respectivamente. Esta transformación de goethita a hematites provoca una pérdida de Ni ya que la hematites no puede acomodar en su estructura el Ni contenido en la goethita.

La goethita masiva, formadas a partir de olivino con contenidos de 0.3 % de Ni, pueden llegar a contener un 1.5 % de Ni (Elias, 2002). En los depósitos lateríticos de Cuba Oriental (Moa Bay), la goethita puede contener hasta 4.5 % en peso de NiO y la maghemita también es rica en Ni (1.8≤NiO≤8.1 % en peso) (Proenza et al., 2003, 2007). El Ni en la goethita puede estar en solución sólida, como una fase independiente o adsorbido en la superficie. La sustitución isomórfica del Ni^{2+} por Fe^{3+} en la goethita ha sido sugerida a partir de estudios con EXAFS (Carvalho-e-Silva et al., 2003). Esta sustitución de Ni^{2+} por Fe^{3+} en la estructura de la goethita está localmente balanceada por la substitución de OH^- por O^{2-} (Singh et al., 2002). Manceau et al. (2000) han documentado que hasta el 75% del Fe en la estructura de la goethita puede estar sustituido por Ni, quedando el resto asociado con la estructura de la asbolana. Por otra parte, Trivedi y Axe (2001) han demostrado la alta capacidad de adsorción de Ni en la superficie de la goethita. Estudios mediante micro-EXAFS, utilizando radiación sincrotrón, en goethita de depósitos de tipo óxido de Cuba demuestran que una parte del Ni no está en la estructura cristalina sino adsorbido (Roqué-Rosell et al., 2008; 2010).

Finalmente, en la zona limonítica el Ni también puede estar incorporado en asbolanas. Se han descrito oxihidróxidos de Mn con contenidos de Ni superiores al 10% (Elias et al., 1981; Roque-Rosell et al., 2010).

Horizonte Saprolítico

La zona saprolítica está compuesta principalmente por silicatos hidratados de Mg. El radio iónico de Ni^{2+} es similar al del Mg^{2+}, lo que favorece la sustitución de Ni en silicatos de Mg (Gaudin et al., 2004). Los principales minerales portadores de Ni son la lizardita-niquelífera [$(Mg,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$], y las "garnieritas".

La serpentina niquelífera (hasta 5% en peso de NiO) se corresponde con una segunda generación de serpentina formada en condiciones supergénicas. La serpentina primaria (hidrotermal, pre-meteorización) es estable en la base del perfil. Sin embargo, en presencia de soluciones muy ricas en Ni, la lizardita primaria se transforma a una lizardita (rica en Ni) de segunda generación, favorecida por la alta estabilidad de los cationes de Ni^{2+} en coordinación octaédrica (Burns, 1970).

Los geólogos de minas utilizan el término "garnieritas" para referirse a los minerales de color verde ricos en Ni (silicatos hidratados de Mg-Ni) que aparecen mayoritariamente en la parte inferior del horizonte saprolítico en muchos depósitos lateríticos de Ni (Fig. 3). Las "garnieritas" se localizan predominantemente como relleno de fracturas o como revestimiento pelicular de los componentes saprolíticos en la parte inferior del perfil laterítico (Fig. 3). Las "garnieritas", son una de las principales menas de Ni, con contenidos de NiO de hasta un 50 % en peso (Pelletier, 1996; Villanova-de-Benavent et al., 2014). Sin embargo, la "garnierita" no está reconocida por la IMA como una especie mineral, porque consisten en fases minerales poco cristalinas y que comúnmente se presentan en forma de mezclas de varios filosilicatos, con estructuras de talco, serpentina, sepiolita, clorita y esmectita (Brindley et al., 1979; Gleeson et al., 2003; Wells et al., 2009; Tauler et al., 2009; Galí et al., 2012; Vilanova-de-Benavent et al., 2014).

En las "garnieritas" todos estos silicatos hidratados frecuentemente aparecen como intercrecimientos de tamaño de grano muy fino. Sin embargo, los componentes de la mezcla pueden ser identificados correctamente o, como mínimo, se pueden calcular las fracciones molares de las diversas fases. Por ejemplo, en el yacimiento Falcondo en la República Dominicana, las garnieritas se componen de hasta 3 fases (Proenza et al., 2008; Tauler et al., 2009; Galí et al., 2012; Villanova-de-Benavent et al., 2014):

i) Serpentina (lizardita-népouita y crisotilo-pecoraita).

ii) Talco hidratado (kerolita-pimelita).

iii) Sepiolita (sepiolita-falcondoita).

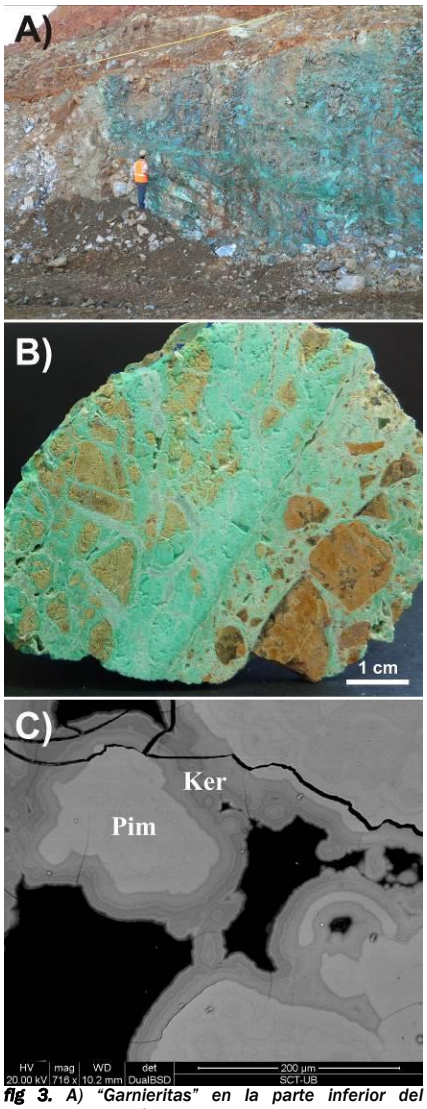


fig 3. *A) "Garnieritas" en la parte inferior del horizonte saprolítico del yacimiento Falcondo en República Dominicana. B) muestra de "garnierita" de tipo talco hidratado (kerolita-pimelita) rodeando fragmentos de saprolita. C) imagen de SEM-BSE mostrando las texturas coloformes típicas de las "garnieritas" de tipo talco hidratado. Leyenda: kerolita (Ker), pimelita (Pim).*

El principal parámetro que controla la precipitación de las diferentes fases es la actividad de SiO_2, siendo las primeras en precipitar las del grupo de la serpentina, seguidas por el talco hidratado y finalmente la sepiolita (Galí et al., 2012).

En las mismas "garnieritas" de Falcondo se han encontrado,
mediante MET, tres tipos estructurales de serpentina. El primer tipo se caracteriza por el desarrollo de grandes fibras en sectores, con un ángulo de 24° entre planos reticulares adyacentes (001), y se denomina serpentina poligonal. El segundo tipo se desarrolla en fibras cilíndricas cortas (crisotilo), y el tercero forma láminas de lizardita. Por otro lado, el talco hidratado se encuentra en forma de pequeñas fibras superpuestas con espaciados basales cerca de 9,5 Å, muy poco cristalinas que coexisten con las serpentinas (aunque la DRX no las detecte, son observadas mediante MET de alta resolución), y llegan a constituir la totalidad de algunas muestras de "garnieritas" (Villanova-de-Benavent et al., 2011).

Los datos composicionales obtenidos mediante EMPA y AEM indican que el contenido en Ni es mayor en las garnieritas de tipo talco hidratado que en las de tipo serpentina. Estos filosilicatos de Mg-Ni forman soluciones sólidas que se extienden desde los miembros ricos en Mg hasta los ricos en Ni (Brindley et al., 1979; Gleeson et al., 2003; Tauler et al., 2009; Wells et al., 2009; Villanova-de-Benavent et al., 2011, 2014). Los resultados de EXAFS indican que los filosilicatos de Ni forman una solución sólida heterogénea, en la cual los átomos de Ni se acumulan formando *clusters* (Manceau, 1990; Manceau, et al., 2000; Roqué-Rosell et al., 2015).

La formación de las garnieritas es el resultado de la evolución ("maduración") del perfil de meteorización. Los principales minerales primarios que contienen Ni son olivino y serpentina. Estas fases son inestables en condiciones lateríticas y el Mg, que es altamente soluble, es eliminado de la parte alta del perfil de meteorización. En cambio, el Fe es oxidado a Fe^{3+}, el cual es muy insoluble y queda fijado inicialmente en la goethita. En un estadio más evolucionado del perfil de meteorización el Ni se libera de la goethita en los horizontes superiores, resultando en una lixiviación continúa de Ni de acuerdo a la reacción (Trescases, 1975; Freyssinet et al., 2005; Dublet et al., 2015):

$$FeOOH(Ni)(OH)_2 + 2H^+ = FeOOH + Ni^{2+} + H_2O$$

La solución rica en Ni alcanza la parte baja del perfil y precipita junto con Si y Mg para formar las "garnieritas". En condiciones alcalinas (pH> 7,5) como las que existen en la parte baja del perfil de meteorización, los minerales de las "garnieritas" son los menos solubles, mientras que a pH más ácido, puede precipitar cuarzo. La presencia muy común de cuarzo reemplazando "garnieritas" indica condiciones más ácidas, como resultado del acceso de las aguas meteóricas superficiales a las partes profundas del perfil (Golightly, 1981).

Horizonte Esmectítico

Este horizonte se desarrolla, cuando la sílice ha sido lixiviada del perfil de meteorización sólo parcialmente, entre la zona saprolítica y la limonítica y da lugar a los depósitos de tipo arcilla. Una parte de la sílice liberada de los silicatos primarios queda fijada en minerales del grupo de la arcilla y otra queda como sílice libre. Las principales menas de Ni son saponitas y nontronitas niquelíferas (Brand et al., 1998; Gaudin et al., 2004). El níquel en estos minerales principalmente se encuentra sustituyendo al Mg y o al Fe en la capa octaédrica, con concentraciones de hasta un 4%.

Cobalto

En los yacimientos lateríticos todos los materiales negros ricos en Mn, Co y Ni, mayoritariamente amorfos o de muy baja cristalinidad, son comúnmente denominados "asbolanas". Las zonas ricas en Co tienen un color negro con tonalidades azuladas (Fig. 4), y la mineralización se presenta como un revestimiento superficial del material saprolítico y/o limonítico, o como concreciones en diaclasas. Estos productos negros constituyen excelentes guías de la mineralización. Las zonas enriquecidas en Co son el resultado de la concentración supergénica, ya que este elemento sólo se encuentra como trazas en los silicatos y óxidos de las rocas ultramáficas no lateritizadas. Estas mineralizaciones son mayoritarias en los depósitos lateríticos de tipo óxido, aunque también están presentes en el tipo silicato hidratado. Los mayores contenidos de Co en el perfil laterítico se localizan predominantemente en la zona de transición entre el horizonte saprolítico y el limonítico, aunque también se han descrito concentraciones importantes hacia la parte alta del horizonte limonítico (Llorca & Monchoux, 1991; Llorca, 1993; Labrador et al., 2007; Roqué-Rosell et al., 2010).

Las principales fases minerales de Mn que contienen Ni y Co son litioforita $[(Al,Li)Mn^{4+}O_2(OH)_2]$, asbolana $[(Co,Ni)_{1-y}(Mn^{4+}O_2)_{2-x}(OH)_{2-2y}+2x.nH_2O]$, productos

intermedios entre litioforita y asbolana y otros oxihidróxidos de muy baja cristalinidad. Todas estas fases de Mn suelen estar íntimamente intercrecidas con óxidos de Fe (Freyssinet et al., 2005). Los contenidos de CoO alcanzan valores de hasta 10 % en peso y hasta 15% en NiO (Llorca, 1993). Sin embargo, estudios en los depósitos de Cuba Oriental (Roqué-Rosell et al., 2010) han puesto de manifiesto que la litioforita puede contener hasta un 13% de CoO y que los productos intermedios entre litioforita y asbolana llegan a contener hasta 22% de NiO. Estas fases, con composiciones intermedias entre la litioforita y la asbolana ("*asbolan-lithiophorite intermediate minerals*", de acuerdo con la terminología utilizada por Llorca & Monchoux, 1991; Llorca, 1993) son importantes fuentes de Co en las lateritas. Así, la mineralogía de las fases de Mn sigue la siguiente secuencia, desde el horizonte saprolítico (pH ~8) al limonítico (pH ~6): heterogenita (CoO.OH) ➔ asbolana rica en Ni ➔ asbolana rica en Co ➔ asbolana-litioforita ➔ litioforita (Llorca, 1993).



fig 4. *Mineralización de oxihidróxidos de Mn-Co-Ni (zonas de color negro) en el horizonte limonítico.*

La distribución de los minerales de Mn-Co a lo largo del perfil de meteorización es el resultado de las variaciones del Eh y pH a lo largo del perfil. En los perfiles de la República Dominicana, con un gran desarrollo del horizonte saprolítico (pH ~8), hay un predominio de asbolana rica en Ni. En cambio, en los perfiles de Cuba oriental, con un gran desarrollo del horizonte limonítico (pH~6 en la zona de limonita inferior), las fases mayoritarias son productos intermedios entre litioforita y asbolana (Proenza et al., 2010a).

Elementos del Grupo del Platino (EGP)

Las lateritas desarrolladas sobre rocas ultramáficas pueden estar enriquecidas en EGP y actualmente constituyen un objetivo de exploración (Aiglsperger et al., 2015a, 2015b). Por ejemplo, las lateritas de Nueva Caledonia (zona de Pirogues) contienen valores Pt de hasta 2 ppm (Augé et al., 1994). Por otra parte, Eliopoulos y Economou-Eliopoulos (2000) encuentran un enriquecimiento en Pt y Pd en las lateritas de Grecia. El Pt alcanza valores de hasta 86 ppb (roca madre < 31 ppb), y el Pd, de hasta 186 ppb (roca madre < 1ppb). Estos autores concluyen que los valores más bajos de EGP se encuentran en la zona de saprolita y los más altos en la limonítica. Resultados similares fueron encontrados en las lateritas de Falcondo en la República Dominicana, donde los contenidos de EGP alcanzan valores de hasta 600 ppb en el horizonte limonítico. El producto final del proceso metalúrgico ("ferroconos") tiene contenidos de EGP superiores a 2 ppm (Aiglsperger et al., 2015a). El proyecto minero *Owendale platinum escandio*, actualmente en desarrollo en Nueva Gales del Sur (Australia), con recursos estimados de 520000 oz de Pt, probablemente representa uno de los mejores ejemplos de lateritas como objetivo de exploración para EGP (www.platinaresources.com.au/projects/owendale).

La expresión mineralógica de los altos contenidos de EGP presentes en algunos perfiles lateríticos también ha sido identificada. Utilizando la técnica de hidroseparación (www.hslab-barcelona.com) se han encontrado Minerales del Grupo del Platino (MGP) tanto en muestras del horizonte saprolítico como en el limonítico (Fig. 5).

Los principales MGP son fases de Os-Ir-Ni-Fe, Os-Ru y Pt-Ni-Fe, y tienen tamaño de grano de hasta 30 µm (Proenza et al., 2010b; Aiglsperger et al., 2015a, 2015b). Estos resultados indican la existencia de mecanismos de precipitación de MGP en ambiente laterítico, independientemente de la presencia de cuerpos de cromititas en el substrato. De acuerdo a la información disponible, esta asociación constituye la primera descripción de MGP *in situ* en el horizonte limonítico de un perfil laterítico derivado de peridotitas ofiolíticas.

Evidencias texturales y composicionales, sugieren la neoformación de MGP en el horizonte limonítico de los depósitos lateríticos de Ni-Co. Los resultados indican que los EGP son removilizados a escala local y que se produce un crecimiento *in situ* de los MGP asociado con bioreducción y/o acreción electroquímica (Aiglsperger et al., 2015a).

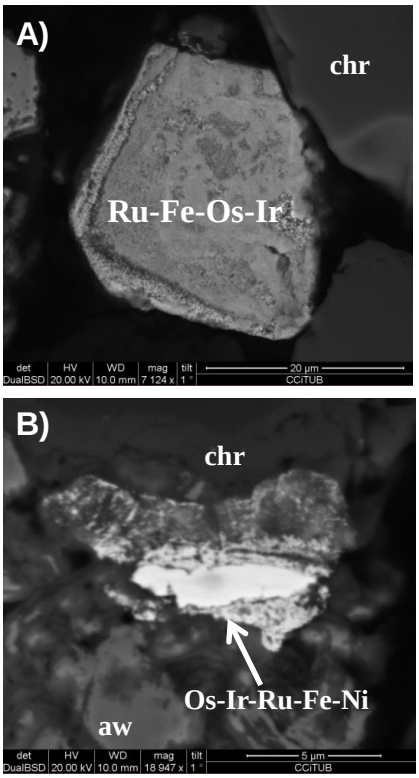


fig 5. *Minerales del grupo del platino en los horizontes saprolítico (A) y Limonítico (B) del yacimiento Falcondo en República Dominicana. Leyenda: Cr-espinela (chr), awaruita (aw).*

Elementos de Tierras Raras (REE) - Escandio

Estos elementos se concentran en el horizonte limonítico de los depósitos lateríticos de Ni y pueden constituir un subproducto del proceso metalúrgico de extracción de Ni-Co. De hecho, actualmente los depósitos de bauxitas y de lateritas niquelíferas son considerados los recursos más prometedores para la producción de Sc (Wang et al., 2011). Por ejemplo, en los perfiles lateríticos del Caribe, el horizonte limonítico está sistemáticamente enriquecido en REE con respecto al substrato peridotítico y al horizonte saprolítico, alcanzando valores máximos de hasta 375 ppm en los depósitos de República Dominicana, asociados a niveles arcillosos (Aiglsperger et al., 2015b). Es evidente que los contenidos de REE en las lateritas niquelíferas son muy bajos si se comparan con los depósitos convencionales de REE (Chakhmouradian & Wall, 2012). Sin embargo, los depósitos lateríticos de Ni-Co pueden ser considerados económicos dado que son relativamente fáciles de explotar (minería a cielo abierto), y de

procesar desde un punto de vista metalúrgico (Simandl, 2014). Además, en estos depósitos las menas tienen la ventaja de que los contenidos en elementos radioactivos son muy bajos.

El horizonte limonítico de los depósitos lateríticos del Caribe, también está sistemáticamente enriquecido en Sc con respecto al horizonte saprolítico, alcanzando valores máximos de hasta 123 ppm en las lateritas de tipo silicato hidratado y 98 ppm en las lateritas de tipo óxido (Aiglsperger et al., 2015b). Tanto en los depósitos lateríticos del Caribe, como en Koniambo en Nueva Caledonia, existe una alta correlación entre los contenidos de Sc y los de Fe_2O_3 (Audet, 2009; Aiglsperger et al., 2015b). Los contenidos de Sc en los depósitos del Caribe son comparables a los de los depósitos australianos. Por ejemplo, los depósitos de *Syerston* y *Lake Innes* en Nueva Gales del Sur tienen una ley promedio de 76 ppm y llegan a alcanzar valores de 370 ppm (Wang et al., 2011). El Sc se puede recuperar como un subproducto durante las operaciones de extracción de Ni-Co dado que se lixivia fácilmente con ácido sulfúrico mediante lixiviación ácida a alta presión (HPAL). La recuperación de Sc mediante este proceso es superior al 85 % (Platina resources limited, 2015).

Las fases predominantes de REE descritas en depósitos lateríticos de Ni-Co son cerianita, bastnäsita, monazita, y fases no identificadas de fosfatos de REE y de La–F (Eliopoulos et al., 2014; Aiglsperger et al., 2015b). Además mediante LA-ICP-MS se ha podido demostrar que los oxihidróxidos de Mn-Fe contienen Sc y REE (principalmente LREE). Es ampliamente aceptado que los microorganismos favorecen la acumulación de lantánidos en nódulos de Fe-Mn (Vodyanitskii, 2010 y referencias contenidas en ese artículo).

Nuevas técnicas de extracción y tratamiento de metales, actualmente en desarrollo, pueden conllevar a aumentar considerablemente la importancia de las lateritas niquelíferas como fuentes futuras no convencionales de REE.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido parcialmente financiada por los proyectos CGL2006-07384, CGL2009-10924 y CGL 2012-36263, así como por los proyectos 2009-SGR-444 y 2014-SGR-1661 de la Generalitat de Catalunya. El desarrollo de la investigación ha sido posible gracias a las facilidades prestadas por varias compañías mineras (Falcondo-Xstrata-Ni; Falcondo-Glencore; GlobeStar Mining Corporation) y los Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB).

Mi agradecimiento a todos los miembros del grupo de investigación sobre lateritas niquelíferas de la Universidad de Barcelona (Thomas Aiglsperger, Cristina Domènech, Salvador Galí, Manuel Labrador, Esperanza Tauler, Cristina Villanova-de-Benavent) los cuales son coautores de una parte considerable de los resultados compilados en este texto. También mi agradecimiento a los colegas de Falcondo (Francisco Longo y Giovanni Bloise), Universidad de Granada (Antonio García Casco, Fernando Nieto y Fernando Gervilla), Universidad de Leoben (Federica Zaccarini y Giorgio Garuti), *Diamond Light Source Ltd - Lawrence Berkeley National Laboratory* (Josep Roqué Rosell), Universidad Complutense de Madrid (Emilia García-Romero), Universidad de Salamanca (Mercedes Suárez), Universidad George Washington (John F. Lewis), *GEMOC-Macquarie University* (José María González-Jiménez), ISMM de Moa (Arturo Rojas Purón), Empresa Geológica de Camagüey (Alfonso Chang), Universidad de Siena (Cecilia Viti), Instituto de Geología de Praga (Martin Svojtka) por su colaboración y apoyo durante esta investigación. También agradecer a Louis Cabri y Vladimir Rudashevsky por toda su colaboración y ayuda durante la instalación y puesta a punto del laboratorio de hidroseparación (www.hslab-barcelona.com) en la Universidad de Barcelona.

REFERENCIAS

Aiglsperger, T., Proenza, J.A., Zaccarini, F., Lewis, J.F., Garuti, G., Labrador, M., Longo, F. (2015a): Platinum group minerals (PGM) in the Falcondo Ni-laterite deposit, Loma Caribe peridotite (Dominican Republic). Miner. Dep., ***50****, 105-123.*

Aiglsperger, T., Proenza, J.A., Lewis, J.F., Labrador, M., Svojtka, M., Rojas-Purón, A., Longo, F., Ďurišová, J. (2015b): High-tech metals (REE, Sc, PGE) in Ni-laterites from Cuba and the Dominican Republic. Ore Geology Reviews.

Audet, M.A. (2009): Le massif du Koniambo, Nouvelle-Calédonie Formation et obduction d'un complexe ophiolitique du type SSZ. Enrichissement en nickel, cobalt et scandium dans les profils résiduels. PhD thesis. 327 p.

Augé, T. & Legendre, O. (1994): Platinum-Group Element oxides from the Pirogues ophiolitic mineralization, New Caledonia: Origin and significance. Econ. Geol., ***89****, 1454-1468.*

Brand, N.W., Butt, C.R.M., Elias, M. (1998): Nickel laterites: Classification and features. AGSO J. Aust. Geol. Geophys., ***17****, 81-88.*

Brindley, G.W., Bish, D.L., Wan, H.M. (1979): Compositions, structures and properties of nickel containing minerals in the kerolite-pimelite series. Am. Mineral., ***64****, 615-625.*

Burns, R.G. (1970): Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. Cambridge University Press, United Kingdom, 551 p.

Chakhmouradian, A.R. & Wall, F. (2012): Rare earth elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). Elements, ***8****, 333-340.*

Carvalho-e-Silvam M.L., Ramos, A.Y., Tolentino, H.C.N., Enzweiler, J., Netto, S., Alves, M.C.M. (2003): Incorporation of Ni into natural goethita: An investigation by X-ray absorption spectroscopy. Am. Mineral., ***88****, 876-882.*

Domènech, C., Galí. S., Proenza, J., Villanova-de-Benavent, C. (2014): Reactive transport simulation of the formation of Ni-laterite profiles (Punta Gorda, Moa Bay, Cuba), 21st General Meeting of IMA-the international mineralogical association, Johannesbourg, SAfrica (1-5 sept, 2014).

Dublet, G., Juillot, F., Morin, M., Fritsch, E., Fandeur, D., Brown Jr, G.E. (2015): Goethite aging explains Ni depletion in upper units of ultramafic lateritic ores from New Caledonia. Geoch. Cosmoch. Ac., ***160****, 1–15*

Elias, M. (2002): Nickel laterite deposits – Geological overview, resources and exploration. En cooke, D., Pontgratz, J., eds. Giant ore deposits. Characteristics, genesis and exploration: CODES Special Publication 4, Hobart, University of Tasmania, 205-220.

Elias, M., Donaldson, M.J., Giorgetta, N. (1981): Geology, mineralogy, and chemisty of lateritic nickel-cobalt deposits near kalgoorlie, Western Australia. Econ. Geol., ***76****, 1775-1783.*

Eliopoulos, D.G. & Economou-Eliopoulo, M. (2000): Geochemical and mineralogical characteristics of Fe-Ni and bauxitic-laterite deposits of Greece. Ore Geol. Rev., ***16****, 41-58.*

Freyssinet, Ph., Butt, C.R.M., Morris, R.C. (2005): Ore-forming processes related to lateritic weathering. Econ. Geol. 100th Anniversary Volume, 681-722.

Galí, S., Proenza, J.A., Labrador, M., Tauler, E., Melgarejo, J.C. (2007): Numerical modeling of oxide-type Ni-laterite deposits: preliminary results. En: Diggin Deeper. Edits: C.J. Andrew et al., Irish Association for Economic Geology, Dublin, Ireland. Vol. ***2****, 1385-1388.*

Galí, S., Soler, J.M., Proenza, J.A., Lewis, J.F., Cama, J., Tauler, E. (2012): Ni-enrichment and stability of Al-free garnierite solid-solutions: a thermodynamic approach. Clay Clays Miner., ***60****, 121–135.*

Gaudin, A., Grauby, O., Noack, Y., Decarreau, A., Petit, S. (2004): Accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin (Western Asutralia). I. XRD and multi-scale chemical approached. Clay Miner., ***39****, 301-315.*

Gleeson S.A., Butt C.R.M., Elias M. (2003): Nickel laterites: A review. SEG Newsletter, ***54****, 11-18.*

Golightly J.P. (1981): Nickeliferous laterite deposits. Econ. Geol. 75th Anniversary Volume, 710-735.

Golightly, J.P. (2010): Progress in understanding the evolution of nickel laterite. 2010 Society of Economic Geology, Inc. Special Publication, ***15****, 451-485.*

Labrador, M., Proenza, J.A., Galí, S., Melgarejo, J.C., Tauler, E., Rojas-Purón, A.L., Muñoz-Gómez, N., Blanco-Moreno, J.A. (2007): Supergene Co-Ni-Mn mineralization in Ni-laterite deposits from northeast Cuba. En: Diggin Deeper. Edits: C.J. Andrew et al., Irish Association for Economic Geology, Dublin, Ireland., ***2****, 1397-1400.*

Lambiv Dzemua, G., Gleeson, S.A., Schofield, P.F. (2013): Mineralogical characterization of the Nkamouna Co–Mn laterite ore, southeast Cameroon. Miner Dep., ***48****, 155–171*

Llorca, S.M. (1993): Metallogeny of supergene cobalt mineralization, New Caledonia. Aust. J. Earth Sci., ***40****, 377-385.*

Llorca, S. & Monchoux, P. (1991): Supergene cobalt minerals from New Caledonia. Can. Mineral., ***29****, 149-161.*

Manceau, A. (1990): Distribution of cations among the octahedra of phyllosilicates: insight from EXAFS. Can. Mineral., ***28****, 321-328.*

Manceau, A., Schlegel, M.L., Musso, M., Solé, V.A., Gauthier, C., Petit, P.E., Trolard, F. (2000): Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. Geoch. Cosmoch. Ac., ***64****, 3643-3661*

Marsh, E.E. & Anderson, E.D. (2011): Ni-Co laterite deposits: U.S. Geological Survey Open-File Report 2011, 1259-1268.

Mudd, G.M. (2010): Global trends and environmental issues in nickel mining: sulfides versus laterites. Ore Geol. Rev., ***38****, 9–26.*

Nahon, D. & Tardy, Y. (1992): The ferruginous laterites. In: Butt, C.R.M. Zeegers, H. Eds., Regolith exploration geochemistry in tropical and sub-tropical terrains. Handbook of Exploration Geochemistry No. ***4****, 41–55.*

Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6,chap. A43, 497 p., available only at http://pubs.usgs.gov/tm/06A43/.

Pelletier, B. (1996): Serpentines in nickel silicate ore from New Caledonia. En: E.J. Grimsey i I. Neuss (eds.), Nickel'96. Conference proceedings Kalgoorlie, Australian Institute of Mining and Metallurgy, Publication Series, No. ***6/96*** *pp. 197-205.*

Proenza, J.A., Melgarejo, J.C., Gervilla, F. (2003): Comments on the paper "Ochreous laterite: a nickel ore from Punta Gorda, Cuba" by Oliveira et al. J. South Am. Earth Sci., ***16****, 199-202.*

Proenza, J.A., Tauler, E., Melgarejo, J.C., Galí, S., Labrado, M., Marrero, N., Pérez-Melo, N., Rojas-Purón, A.L., Blanco-Moreno, J.A. (2007): Mineralogy of oxide and hydrous silicate Ni-laterite profiles in Moa Bay area, northeast Cuba. En: Diggin Deeper. Edits: C.J. Andrew et al., Irish Association for Economic Geology, Dublin, Ireland., ***2****, 1389-1392.*

Proenza, J.A., Lewis, J.F., Galí, S., Tauler, E., Labrador, M., Melgarejo, J.C., Longo, F., Bloise, G. (2008): Garnierite mineralization from Falcondo Ni-laterite deposit (Dominican Republic). Macla, ***9****, 197-198*

Proenza, J.A., Roque, J., Labrador, M., Galí, S., Tauler, E., Gallardo, T., Lewis, J.F., Longo, F. (2010a): Mineralogical composition and mineral chemistry of supergene cobalt ores from eastern Cuba and Dominican Republic Ni-laterite deposits. The 20th General Meeting of the International Mineralogical Association, 21-27 August, 2010. Budapest, Hungary.

Proenza, J.A., Galí, S., Labrador, M., Tauler, E., Zaccarini, F., Garuti, G., Lewis, J.F., Longo, F. (2010b): Platinum Group Minerals in the Saprolitic Horizon of Falcondo Ni-laterite Deposits, Dominican Republic. 11th International Platinum Symposium. Ontario Geological Survey, Miscellaneous Release–Data 269, 1-4.

Roque, J., Proenza, J.A., Mosselmans, F., Atkinson, K., Quinn, P., Labrador, M., Galí, S. (2008): Prelyminary studies on Ni in laterite deposits from Moa Bay (Cuba) by means μXRF and μXAS using Synchrotron Radiation. Macla, ***9****, 219-220.*

Roqué-Rosell, J., Mosselmans, F., Proenza, J.A., Labrador, M., Galí, S., Atkinson, K.D., Quinn, P.D. (2010): Sorption of Ni by "lithiophorite-asbolane" intermediates in Moa Bay lateritic deposits, eastern Cuba. Chem. Geol., ***275****, 9-18.*

Roqué-Rosell, J., Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A. (2015): The accumulation of Ni in garnierites and serpentines from Falcondo Ni-laterite deposit (Dominican Republic) elucidated by means of μXAS Geoch. Cosmoch. Ac. (en revision)

Singh, B., Sherman, D.M., Gilkes, R.J., Wells, M.A., Mosselmans, J.F.W. (2002): Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite (a-FeOOH): mechanism from extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. Clay Miner., ***37****, 639-649.*

Simandl, G.J. (2014): Geology and market-dependent significance of rare earth element resources. Miner. Dep., ***49****, 889-904.*

Steefel, C.I. (2009): CrunchFlow, Software for modeling multicomponent reactive flow and transport, User 's manual.

Tauler, E., Proenza, J.A., Galí, S., Lewis, J.F., Labrador, M., García-Romero, E., Suarez, M., Longo, F., Bloise, G. (2009): Ni-sepiolite-falcondoite in garnierite mineralization from the Falcondo Ni-laterite deposit, Dominican Republic. Clay Miner., ***44****, 435-454.*

Trescasses, J.J. (1975): L'Evolution geochimique supergene des roches ultrabasiques en zone tropicale: formations des gisements nickeliferes de nouvelle-caledonie. ORSTOM Mem. 78, 278 pp. Paris.

Trivedi, P., & Axe, L. (2001): Predicting divalent metal sorption to hydrous Al, Fe, and Mn oxides. Environ. Sci. Technol., ***35****, 1779-1784.*

Villanova de Benavent, C., Nieto, F., Proenza, J.A., Galí, S. (2011): Talc- and serpentine-like "garnierites" from falcondo Ni-laterite deposit (Dominican Republic): a HRTEM approach. Macla, ***15****, 197-198.*

Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A., Galí, S., García-Casco, A., Tauler, E., Lewis, J.F., Longo, F. (2014): Garnierites and garnierites: textures, mineralogy and geochemistry of garnierites in the Falcondo Ni-laterite deposit, Dominican Republic. Ore Geol. Rev., ***58****, 91-109.*

Vodyanitskii, Y.N. (2010): Iron hydroxides in soils: A review of publications. Eurasian Soil Sci+., ***43****, 1244-1254.*

Wang, W., Pranolo, Y., Cheng, C.Y. (2011): Metallurgical processes for scandium recovery 1069 from various resources: A review. Hydrometallurgy, ***108****, 100-108.*

Wells, M.A., Ramanaidou, E.R., Verrall, M., Tessarolo, C. (2009): Mineralogy and crystal chemistry of "garnierites" in the Goro lateritic nickel deposit, New Caledonia. Eur. J. Mineral., ***21****, 467-483.*

Study of the Dissolution and Precipitation Mechanisms at the Pore-Scale Using Percolation Experiments and X-Ray Microtomography

/Linda Luquot (1), María García-Ríos (1), Tobias Roetting (2), Olivier Rodriguez (3), Philippe Gouze (4), Jesús Carrera (1)*

(1) IDAEA-CSIC, calle Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona (Spain)
(2) UPC, calle Jordi Girona 31, 08034 Barcelona (Spain)
(3) Voxaya SAS, Cap Oméga, Rond-point Benjamin Franklin, CS 3952, 34960 Montpellier (France)
(4) Geosciences Laboratory, University of Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier (France)

INTRODUCCIÓN

Precipitation and dissolution processes play a critical role during many geological processes, such as diagenesis, hydrothermal circulation, biomineralization, or CO2 sequestration (Buhmann & Dreybrodt,1985; Hilgers and Urai, 2002; Kampman et al., 2014; Kaszuba et al., 2013; Lackner, 2003; Tenthorey et al., 1998). Precipitation and/or dissolution of minerals like calcite can cause significant changes in permeability and flow reorganization in reservoirs by altering the shape, size and connectivity of the pores, or the roughness of their Surface. Developing a full understanding of the feedbacks between geochemical reactions and flow and transport characteristics at the reservoir scale requires, as a preliminary, investigations of dissolution and precipitation mechanisms at the pore-scale.

Application of non-invasive methods has considerably increased experimental capability by giving access to a spatio-temporal (i.e. 4D) vision of the physical-chemical processes within the rocks. Among them, X-ray micro-tomography allows the visualization of 3D objects with a micrometer resolution. New information is now accessible, which provides a better understanding of the coupled thermo-hydro-mechanical and chemical processes and allows numerical models to be better constrained.

We present some applications of X-ray micro-tomography to study changes of petrophysical properties (e.g. porosity, permeability, mineral surface area, etc.) and characterize geochemical processes (e.g. dissolution rate, precipitation processes) in different types of rocks in response to fluid-rock interactions.

Experimental observations will be discussed in regard to numerical modelling of flow and reactive transport.

METHODOLOGY

The experiments involve injecting the CO_2-rich brine (of known composition) at constant flow rate through cylindrical cores of 9 mm diameter (*D*) and 18 mm length (*L*) of different mineral composition (limestone, dolostone and sandstone samples). These experiments were performed using different flow-through benches depending on the rock permeability and the pressure and temperature conditions. These different benches are located in Montpellier University (France, Fig. 1) and in the CSIC-IDAEA in Barcelona (Spain). A complete description of the equipment and experimental protocol is given in Luquot & Gouze (2009), Luquot et al. (2012) and Luquot et al. (2014a).

The cores were imaged using XMT to characterize the pore space geometry. The XMT technique is an unmatched tool for producing non-destructive three dimensional images of rocks without any prior preparation. Data acquisition was performed at the ID 19 beamline of the European Synchrotron Radiation

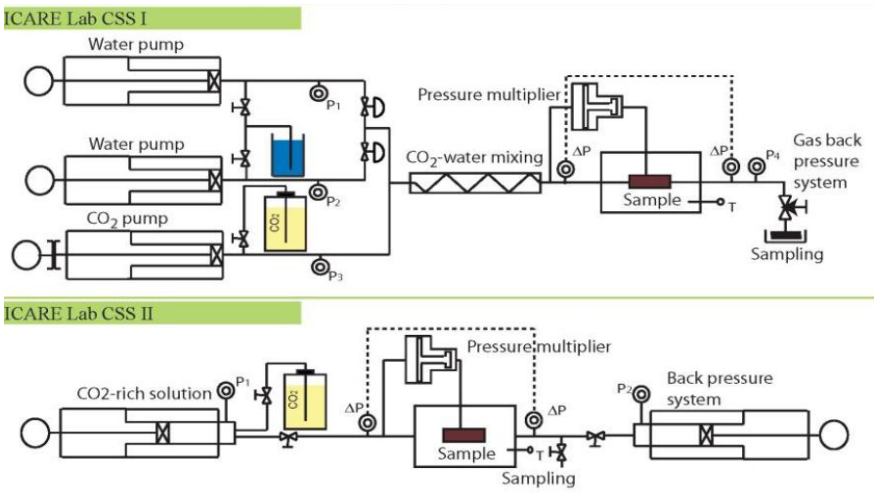


fig 1. *Scheme of the flow-through equipment used in this study. They are located in Montpellier University (France).*

palabras clave: Procesos a Escala de Poros, Permeabilidad, Disolución y Precipitacion.

key words: Pore Scale Processes, Permeability, Dissolution and Precipitation.

* corresponding author: **linda.luquot@idaea.csic.es**

Facility (ESRF). Synchrotron X-ray tomography allows imaging of the sample with higher resolution comparing to other conventional 3D tomography techniques. XMT is based on the measurement of X-ray attenuation by the sample under investigation.

The images display attenuation represented by grayscale variations that depend on the thickness of the sample, the mineralogy, and the spatial variation of the rock matrix density.

RESULTS AND DISCUSSION

Limestone Dissolution

A set of four reactive flow-through experiments at temperature T = 100 °C and total pressure P = 12 MPa was performed in limestone reservoir samples (Luquot & Gouze, 2009). By using various ranging from 0.7 to 10 MPa, these experiments mimic mass transfers occurring (1) near the injection well, where the brine is almost saturated with CO_2 (i.e. $P_{CO2} \approx P$), and (2) at increasing distances from the injection well, where the fluid displays lower values and higher divalent cation concentrations due rock dissolution along the fluid pathway.

Results for P_{CO2} = 10 MPa show non-uniform dissolution features associated with transport-controlled mass transfer, while reaction-controlled uniform dissolution is observed for P_{CO2} = 2.5 MPa. The experiment with P_{CO2} = 6 MPa allows investigating in detail the transition from transport to reaction-controlled dissolution. Conversely, the experiment reproducing conditions far from the injection well (P_{CO2} = 0.7MPa), shows a decrease of porosity triggered by the precipitation of Mg-rich calcite.

For all the dissolution experiments, the time-resolved porosity ϕ(t) can be modeled by a simple non-linear equation including parameters that characterize the dissolution regime triggered by the reactivity of the inlet fluid (measured by the Damköhler number, Da). Furthermore, all dissolution experiments display power scaling between permeability (k) and porosity (ϕ) with distinctly different scaling exponents characterising the reactivity of the fluid percolating the sample, independently from the decrease with time of the reactive surface area. It is shown also that dissolution at moderate positive values of Da seems the most efficient to increase permeability and promote a rapid spreading of the reaction front, while inducing minimal modification of the porosity in the vicinity of the CO_2 injection well.

These results can be used to parameterize the $k-\phi$ function for modeling the earliest dissolution processes occurring in the vicinity of the reaction front. Moreover a non-linear relationship between the reactive surface area and the porosity is proposed to predict the evolution of the reactive surface area during the dissolution process (Fig. 2).

Dissolution, Precipitation and Redox Reaction in a Rich Chlorite and Zeolite Sandstone Sample

Mineral storage is the more secure technology for CO_2 storage, but requires the presence of high concentration of divalent cations in the pore-fluid. Results from CO_2 percolation experiments through chlorite/zeolite-rich sandstone samples from the Pretty Hill Formation (Otway Basin, Australia) are presented.

The dissolution of the laumontite (7 wt.%) and chamosite (7 wt.%) are the potential sources of calcium, iron and magnesium required for carbonate precipitation. The percolation experiment was setup to reproduce, at laboratory scale, the in situ temperature and pressure conditions (T = 95 °C and P = 10 MPa).

The fluid injected at constant flow rate is a rock-equilibrated brine subsequently enriched in CO_2 up to partial pressure of 6 MPa.

We observe feldspars, laumontite and chamosite dissolution, kaolinite and silica precipitation and a noticeable sink of CO_2 in the sample which is attributed to the precipitation of both amorphous carbon due to the reduction of CO_2 and Fe-rich carbonate (Fig. 3). Permeability decreases of about one order of magnitude due to the localization of the kaolinite precipitation in the main flow paths, while porosity increases.

The high reactivity of this sandstone makes this reservoir a valuable target for CO_2 mineralization, but the associated permeability decrease may limit the injection rate and the spreading of the CO_2 in the reservoir.

Pore Clogging Mechanism and Permeability Decrease During Limestone Dissolution

Rock dissolution induces changes in texture (porosity, pore-size distribution, or tortuosity) which modify multiphase flow and transport properties (permeability, diffusion coefficient, retention curve). Therefore, characterizing those changes is essential for understanding flow and transport during and after the CO_2 injection because they can affect the storage capacity, injectivity, and trapping mechanisms.

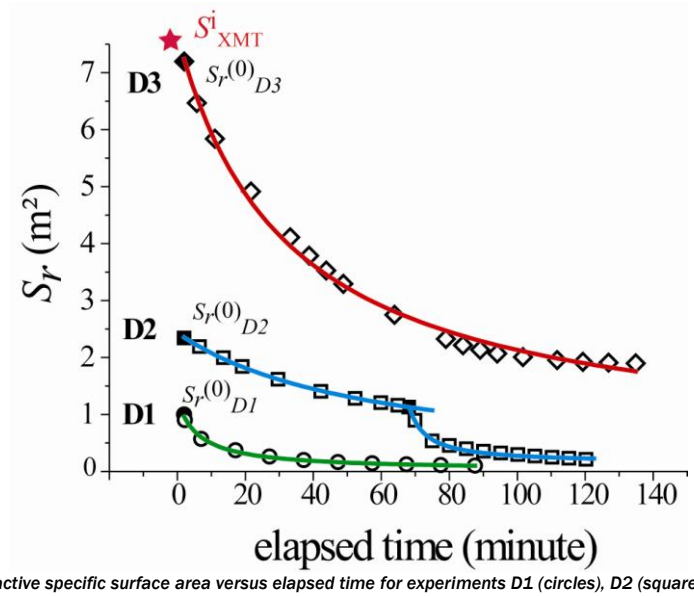


fig 2. *Reactive specific surface area versus elapsed time for experiments D1 (circles), D2 (squares) and D3 (diamonds). (Luquot & Gouze, 2009).*

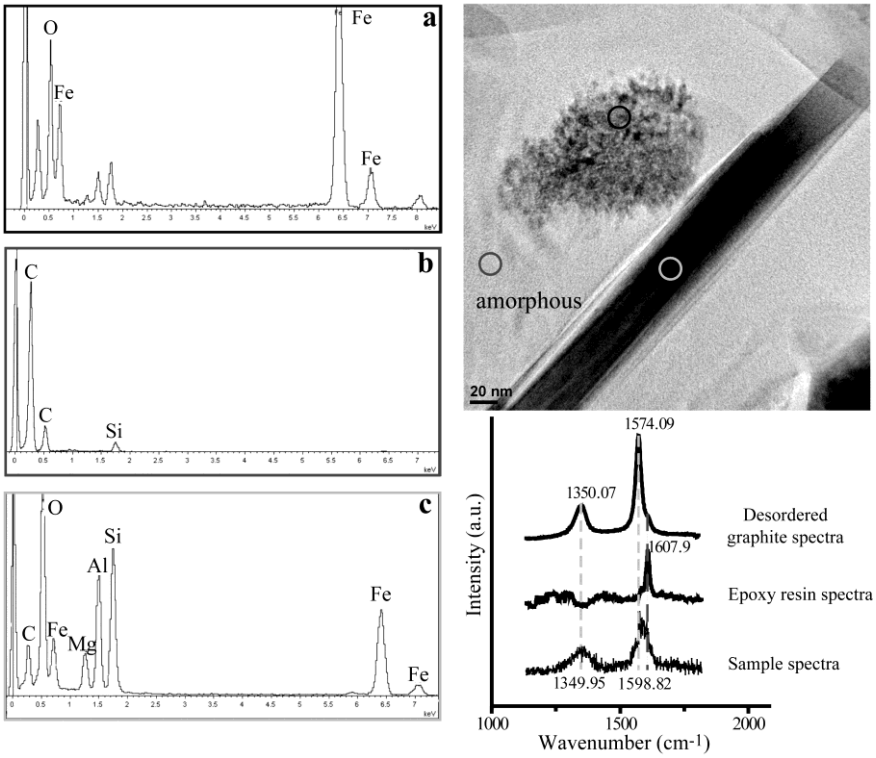


fig 3. *TEM image of the chlorite fibres and precipitated magnesite surrounded by amorphous and poorly crystallized carbon. On the left: Chemical analysis associated with the TEM image, A: magnetite chemical analysis, B: carbon chemical analysis and C: chamosite chemical analysis. Raman spectra of precipitated carbon near chlorite compared with epoxy-resin spectra and disordered carbon spectra (Luquot et al., 2012).*

We report seven dissolution experiments performed on four limestone samples by injecting water with pH ranging from 3.5 to 5.0 (Luquot et al., 2014a). Sample porosity, diffusion coefficient, and pore-size distribution were measured before and after each rock attack, which was repeated twice on three of the samples. Permeability was monitored continuously and chemical samples were taken to evaluate calcite dissolution. We find that overall porosity increases over time as expected. But the increase is nonuniform along the sample. At the samples inlets, large pores increase significantly while small pores remain unchanged, which is consistent with wormhole initiation. However, the size of largest pores is reduced at the outlet, which we attribute to clogging by particles dragged from the inlet (Table 1). As a result, the overall permeability is reduced. Particle dragging is unlikely during supercritical CO_2 storage because head gradients are small, but may be expected in the case of dissolved CO_2 injection or during well stimulation by acid injection. Our results imply that dissolution is highly localized, which will result in a significant increase in capillary trapping.

Role of Mobile and Immobile Zone on Reaction Processes

The Heletz structure has been selected as a test site for a prospective CO_2 reservoir and for the MUSTANG European project injection experiment based on the analysis of the available geological, geophysical and borehole data from various areas of Israel. The Heletz area is located in the Southern part of the Mediterranean Coastal Plain, about 7 km from the sea shore. The target layer is composed of sandstone, has a thickness of around 20 meters and is located at a depth of 1500 m.

Flow-through laboratory experiments of CO_2-rich brine were performed to evaluate the chemical processes occurring in the Heletz site.

The Heletz sandstone rock is poorly consolidated and has a high porosity (around 23%) and connectivity. We performed four flow-through experiments at *in situ* storage conditions (T = 60°C, P = 15 MPa, P_{CO2} =1.8 MPa). The injection flow rates were 0.05 and 0.30 mL.min-1. Two different brine solutions were used, both representative of the Heletz reservoir native water. The first one was a synthetic brine of the Heletz reservoir (closed to seawater). The second one was the first one equilibrated with gypsum.

The results show an increase in permeability for all the percolation experiments whatever the flow rate and the brine solution were. This is explained by the dissolution of ankerite, dolomite and feldspar. We observed that the permeability increase is higher and faster for high injection flow rate than for low flow rate. Precipitation of gypsum occurred as a secondary phase during gypsum-equilibrated- brine injection. Secondary clay minerals precipitation was also observed near feldspar dissolution (Fig. 4).

Modeling these experiments is a non-trivial task, as some chemical processes are local in space. Reactive transport

Pore Size Radius (μm)	L1	L2	L3	L4
Before dissolution experiments				
> 102.27	0.56%	0.55%	0.53%	0.53%
34.99–102.27	4.48%	4.40%	4.22%	4.25%
10.23–34.99	7.05%	6.93%	6.65%	6.68%
3.14–10.23	21.16%	20.81%	19.94%	20.06%
1.29–3.14	27.77%	27.31%	26.17%	26.32%
0.48–1.29	26.06%	25.62%	24.56%	24.70%
< 0.48	12.92%	14.38%	17.93%	14.46%
After the dissolution experiments, in flow direction				
> 102.27	2.61%	3.85%	8.24%	6.81%
34.99 – 102.27	5.60%	3.90%	4.91%	3.84%
10.23 – 34.99	12.05%	4.00%	5.57%	6.00%
3.14 – 10.23	9.98%	10.02%	9.25%	12.57%
1.29 – 3.14	27.53%	25.01%	15.79%	13.85%
0.48 – 1.29	27.32%	26.46%	43.15%	47.33%
< 0.48	14.91%	26.76%	13.09%	9.60%
After the dissolution experiments, in the opposite of the flow direction				
> 102.27	4.56%	5.76%	10.52%	6.82%
34.99 – 102.27	5.29%	6.50%	7.15%	7.53%
10.23 – 34.99	19.30%	13.88%	15.10%	22.37%
3.14 – 10.23	19.43%	9.90%	12.07%	14.53%
1.29 – 3.14	14.14%	23.43%	14.96%	15.94%
0.48 – 1.29	28.98%	29.63%	31.43%	26.15%
< 0.48	8.30%	10.90%	8.77%	6.66%

Table 1. *Pore-Size Distribution Before and After the Two Dissolution Experiments (in Flow Direction and in the Opposite) for Samples L1, L2, L3, and L4 (Luquot et al., 2014a).*

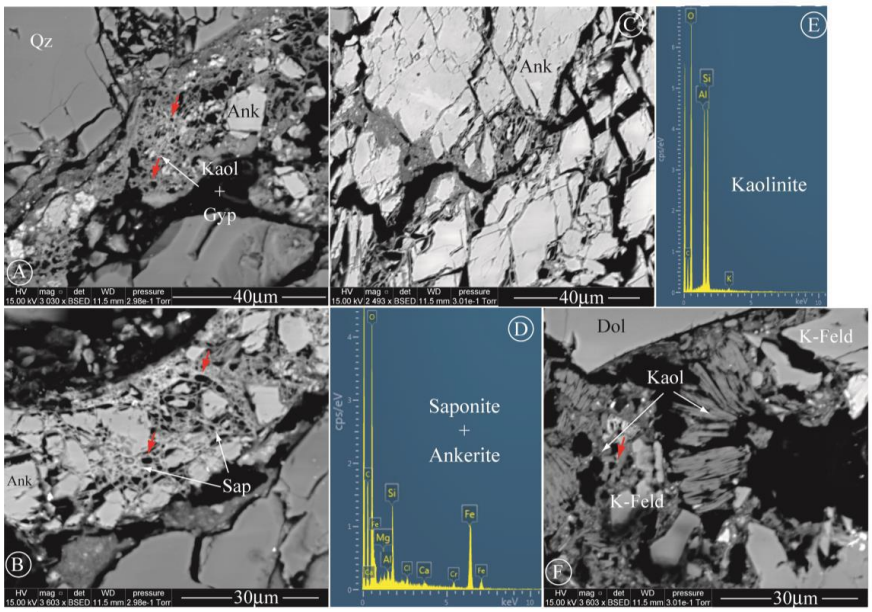


fig 4. SEM image of Kaolinite, gypsum and saponite precipitation near ankerite and K-feldspar dissolution.

models have been performed in order to understand and reproduce the observed processes. We have used a water mixing approach which uses the mass mixing fraction between mobile and/or immobile zones. The approach relies in the fact of not transporting species or components, but the containing waters. This allows decoupling chemistry calculation from solute transport modelling.

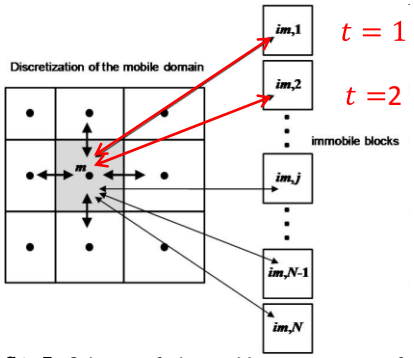


fig. 5. Scheme of the multi-rate mass transfert model taking into account mobile and immobile zone.

CONCLUSIONS

For all these different examples, permeability and porosity changes in the samples are attributed to dissolution and precipitation processes. These dynamic processes are constrained by monitoring permeability changes as well as measuring mass fluxes and sample pore structure changes. Due to the non-destructive nature of XMT imaging, the geochemical changes in the pore microstructure can be estimated. The complexity of different dissolution paterns, from ramified wormhole formation to more homogeneous dissolution, were observed during limestone dissolution (Fig. 6).

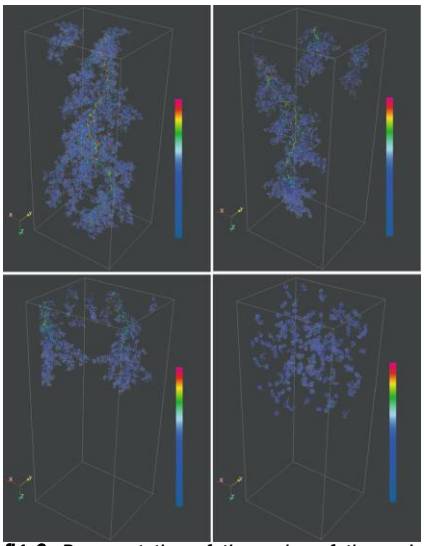


fig 6. Representation of the nodes of the main components of the skeleton, i.e., parts of the skeleton coinciding with connected components of the void space that were exposed to dissolution at macroscopic scale. The color map corresponds to the radius of the largest sphere centered at each node inscribed inside the void space (brightest points correspond to largest radii, logarithmic scale in voxel unit) (Luquot et al., 2014b).

We observed that precipitation reactions were also highly controlled by the surface heterogeneity and the local transport mechanism. Precipitation reaction was highly localized, usually in low fluid renewal zone where the transport was controlled by diffusion in immobile zones.

When dissolution and precipitation reactions occurred, the permeability change was usually different from that of only dissolution. In many cases, the dissolution reaction was faster and the volume of dissolved mineral was higher than the volume of precipitated mineral. Consequently, the permeability always increased with or without precipitation reactions. Nevertheless, some delay in permeability increase has been observed when precipitation occurred compared with similar experiments performed under the same experimental conditions (same flow rate, temperature and pressure) but without precipitation (only dissolution) (Fig. 7).

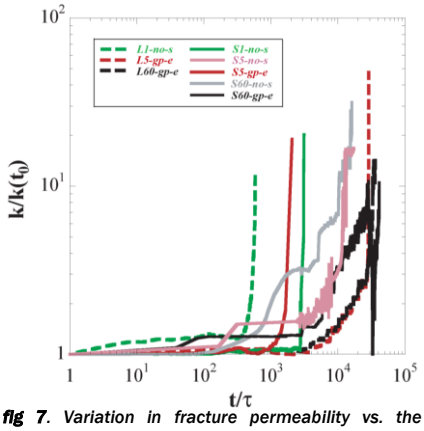


fig 7. Variation in fracture permeability vs. the number of equivalent fracture volumes (time/residence time τ) for the limestone (dashed lines) and sandstone (solid lines) experiments. Q = 1 mL/h (green line), Q = 5 mL/h (red and pale red lines) and Q = 60 mL/h (black and grey lines). k(t0) indicates initial fracture permeability (Garcia-Rios, 2015).

ACKNOWLEDGEMENTS

Linda Luquot was funded by the Juan de la Cierva fellowship (MINECO, Spain). This study was financed by the MUSTANG project (European Community's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013 under grant agreement number 227286) and the PANACEA project (European Community's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013 under grant agreement number 282900).

REFERENCES

*Buhmann, D. & Dreybrodt, W. (1985): The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas. 1. Open system. Chem. Geol., **48**, 189-211.*

Garcia-Rios, M. (2015): Dissolved COé effect on the reactivity of the Hontomin reservoir rocks (limestone and sandstone), Universidad Politecnica de Catalunya, 178 p.

Hilgers, C. & Urai. J.L. (2002): Experimental study of syntaxial vein growth during lateral fluid flow in transmitted light: first results. Journal of Structural Geology, ***24,*** *1029-43. DOI: 10.1016/s0191-8141(01)00089-x.*

Kampman, N., Bickle, M., Wigley, M., Dubacq, B. (2014): Fluid flow and CO2-fluid-mineral interactions during CO2-storage in sedimentary basins. Chem. Geol., ***369,*** *22-50. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2013.11.012.*

Kaszuba, J., Yardley, B., Andreani, M. (2013): Experimental perspectives of mineral dissolution and precipitation due to carbon dioxide-water-rock interactions. in: DJ DePaolo, DR Cole, A Navrotsky, IC Bourg, (Eds.). Geochemistry of Geologic CO2 Sequestration. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 153-88 p.

Lackner K.S. (2003): A Guide to CO2 sequestration. Science. ***300****, 1677-8.*

Luquot, L. & Gouze, Ph. (2009): Experimental determination of porosity and permeability changes induced by massive injection of CO2 into carbonate reservoirs. Chem.Geol. DOI:10.1016/j.chemgeo.2009.03.028.

Luquot, L., Andreani, M., Gouze, Ph., Camps, P. (2012): CO_2 percolation experiment through chlorite/zeolite-rich sandstone from Pretty Hill formation - Australia. Chem. Geol. DOI:10.1016/j.chemgeo.2011.11.018.

Luquot, L., Roetting, T., Carrera. J., (2014a): Characterization of flow parameters and evidence of pore clogging during limestone dissolution experiments. Water Resources Research. ***50****.*

Luquot, L., Rodriguez, O., Gouze, Ph. (2014b): Experimental characterization of porosity structure and transport properties changes in limestone undergoing different dissolution regimes. Transport in Porous Media. DOI: 10.1007/s11242-013-0257-4.

Tenthorey, E., Scholz, H., Aharonov, E., Léger, A. (1998): Precipitation sealing and diagenesis 1. Experimental results. J. Geophys Res., ***103,*** *23951-67.*



Comunicaciones

Osmium Isotope Characteristics of Primary and Secondary PGM in Ni-Laterites

/ Thomas Aiglsperger (1), Joaquin A. Proenza (1), José M. González-Jiménez (2), Salvador Galí (1), Francisco Longo (3), William L. Griffin (4), Suzanne Y. O'Reilly (4)*

(1) Departament de Cristal.lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, C/ Martí i Franquès s/n, E-08028 Barcelona (Spain)

(2) Department of Geology and Andean Geothermal Center of Excellence (CEGA), Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

(3) Falcondo, a Glencore Company, Box 1343, Santo Domingo, Dominican Republic

(4) ARC Centre of Excellence for Core to Crust Fluid Systems (CCFS) and GEMOC National Key Centre, Department of Earth and Planetary Sciences, Macquarie University, Sydney, NSW 2109, Australia.

INTRODUCTION

Osmium-isotope compositions of Os-rich platinum-group minerals (PGM) provide critical insights about timing of melting/infiltration of melts that may produce PGM in the upper mantle (e.g. González-Jiménez et al. 2012). Earlier studies have used the $^{187}Os/^{186}Os$ ratios of PGM recovered from sediments in the supergene environment to elucidate whether PGM are supergene or hypogene in origin (Hattori and Cabri 1992). These authors concluded that PGM nuggets from placers around the world were all formed in the mantle and transferred to the supergene environment only by mechanical processes without modifying their original Os isotopic compositions.

However, a different view on the origin of PGM in supergene environments appears to suggest that PGM can effectively grow in supergene settings from low-T fluids (Augustithis 1965; Stumpfl 1974; Bowles 1986).

Our recent work on the Ni-laterites from the Dominican Republic provides textural and chemical evidence for the neo-formation of PGM at low-T in these type of soils, with an important biogenic contribution (for details see Aiglsperger et al. 2014; 2015 a, b).

Here we present the first Os-isotope data from PGM grains found in different horizons of Ni-laterites from the Falcondo mining camp. The aim of this work is to investigate the characteristics of the Re-Os system in PGM found in Ni-laterites and believed to be of either primary or secondary in origin.

SAMPLES AND ANALYTICAL METHODS

Chromitite samples as well as soil samples were collected from different levels in Ni-laterites (limonite and saprolite) from the Falcondo mining camp located in the central part of the Dominican Republic. The Falcondo mining camp is the largest Mg-silicate type Ni-laterite deposit in the Greater Antilles. The weathering profile is developed on serpentinized ophiolite-related ultramafic rocks (harzburgite>dunite>lherzolite) and consists of a Fe-oxide/hydroxide-dominated limonitic cover at the top and a thick silicate saprolite horizon beneath (Lewis et al. 2006; Villanova de Benavent et al. 2014; Aiglsperger et al. 2015a).

Recently, small-scale chromitite pods (2 - 5 m in diameter), included either in saprolite or in the highest levels of the limonite ("floating chromitites") were discovered during mining activities (Proenza et al. 2007; Baurier-Aymat et al. 2015). According to these authors these chromitites are systematically enriched in total PGE (up to 17 ppm) and show Ru-dominated PGM mineralogy (e.g. laurite – erlichmanite and Ru-Os-Fe compounds). In addition to PGM in chromitites, PGM also occur to a much lesser extent, within the limonite and saprolite (Aiglsperger et al. 2015a).

Numerous PGM grains were discovered in polished and thin sections as well as in heavy mineral concentrates after applying innovative hydro-separation techniques (www.hslab-barcelona.com). 40 Os-rich PGM from different horizons of the Ni-laterite profiles were selected for this study. Different occurrences of PGM were considered (e.g. PGM included in chromian spinel and primary in origin, or PGM occurring as free grains, believed to be secondary in origin) (Fig. 1).

PGM grains were investigated on a SEM microscope Quanta 200 FEI XTE 325/D8395 and a FE-SEM Jeol JSM-7100 at the Serveis Científics i Tecnològics, University of Barcelona, Spain.

In situ Re-Os isotope analyses were carried out at GEMOC (Australia) using a LA-MC-ICPMS following the analytical routine described by González-Jiménez et al. (2012).

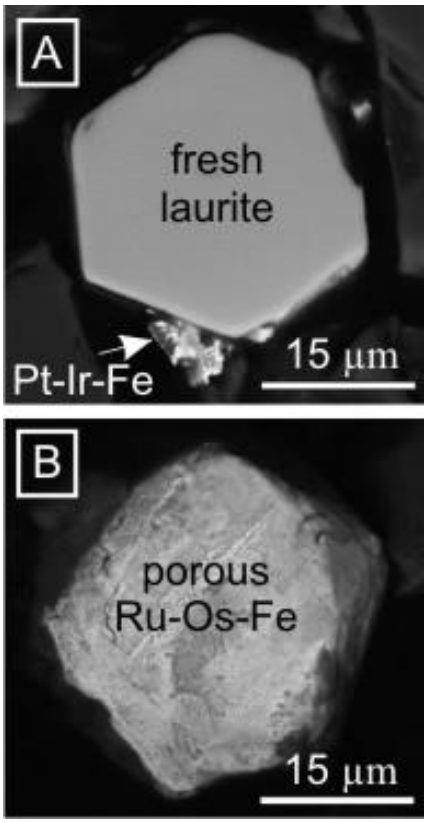


fig 1. *Examples of BSE images of analyzed primary PGM (A) and secondary PGM (B).*

RESULTS

$^{187}Os/^{188}Os$ ratios of investigated primary PGM, included within chromian spinel or as free grains of euhedral fresh

palabras clave: PGM, Re-Os isotopos, Ni-lateritas, Falcondo, Republica Dominicana

key words: PGM, Re-Os isotopes, Ni-laterites, Falcondo, Republica Dominicana

* corresponding author: **thomas.aiglsperger@ub.edu**

laurite crystals, vary from 0.1197 to 0.1222, whereas PGM, considered secondary in origin, show systematically higher ratios up to 0.1265 (Fig. 2). $^{187}Re/^{188}Os$ values are very low in both primary and secondary PGM (<0.001) (Fig. 2). Two clusters can be observed for the calculated Rhenium-depleted (T_{RD}) model ages: primary PGM cluster around ~0.9 Ga while secondary PGM cluster around ~0.5 Ga (Fig. 3).

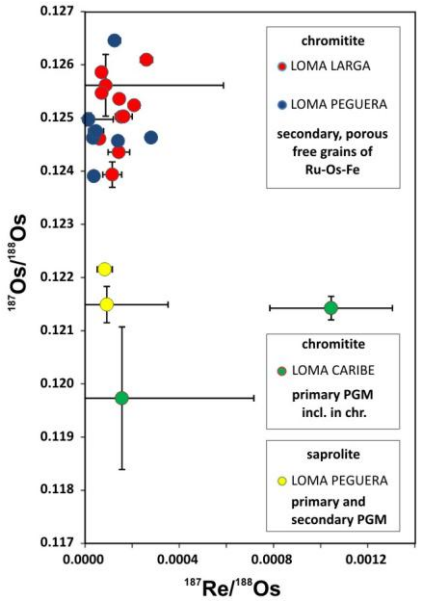


fig 2. *Plot of $^{187}Os/^{188}Os$ vs. $^{187}Re/^{188}Os$ of primary and secondary PGM from different sample locations within the Falcondo mining camp (see Baurier-Aymat et al. 2015). Uncertainties are 2σ; those not shown are smaller than the symbol.*

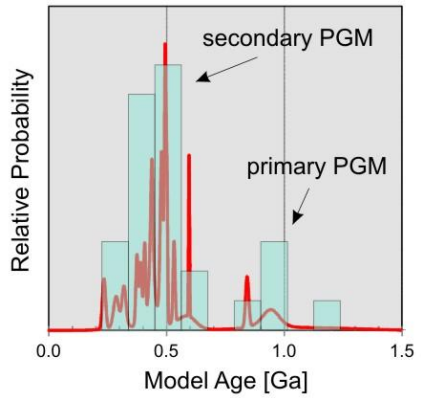


fig 3. *Cumulative-probability plots and histograms (shaded bars) of Os model ages (Ga) for investigated PGM.*

DISCUSSION AND FINAL REMARKS

Secondary PGM from the Falcondo Ni laterite yield low $^{187}Os/^{188}Os$ ratios typical of mantle PGM. This suggests that overall no significant addition of either crustal Os or Re to the PGM occurred. It is important to note that no PGM from highest levels in the limonite horizon with textural and chemical evidence suggesting neo-formation processes (e.g. Fig. 14 in Aiglsperger et al. 2015a) have been analyzed at this stage of investigation.

However, primary and secondary PGM of this study show very distinct Os-isotope compositions, suggesting that disturbance (i.e. opening) of the Re-Os system occurred during alteration of PGM.

This effect has been described for the first time in PGM from the metamorphosed chromitites of Bulgaria (González-Jiménez et al. (2012) and it is noted from PGM in the lateritic environment for the first time here.

In the case of the investigated Ni-laterites, it is believed that magmatic PGM lost S during serpentinisation, which subsequently led to the formation of highly porous, secondary Ru-Os-Fe compounds. Preliminary results, obtained using synchrotron micro-diffraction analysis at the ALBA Synchrotron (Barcelona), indicate that these secondary Ru-Os-Fe compounds most likely consist of intergrowths at the submicron scale of Ru-Os alloy and magnetite. Owing to the difference in the Os isotopic compositions between primary and secondary grains, we suggest that the fluids that altered the primary PGM while precipitating magnetite were also responsible for the disturbance of the $^{187}Os/^{188}Os$ ratios at the scale of a micron-sized PGM grain.

Our results demonstrate the importance of a detailed mineralogical study with up-to-date instruments prior to isotopic studies.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research has been financially supported by FEDER Funds, the Spanish projects CGL2009-10924 and CGL2012-36263 and Catalan project 2014-SGR-1661. The authors gratefully acknowledge the help and hospitality extended by the staff of Falcondo mine (Falcondo Glencore). Excellent technical support during FESEM sessions by Eva Prats at the Serveis Cientificotècnics (University of Barcelona), and by Norman Pearson and Will Powell (GEMOC) is highly appreciated. Louis Cabri and Vladimir Rudashevsky are greatly thanked for their help during installation of the HS-11 laboratory in Barcelona.

REFERENCES

Aiglsperger T, Proenza J.A., Lewis J.F., Longo F. (2014): Is Microbial Activity Causing PGM Neoformation in Ni-Laterites? Evidence from Falcondo (Dominican Republic). Macla 19:aa-zz

*—, —, Zaccarini, F., Lewis, J.F., Garuti, G., Labrador, M., Longo, F. (2015a): Platinum group minerals (PGM) in the Falcondo Ni-laterite deposit, Loma Caribe peridotite (Dominican Republic). Miner. Deposita **50**, 105 – 123.*

—, —, —, Longo F (2015b): Multistage PGE nugget formation in Ni-Laterites: from hypogene to supergene, new insights from Falcondo (Dominican Republic). 13th SGA biennial meeting, 24-27, France.

*Augusthitis S.S. (1965): Mineralogical and geochemical studies of the platiniferous dunite – birbirite – pyroxenite complex of Yubdo, Birbir, W. Ethiopia. Chemie der Erde, **24**, 159-165.*

Baurier-Aymat S., Aiglsperger T., Proenza J.A., Lewis J.F., Longo F. (2015): Chromian spinel composition, PGE geochemistry and mineralogy of recently discovered chromitite bodies from the Loma Caribe peridotite, Dominican Republic. 13th SGA biennial meeting, 24-27, France.

*Bowles, J.F.W., (1986): The development of platinum-group minerals in laterites. Econ Geol, **81**, 1278 – 1285.*

*González-Jiménez, J.M., Gervilla, F., Griffin, W.L., Proenza, J.A., Augé, T., O´Reilly, S.Y., Pearson, N.J. (2012): Os-isotope variability within sulfides from podiform chromitites. Chem. Geol., **291**, 224 – 235.*

*Hattori, K.H., Cabri, L.J., (1992): Origin of platinum-group mineral nuggets inferred from an osmium-isotope study. Can. Mineral., **30**, 289 – 301.*

*Lewis, J.F., Draper G., Proenza J.A., Espaillat J., Jiménez J. (2006): Ophiolite-related ultramafic rocks (serpentinites) in the Caribbean region: a review of their occurrence, composition, origin, emplacement and nickel laterite soils. Geol Acta, **4**, 237 – 263.*

*Stumpfl, E.F. (1974): The genesis of platinum deposits: further thoughts, Minerals. Sci. Engng., **6**, 120 – 141.*

*Villanova-de-Benavent C., Proenza J.A., Galí S., García-Casco A., Tauler E., Lewis J.F., Longo F. (2014): Garnierites and garnierites: Textures, mineralogy and geochemistry of garnierites in the Falcondo Ni-laterite deposit, Dominican Republic. Ore. Geol. Rev., **58**, 91 – 109.*

Especiación de Sb en Material Particulado Atmosférico (PM10) de Córdoba y Granada

/ LOUAY ALSIOUFI (1), ANA M. SÁNCHEZ DE LA CAMPA (1,2), ROCIO FERNÁNDEZ-CAMACHO (1,2), DANIEL SÁNCHEZ-RODAS (1,3)*

(1) CIQSO, Edificio Robert H Grubbs. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva.
(2) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva.
(3) Departamento de Química y Ciencia de los Materiales. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva.

INTRODUCCIÓN

El material particulado atmosférico (MPA) o aerosol, se define como el conjunto de partículas sólidas o líquidas que se encuentra presente en el aire (American Meteorological Society, 2000). El MPA es complejo tanto por el tamaño de partícula como por su composición química. Los tamaños más estudiados corresponden a partículas con diámetros aerodinámicos de 10 y 2.5 micras (PM10 y PM2.5). Dentro de su composición química incluye la presencia de sustancias potencialmente peligrosas para la salud, como metales y metaloides (De la Rosa et al, 2010).

El antimonio es un metaloide que se emplea de manera importante como retardante de llama, en la producción electrónica, la industria textil y catalizador en la producción de plástico. Se emite al medio ambiente de muchas maneras. En el caso de la emisiones atmosféricas, las fuentes antropogénicas más importantes son la quema de combustible fósiles, la producción de metales y los sistemas de rodadura y frenado de vehículos (Tian et al, 2014).

El antimonio no tiene un papel biológico, y presenta un comportamiento químico similar al arsénico. La exposición a bajas concentraciones resulta en una toxicidad crónica, y algunas de sus sales se consideran cancerígenas por exposición a largo plazo. Su toxicidad depende del estado de oxidación. El antimonio trivalente Sb(III) es más tóxico que el pentavalente Sb(V) (Leffer et al, 1984). Es por ello que se realizan estudios de especiación para distinguir los estados de oxidación del antimonio

Para análisis de especiación de Sb en muestras de MPA, es necesario realizar en primer una extracción empleando un extractante que sea eficaz y compatible con el posterior análisis. El análisis de especiación se realiza combinando una técnica de separación como la cromatografía líquida de alta resolución y un detector de espectroscopia atómica.

METODOLOGÍA

Se tomaron muestras de PM10 entre los años 2011 y 2013 mediante un captador de alto volumen (Tisch Environmental) en las ciudades de Granada y Córdoba. Corresponden a estaciones de muestreo urbanas con influencia de tráfico, o tráfico + industrial.

Las muestras de PM10 se recogieron en filtros de fibra de cuarzo, durante tiempos de muestreo de 24 h. Se seleccionaron aquellos filtros con concentraciones superiores a 3 ng m^{-3}.

De cada filtro se cortó una porción de 1.2 cm^2 y se extrajo con 10 ml de una disolución de clorhidrato de hidroxilamina ($NH_2OH{\cdot}HCl$) 0. 05 M, favoreciendo la extracción con calentamiento en hormo de microondas durante 6 minutos. Después de la extracción, los extractos fueron filtrados con un filtro de jeringa de 0.45 micras.

La separación cromatográfica de Sb(III) y Sb(V) se realiza mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), empleando una bomba cuaternaria (Jasco PU-2080) que impulsa una fase móvil de tartrato diamónico 0.2 M a pH 5. A la salida de la columna se realiza en continuo una etapa de generación de hidruros (HG) con disoluciones de $NaBH_4$ 1% (p/v) y HCl 1.5 M. Los hidruros formados se llevan a un separador gas-líquido donde una corriente de argón los transporta al atomizador de un detector de espectroscopia de fluorescencia atómica (AFS) (Millenium Excalibur, PS Analytical).

De manera paralela, se determinó también el contenido total de Sb de los filtros. Para ellos se procedió a realizar una digestión ácida de una porción del filtro mediante el empleo de HF, $HClO_4$ y HCl en caliente, y determinando el Sb en el digerido mediante ICP-MS (Agilent 7500). El tratamiento de las muestras seguido en este trabajo fue el descrito por Querol et al. (1996).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Especiación de Sb en PM10 de Granada

En la Tabla 1 se muestran los valores medios ± desviación estándar tanto del Sb total como del análisis de especiación de Sb(III) y Sb(V) en las muestras de PM10 de Granada. Puede verse que para los tres años estudiados, el contenido total de Sb fue parecido, entre 5.1-6.5 ng m^{-3}. El Sb(V) fue siempre la especie mayoritaria. La proporción de las dos especies en PM10 fue parecida en el periodo estudiado, representado el Sb(V) un 64 -69 %.

Especiación de Sb en PM10 de Córdoba

En el caso de Córdoba, se disponen de datos de tres estaciones: Al-Nasir, Lepanto y Parque Joyero. Las dos primeras tienen un componente de tráfico, mientras que Parque Joyero tiene además una componente industrial.

De manera general, los valores de Sb en Córdoba son mayores que en

palabras clave: PM10, Antimonio, Especiación

key words: PM10, Antimony, Speciation.

* corresponding author: ph.louai@hotmail.com

Estación	n	año	Sb total	Sb(III)	Sb(V)	% Sb(III)	% Sb(V)
Granada - Norte	5	2011	6.2±0.6	2.0±0.4	4.2±0.7	31±2	69±2
Granada - Norte	6	2012	5.1±0.7	1.8±0.3	3.4±0.4	36±1	64±1
Granada - Norte	10	2013	6.5±1.2	2.0±0.6	4.1±0.9	36±7	64±7
Córdoba - Al Nasir	5	2013	7.7±3.4	1.8±0.5	4.8±1.5	26±2	74±2
Córdoba - Lepanto	8	2011	8.5±4.6	2.0±1.4	6.5±3.5	23±6	77±6
Córdoba - Lepanto	3	2012	4.6±0.8	1.3±0.6	3.5±0.8	26±5	74±5
Córdoba - Lepanto	4	2013	5.5±2.0	1.3±0.2	3.8±1.6	26±5	74±5
Córdoba - Parque joyero	5	2012	6.1±0.3	0.7±0.6	5.4±0.7	12±9	88±9
Córdoba - Parque joyero	14	2013	19.2±25.7	5.2±9.0	13.1±14.9	19±14	81±13

Tabla 1. *Valores medios de Sb total y especiación de Sb (ng m^{-3}) y su porcentaje relativo en muestras de PM10.*

Granada, posiblemente debido a la existencia de industrias del latón en la zona de Parque Joyero que afecten a la calidad del aire de la ciudad.

La estación de Al- Nasir presenta un valor medio de 7.7 ng m^{-3}, siendo la proporción de Sb(V) del 77%, superior que en Granada, con datos correspondientes a 2013. De igual manera, la estación de Lepanto presenta una proporción de Sb(V) del 74 y 77% en los tres años estudiados. Los datos parecen indicar que en Córdoba existe una fuente ajena al tráfico que provoca un incremente en la proporción de Sb(V) frente a la contribución habitual del tráfico.

Para confirmar esta hipótesis, se analizaron muestras de PM10 en la estación Parque Joyero, en la que se encuentran ubicadas industrias del latón. Los resultados de la Tabla 1 muestran en primer lugar cómo los valores de Sb total alcanzan en el año 2013 hasta los 13.1 ng m^{-3}, los más elevados de las muestras estudiadas. En segundo lugar, se observó también como la proporción de Sb(V) fue también la más alta en los dos años estudiados, entre un 88-81%.

CONCLUSIONES

El estudio de especiación de Sb realizado en muestras de PM10 permite distinguir entre el contenido de Sb(III) y Sb(V). Dependiendo de la proporción de ambas especies, puede indicarse si el material particulado atmosférico está afectado sólo por una componente de tráfico, tal como sucede en la ciudad de Granada, o si la presencia de una actividad industrial, como es la industria del latón en Córdoba, provoca una alteración de dicha proporción, aumentando el porcentaje de Sb(V) frente al Sb(III).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Consejería de Medio Ambiente (10/2013/PC/00) y Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo de la Junta de Andalucía, gracias al proyecto P2011-RNM-7800 "Contribución de fuentes de partículas ultrafinas procedentes de tráfico e industria en la calidad del aire de grandes ciudades de Andalucía".

REFERENCIAS

American Meteorological Society (2000): Aerosol. Glossary of Meteorology, 2nd Ed. http://glossary.ametsoc.org/wiki/Aerosol.

*De la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Quero, l X., González Castanedo, Y., Fernández Camacho, R., Stein, A.F. (2010): Using geochemical maps in PM10 defining the atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain). Atm. Env., **44**, 4595-4605.*

*Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Mantilla, E., and Plana, F. (1996): Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. Atm. Env., **30**, 3557-72.*

*Tian, H., Zhou, J., Zhu, C., Zhao, D., Gao, J., Hao, J., He, M., Liu, K., Wang, K., Hua, S. (2014): Environ. Sci. Technol. **48**, 10235-10241.*

*Leffler P., Gerhardsson L., Brune D., Nordberg, G.F. (1984): J. Work Environ. Health **10**, 245–251*

Presencia de Minerales de Uranio en Almería (Cordillera Bética)

/ LUIS ARRUFAT MILÁN (1), MARIA-ASUNCIÓN ALÍAS LINARES (1), FRANCISCO GUILLÉN MONDÉJAR (1), JOSE FIDEL ROSILLO MARTÍNEZ (1)*

(1) Grupo de Investigación de Geología. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química, Campus de Espinardo. Universidad de Murcia. 30100, Murcia (España)

INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo es presentar un estudio preliminar de dos minerales de uranio que indica la posibilidad de que se traten de metaheinrichita y arsenovanmeersscheita. Sería la primera cita de ambos minerales en la Cordillera Bética, y la segunda en España.

Estos minerales han sido recogidos en la localidad de Pechina, en los Baños de Sierra Alhamilla (Almería), en la mina Descuido, particularmente rica en sulfatos de hierro y bario, con algunos arseniatos como accesorios.

MARCO GEOLÓGICO

El yacimiento de hematites de la mina Descuido se encuentra en el complejo Nevado Filábride de Sierra Alhamilla, estratoligado a los mármoles y calizas del Triásico superior.

La serie estratigráfica es (IGME, 1983): a) Esquistos y micaesquistos grafitosos, con grandes lentejones de cuarzo. b) Mármoles y calizas marmóreas brechoides, que contienen los minerales estudiados, e intercalaciones de esquistos claros. c) Micaesquistos grafitosos, cuarcitas y filitas del Alpujárride.

METODOLOGÍA DE LABORATORIO

En la observación y separación de las muestras hemos usado un estereo microscopio SZX 16 de Olimpus, y para la caracterización mineralógica se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X, usando un difractómetro Philips PW 1710. Las muestras fueron analizadas mediante SEM, con un microscopio de barrido JEOL-6100 dotado de sistema de microanálisis por dispersión de rayos X INCA, de Oxford Instrument.

Para su preparación fueron recubiertas de grafito, utilizando un evaporador de metales por emisión iónica Biorad–Polarón, sobre un porta de aluminio.

PARAGÉNESIS MINERAL

Entre los minerales presentes en la mina Descuido, hemos identificado la siguiente paragénesis: arsenopirita, calcopirita, hematites, pirita y siderita como primarios, y como secundarios aragonito, barita, calcita, cuarzo, escorodita, goethita, halotriquita, jarosita y yeso.

La concentración de uranilos se encuentra únicamente en la parte profunda de la mina (aprox. a 200 m), donde el yeso rellena grietas y oquedades de toda la masa mineralizada. Están rellenando huecos muy pequeños en los óxidos y en el interior de yesos, formando nidos de varios centímetros, que a veces originan preciosas agrupaciones de pequeños cristales. Sólo en algunos casos, cuando el espacio lo permite, estos cristales alcanzan varios milímetros de longitud.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Metaheinrichita
$Ba(UO_2)_2(AsO_4)_2{\cdot}8H_2O$

Se presenta en cristales idiomórficos de color amarillo verdoso. La forma más común de mostrarse es en prismas de habito tabular donde se aprecian los siguientes índices: {001}, {010}, {100}, y {110}, con algunos vertices truncados y con tamaños de 0,3 a 0,4 mm formando agregados de cristales planos que frecuentemente se agrupan de forma paralela. Presentan un brillo vítreo y nacarado (Fig. 1). Estos cristales se encuentran sobre los óxidos o en el interior del yeso.

El estudio realizado por técnicas microscópicas nos muestra un hábito monoclínico, aunque el análisis de difracción de rayos X indica una celdilla patrón del grupo espacial $P4_2/m$, del sistema tetragonal (Tabla 1).

Anode CuKα1		λ 1.5405Å	
a (Å)	7.07	α	90º
b (Å)	7.07	β	90º
c (Å)	17.74	γ	90º
Vol(Å^3)	886.7322		

Tabla 1. *Valores obtenidos para la celdilla patrón de metaheinrichita.*



fig 1. *Cristales de metaheinrichita sobre óxidos de hierro. Ancho de la foto 4 mm*

Esto mismo ya fue observado por diversos autores. Así, Gross *et al. (1958)* obtienen unos datos de cristales naturales procedentes de la Selva Negra y describen su pertenencia al grupo tetragonal $P4_2/m$. Sin embargo, Locock, *et al.* (2005) indican para cristales de meta-uranocircita-I, que se sintetizaron en laboratorio, que la metaheinrichita podría ser isoestructural con ésta, asignándole por analogía, el grupo espacial $P2_1$ y por consiguiente simetría monoclínica. Abella y Viñals (2009) hacen la descripción de la heinrichita de la mina Eureka de Castell-estaó, La Torre de Cabdella, en Lleida y observan de nuevo el sistema tetragonal.

Los datos obtenidos por difracción de rayos X (Tabla 2) confirman la posibilidad de que se trate de metaheinrichita. Y en este caso sería la

palabras clave: Uranio, Metaheinrichita, Arsenovanmeersscheita, Cordillera Bética, Sierra Alhamilla, Almería.

key words: *Uranium, Metaheinrichite, Arsenovanmeersscheite, Bétic Cordillera, Sierra Alhamilla, Almería.*

* corresponding author: **luis.arrufat@murciaeduca.es**

primera vez que se cita en la Cordillera Bética.

2θ	d-spacing	h k l	Int %
10.055	8.78963	0 0 2	60.8
15.977	5.54286	1 0 2	7.9
17.723	5.00037	1 1 0	5.1
20.169	4.41222	0 0 4	10.2
23.602	3.76651	1 0 4	39.9
25.056	3.55193	2 0 0	7.3
25.604	3.47634	2 0 1	6.6
27.138	3.28327	2 0 2	4.9
32.889	2.72111	1 0 6	3.7
34.763	2.57856	1 2 4	7.2
36.641	2.49001	2 2 0	4.9
40.599	2.22035	0 0 8	6.0
44.731	2.02436	1 1 8	7.0

Tabla 2. *Valores obtenidos en el difractograma de la muestra de metaheinrichita de la mina Descuido.*

Arsenovanmeersschelta $U(OH)_4(UO_2)_3(AsO_4)_2(OH)_2.4H_2O$

Se encuentra con menos frecuencia que la anterior, siempre sobre yesos. Su delicada forma para presentarse y el tamaño tan pequeño de los cristales, hacen que esta especie pase casi desapercibida entre las masas de yeso.



fig 2. Cristales de arsenovanmeersscheite sobre yeso. Ancho de la foto 1,5 mm.

En la mina Descuido, se presenta formando pequeños núcleos radiales de cristales piramidales de hábito acicular con un fuerte color amarillo y brillo vítreo (Fig. 2). Reacciona con radiación ultravioleta mostrando fuerte fluorescencia, tanto en onda corta como en onda larga, al igual que sucede con la metaheinrichita. Pertenece al sistema ortorrombico y con un grupo espacial $Pmn2_1$.

Los valores obtenidos mediante SEM (tabla 3 y figuras 3 y 4) nos indican un porcentaje elevado de U y As, no apareciendo ningún otro metal en la fórmula mineral. El pequeño porcentaje de Mg que aparece en el análisis habría que atribuirlo a As, al cual está enmascarando, el C se debe al recubrimiento conductor. Con los resultados preliminares de estos análisis, a falta de saber el origen del Si, el único mineral conocido es la arsenovanmeersscheita y sería la primera vez que se cita en España.



fig 3. Imagen SEM del aspecto de los cristales de arsenovanmeersscheite.

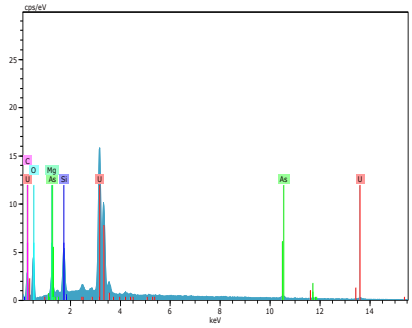


fig 4. Espectro EDS obtenido en la muestra de la imagen anterior.

El	*Serie*	*Unn%*	*C.nor%*	*C.ato%*
U	M	62.4	74.6	21.4
O	K	8.66	10.35	44.2
As	K	6.15	7.35	6.71
Si	K	3.06	3.65	8.90
C	K	2.15	2.57	14.6
Mg	K	1.20	1.43	4.03
Total		83.67	100	100

Tabla 3. *Valores medios obtenidos por microscopía de barrido para la arsenovanmeersscheita.*

ORIGEN DE LOS MINERALES

Los minerales secundarios de uranio se han descrito en afloramientos de granitos y pegmatitas, donde se forma por la alteración de estas rocas. Sin embargo, en la mina Descuido ambos minerales aparecen en mármoles, acompañando al yeso y óxidos de hierro, y en las zonas más profundas de la mina.

EMADINSA (1982) resalta la importancia que tienen los mármoles encajantes como único material permeable en el ascenso de las aguas termales de los Baños de Sierra Alhamilla y proponen como origen de las mismas, una actividad geotérmica situada más al sur. Esto puede corroborar la hipótesis de que hayan sido fluidos hidrotermales enriquecidos con metales y otros elementos, los que han mineralizando los carbonatos y las rocas adyacentes, o cambiado la composición mineralógica de un yacimiento ya preexistente. Es posible que la masa mineralizada sufriera el aporte de un fluido hidrotermal con una temperatura superior a 100º C, con óxidos de uranio, sulfatos de calcio, bario y hierro, que al encontrar determinadas condiciones reductoras, permitió que el uranio precipitase y que se concentrara sólo en aquellas zonas del yacimiento donde los sulfatos hacen acto de presencia.

Por todo lo descrito hasta ahora en este documento y por los interrogantes que se plantean, actualmente estamos llevando a cabo un estudio más detallado. Los minerales estudiados en este trabajo están depositados en el Museo del Dpto. de Química Agrícola, Geología y Edafología de la Universidad de Murcia.

AGRADECIMIENTOS

Al revisor de este trabajo por sus buenas y constructivas sugerencias.

REFERENCIAS

Abella, J. & Viñals, J. (2009): Čejkaita, arsenuranilita, compreignacita, natrozippeita y otros minerales raros de uranio en el yacimiento «Mina Eureka», Castell-estaó, La Torre de Cabdella, Lleida, Catalunya. Revista de Minerales (2009-2), 52-71.

EMADINSA (1982): Proyecto de investigación Alhamilla, Informe de Resultados. Empresa nacional Adaro. Ref Q4-17-019 Dep. Investigación de Yacimientos.

*Gross, E.B., Corey, A.S., Mitchell, R.S. y Walenta, K. (1958): Heinrichite and metaheinrichita, barium uranyl arsenate minerals. Am. Mineral., **43**, 1134-1143.*

IGME (1983): Mapa Geológico E. 1:50.000 Almería (1045).

*Locock A.J., Burns P.C. y Flynn T.M. (2005): Heinrichite, Meta-uranocircite-I, Uranocircite, Uranospinite, Metaheinrichite Structures of strontium and barium dominant compounds that contain the autunite type sheet. Can. Mineral., **43**, 721-733.*

Copper Flash Smelting: Balance de Proceso

/ MARÍA BACEDONI MORALES (1), IGNACIO MORENO-VENTAS BRAVO (1), JUAN CARLOS FERNÁNDEZ CALIANI (1), IRENE RUIZ ORIA (2), FRANCISCO JIMÉNEZ (2), GUILLERMO RIOS RANSANZ (2).*

(1) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. 21071, Huelva (España)
(2) Atlantic Copper. Avenida Francisco Montenegro s/n. 21001, Huelva (España)

INTRODUCCIÓN

Los procesos Pirometalúrgicos del cobre consisten en la oxidación a alta temperatura de los sulfuros que forman los concentrados con objeto de obtener, finalmente, cobre metálico (Cu^0).

Los concentrados de cobre están formados por una mezcla de sulfuros y óxidos de diversos metales, principalmente Cu y Fe, junto con un agregado de silicatos, óxidos, carbonatos, etc.

La necesidad de separar el Fe (y los demás metales) del Cu manteniendo en valores mínimos las pérdidas de Cu, ha conducido a diseñar un proceso en dos etapas. En la primera, conocida como Copper Flash Smelting (CFS) se efectúa una oxidación parcial a alta temperatura de los sulfuros. En la segunda, conocida como Copper Making, se lleva la oxidación de la mata obtenida en el primer proceso hasta la obtención de cobre metálico (Cu^0).

En el proceso de CFS se añade al concentrado una cantidad de fundente (SiO_2) con objeto de llevar la isopleta del sistema al interior de un solvus de dos líquidos que regulará los equilibrios entre los fundidos de escoria y mata producidos en este proceso (Yazawa & Kameda (1953) (Fig. 1). De manera simplista, la escoria puede describirse como un fundido de [SiO_2-FeO] y la mata como uno de [FeS-Cu_2S]. El fundente además de cuarzo (SiO_2) puede contener cantidades menores de otros silicatos, óxidos, carbonatos, etc.

Los sulfuros son oxidados mediante una mezcla gaseosa de O_2 y N_2 que forman el aire de trabajo (blast). La fuente de oxígeno es oxígeno industrial (con cantidades de hasta 1% de N_2) y aire atmosférico (78 % N_2). Las reacciones de oxidación de los sulfuros son exotérmicas. El nitrógeno, al no participar en la reacción, consume energía desempeñando así un papel de modulador térmico.

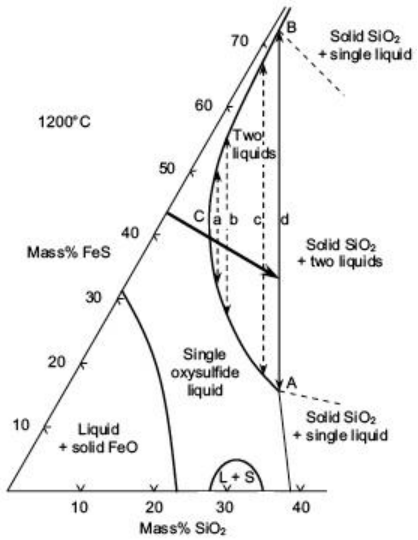


fig 1. *Diagrama de fases del sistema [FeO-SiO_2-FeS] de Yazawa & Kameda (1953). Los fundidos tipo B de la parte superior del solvus son equivalentes a la mata, mientras que los de tipo A son equivalentes a la escoria..*

Los productos del CFS están formados por tres fases (Fig. 2): dos fundidos inmiscibles (mata y escoria) y una fase gaseosa de SO_2 (efluente gaseoso, en lo sucesivo offgas). Este proceso puede ser autotérmico, o ayudado mediante combustión de fueloil para mantener la temperatura en el nivel térmico deseado.

La separación de mata y escoria se efectúa por decantación de las gotas de mata contenidas en la escoria fundida. Los factores que afectan al proceso de decantación son: 1) la relación FeO/SiO_2 que junto con la temperatura, determinan la viscosidad cinemática y la densidad de la escoria; 2) la temperatura y grado de la mata (% Cu), ya que determinan su densidad; 3) la distribución térmica en la capa de escoria. La eficiencia de la decantación está relacionada también con el tiempo de residencia de la escoria en los reposadores del horno de fusión y con el tamaño de las gotas de mata producidas en la cámara de reacción.

La complejidad de las reacciones CFS requiere un control del proceso que permita conducirlo hacia los productos con las especificaciones requeridas. La herramienta fundamental para este control es el Balance de Proceso.

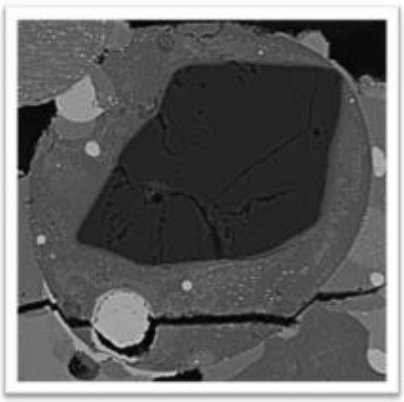


fig 2. *Imagen BSE. Gota triple producida por el proceso de fusión flash. Las gotas claras corresponden al sistema mata que consiste en dos líquidos inmiscibles con cobre metálico (Cu^0) en el centro rodeado por calcosina fundida. La tonalidad gris intermedia de la gota corresponde a la escoria fundida. En el centro se observa un cristal residual de cuarzo del fundente. La asociación de fases corresponde al campo "Solid SiO_2 + two liquids" de la fig.1.*

BALANCE DE PROCESO

En un proceso metalúrgico los productos han de tener las características requeridas por el operador. En el proceso CFS, tanto la relación FeO/SiO_2, como el grado de la mata (% Cu) son definidos previamente. Además, la temperatura de los productos del CFS también queda especificada y debe ser cuidadosamente controlada, para que el proceso se desarrolle en condiciones estacionarias.

Los objetivos propuestos y las condiciones operativas, deben ser adecuados para la liga de concentrados que se pretende tratar. En este estudio se ha partido de un concentrado simple formado por calcopirita y pirita en proporciones diferentes y con cantidades de cuarzo variables.

El Balance de Proceso está constreñido por dos requerimientos: 1) la masa de

palabras clave: Pirometalurgia del cobre, Horno flash, Balance de proceso.

key words: Copper pyrometallurgy, Flash furnace, Process balance, Copper Flash Smelting.

* corresponding author: **bravo@uhu.es**

los materiales que entran en el proceso (reactivos) debe ser igual a la de los materiales que salen del proceso (productos); 2) La entalpía de proceso autotérmico debe ser cero puesto que no habrá aporte adicional de energía y la temperatura se mantendrá constante gracias al caracter exotérmico de las reacciones de oxidación que intervienen en el proceso. Estas dos restricciones generan las ecuaciones de balance de masa, en el primer caso y la ecuación de balance de entalpía en el segundo.

Otro grupo de ecuaciones describen los productos buscados: 1) ratio FeO/SiO_2 de la escoria; 2) grado de la mata; etc...

Finalmente, tenemos los coeficientes de reparto de metales entre mata, escoria y offgas. Estos coeficientes se expresan a través de las ecuaciones de balance de masas de metales como Pb, Zn, As, Mo, etc. Generalmente estos metales entran como óxidos en la escoria y como sulfuros en la mata.

Las ecuaciones de balance de masa expresan la restricción de conservación de masa para cada elemento que participa en el proceso. La masa de un elemento en cada fase producto se escribe en función de los componentes de dichas fases como un producto de un coeficiente, que expresa la abundancia de dicho elemento en el componente de que se trate, por la masa del componente en la fase. Esto último es una variable del sistema de ecuaciones resultante.

La ecuación de balance de entalpía expresa que la entalpía del [concentrado + fundente + aire de proceso] debe ser igual a la entalpía de [escoria + mata + pérdidas disipativas de energía en el horno de fusión].

La resolución de este sistema de ecuaciones nos aportará los valores adecuados de un conjunto de variables constituido por las masas de fundente, oxígeno, nitrógeno, dióxido de azufre (offgas), mata y escoria (Davenport et al, 2003).

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Hemos estudiado el efecto de la composición del concentrado, del grado de la mata y de la relación SiO_2/FeO de la escoria sobre el Balance de Proceso.

El aumento de la proporción de pirita (Fig. 3) en el concentrado aumenta la entalpía de proceso haciendo que las necesidades de N_2, que actúa como enfriador, sean mayores para conseguir que se mantenga la temperatura objetivo (1500 K).

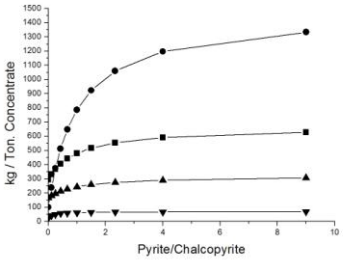


fig 3. *Diagrama que muestra el efecto de la relación Pirita/Calcopirita del concentrado sobre el porcentaje de N_2 en el aire de proceso (triángulos hacia abajo), la demanda de oxígeno (cuadrados) y nitrógeno (círculos) como aire de proceso, y de cuarzo (triángulos hacia arriba) como fundente.*

Al mismo tiempo, para conseguir el grado de mata fijado (65 % Cu) y de escoria (SiO_2/FeO = 35/65) se hace necesario aumentar la oxidación de los sulfuros por lo que aumenta la demanda de oxígeno y cuarzo (fundente). Los porcentajes de N_2 necesarios son asumibles ya que en todos los casos son inferiores a 78 %.

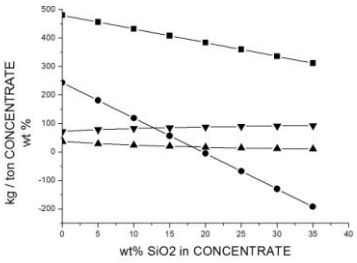


fig 4. *Diagrama que muestra el efecto del porcentaje de cuarzo en el concentrado sobre el porcentaje de N_2 en el aire de proceso (triángulos hacia abajo), el porcentaje de SO_2 en el offgas (triángulo hacia arriba), y la demanda de oxígeno (cuadrados llenos) y de fundente (círculos llenos).*

Al aumentar el porcentaje de cuarzo en el concentrado (Fig. 4) las necesidades de fundente disminuyen pero el proceso se vuelve más energético haciendo que la demanda de N_2 (enfriador) aumente aunque disminuya la de oxígeno. Un porcentaje constante de SO_2 en el offgas y creciente de N_2 en el aire de proceso significan un aumento de la producción de offgas. Valores negativos de la demanda de fundente significan que el concentrado tiene más cuarzo del requerido para el proceso.

Una mata de mayor grado requiere una mayor oxidación de los sulfuros (Fig. 5) que se traduce en una mayor demanda de O_2 y también de N_2 (enfriador). También aumenta la demanda de fundente, pero la producción de mata disminuye al tiempo que aumenta la de offgas.

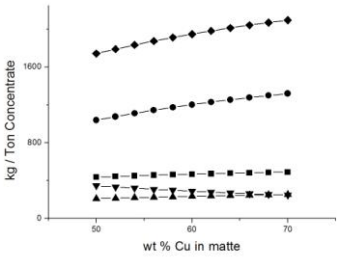


fig 5. *Diagrama que muestra el efecto del grado de la mata sobre la demanda de N_2 y O_2 en el aire de proceso (círculos y cuadrados, respectivamente) y de fundente (triángulos hacia arriba) y sobre la producción de offgass y de mata (rombos y triángulos hacia abajo, respectivamente).*

Al aumentar la ratio SiO_2/FeO (mayor viscosidad) de la escoria (Fig. 6), disminuye la demanda de O_2, N_2 y la producción de offgas porque disminuye la cantidad necesaria de oxidación de los concentrados. Sin embargo, aumenta la demanda de fundente.

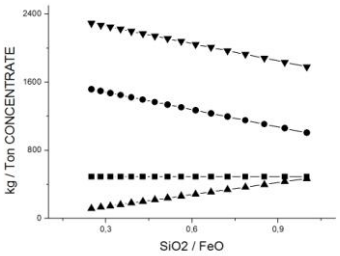


fig 6. *Diagrama que muestra el efecto de la ratio SiO_2/FeO de la escoria sobre la demanda de N_2 y O_2 en el aire de proceso (círculos y cuadrados, respectivamente) y de fundente (triángulos hacia arriba), y sobre la producción de offgas (triángulos hacia abajo).*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por Atlantic Copper a través del Convenio de Colaboración con la Universidad de Huelva. Proyecto 10/2014.

REFERENCIAS

Davenport, W.G., Jones, D.M., King, M.J., Partelpoeg, E.H. (2003): Flash Smelting: Analysis, Control and Optimization. 2th Ed. TMS, 323 p.

*Yazawa, A, Kameda, A. (1953): Copper Smelting. I. Partial liquidus diagram for FeS-FeO-SiO2 system. Tech. Rep. Tohoku Univ., **16**, 40-58.*

Caracterización del Riesgo Ecológico Asociado a Metales en Sedimentos de la Cuenca del Río Odiel a Través de Índices Teóricos

/ ESTEFANÍA BONNAIL (1), AGUASANTA MIGUEL SARMIENTO (2), JOSÉ-MIGUEL NIETO (3), T.ÁNGEL DELVALLS (1)*

(1) UNESCO UNITWIN/WiCop. Departamento de Química-Física. Facultad de Ciencias Marinas y Ambientales, Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro, 11510 Puerto Real, Cádiz (Spain)

(2) Departamento de Geodinámica y Paleontología, Facultad of Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen', 21071 Huelva (Spain)

(3) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen', 21071 Huelva (Spain)

INTRODUCCIÓN

Alrededor del 40% de la cuenca del río Odiel (Huelva) se encuentra afectada por drenaje ácido de mina (AMD) (Sarmiento et al., 2009). El AMD es un lixiviado ácido procedente de la oxidación de sulfuros polimetálicos y que se caracteriza por un bajo pH y una elevada carga metálica en disolución. Esta contaminación fluye a través de pequeños arroyos hasta la red fluvial del río Odiel, afectando no solo las aguas superficiales sino también los sedimentos en mayor o menor medida, hasta alcanzar el estuario de Huelva.

Varios estudios han caracterizado la polución metálica de las aguas superficiales de la cuenca del Odiel, así como su comportamiento hidroquímico (Cánovas et al., 2007; Sarmiento et al., 2009). Para sedimentos fluviales afectados por minería no existen guías de calidad. Para la evaluación de la calidad de sedimento (sediment quality guidelines, SQG), se sigue el esquema de la triada propuesto por Long & Champan (1985) (Weight Of Evidence approach, WOE; Fig. 1). Este método integra tres aspectos (también denominados líneas de evidencia- Lines Of Evidence, LOE) para la evaluación del riesgo ambiental: caracterización química (concentraciones de contaminantes), toxicidad (daños genéticos e histopatológicos, estrés enzimático, mortalidad, etc.) e integración ecológica (riqueza y distribución poblacional de especies). Sin embargo, en un ambiente altamente contaminado, como es la cuenca del río Odiel, la ausencia de macrofauna deja incompleta la triada por la imposibilidad de realizar estudios correspondientes a toxicidad (efectos observados en biota) y alteraciones in-situ (infauna bentónica, dominancia, diversidad, abundancia, etc.).

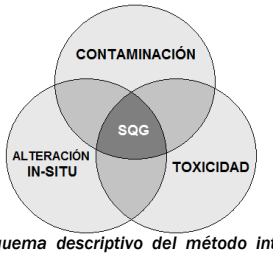


fig 1. *Esquema descriptivo del método integrado WOE en su forma clásica para evaluar la calidad ambiental en sistemas acuáticos (Long y Champan, 1985).*

	Total				Biodisponible			
	O1	*O2*	*O3*	*ES*	*O1*	*O2*	*O3*	*ES*
As	6.29	6.00	171	19.0	0.28	0.35	1.66	6.70
Cd	0.02	0.13	0.48	2.10	0.02	0.11	0.35	2.10
Co	3.79	8.40	8.82	14.6	1.63	5.62	2.58	11.9
Cr	9.07	15.6	38.4	19.1	2.03	3.08	4.51	4.10
Cu	4.97	22.5	451	372	3.10	15.5	255	343
Fe	8081	15606	74553	42737	711	1209	14668	16612
Mn	143	279	268	1609	96.4	194	140	102
Ni	4.04	8.94	18.4	17.1	0.62	1.57	1.55	8.00
Pb	7.92	20.3	377	126	4.82	8.12	158	85.1
Zn	23.3	95.7	221	483	6.69	49.8	96.3	453

Tabla 1. *Valores de la concentración total y concentración en forma biodisponible de metales en sedimento, expresados en μg/g de sedimento, para cada metal y estación de la cuenca del Río Odiel.*

El objetivo de este estudio es realizar una caracterización del riesgo ecológico asociado a los niveles de polución de sedimentos de la cuenca del Río Odiel a través de índices teóricos de riesgo ecológico, usando como bases de toxicidad valores generales propuestos por otros autores.

METODOLOGÍA

Se muestrearon sedimentos fluviales en cuatro puntos pertenecientes a tres tramos diferentes del Río Odiel en base a previas caracterizaciones, atendiendo a diferentes grados de contaminación: En la cabecera del río, antes de ningún vertido de procedencia minera (O1); aguas abajo, después del vertido minero de Mina Esperanza (O2); cerca de la desembocadura en el Atlántico y antes de la entrada al Estuario de Huelva (O3). Se colectaron también sedimentos del fondo de un embalse afectado por AMD (ES). Éste último se incluyó para obtener una caracterización global que no solo incluyera sedimento de curso fluvial si o que también incluyera un sedimento con características anóxicas. Un quinto punto de muestreo se eligió en una zona no afectada por AMD dentro de la Faja Pirítica Ibérica para establecer los niveles basales o comparativos (*R*).

La metodología seguida para la digestión de los sedimentos corresponde con la extracción secuencial BCR, a la que se le ha añadido una primera fase (F0) con agua milli-Q, como la fracción directamente asociada a la acumulación de metales en organismos bentónicos, y un último paso con agua regia (F4). Así mismo se llevó a cabo una digestión pseudototal con agua regia para calcular los porcentajes de recuperación. Los

palabras clave: Faja Pirítica Ibérica, Riesgo Ecológico

key words: Iberian Pyrite Pelt, Ecological Risk

* corresponding author: estefania.bonnail@uca.es

análisis de los extractos se analizaron a través ICP-MS y ICP-OES y se validaron a través del material de referencia BCR-701.

Tratamiento de Datos

Se aplicaron diferentes índices para la caracterización sedimentológica y ecológica: índice de polución metálica (*MPI_n*, Usero et al., 1996), índice de geoacumulación (*I_{geo}*, Müller, 1979), factor de contaminación (*C_r* y *C_d*, Håkason, 1980), factor de enriquecimiento (*EF y R*, Adamo, 2005), unidad tóxica (*TU*, Pedersen et al., 1996) y índice de riesgo ecológico potencial (*E_r* y *PER*, Guo et al., 2010).

RESULTADOS

En términos de concentración total, los elementos mayoritarios hallados en los sedimentos de la cuenca son Fe> Mn> Cu> Zn> Pb. Sin embargo los elementos que se encuentran en forma biodisponible son Fe>Cu>Zn>Mn>Pb (Tabla 1). La concentración de Cd se encuentra casi en su totalidad en forma biodisponible (95%) en toda la cuenca, mientras que la fracción biodisponible resulta casi insignificante para el As (4.4%), respecto a su concentración total.

La Fig. 2 muestra un importante enriquecimiento de As, Cr, Cu, Fe, Pb, Sb, Se y Zn en las estaciones ES y O3. En función del índice I_{geo}, la contaminación en sedimento aumenta a medida que nos acercamos a la desembocadura. Los valores de *C_d* muestran resultados similares, caracterizando las estaciones desde contaminación baja a moderada

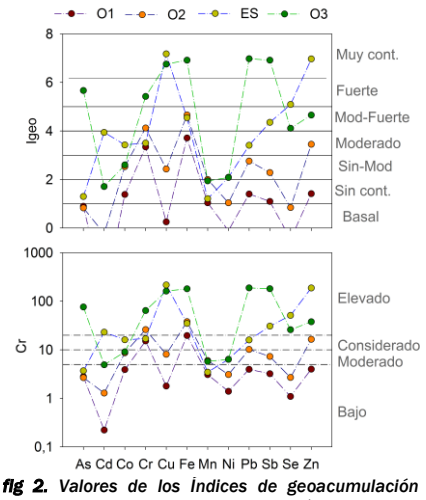


fig 2. *Valores de los Índices de geoacumulación (arriba) y factores de contaminación calculados para As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se y Zn en las cuatro estaciones representativas del sistema fluvial del Río Odiel (abajo)*

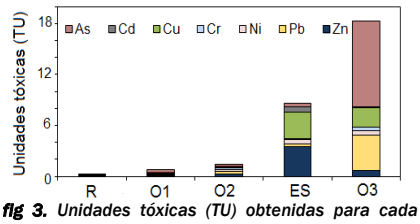


fig 3. *Unidades tóxicas (TU) obtenidas para cada uno de los metales en cada una de las estaciones del Río Odiel.*

para O1, de moderada a considerable para O2 y muy contaminada en ES y O3 (Fig. 2).

De la misma manera, el aumento de la toxicidad se aprecia por el cálculo de las unidades tóxicas, que alcanzaron su máximo en O3, fundamentalmente asociado al As, Cu y Pb. Por el contrario en el embalse destacó la toxicidad asociada al Zn y Cu (Fig. 3).

En líneas generales, en la cabecera apenas existe riesgo ecológico (Fig. 4). Tras los primeros vertidos mineros (O2) el riesgo avanza hacia moderado y se asocia fundamentalmente al Cr y el Pb, luego va aumentando hasta hacerse elevado en O3, especialmente para As, Zn y Pb. Por otro lado, el riesgo ecológico asociado a sedimentos de embalses se encuentra limitado a especies bentónicas de profundidad, donde el Cd, el Cu y el Zn supondrían los metales más tóxicos.

CONCLUSIONES

Atendiendo a los sedimentos de la cuenca del Río Odiel, existe una contaminación metálica con carácter creciente desde la cabera hacia la desembocadura del río. Este aumento de la carga metálica se ve reflejado a través de los índices de acumulación geológicos. Sin embargo, la biodisponibilidad de los metales y por tanto la toxicidad asociada va variando a lo largo del cauce. Existe un creciente riesgo ecológico asociado a la concentración de metales biodisponibles en los cauces del río Odiel que se ve reflejado por los valores de *E_r* y *PER*. Los metales causantes de mayor toxicidad son el As, Cu, Zn y Pb.

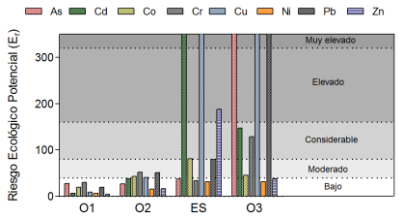


fig 4. *Valores de riesgo ecológico potencial asociado a cada metal calculado para cada una de las diferentes estaciones del río Odiel.*

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio Español de Ciencia a través de los proyectos CGL2013-48460-C2-1-R y CTM2012-36476-C02-01. E Bonnail ha sido financiada por UNESCO UNITWIN/WiCop a través del programa Erasmus Mundus Marine and Coastal Management (MACOMA). A.M. Sarmiento fue financiada través del programa postdoctoral "Programa de Fortalecimiento de las Capacidades en I+D+I" de la Universidad de Huelva.

REFERENCIAS

Adamo, P., Arienzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G., Stanzione, D. (2005): Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. Chemosphere, ***61****, 800–809.*

Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C. (2007): Hydrogeochemical characteristics of the Odiel and Tinto rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. Sci. Total Environ., ***373****, 363-382.*

Guo, W., Liu, X., Liu, Z., Li, G. (2010): Pollution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin. Procedia Environ. Sci., ***2****, 729–736.*

Håkanson, L. (1980): An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. Water Res., ***14,*** *975-1001.*

Long, E. & Chapman, P.M. (1985): A Sediment Quality Triad: measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget Sound. Mar. Pollut. Bull., ***16****, 405-415.*

Müller, G. (1979): Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veranderungen seitt 1971. Umschan, ***79****, 778-783.*

Pedersen, E., Bjornestad, E., Vang Andersen, H., Kjolholt, J., Poll, C. (1998): Characterisation of sediments from Copenhagen harbour by use of biotests. Water Sci. Technol., ***37,*** *233-240.*

Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías, M., Cánovas, C.R. (2009): Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel River Basin (SW Spain). Appl. Geochem., ***24****, 697-714.*

Usero, J., Gonzalez-Regalado, E., Gracia, I., (1996): Trace metals in the bivalve mollusc Chamelea gallina from the Atlantic Coast of Southern Spain. Mar. Pollut. Bull., ***32*** *(3), 305-310.*

Design of a Slag Sampler

/ CRISTIAN BONTOIU (1), IGNACIO MORENO-VENTAS BRAVO (1*), MARÍA BACEDONI MORALES (1), FELIPE JIMÉNEZ BLAS (2), IRENE RUIZ ORIA (3), FRANCISCO JIMENÉZ (3), GUILLERMO RIOS RANSANZ (3)

(1) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. 21701, Huelva (España).
(2) Departamento deFísica Aplicada. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. 21701, Huelva (España).
(3) Atlantic Copper. Avenida Francisco Montenegro s/n. 21001, Huelva (España).

INTRODUCTION

High-efficiency demands for new flash-smelter furnaces (Schlesinger 2011) require a better understanding of the thermal and chemical phenomena occurring at the interface between the slag and matte immiscible melts. A particularly interesting aspect is the dynamics of matte drops as they enter the layer of slag and further fall towards the bottom of the furnace. Little is known about the separation process and this is due mainly to the lack of experimental devices which are able to operate at high temperatures.

The concept of a new slag sampler currently being developed at University of Huelva is presented along with preliminary simulation results. Unlike bare steel bars commonly used for sampling, this device, designed to work in pressurized cooling conditions, shall enable the capture of larger layers of slag in a predetermined time frame.

METHODS

The sampler is made of two coaxial tubes connected at one end such that the coolant (water) can flow from the inner tube to the outer one (Fig. 1).

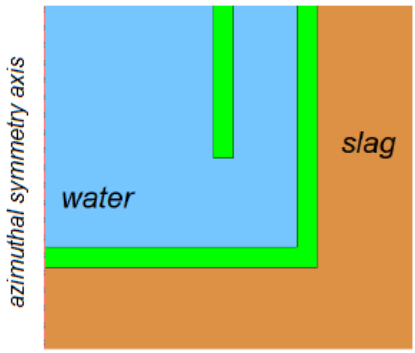


fig 1. Sampler axial cross section.

Pressurized water flow can be optimized for a given geometry such that its velocity allows an efficient heat transfer, once the sampler is immersed in slag. Water flow through sampler removes heat at a rate high enough to produce undercooling of slag melt around the sampler, allowing transition of the melt into glass at 1100°C. A layer of slag with matte drops captured inside can thus be extracted pulling out the sampler.

Numerical modelling of the device has been carried out using the Comsol Multiphysics software with appropriate rheological data of molten slag. The computational procedure consist of two distinct numerical steps whose coupling allows transient modelling of the slag/water temperature:

- fluid flow study (stationary).
- heat transfer study (time-dependent).

Due to the simplicity of the model the problem of time-dependent cooling can be studied in Comsol taking benefit of the azimuthal symmetry of both geometry and physical phenomena involved.

RESULTS

The solution provided by the combination of the two studies enables estimates for the temperature variation across the slag and water domains.

Fluid Dynamics Study

Water enters the inner tube from the upper end and fills the outer tube through the contact at the lower part of the sampler. Initial input conditions can be written as uniform or position-dependent flow velocity, mass flow or pressure. A particular distribution of the velocity field can be seen in Fig. 2, for an input flux of 10 kg/min. This design makes the water flow faster within a cone which forms at the end of the inner separating wall.

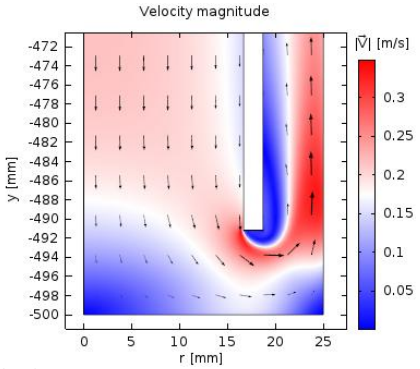


fig 2. Water velocity distribution across sampler axial cross section.

Inhomogeneous water flow is therefore recorded at the outer wall. Further development shall focus on the geometrical refinement for both tubes in order to address this problem.

Heat Transfer Study

Heat transfer is analysed in the time domain setting up boundary conditions in accordance with the initial temperature of the water and slag domains, as well as temperature constraints at the input port of the water flux (4°C) and at the outer boundaries of the slag domain (1300°C). This study is coupled to the solution of the flow model. Thus, metal and fluids temperatures are computed iteratively, considering the motion of the water domain. An important issue here is the performance of the mesh and a figure for the inherent error can be obtained inspecting the temperature gradient across the water/slag interface at t = 0. Ideally, the gradient between the two temperatures should span over an infinitely small region but this is never possible in practice. As shown by Fig.3, mesh errors are in the range of 200 µm while the glass layer is expected to be a few mm thick. This ratio should be acceptable.

palabras clave: Escoria, Pirometalurgia del cobre, Horno Flash, Fusión Flash del cobre.

key words: Slag, , Copper pyrometallurgy, Flash furnace, Copper flash smelting.

* corresponding author: bravo@uhu.es

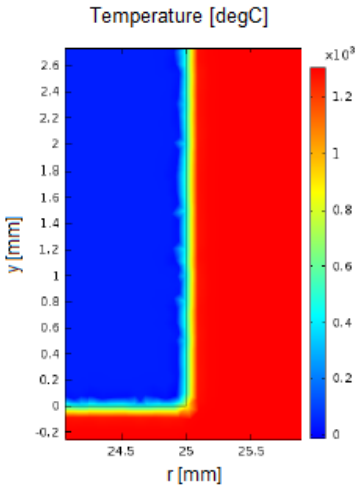


fig 3. *Temperature distribution at t = 0 seen across an axial cross-section through the sampler.*

Water flow creates a temperature drop within a region of slag surrounding the sampler. Its radial thickness is modelled a function of water flux. If a particular temperature gradient in the slag is desired, the water velocity can be tuned up and down and volumes of slag caught between two temperature levels can be located numerically. For example Fig. 4 shows the 1100°C isothermal lines in 2D (or surfaces in 3D) as they evolve in time.

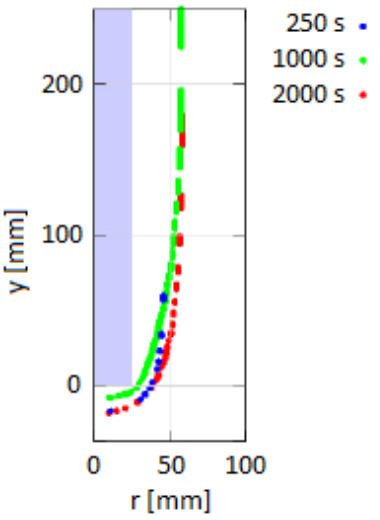


fig 4. *Isothermal lines recorded for 1100°C around the sampler at various times after the immersion of the sampler into the slag layer.*

Temperature variation across the water and slag domains can be better visualized observing it along an arbitrary reference axis drawn from the centre of the sampler radially outwards at different times. An example is given in Fig.5 where the reference axis has been fixed of half the sampler height.

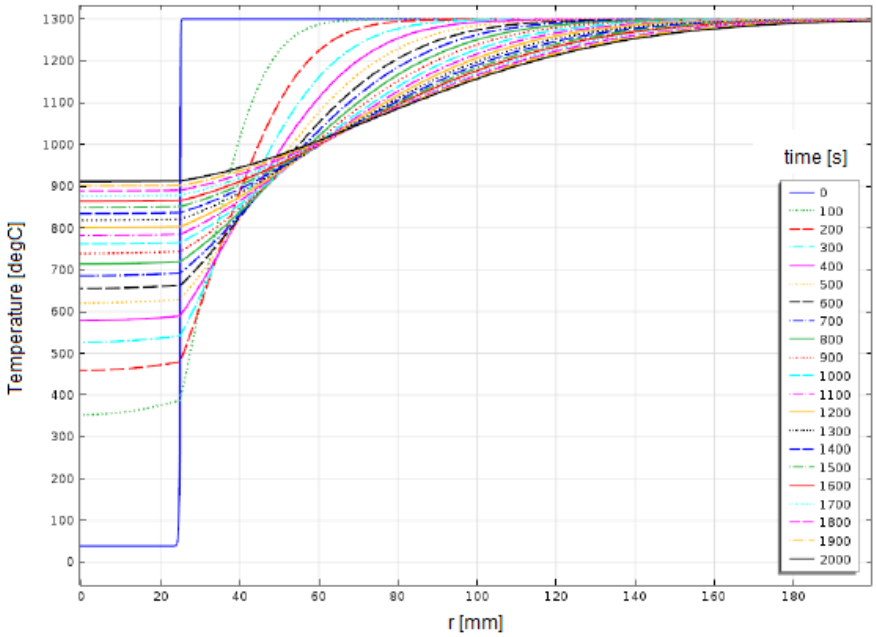


fig 5. *Time temperature evolution across sampler and slag domains. Time range goes from 0 to 2000 s. Initial temperature within sampler is 40 ºC and temperature of slag around sampler is 1300 ºC.*

This kind of coupled studies, which allow to ascertain the water flux variation effects, enable realistic estimates for:

- thickness and location of the slag glass layer.
- optimum extraction time of the sampler

CONCLUSIONS AND FUTURE WORK

Basic concepts for a slag sampler model have been presented with examples of numerical simulation studies which are currently in progress. Among many important issues, further development shall approach the problems of:

- mechanical stability.
- water boiling.
- material degradation.

such that a prototype could be eventually tested.

AKNOWLEDGMENTS

The authors would like to express their gratitude to the Atlantic Copper Company based in Huelva for funding the current research project (Ref. 10/2014) and providing useful information.

REFERENCES

Comsol Multiphysics. Version 4.4, https://www.comsol.com/

Schlesinger M.E., King, M.J., Sole K.C, and Davenport W.G. (2011): Extractive Metallurgy of Copper. Elsevier Science.

El Papel del Sulfato en la Adsorción de As en Basaluminita

/ SERGIO CARRERO (1), ALEJANDRO FERNANDEZ-MARTINEZ (2,3), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1), JOSÉ MIGUEL NIETO (1)*

(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus "El Carmen" s/n, 21071, Huelva (España)
(2) CNRS, ISTerre, F-38041 Grenoble (France)
(3) Université Grenoble Alpes, ISTerre, F-38041 Grenoble (France)

INTRODUCCIÓN

La basaluminita ($Al_4(OH)_{10}SO_4$) y la schwertmannita ($Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x$, donde $1<x<1{,}75$), han sido descritas como fases nanocristalinas que precipitan en medios afectados por drenaje ácido con alta concentración en Fe^{3+}, Al y SO_4^{-2}. Dichas fases presentan una alta capacidad para retirar contaminantes como Cu y Si en el caso de la basaluminita; o As y Cr en la schwertmannita, cuyas concentraciones en medios contaminados, como en los drenajes ácidos de mina (acid mine drainage, AMD), pueden llegar a ser muy elevadas (1.7 mg L^{-1} de As o 8.8 mg L^{-1} de Cu). La precipitación de schwertmannita ocurre de forma espontánea cuando el pH alcanza valores entre 2.5 y 3.5, mientras que la basaluminita lo hace a valores entre 4 y 5.

Estudios recientes han cuantificado la capacidad de la schwertmannita para retirar As en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica (Antelo et al., 2012). La basaluminita también ha sido descrita como una fase capaz de retirar As en solución (Carrero et al., 2014), hecho que no había sido considerado previamente dado que (1) en los sistemas afectados por AMD, la schwertmannita precipita en primer lugar, retirando todo el As en solución, y (2) la concentración de Fe en este medio es varias veces superior a la de Al. Sin embargo, esta información tiene un gran interés para otros sistemas con altas concentraciones de Al, SO_4^{-2} y As, donde el Fe no está presente (Acid Sulfate Soils) o lo está como Fe^{2+} (en el fondo de embalses afectados por AMD).

En el presente estudio se han realizado isotermas de As en basaluminita para determinar la capacidad de adsorción en medios afectados por drenaje ácido. Por otro lado, se han aplicado técnicas de radiación sincrotrón para estudiar los mecanismos que actúan en dicha adsorción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales de laboratorio empleados en este trabajo fueron previamente lavados con HNO_3 al 10% y posteriormente con agua milli-Q repetidas veces. Las muestras de basaluminita fueron sintetizadas añadiendo 0.214 L de 0.015 mol L^{-1} de $Ca(OH)_2$ a 0.03 L de 0.05 mol L^{-1} de $Al_2(SO_4)_3$ - $18H_2O$. El precipitado fue filtrado a través de un filtro de nylon de 0.45 µm y enjuagado varias veces con agua milli-Q.

En los estudios de isotermas de adsorción, las soluciones de As con concentraciones entre 3×10^{-5} y 1×10^{-2} mol L^{-1} fueron preparadas mediante la adición de Na_2HAsO_4 - $7H_2O$. El pH fue estabilizado en 5 ± 0.15 con la adición de HCl y la fuerza iónica se mantuvo en 0.1 mol L^{-1} con NaCl. En los experimentos, 0.05 g de basaluminita fueron puestos en contacto con 20 mL de solución en botes de polietileno de alta densidad. El experimento se desarrolló a temperatura ambiente durante 72 h, minimizando la exposición a la luz de las muestras. Una vez finalizado el experimento, el sobrenadante fue recuperado, filtrado a través de filtros de nylon de 0.2 µm y acidificado con HNO_3 para su análisis en inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

Los análisis de extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) fueron realizados en ELETTRA Light Source, con un haz monocromático en la energía del eje de absorción K del S (2485 eV). Los espectros de EXAFS fueron adquiridos en el rango entre 2300 y 3220 eV, con 0.2 eV por paso, y en modo fluorescencia a temperatura ambiente. Los datos fueron analizados con el software Artemis donde se emplearon diferentes estructuras estándar con distintas posiciones de SO_4^{-2} con respecto a Al, para modelizar la posición estructural del SO_4^{-2} en la muestra. Finalmente, se aplicaron estudios estadísticos (F-test) para determinar la fiabilidad de los resultados conseguidos con Artemis.

RESTULTADOS Y DISCUSIONES

Estudio de Adsorción de As

Los análisis químicos llevados a cabo tras el estudio de adsorción muestran una buena correlación entre el As (cuya especie a pH 5 es $HAsO_4^-$) adsorbido por la basaluminita y el SO_4^{-2} que está presente en la solución, procedente del intercambio con As (Fig. 1).

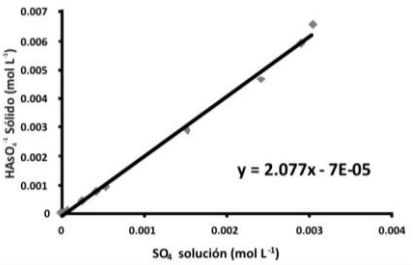


fig 1*. Relación entre el sulfato liberado a la solución y $HAsO_4^-$ retenido en el sólido (mol L^{-1}).*

La línea de tendencia presenta una pendiente de 2, indicando que el proceso de adsorción implica un intercambio entre As y S con una relación de 2:1, lo cual responde a la diferencia de valencia entre $HAsO_4^-$ y SO_4^{-2}. El modelo de adsorción se ajusta a las ecuaciones de isotermas de intercambio, donde se enfrenta $\ddot{E}_k$ del

palabras clave: Basaluminita, Isoterma, Arsénico, EXAFS

keywords: Basaluminite, Isotherm, Arsenic, EXAFS

* corresponding author: sergio.carrero@dgeo.uhu.es

ion K adsorbido en el sólido con E_k del ion k que es mantenido en solución (Fig. 2) (Ec. 1):

$$E_k = N_k / N_{total} \quad (1)$$

donde E_k es la fracción molar de intercambio para el ion K, N_k es la normalidad del ion K (en mol L^{-1} para E_k o en mol Kg^{-1} para $\ddot{E}_k$) y N_{total} es la normalidad total (en mol L^{-1} para E_k o en mol Kg^{-1} para $\ddot{E}_k$).

La pendiente que presenta la curva de absorción al inicio de la misma indica que la afinidad de basaluminita por As es muy alta, llegando a absorber todo el As disponible en solución hasta porcentajes de intercambio cercanos a la saturación. Por otro lado, el As es adsorbido ocupando en la estructura una única posición, como muestra la ausencia de puntos de inflexión en la curva de absorción. Finalmente, la capacidad máxima de adsorción de la basaluminita para As es de 327 $mmol_{As}$ mol_{Al}^{-1}, llegando a intercambiar hasta un 50% del SO_4^{-2} presente en la estructura por el $HAsO_4^-$. Estos resultados muestran que la basaluminita presenta una capacidad de adsorción mayor que la indicada previamente por Antelo et al. (2012) para schwertmannita a pH próximos a 5 (196 $mmol_{As}$ mol_{Al}^{-1}).

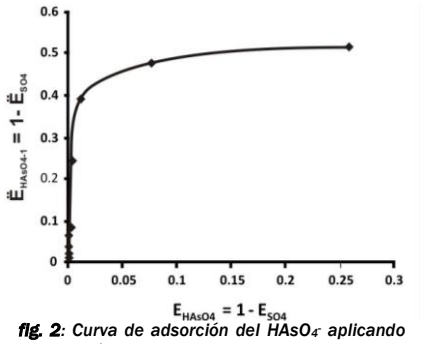


***fig. 2**: Curva de adsorción del $HAsO_4^-$ aplicando la ecuación de la isoterma de intercambio. Se enfrentan la fracción molar de $HAsO_4^-$ en el sólido y en solución.*

EXAFS Sobre S en Basaluminita

Como se ha mostrado anteriormente, el SO_4^{-2} controla los procesos de adsorción de arsénico en la basaluminita. Por este motivo es de especial importancia determinar la posición que ocupa el sulfato en la estructura. En la figura 3, se muestra el espectro de EXAFS en el eje de adsorción K del S en basaluminita junto con el mejor ajuste encontrado, correspondiente a SO_4^{-2} en posición de esfera externa. La transformada de Fourier del espectro EXAFS presenta un pico a 1.47 Å correspondiente a la distancia S-O en los tetraedros. Por otro lado, se observa un segundo pico a 2.7 Å que podría corresponder a la distancia S-Al de un segundo vecino.

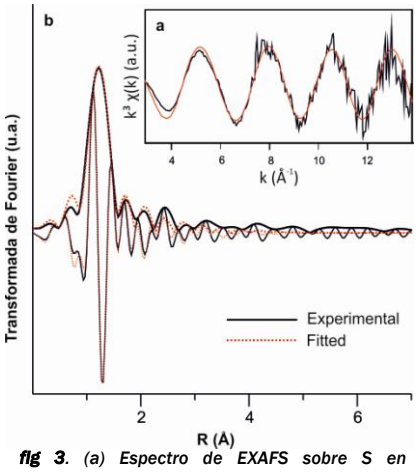


***fig 3**. (a) Espectro de EXAFS sobre S en basaluminita y (b) su transformada de Fourier. El ajuste corresponde a sulfatos en esfera externa.*

Los diferentes modelos de ajuste de la señal de EXAFS se realizaron considerando diferentes posiciones de sulfato en la estructura. Los dos modelos que mejor ajuste muestran son aquellos en los que el SO_4^{-2} presenta una posición de esfera externa (los tetraedros de SO_4^{-2} no comparten oxígenos con los octaedros de aluminio) y de esfera interna monodentada (los tetraedros comparten un oxígeno con los octaedros).

Aunque el modelo de esfera interna presenta mejores valores en los parámetros de ajuste, el F-test determina que dicho modelo estructural no mejora el ajuste de forma significativa. Por otro lado, estudios previos indican que una disposición en esfera interna monodentada para aniones en fases de Al es poco probable, dado que el enlace anión-O-Al presentaría un alto grado de libertad y con un alto factor térmico, lo que daría lugar a picos amplios en la transformada de Fourier (Li et al., 2011). Estos resultados muestran que la basaluminita presenta el SO_4^{-2} en esfera externa, facilitando el intercambio por otros aniones cuando se establecen relaciones de competencia. Por otro lado, deben de existir distintas posiciones en esfera externa que justifiquen que solo un 50% del SO_4^{-2} sea susceptible al intercambio aniónico.

CONCLUSIONES

La basaluminita es un oxi-hidróxido sulfato de Al nanocristalino que precipita en drenajes ácidos con pH entre 4 y 5, retirando elementos contaminantes en solución como Cu y As. La capacidad de adsorción de basaluminita con respecto al As es de 327 $mmol_{As}$ mol_{Al}^{-1}, superando los valores previamente descritos para la schwertmannita. Por otro lado, la adsorción de As implica la desorción del SO_4^{-2} presente en la estructura, con una relación de intercambio As/S de 2:1. Este hecho indica que el SO_4^{-2} controla los procesos de adsorción de As en basaluminita, dando lugar a un intercambio entre aniones, que llegan a valores de sustitución del SO_4^{-2} de hasta el 50%. En este marco, los estudios de EXAFS realizados en el eje de adsorción K del S en basaluminita indican que, con gran probabilidad, el SO_4^{-2} presenta una posición de esfera externa. Si consideramos que el SO_4^{-2} no comparte oxígenos con los octaedros de Al en la estructura, las fuerzas que retienen a estos son relativamente débiles y por lo tanto más susceptibles de ceder en los procesos de intercambio con otros aniones.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada dentro del proyecto EMPATIA (CGL2013-48460-C2-R) y el proyecto Labex OSUG@2020 (investissements d'avenir – ANR10 LABX56). Sergio Carrero fue financiado por el programa FPU del Ministerio de Educación AP2010-2117. Los autores quieren agradecer también al personal de ELETTRA (XAFS, 11.1R) por la gran ayuda prestada durante el desarrollo del experimento (20140046).

BIBLIOGRAFÍA

*Antelos, J., Fiol, S., Gondar, D., López, R, Arce, F. (2012): Comparison of arsenate, chromate and molyddate bindind on schwertmannite surface adsorption vs anion-exchange. J. Coll. And Inter. Sci., **386**, 338-343.*

*Carrero, S., Cruz-Hernández, P., Pérez-López, R., Nieto, J. M. (2014): Movilidad de contaminantes durante el drenaje ácido de mina. Macla, **19**, On-line.*

*Li, W., Harrington, R., Tang, Y., Kubicki, J. D., Aryanpour, M., Reeder, R. J., Parise, J. B. and Phillips, B. L. (2011): Differential pais distribution function study of the structure of arsenate adsorbed on nanocrystalline alumina. Env. Sci. Tech., **45**, 9687-9692.*

Aplicación del Geotermómetro de la Clorita en el Yacimiento Epitermal de Zn-Pb-Ag de Patricia (NE Chile)

/ DARIO CHINCHILLA-BENAVIDES (1, 2), XABIER ARROYO REY (3), LORENA ORTEGA MENOR (1), RUBEN PIÑA GARCIA (1), FERNANDO NIETO GARCIA (4), ROSARIO LUNAR HERNANDEZ (1, 2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Nováis, 12, 28040, Madrid (España)
(2) Instituto de Geociencias (CSIC, UCM), Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid (España)
(3) CAI de Técnicas Geológicas. Universidad Complutense de Madrid C/ José Antonio Nováis, 12, 28040, Madrid (España)
(4) Departamento de Mineralogía y Petrología e Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Universidad de Granada-CSIC, Avenida Fuentenueva, 18002 Granada (España)

INTRODUCCIÓN

El yacimiento de Patricia representa un ejemplo de mineralización epitermal de metales de base y plata, inusual en la parte norte de la cordillera andina de Chile. El yacimiento forma parte del proyecto minero Paguanta, el cual se sitúa en el extremo norte del Cinturón Oligoceno Andino de Pórfidos de Cobre de Chile. La mineralización de sulfuros se desarrolla en un sistema hidrotermal de vetas orientadas E-O con buzamientos subverticales, encajadas en rocas volcánicas de tipo andesítico de edad Cretácico Superior a Terciario.

Las vetas muestran texturas bandeadas donde se han definido tres etapas de mineralización (Chinchilla et al, 2013 y 2014): la etapa (1) con cuarzo, pirita y arsenopirita, la etapa (2) de mineralización principal, con esfalerita (6 a 15 mol.% FeS), galena y cantidades menores de fases de plata, calcopirita y pirrotina y la etapa (3) con cuarzo tardío, kutnohorita y cantidades menores de sulfuros. La alteración hidrotermal que presenta la roca de caja es de tipo clorítico y sericítico. Además se observa precipitación de clorita en el interior de las vetas mineralizadas (Fig. 1). Las relaciones espaciales con cuarzo y esfalerita sugieren que esta clorita se forma a finales de la primera etapa y/o durante la segunda etapa.

OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

La temperatura en los sistemas hidrotermales es un parámetro esencial para poder entender y clasificar los fluidos que dieron lugar a la formación de las mineralizaciones. El objetivo de este estudio es calcular la temperatura de formación de las cloritas que acompañan a los sulfuros en las vetas mineralizadas y compararla con los datos de inclusiones fluidas (Chinchilla et al, 2014). Para ello se ha utilizado el geotermómetro de la clorita ya que la variación en la composición química de las cloritas proporciona información sobre las condiciones fisicoquímicas de su formación (Vázquez et al, 2014). En concreto se ha aplicado tanto el geotermómetro de Bourdelle (Bourdelle et al, 2013) como el de Lanari (Lanari et al, 2014) ambos basados en criterios termodinámicos. Desde este punto en adelante nos referiremos a ambos métodos como el geotermómetro de Bourdelle y el de Lanari. El estudio y análisis de las cloritas ha sido llevado a cabo en el CAI de Técnicas Geológicas y en el Centro Nacional de Microscopia Electrónica, ambos en la Universidad Complutense de Madrid.

Se han elegido 32 muestras representativas de diferentes sondeos para ser estudiadas mediante difracción de rayos X (XRD), tanto en polvo desorientado como en agregados orientados. Aquellas con una composición mineralógica adecuada y de naturaleza más pura han sido analizadas posteriormente con microscopio electrónico de barrido (SEM) y con microsonda electrónica

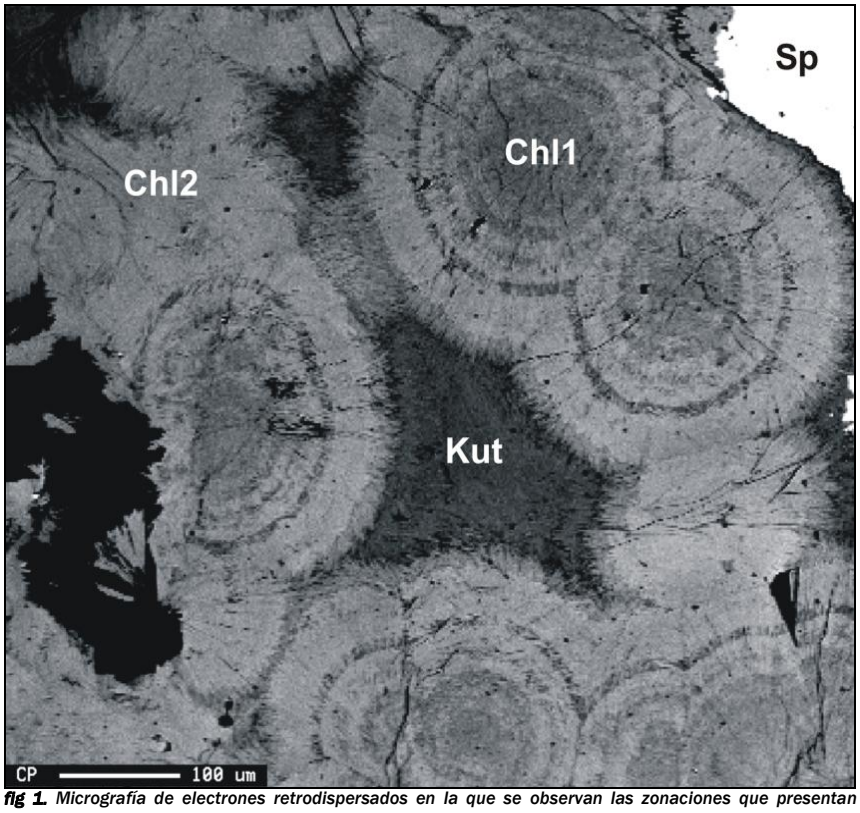


fig 1. *Micrografía de electrones retrodispersados en la que se observan las zonaciones que presentan algunas cloritas en diversas vetas mineralizadas asociadas a los metales de base (esfalerita y galena). Chl1: clorita zonada, Chl2: clorita masiva, Sp: esfalerita, Kut: Kutnohorita.*

palabras clave: Geotermómetro, Clorita, Epitermal, Chile.

key words: Geothermometer, Chlorite, Epithermal, Chile.

* corresponding author: **darlochl@ucm.es**

(EPMA). La aplicación de los geotermómetros de Bourdelle y de Lanari debe cumplir unos requisitos mineralógicos y termodinámicos mínimos:

- Presencia de cuarzo en las vetas asociado a la clorita.
- Σ Na+K+Ca ≤ 0.12 (apfu) que garantiza la ausencia de fases interestratificadas u otras fases contaminantes.
- Σ octaédrico de clorita sea ~ 6 (apfu).
- Geotermómetro de Bourdelle: válido para temperaturas < 350ºC y presiones < 4Kbar.
- Considerar un error para ambos métodos geotermometricos de ± 50ºC.

RESULTADOS

Las cloritas estudiadas son ricas en Fe y sus difractogramas se caracterizan por una reflexión (002) más intensa que la (001). Por otro lado, se ha descartado mediante solvatación con etilenglicol la existencia de fases discretas expansivas (esmectitas y/o vermiculitas) así como la de interestratificados (I/S y C/S). Las cloritas aparecen formando zonados concéntricos (Chl1) y agregados masivos (Chl2) (Fig. 1). Los análisis químicos realizados mediante SEM y EPMA indican cloritas de tipo chamosítico (hasta un 40 % en peso de Fe) (Tabla 1). Las fórmulas estructurales calculadas han permitido aplicar tanto el geotermómetro de Bourdelle como el de Lanari. Para aplicar el geotermómetro de Lanari se ha estimado un valor de presión máxima de 0.1kbars. Además en ambos métodos se trabaja asumiendo todo el Fe obtenido como Fe^{2+}. Los resultados muestran temperaturas de formación entre 350-150ºC. Generalmente los valores obtenidos con la aplicación del geotermómetro de Lanari son de media 15ºC más bajos que los obtenidos con el geotermómetro de Bourdelle (Tabla 1), con diferencias mínimas de 2ºC y máximas de 46ºC.

La clorita Chl1 muestra un máximo modal entre 300-250ºC, si bien las bandas de diferente composición indican variaciones en la temperatura de los fluidos durante el crecimiento. Generalmente se observa un gradiente positivo de núcleo a borde (aumento de Fe y disminución de Mg) aunque también se han registrado gradientes negativos. La clorita Chl2 muestra valores modales en el intervalo 300-150ºC.

DISCUSIÓN

Los cambios composicionales que presentan las cloritas analizadas indican temperaturas de precipitación preferente entre 300-200ºC. Por su parte, los datos de inclusiones fluidas en cuarzo de grano grueso del estadio 1 y en esfalerita del estadio 2 indican temperaturas de circulación de fluidos entre 240–200ºC y 250–140ºC respectivamente (Chinchilla et al, 2014). No se dispone de datos de los fluidos iniciales del estadio 1 debido al carácter microcristalino del cuarzo más temprano, previo al cuarzo de grano grueso.

Los rangos de temperatura estimados a partir del geotermómetro de clorita de Bourdelle y de Lanari, teniendo en cuenta el error del método, son coherentes con los datos que aportan las inclusiones fluidas para el momento de precipitación de la clorita dentro de la secuencia paragenética. Por otra parte, el estudio de inclusiones fluidas sugiere la existencia de procesos de mezcla de fluidos entre los estadios 1 y 2. Esto podría explicar las variaciones composicionales y de temperatura observadas en los agregados de clorita Chl1.

Se puede concluir que mediante el estudio geotermométrico de las cloritas se ha obtenido un amplio rango de temperaturas, con la mayoría de los valores entre 300-200ºC. El ambiente hidrotermal en el que se ha formado el yacimiento de Patricia presenta patrones complejos de evolución, con mezcla de fluidos acuosos de distinto origen y naturaleza (Chinchilla et al, 2014). Por lo tanto, la amplia dispersión de temperaturas obtenida en este estudio refleja el crecimiento de clorita asociado a la precipitación de sulfuros de Zn-Pb en un sistema hidrotermal dinámico.

Elemento	*Chl1*	*Chl1*	*Chl1*	*Chl2*	*Chl2*	*Chl2*	*Chl2*	*Chl2*
Si	2.70	2.68	2.63	2.72	2.66	2.77	2.88	2.81
Fe++	3.49	3.25	3.91	3.18	2.64	3.84	3.38	2.66
Al VI	1.51	1.48	1.52	1.50	1.52	1.52	1.55	1.70
Al IV	1.30	1.32	1.37	1.28	1.34	1.23	1.12	1.19
Mn	0.42	0.50	0.19	0.46	0.69	0.22	0.33	0.52
Mg	0.47	0.67	0.29	0.71	1.04	0.25	0.48	0.80
Ti	-	-	-	-	-	-	-	0.01
Na+K+Ca	0.01	-	0.01	0.01	0.01	-	-	-
Sitio T	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Sitio O	5.89	5.91	5.93	5.89	5.93	5.85	5.75	5.69
TºC Bourdelle	278	318	346	266	309	234	176	173
TºC Lanari	268	303	335	256	300	217	151	160

Tabla 1. *Composición química en elementos en base a 14 O de cloritas representativas (Chl1 y Chl2) asociadas a los sulfuros de metales de base en el yacimiento de Patricia.*

AGRADECIMIENTOS

Este estudio está financiado por el proyecto CGL-2010-17668 del Ministerio de Economía y Competitividad.

REFERENCIAS

Bourdelle F., Parra T., Chopin C., Beyssac O. (2013): A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. Contributions to Mineralogy and Petrology, ***165****, 723-735.*

Chinchilla D., Rodriguez Pinzón A., Piña R., Ortega L., Lunar R., Quesada C., Valverde A. (2013): A mineralogical and fluid inclusion study of the Patricia Zn-Pb-Ag Deposit (Paguanta, NE Chile). 12th SGA biennial meeting – Uppsala, Suecia.

Chinchilla D., Ortega L., Piña R., Merinero R., Lunar R., (2014): Características de los fluidos hidrotermales en el depósito de Zn-Pb-Ag de Patricia (Región de Tarapacá, NE de Chile). Macla 19 (en prensa).

Lanari, P., Wagner, T., Vidal, O. (2014): A thermodynamic model for di-trioctahedral chlorite from experimental and natural data in the system MgO–FeO–Al2O3–SiO2–H2O: applications to P–T sections and geothermometry. Contributions to Mineralogy and Petrology, ***167****, 1-19.*

Vázquez, M., Nieto, F., Morata, D., Droguett, B., Carrillo-Rosua, F. J., Morales, S. (2014): Evolution of clay mineral assemblages in the Tinguiririca geothermal field, Andean Cordillera of central Chile: an XRD and HRTEM-AEM study. Journal of Volcanology and Geothermal Research, ***282****, 43-59.*

La Microdifracción-*tts*: Una Nueva Técnica de Caracterización Estructural en Láminas Delgadas

/ ANNA CRESPI (1), JORDI RIUS (1)*

(1) Institut de Ciències de Materials de Barcelona (CSIC), Campus de la UAB, 08193-Bellaterra, Catalunya (España)

INTRODUCCIÓN

La caracterización estructural de fases cristalinas es una herramienta clave en muchas investigaciones de Mineralogía, Petrología o Ciencia de Materiales.

Frecuentemente dicha caracterización es una tarea difícil en muestras inhomogéneas en las que la fase de interés ocupa poco volumen.

Una de las ventajas de los análisis en láminas delgadas es la posibilidad de analizar in situ fases minoritarias presentes en zonas reducidas.

En los estudios mineralógicos y petrográficos de láminas delgadas pulidas las observaciones microscópicas se complementan generalmente con análisis de microscopia electrónica y/o microsonda electrónica pudiéndose llegar a resoluciones laterales de unas pocas micras. Dichos trabajos mineralógicos incluyen frecuentemente la caracterización por difracción de rayos-x. Tradicionalmente los experimentos de difracción no se realizan in-situ, esto es directamente sobre la lámina delgada, sino sobre fragmentos extraídos de la muestra con que se ha preparado la lámina delgada.

En este trabajo se describe una nueva técnica de microdifracción denominada abreviadamente *tts*-µXRD que permite la caracterización estructural de fases cristalinas en láminas delgadas midiendo la lámina delgada a través del soporte de vidrio (en modo transmisión). Las siglas *tts* significan 'though–the–substrate' en inglés (Rius et al., 2011). A fin de poder atravesar cómodamente el soporte se necesita una radiación dura por lo cual el uso de radiación sincrotrónica es muy conveniente. El alto brillo de dicha radiación también permite reducir el área iluminada (microfoco de hasta 15 x15 μm^2 en la estación de microdifracción/altas presiones de la línea MSPD del sincrotrón ALBA (Cerdanyola del Vallés, Barcelona).

La técnica *tts*-µXRD puede aplicarse tanto a zonas de la lámina delgada constituidas por fases policristalinas como a zonas formadas por microcristales (≈5μm). En el primer caso, la capacidad de modificar el área irradiada nos permite jugar con el número de fases presentes en el diagrama de polvo resultante, mientras que en el segundo caso, midiendo varios microcristales con orientaciones aleatorias, se puede llegar a obtener un juego de intensidades similar al de un monocristal.

En ambos casos los datos obtenidos mediante *tts*-µXRD pueden usarse para la resolución estructural ab-initio aplicando los métodos directos de resolución estructural basados en la función de Patterson (Rius, 2014). En el supuesto que solo interese el afinamiento de la estructura pueden usarse o bien el método de Rietveld, o bien programas de afinamiento de monocristal estandard. A continuación se describen las posibilidades de la técnica *tts*-µXRD con un ejemplo mineralógico.

MATERIAL

Para ilustrar la aplicación de *tts*-µXRD se ha seleccionado una lámina delgada de diabasa con vetas de aerinita y microcristales de diópsido de la zona del Pantano de Canyelles (Lleida-Huesca, España). Esta mineralización se encuentra en diversos diques doleríticos (ofitas) de esta zona.

La aerinita ($Ca_{5.1}$ $Na_{0.5}$ Fe^{3+} Al $Fe^{2+}{}_{1.4}$ $Mg_{0.3}$ $Al_{5.1}$ $Mg_{0.7}$ Si_{12} O_{36} $(OH)_{12}$ $(H_2O)_{12}$ $(CO_3)_{1.2}$), es un silicato fibroso asociado con la alteración de rocas ofíticas. Este mineral tiene interés también cultural por haber sido usado como pigmento azul en un gran número de pinturas románicas catalanas y andorranas. Por su hábito fibroso su resolución presentó numerosas dificultades (Rius et *al.*, 2004). La Fig. 1 muestra dos tipos de zonas: una zona policristalina formada por aerinita y otra formada por microcristales de diópsido.

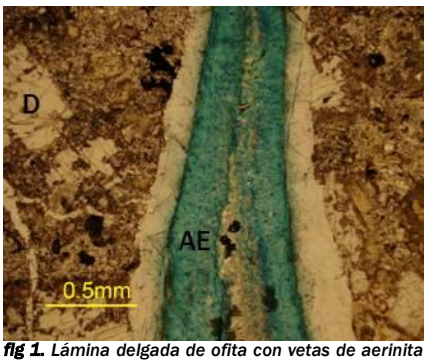


fig 1. *Lámina delgada de ofita con vetas de aerinita policristalina (AE) y microcristales de diopsido (D).*

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La aplicación de tts-µXRD sobre lámina delgada requiere que el soporte de vidrio sea lo más delgado posible. Aunque es factible trabajar con el grosor de soporte habitual (≈1.5mm), se recomienda reducir éste a 0.9mm. Por su parte el grosor de la lámina delgada es de unas 25-30 μm.

Las medidas de difracción se realizan en zonas previamente seleccionadas (por ejemplo con microscopía óptica y microsonda electrónica). Para la localización sobre la lámina delgada de los puntos a irradiar se necesita un sistema de visualización (como el existente en MSPD de ALBA).

Es obvia la interrelación existente entre tamaño de grano y el tamaño de la zona iluminada. Si el cociente entre ambos tamaños es pequeño resulta el caso policristalino. El polo opuesto lo representa la difracción por parte de un microvolumen de cristal (cociente

palabras clave: Microdifracción,Tranmisión,Estructura Cristalina, Lámina delgada.

key words: Microdiffraction, Transmission, Crystal structure, Polished thin section.

* corresponding author: **acrespi@icmab.es**

elevado). En zonas compuestas por material policristalino basta con la adquisición de un solo patrón 2D de difracción de la zona. Para poder sustraer el fondo debido al vidrio se ha de medir un segundo patrón que solo contenga la contribución de éste. Esta situación es la representada por la aerinita en la Fig. 1 que ya fue estudiada con detalle en Rius et *al.*, 2011 por lo que no se incidirá nuevamente en ella.

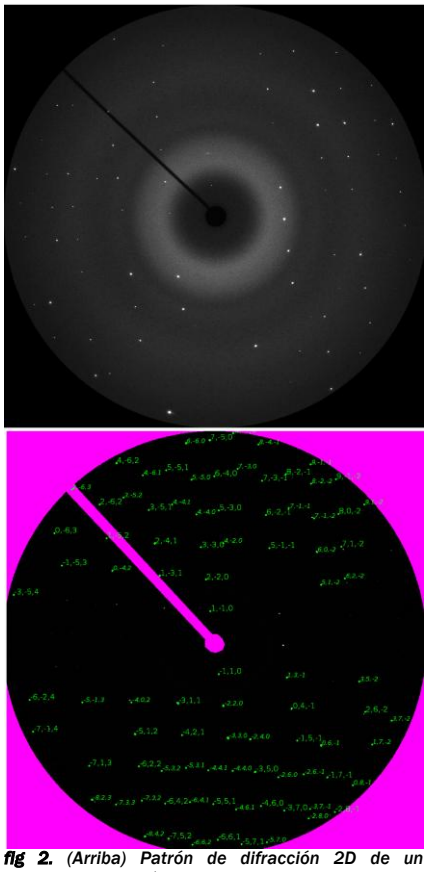


fig 2. *(Arriba) Patrón de difracción 2D de un microcristal de diópsido orientado al azar obtenido girando la lámina delgada +/- 10º durante la medida; (abajo) Patrón de difracción automáticamente indexado que permite obtener un juego parcial de intensidades integradas.*

En zonas formadas por microcristales es necesario escoger unos cuantos de ellos orientados al azar y medir un patrón de difracción 2D para cada uno (una imagen por microcristal). A fin de aumentar el número de manchas de difracción en la imagen, el microcristal es girado un cierto intervalo angular (normalmente entre 20 y 14º) durante la medida. Para el caso de los microcristales de diópsido representado en la Fig. 1, se midieron cuatro patrones de difracción. El aspecto de uno de estos patrones de difracción 2D se muestra en la Fig. 2. Asimismo se midió en una zona en donde solo había sustrato de vidrio para poder restar su contribución del patrón 2D. Las condiciones de medida del patrón de difracción 2D de la Fig. 2 son: estación microdifracción/altas presiones de la línea MSPD de ALBA, detector bidimensional *Rayonix SX165 CCD,* 29.2KeV (λ=0.4246Å), separación muestra-detector= 189.95 mm, tiempo de adquisición de 4s por imagen, área iluminada= 15 x 15 μm².

METODOLOGÍA DE PROCESADO

Una vez medidos los patrones de difracción 2D de los diferentes microcristales son necesarios varios pasos:

1/ Suma de las diferentes imágenes y promediado circular para generar un diagrama 1D

2/ Identificación o indexación del compuesto a partir del diagrama 1D. La identificación puede llevarse a cabo por comparación con una base de datos como PDF2 o PFD4 del International Centre for Diffraction Data.

3/ Afinamiento de la métrica mediante un afinamiento de "whole-pattern matching". Al no usarse modelo estructural, solo las posiciones (no las intensidades) de los picos son relevantes.

4/ Determinación de la orientación de cada microcristal usando la métrica afinada como modelo de búsqueda. Ello permite indexar las manchas de difracción de cada imagen y obtener los correspondientes juegos parciales de intensidades.

5/ Escalado y combinación de los juegos parciales en uno de final más completo usado para la determinación o afinado de la estructura cristalina. El escalado independiente de cada juego permite tratar microvolúmenes iluminados variables.

En el caso del diópsido, combinando la información de los cuatro patrones 2D aleatorios se obtiene un juego final de intensidades que incluye al 65% de reflexiones únicas posibles a 1 Å de resolución. El resultado de su procesado mediante métodos directos (algoritmo δ recycling) se muestra en la Fig. 3, siendo coincidente con el modelo publicado. Más detalles sobre la resolución y del afinamiento pueden encontrarse en Rius, et al., 2015.

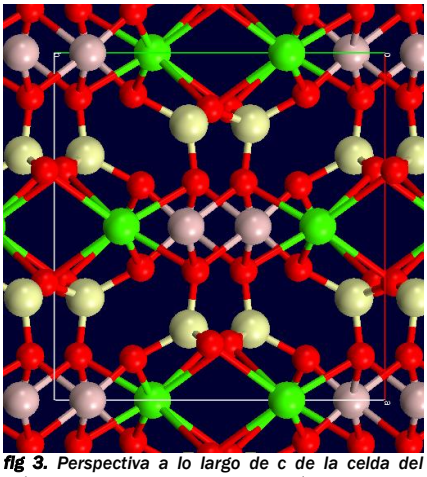


fig 3. *Perspectiva a lo largo de c de la celda del diópsido obtenida aplicando los métodos directos basados en la función de Patterson (algoritmo δ recycling) al juego final de intensidades resultante de combinar la información de cuatro imágenes 2D. Los átomos* octaédricos son Mg, los tetraédricos Si y los que tienen coordinación ocho Ca.

CONCLUSIÓN

La técnica tts-μXRD proporciona datos con suficiente calidad y resolución experimental para poder realizar tanto determinaciones estructurales como afinamientos detallados de fases cristalinas presentes en forma de micro-volúmenes en la lámina delgada. Aparte de su simplicidad experimental, otra ventaja de esta técnica es el carácter no destructivo que permite analizar posteriormente la misma zona mediante otras técnicas de análisis.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto NANOXRED': MAT2012-07967 del 'Ministerio de Economía y Competitividad'.

REFERENCIAS

Rius, J., Labrador, A., Crespi, A., Frontera, C., Vallcorba, O., Melgarejo, J.C. (2011): Capabilities of through-the-substrate micro-diffraction: application of Patterson-function direct methods to synchrotron data from polished thin sections. J. Synchrotron Rad., ***18****, 891-898.*

Rius, J. (2014): Application of Patterson-function direct methods to materials characterization. IUCrJ, ***1****, 291-304.*

Rius, J., Elkaim, E., Torrelles, X. (2004): Structure determination of the blue mineral pigment aerinite from synchrotron powder diffraction data: The solution of an old riddle. Eur. J. Mineral., ***16****, 127-134.*

Rius, J., Vallcorba, O., Frontera, C., Peral, I., Crespi, A., Miravitlles, C. (2015): Application of synchrotron tts-microdiffraction to crystals in polished thin sections. IUCrJ, ***2*** *(accepted).*

Análisis Cristaloquímico y Tratamiento Térmico de Algunas Dolomitas Naturales

/ ÁNGEL CRESPO (1), CARLOS PIMENTEL (1,2), CARLOS M. PINA (1,2)*

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid (España)
(2) Instituto de Geociencias (CSIC, UCM). C/ José Antonio Novais, 2. 28040 Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

La dolomita, $CaMg(CO_3)_2$, es, después de la calcita, $CaCO_3$, el mineral carbonatado más abundante en la corteza terrestre y se encuentra presente a lo largo de todo el registro geológico. Las dolomitas pueden tener distintos orígenes (sedimentario, hidrotermal o metasomático) y en ocasiones han sufrido procesos metamórficos que pueden quedar reflejados en sus características cristaloquímicas. A pesar de ello, los estudios cristaloquímicos sistemáticos sobre dolomitas naturales son todavía escasos.

En este trabajo sepresenta un estudio del grado de cristalinidad y del ordenamiento del Ca y el Mg en algunas dolomitas naturales, así como de su modificación después de someterlas a tratamiento térmico. Los resultados obtenidos proporcionan una primera caracterización cristaloquímica de algunas dolomitas naturales correspondientes a un amplio intervalo de edades geológicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio cristaloquímico presentado en este trabajo se centra en dolomías naturales recogidas en distintos lugares de la Península Ibérica. Las muestras corresponden a períodos geológicos que abarcan desde el Triásico al Cretácico. Las muestras se molieron y tamizaron hasta conseguir un polvo con un tamaño de grano ≤53 μm. Alícuotas de este polvo se separaron para ser calentadas a temperaturas de 400 y 500ºC durante 8 y 24 horas. Tanto las muestras originales como las sometidas a tratamiento térmicose analizaron mediante difracción de rayos X por método de polvo. Para ello se utilizó un difractómetro Siemens D-500 con fuente de radiación Cu Kα. Todas las muestras fueron analizadas cuatro veces para minimizar el efecto de las orientaciones preferentes sobre las intensidades. Los difractogramas obtenidos fueron analizados con el programa XPowder con el fin de determinar el grado de cristalinidad y el ordenamiento catiónico de las dolomitas originales y calentadas. La cristalinidad de las dolomitas se determinó a partir de la medida de la anchura a media alturadel pico de difracción 10.4 ($FWHM_{10.4}$). Su ordenamiento catiónico se cuantificó a través de la medida de las relaciones entre las intensidades de picos de superestructura y picos de no superestructura de este mineral (Lippmann, 1973). Las relaciones de intensidad consideradas fueron $I_{10.1}/I_{01.2}$, $I_{01.5}/I_{00.6}$ y $I_{01.5}/I_{11.0}$ (Pimentel & Pina, 2014; Schultz-Güttler, 1986; McKenzie, 1981).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El primer conjunto de dolomitas estudiadas está formado por diez muestras del Cretácico Superior recogidas en el entorno de El Vellón (Madrid), las cualesfueron calentadas a temperaturas de 400 y 500ºC durante 8 horas. Las dolomitas antes del tratamiento térmico muestran un alto grado de cristalinidad (con un valor medio de $FWHM_{10.4}$ de 0,23 ± 0,03) y presentan picos de superestructura claros. Los índices de ordenamiento catiónico indican un alto grado de orden Ca–Mgen todas ellas: $I_{10.1}/I_{01.2}$ = 0,49 ± 0,07; $I_{01.5}/I_{00.6}$= 1,06 ± 0,16; $I_{01.5}/I_{11.0}$ = 0,62 ± 0,12.

El tratamiento térmico de estas dolomitas cretácicas no modificó significativamente ni su cristalinidad ni su grado de ordenamiento catiónico. Estos resultados sugieren que los tiempos de calentamiento no fueron lo suficientemente largos como para producir modificaciones estructurales importantes.

El segundo conjunto de muestras estudiado está formado por cinco dolomitas de edades comprendidas entre el Triásico y el Cretácico, procedentes de las inmediaciones de Luzaga y Abanades (Guadalajara). Estas dolomitas fueron calentadas a 500ºC durante 24 horas. Todas las muestras antes de ser calentadas presentan valores similares de cristalinidad y ordenamiento catiónico (ver Tabla 1).

A 500ºC las dolomitas estudiadas permanecieron estables. Únicamente la muestra LU-J-03, perteneciente al Jurásico, se descompuso ligeramente en calcita y periclasa (MgO). Esta muestra

	$FWHM_{10.4}$ TA	$FWHM_{10.4}$ T500	$I_{10.1}/I_{01.2}$ TA	$I_{10.1}/I_{01.2}$ T500	$I_{01.5}/I_{00.6}$ TA	$I_{01.5}/I_{00.6}$ T500	$I_{01.5}/I_{11.0}$ TA	$I_{01.5}/I_{11.0}$ T500	EDAD
LU-TR-01	0.207	0.211	0.453	0.435	0.863	0.717	0.681	0.656	Triásica
LU-TR-02	0.206	0.205	0.462	0.432	0.872	0.729	0.637	0.669	Triásica
LU-TR-03	0.210	0.209	0.462	0.453	0.920	0.728	0.709	0.673	Triásica
LU-J-03	0.217	0.213	0.440	0.557	0.856	0.733	0.725	0.752	Jurásica
AB-C-01	0.207	0.212	0.423	0.465	0.820	0.985	0.633	0.688	Cretácica

Tabla 1. *Cristalinidad $FWHM_{10.4}$e índicesde orden catiónico de las dolomitas de Guadalajara a temperatura ambiente (TA) y tras el calentamiento a 500ºC (T500).*

palabras clave: Dolomita, Cristalinidad, Orden Catiónico, DRXP

key words: Dolomite, Crystallinity, Cationic Ordering, XRPD

* corresponding author: cmpina@geo.ucm.es

es una carniola, por lo que la descomposición de esta dolomita podría estar relacionada con su contenido en yeso original.

El calentamiento a 500ºC de estas muestras apenas modificó la cristalinidad de las dolomitas (Fig. 1A). Sin embargo, sí se aprecia una disminución de los índices de ordenamiento catiónico, excepto en el caso de la dolomita cretácica que parece experimentar un ligero ordenamiento (Fig. 1B).

CONCLUSIONES

1.- El estudio cristaloquímico presentado en este resumen ha permitido una primera caracterización cristaloquímica de algunas dolomitas naturales de la Península Ibérica. En concreto, se ha cuantificado la cristalinidad y el grado de orden catiónico mediante los índices $FWHM_{10.4}$ y $I_{10.1}$/ $I_{01.2}$, $I_{01.5}$ / $I_{00.6}$ y $I_{01.5}$ / $I_{11.0}$.

2.- Los tratamientos térmicos a los que se han sometido las dolomitas estudiadas sólo han afectado ligeramente a la cristalinidad y al ordenamiento de las mismas. Únicamente en el caso de tiempos de calentamiento más largos parece que el ordenamiento Ca–Mg sufre modificaciones.

3.- Aunque los resultados obtenidos durante la realización de este estudio son preliminares, la metodología propuestapuede resultar de gran utilidad en trabajos futuros más sistemáticos de caracterización de dolomitas, así como en estudios de su comportamiento cristaloquímico en condiciones de metamorfismo de contacto y metasomatismo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto CGL2013-48247-P). Los difractogramas fueron obtenidos por Belén Soutullo del Departamento de Cristalografía y Mineralogía (UCM). Carlos Pimentel agradece el disfrute de una beca FPU.

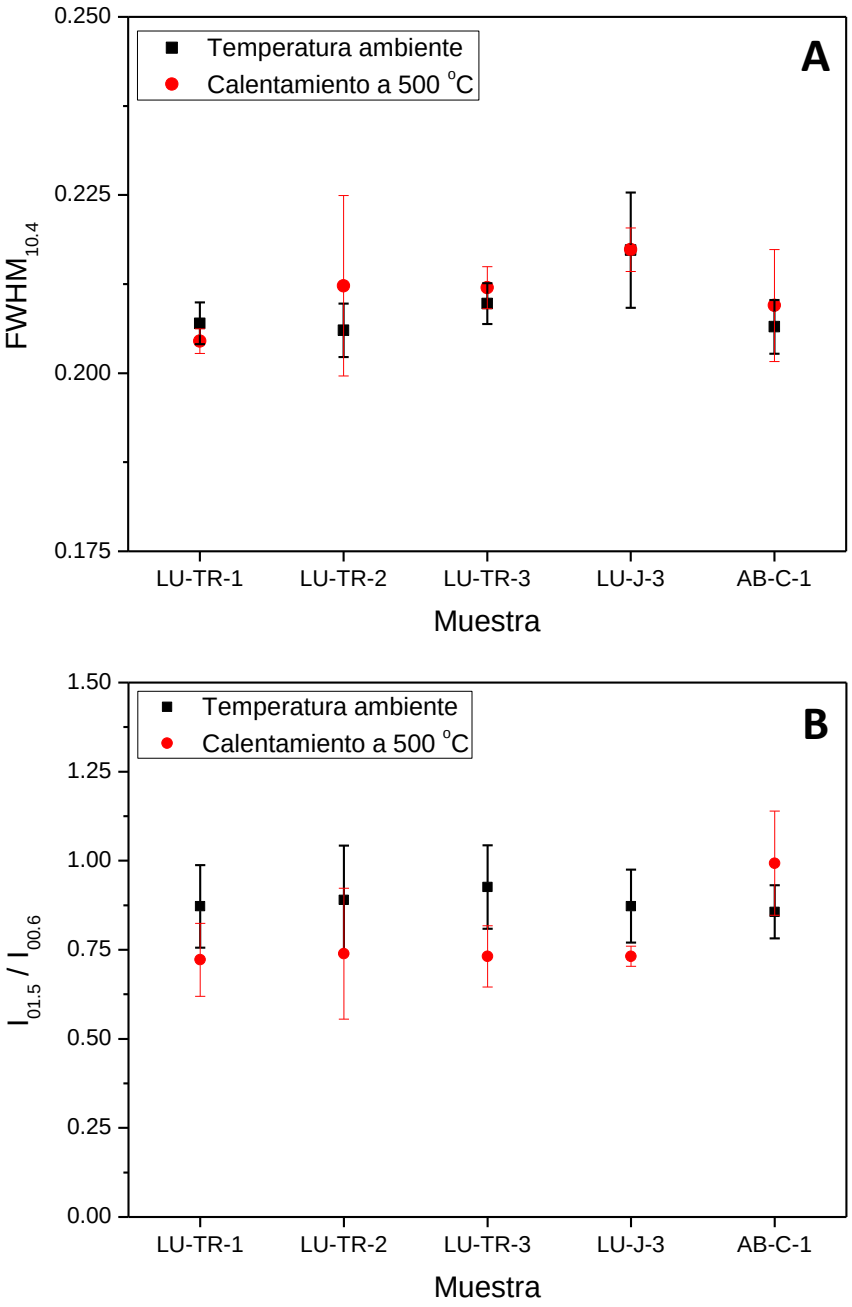


fig 1. *A) Grado de cristalinidad ($FWHM_{10.4}$) y B) índice de orden catiónico $I_{01.5}$ / $I_{00.6}$ de las dolomitas de Guadalajara a temperatura ambiente y tras el calentamiento a 500 ºC durante 24 horas.*

REFERENCIAS

Lippmann, F. (1973): Sedimentary carbonate minerals. Springer, Berlin, 228 p.

*McKenzie, J.A. (1981): Holocene dolomitization of calcium carbonate sediments from the coastal sabkhas of Abu Dhabi, U.A.E.: a stable isotope study. J.Geol., **89**, 185 – 198.*

*Pimentel, C. & Pina, C.M. (2014): The formation of the dolomite-analogue norsethite: Reaction pathway and cation ordering. Geochim. Cosmochim. Acta, **142**, 217 – 223.*

*Schultz–Güttler, R. (1986): The influence of disordered, non-equilibrium dolomites on the Mg-solubility in calcite in the system$CaCO_3$–$MgCO_3$. Contrib. Miner. Petrol., **93**, 395–398.*

Comportamiento de los Metales Traza durante el Envejecimiento de Precipitados de Fe de Drenaje Ácido

/ PABLO CRUZ HERNÁNDEZ (1), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1), ANNIKA PARVIAINEN (2), MATTHEW B.J. LINDSAY (3), JOSÉ MIGUEL NIETO (1)*

(1) Departamento de Geología de la Universidad de Huelva. Campus "El Carmen". Av. Fuerzas Armadas s/n, 21071 Huelva (España)
(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Av. Fuente Nueva s/n, 18071 Granada, (España)
(3) Departamento de Ciencias Geológicas. Universidad de Saskatchewan, SK S7N 5E2 Saskatoon (Saskatchewan, Canadá)

INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido ha sido uno de los mayores problemas ambientales relacionados a yacimientos de sulfuros masivos y de carbón debido a la disolución oxidativa de los sulfuros. El afloramiento natural de estos depósitos origina drenaje ácido de roca (ARD); sin embargo, la explotación minera potencialmente incrementa estos procesos liberando una gran cantidad de elementos tóxicos a los medios acuáticos a través del drenaje ácido de mina (AMD).

Por otro lado, la oxidación del Fe produce un precipitado metaestable conocido como schwertmannita ($[Fe_{16}O_{16}(OH)_{12}(SO_4)_2]$ que se acumula en el fondo del cursos fluviales afectados por AMD formando terrazas fluviales. Este oxi-hidroxisulfato de Fe tiene baja cristalinidad y se transforma a goethita [FeO(OH)] en semanas y a hematite (Fe_2O_3) en un periodo de siglos (Pérez-López et al., 2011).

En dichas terrazas los precipitados se acumulan cubriendo sedimentos más antiguos. Las fases precursoras retienen por procesos de sorción gran cantidad de los metal(oid)es que van en solución en los AMD. Sin embargo, la maduración de estos precipitados podría liberar los contaminantes en solución por desorción.

El objetivo de este estudio es dilucidar el comportamiento de los principales metales traza durante la diagénesis de los precipitados en condiciones naturales. Con este propósito, se han seleccionado dos muestras representativas de los términos extremos (end-members) del proceso de maduración; una terraza en formación y otra que ha sufrido un proceso de diagénesis. Se utilizó microscopía óptica y electrónica, y µ-espectroscopía Raman para determinar su composición mineralógica. Para determinar la distribución de los metales traza, se realizaron mapas de micro-fluorescencia de rayos X usando radiación sincrotrón (µXRF). Estos datos fueron tratados estadísticamente con análisis de componentes principales (ACP), para conocer la correlación entre elementos en las muestras.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras estudiadas fueron recogidas en la cuenca del Río Tinto (Provincia de Huelva, SO de la Península Ibérica). La muestra representativa de terraza moderna (LN) se recogió en La Naya, dentro del distrito minero de Zarandas. Concretamente, la muestra se tomó en el arroyo tributario del Río Tinto que sale del Túnel 16. La muestra de terraza antigua (AM) se recogió en la formación Alto de la Mesa, en el municipio Minas de Riotinto. Esta muestra corresponde con una terraza fosilizada que se formó hace aproximadamente 6 Ma (Parviainen et al., 2015).

Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente y embutidas en resina epoxy, cortadas y pulidas para hacer láminas delgadas de 30 µm de espesor. Se observaron en microscopio óptico y microsonda de Servicios Centrales de la Universidad de Huelva (JXA-8200 Superprobe), donde además se realizaron líneas de microanálisis químicos sistemáticos. Además, se utilizó µ-espectroscopía Raman (LanRAMHR, Instituto de Ciencias de la Tierra, IACT, Granada). El análisis de µXRF Sincrotrón se efectuó en la línea GeoSoilEnviroCARS (13-BM-D) en el Argonne National Laboratory (Lemont, IL, EEUU). La resolución del análisis fue de 2 µm. El haz de fotones tenía un flujo de 1.1 x 10^{11} fotones/sec a una intensidad de 102 mA. Para el tratamiento estadístico de los datos se utilizó el programa XLSTAT-Pro v7.5.2 (método de correlación Pearson).

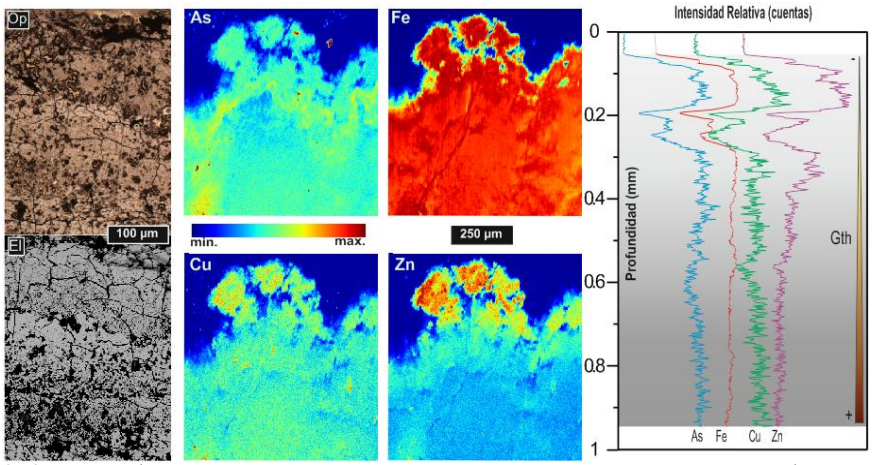


fig 1. *Presentación de datos de µXRF de la muestra recogida en la terraza fresca (LN). Las dos imágenes de la izquierda corresponden a un área de la muestra vista a microscopio óptico (Op) y microsonda (El). En la zona central se observan mapas de µXRF para los 4 metales principales de la muestra (As, Fe, Cu y Zn). A la derecha, un perfil con las intensidades de µXRF de dichos metales. En esta imagen se indica el creciente contenido de goethita (Gth) de la muestra hacia la parte inferior de la imagen.*

palabras clave: Metales traza, Schwertmannita, Goethita, Hematite.

key words: Trace Metals, Schwertmannite, Goethite, Hematite.

* corresponding author: **pablo.cruz@dgeo.uhu.es**

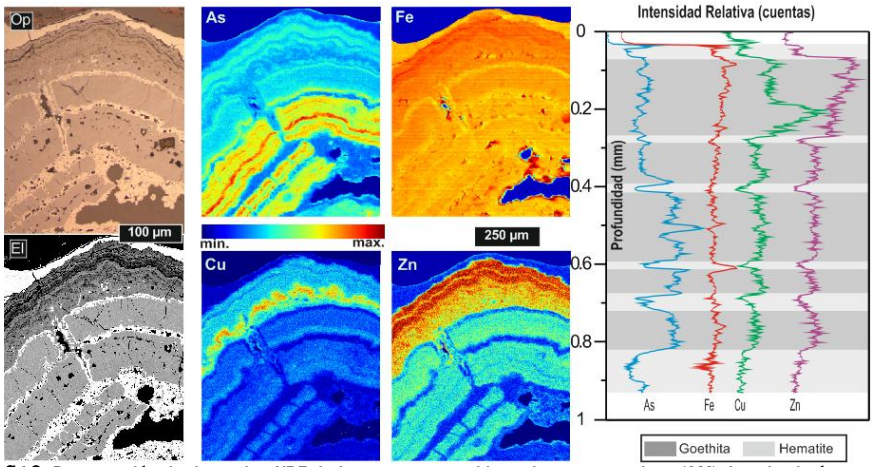


fig 2. Presentación de datos de µXRF de la muestra recogida en la terraza antigua (AM). Las dos imágenes de la izquierda corresponden a un área de la muestra vista a microscopio óptico (Op) y microsonda (El). En la zona central se observan mapas de µXRF para los 4 metales principales de la muestra (As, Fe, Cu y Zn). A la derecha, un perfil con las intensidades de µXRF de dichos metales. En esta imagen se indica la composición mineralógica de cada una de las bandas y su contenido en Fe, As, Cu y Zn.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición Mineral

El análisis puntual de µ-Raman ha permitido la identificación de las fases minerales (Parviainen et al., 2015). La muestra LN está compuesta por schwertmannita pura en la parte superior de la muestra, y no es hasta 0.5 mm de profundidad cuando aparecen picos de goethita, es decir, la proporción de goethita aumenta con la profundidad. Por el contrario, la muestra AM está compuesta principalmente por hematite y goethita. Estas fases muestran una textura bandeada alternante, aunque el hematite es mayoritario en la matriz interna de la terraza fosilizada. Embebidos en la matriz se observan granos de material detrítico que confirman la antigua naturaleza fluvial de la terraza.

Mapas de µXRF

Los mapas de µXRF mostrados en la Fig. 1 para la terraza actual LN muestran una distribución homogénea de Fe y As. Esto es debido a que el As es retenido en la fracción sólida y permanece prácticamente en su totalidad durante la transformación a goethita a corto plazo, como ya demostró Acero et al. (2006). Sin embargo, Zn y, en menor medida, Cu muestran cierta tendencia a acumularse en precipitados más frescos superficiales de schwertmannita. La curva descrita en los perfiles elementales (Fig. 1) muestra un empobrecimiento gradual de metales traza hasta la profundidad de 0.5 mm, la misma a la que el Raman comienza a detectar la presencia de goethita. El comportamiento de los metales traza se puede apreciar mejor en la Fig. 2 de la terraza antigua AM. Siendo el Fe bastante homogéneo en toda la muestra, Cu, Zn y As delimitan a la perfección las bandas de goethita y hematite, mostrando una mayor afinidad con la goethita. Este hecho se confirma en los perfiles de dichos metales en relación con la mineralogía. En las bandas de hematite, la concentración de metales traza es mucho menor que en las de goethita. Otro hecho a destacar es que dentro de la goethita la menor presencia de As ocurre en las bandas externas que tienen mayor concentración de Zn y Cu.

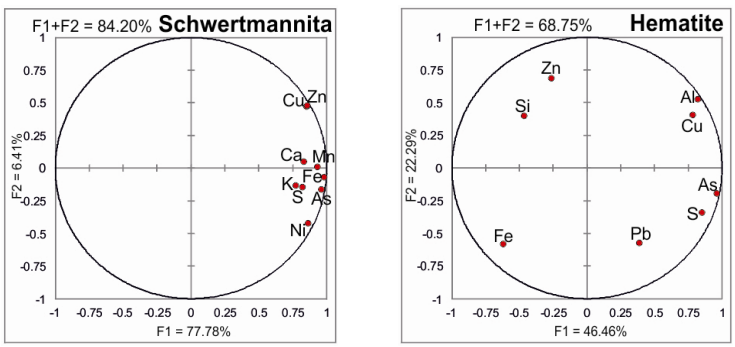


fig 3. Análisis de Componentes Principales (ACP) para las muestras de LN (schwertmannita) y AM (hematite).

Tratamiento Estadístico (ACP)

Debido a que las fases estudiadas están fundamentalmente compuestas por Fe, se ha tomado dicho elemento como base de comparación de afinidad con los elementos traza. En la Fig. 3 se puede apreciar la marcada afinidad que tienen los elementos traza con el Fe contenido en la schwertmannita de la terraza actual LN, observándose coeficientes de correlación, R^2, entre 0.75 y 0.98. Sin embargo, el Fe aparece totalmente aislado en el hematite de AM. Esto es interpretado como una pérdida de afinidad entre los precipitados más cristalinos y los metales traza (R^2<0), lo que significaría la desorción de los metales y su removilización al medio natural.

CONCLUSIONES

El envejecimiento de los precipitados de los ríos afectados por AMD y su transformación a fases más cristalinas produce una pérdida de afinidad de los elementos contaminantes previamente retenidos en las fases precursoras. Por tanto, estos contaminantes podrían volver a ser liberados al medio acuático. Además, esta removilización debería de ser tenida en cuenta en el diseño de plantas de tratamiento de AMD y en la gestión de los residuos sólidos obtenidos. Estos residuos sólidos, aunque inicialmente retienen algunos contaminantes, puede convertirse en un foco de polución a largo plazo.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el MINECO (Proyectos METODICA CGL2010-21956-C02-02 y EMPATIA CGL2013-48460-C2-1-R).

REFERENCIAS

*Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C., Nieto, J.M. (2006): The behavior of trace elemtns during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. Geochim. Cosmochim. Ac., **70**, 4130-4139.*

*Parviainen, A., Cruz-Hernández, P., Pérez-López, R., Nieto, J.M. (2015): Raman identification of Fe precipitates and evaluation of As fate during phase transformation in Tinto and Odiel River Basins. Chem. Geol., **398**, 22-31.*

*Pérez-López, R., Asta, M.P, Román-Ross, G., Nieto, J.M., Ayora, C., Tucoulou, R. (2011): Synchrotron-based X-ray study of iron oxide transformations in terraces from the Tinto-Odiel river system: Influence on arsenic mobility. Chem. Geol., **280**, 336-343.*

Evolución Química de Lixiviados y Caracterización del Bandeado Rítmico de los Residuos en Depósitos de Fosfoyesos

/ JESÚS D. DE LA ROSA (1, 2) RAFAEL PÉREZ LÓPEZ (2), ANA M. SÁNCHEZ DE LA CAMPA (1, 3), DANIEL A. SÁNCHEZ-RODAS (1), JUAN CARLOS FERNÁNDEZ CALIANI (1, 2), XAVIER QUEROL (4)*

(1) CIQSO, Edificio Robert H Grubbs. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva
(2) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva
(3) ETSI, Universidad de Huelva, Campus La Rábida. E21819 La Rábida
(4) IDEA-CSIC, C/ Jordi Girona, Barcelona

INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista geoquímico ambiental, uno de los depósitos con mayor interés son los derivados de la fabricación de fertilizantes ó fosfoyesos (Tayibi et al., 2009). En el caso de España, los principales depósitos de este tipo de residuos se encuentran en la ciudad de Huelva. Durante la fabricación de fertilizantes, el ataque de la materia prima (fosforita procedente de Bucrá, Norte de África) con ácido sulfúrico genera los fosfoyesos. Hasta 1998, los residuos se vertían directamente a la Ría de Huelva y luego se realizaba exclusivamente en las balsas localizadas en las marismas existentes en la margen derecha del Río Tinto.

En la actualidad se distinguen cuatro zonas relacionadas con los vertidos (zonas 1 y 4 restauradas, y zonas 2 y 3 sin restaurar) con un total de 1,200 ha de extensión, 120 Mton de residuos de fosfoyesos y hasta 10 Mm^3 de lixiviados ácidos con pH 1-2. La forma de almacenamiento en la zona 2 es piramidal con hasta 30 m de altura con respecto a la cota de la marisma. La zona 3 se define como balsa de seguridad y evaporación, siendo la que ha recibido y recibe los lixiviados ácidos derivados de la meteorización de los fosfoyesos mezclados con agua de lluvia y agua derivada de procesos industriales, principalmente desde la zona 2.

Previo a las operaciones de restauración de las balsas de fosfoyesos, y según requerimiento judicial, la prioridad de la empresa gestora de los residuos ha sido la evaporación de los lixiviados desde la zona 3 (Fig. 1). La evaporación se realiza de forma natural, alcanzándose un volumen de lixiviados de hasta 1Mm^3 en agosto de 2013.

Los periodos de evaporación y relleno de la zona 3 a través del bombeo de lixiviados desde la zona 2 y a través del agua de lluvia genera la precipitación de sales con bandeado rítmico (Fig. 2).



fig 1. *Imágenes de la zona 3 (evaporación y seguridad) durante periodos de evaporación (7-3-14 y 13-6-14) y precipitación de agua de lluvia (13-2-15).*

En este trabajo se realiza una caracterización geoquímica de los lixiviados y depósitos de sales con bandeado rítmico derivadas de la evaporación de los mismos.

METODOLOGÍA

En el año 2014 se realizó el muestreo semanal de lixiviados ácidos en la zona 3 con objeto de conocer la evolución química de iones y elementos traza durante los procesos de precipitación y recarga de lixiviados y agua de lluvia.



fig 2. *Imagen de probeta pulida con bandeado rítmico empleada en el análisis de SEM-EDS y elementos traza mediante ICP-MS.*

También se ha realizado el muestreo de depósitos bandeados en la zona 3, obteniéndose placas pulidas perpendiculares al bandeado que fueron estudiadas mediante ESEM y análisis de elementos traza a través de ICP-MS. Los elementos traza fueron analizados mediante un equipo ICP-MS AGILENT 7700 y los iones (Cl^-, NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-} y NH_4^+) se analizaron a través de Cromatografía Iónica (Methrom 883 Basic IC Plus). Las imágenes de electrones secundarios y retrodispersados, así como análisis semicuantitativos de los minerales se realizaron mediante FEI-QUANTA 20.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización y evolución geoquímica de los lixiviados

En la Tabla 1 se muestra la composición química promedio de iones y elementos traza representativos de 32 muestras de lixiviados obtenidos durante el año 2014 en la zona 3 . Los rangos de pH varían entre 1,5 y 0,5, tratándose de una acidez muy alta. Todos los iones estudiados salvo F^- poseen un comportamiento muy parecido, diluyéndose durante la precipitación de agua de lluvia ó bombeo de lixiviado hacia la zona 3 (A y C en Fig. 3) ó incrementando la concentración durante la evaporación (B en Fig. 3).

palabras clave: Fosfoyesos, Residuo, Lixiviados, Bandeado rítmico

key words: Phosphogypsum, Waste, Leachates, Rhytmic layering

* corresponding author: jesus@uhu.es

ppm	Balsa 3	ppm	Balsa 3
NH_4^+	2759		
F^-	910	La	2,38
Cl^-	29537	Ce	1,51
NO^{3-}	297	Pr	0,34
SO_4^{2-}	10282	Nd	1,46
PO_4^{3-}	146315	Sm	0,38
		Eu	0,12
Sc	2,21	Gd	0,67
Co	2,70	Tb	0,12
Ni	22,1	Dy	0,88
Ga	0,37	Ho	0,24
Ge	0,30	Er	0,81
Se	0,67	Tm	0,12
Rb	15,9	Yb	0,79
Y	7,83	Lu	0,14
Zr	2,17	Hf	0,03
Nb	0,04	Ta	0,03
Mo	0,88	W	0,05
Cd	42,2	Tl	0,23
Sn	0,03	Pb	2,08
Sb	1,73	Bi	0,04
Cs	0,43	Th	0,08
Ba	0,15	U	105

Tabla 1. *Composición química de iones y elementos traza representativos.*

Fluoruro posee un comportamiento antagónico en comparación al resto de iones debido a la posible disolución de minerales de F durante los periodos de lluvia. La evaporación de los lixiviados produce la cristalización de minerales de F, empobreciéndolos en este elemento.

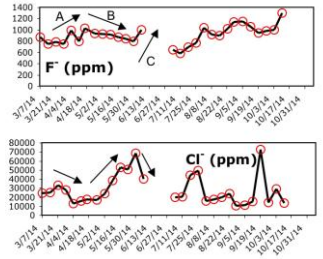


fig 3. *Evolución de la composición química de F^- y Cl^- en los lixiviados ácidos de la zona 3. A: precipitación de agua de lluvia, B: evaporación, C: bombeo de lixiviados hacia zona 3.*

La evolución de la composición de los aniones observada a lo largo del año 2014 se explica debido a la dilución promovida por la entrada de lixiviados desde la zona 2 y agua de lluvia, y evaporación, originando la precipitación de sales. La Fig. 4 presenta la evolución de elementos traza, observándose un comportamiento parecido al de los iones estudiados anteriormente.

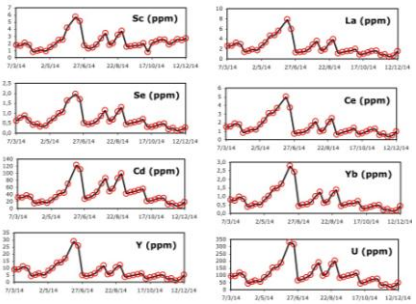


fig 4. *Evolución de la composición química de elementos traza representativos en los lixiviados ácidos de la zona 3.*

Caracterización geoquímica de bandeados rítmicos

La muestra elegida se define como una ritmita. En las bandas blanquecinas e incoloras se observan cristales idiomorfos de S+Ca (yeso) y F+Na+Si (malladrita), conteniendo de forma esporádica inclusiones de minerales de Fe, Cu, Ba, Cr y Pb entre otros. En las bandas de tonalidades verdosas (Fig. 2), el estudio mediante ESEM indica la presencia de grandes huecos y cavidades de forma tubular rodeadas por yeso y malladrita, además de agregados de cristales aciculares ricos en P+Fe+Na+Mg (Fig. 5 A-D). También existe una multitud de inclusiones de minerales de Zn, Pb y Se entre otros (Fig. 5C).

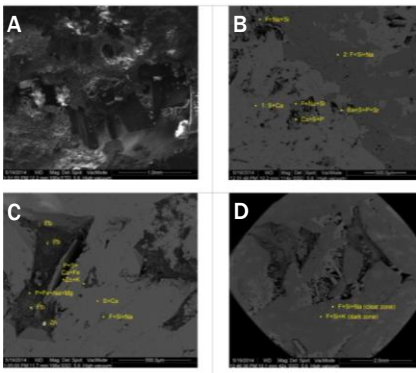


fig 5. *Imágenes ESEM de la banda verde, punto 14 de la fig 2.*

Se han estudiado elementos traza en 14 muestras de un transepto perpendicular al bandeado rítmico, las cuales fueron analizadas mediante ICP-MS con objeto de conocer sus variaciones composicionales. Las mayores concentraciones se encuentran en las bandas verdosas en comparación con las incoloras ó blanquecinas (Fig. 6). Destaca la presencia de importantes anomalías en Co+Cu+Zn+Cd+U. Sin embargo, las concentraciones en los lixiviados son muy superiores en comparación a los depósitos bandeados.

Este hecho se ha interpretado debido a la alta movilidad de estos elementos en soluciones ácidas, de tal forma que si llegan a cristalizar minerales con estos elementos, rápidamente pasarían al lixiviado originado por la precipitación de agua de lluvia y desde los concentrados en estado gel remanente del periodo de evaporación.

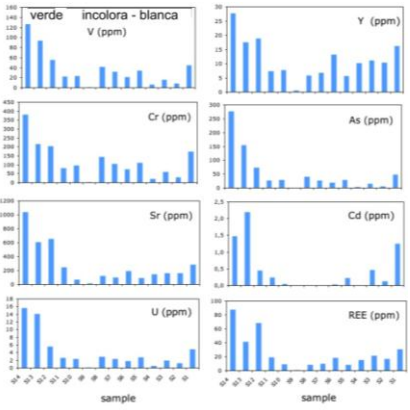


fig 6. *Variación de la composición química de elementos traza representativos de la muestra de la fig 2. Muestras S14 a S12 corresponden a las bandas verdosas y desde S11 a S1 alternancia de bandas incoloras y blanquecinas.*

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha puesto de manifiesto las altas concentraciones de fosfato, cloruros, sulfatos y fluoruros de los lixiviados, y elementos traza con alto potencial tóxico tales como U, Ni, Cd y REE. La evaporación de los lixiviados ácidos genera depósitos de sales con bandeado rítmico con baja concentración relativa en los elementos mencionados. Este hecho convierte a las zonas de evaporación en las balsas de fosfoyesos en "trampas químicas" de elementos extraídos desde los fosfoyesos. En el caso de Huelva, este proceso ha durado al menos 20 años. El interés económico de algunos de estos elementos (e.g. U y REE) convierte a los lixiviados en un recurso susceptible de estudio y explotación.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto CGL-2014-54637-P) y por las Consejerías de Medio Ambiente (proyecto 10/2013/PC/00) y Economía, Innovación, Ciencia y Empleo (2011 RNM 7800 y 2012 RNM 2260).

REFERENCIAS

Pérez-López, R., Álvarez-Valero, AM, Nieto, J.M. (2007): Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes. J. Haz. Mat., ***148****, 745-750*

Tayibi, H., Choura, M., López, F.A., Alguacil, F.J., López-Delgado, A. (2009): Environmental impact and management of phosphogypsum J. Env. Man., ***90****, 2377-2386.*

Comparative Study of Spanish Norms Used to Quantify Gypsum Content in Civil and Building Construction

/CRISTINA DOMÈNECH (1*), JOAN MARTÍNEZ-BOFILL (2,3), NEUS OTERO (1), ESPERANÇA TAULER (1), JÚLIA SOLER (2), LLUIS COTO (4), ALBERT SOLER (1)

(1) Grup de Mineralogia Aplicada i Geoquímica de Fluids MAG, Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i DipòsitsMinerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona (UB), C/ Martí i Franquès, s/n - 08028 Barcelona (Spain)

(2) GEOMAR Enginyeria del Terreny, SLP. C/ València, 1, subsòl, local 12 - 08015 Barcelona (Spain)

(3) Departamento de Ingeniería del Terreno, Cartográfica y Geofísica. Universidad Politécnica de Cataluña (UPC). C/ Jordi Girona, 1-3. 08034. Barcelona (Spain)

(4) CEDINSA Concessionària. Avinguda Josep Tarradellas, 38, planta 6- 08029 Barcelona (Spain)

INTRODUCTION

The "Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para Obras de Carreteras y Puentes (PG3)" is the Spanish's Government Technical Instruction that stablishes the properties that materials used in road and bridge construction must accomplish, and includes the corresponding standardized norms to test these properties.

During road construction works, the materials excavated from new cut slopes or nearby excavations are usually used as part of the road basement layers. Gypsum content in these materials is limited to <1% weight (wt) according to PG3, in order to avoid road subsidence or a decrease in the roadbed resistance due to dissolution processes (Vegas et al., 2008). In addition, recycling of construction and demolition wastes has been proposed as an alternative source for roadbed material in Spain, given its potential to preserve natural resources, control waste areas and contribute to a sustainable development (Agrela et al., 2011; Mas et al., 2012). Nevertheless, the presence of gypsum is common in these recycled aggregates (Martin-Morales et al., 2011). The amount of gypsum depends on both the waste origin and the process followed in the recycling plant, and usually ranges between 0 and 5% (Agrela et al., 2011 and references therein). If construction and demolition wastes have to be used as recycled aggregates, the presence of gypsum must also be avoided since it could cause concrete expansion (Mas et al., 2012).

AENOR is the Spanish Association for Standardisation and Certification, and publishes the following norms to regulate the determination of sulphate and/or the gypsum content in construction materials: Norm UNE 103 201, to determine the soluble sulphate content in a soil (May, 1996 & erratum April, 2003); Norm UNE-EN 1744-1, to determine the chemical properties of aggregates (March, 1999) and Norm UNE 83963, to determine the durability of concrete and aggressive soils and the amount of sulphate ion (April, 2008 & erratum December, 2011).

The "Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas" (CEDEX), an official agency of the Spanish Construction Ministry, also published the Norm NLT-115-99, to determine the gypsum content in soils (CEDEX, 1999).

Objective

The objectives of this work are to compare the testing procedures and results obtained from the different existing norms and to verify the reliability of these standards related to the gypsum solubility.

METHODOLOGY

The methodology used to fulfil the previous objectives has consisted on: 1) a theoretical comparative study of the different norms; 2) determination of gypsum content of seven synthetic samples following the procedures described in the different norms; 3) comparison of experimental and theoretical results. Analytical tests have been performed in the GEOMAR laboratories (Barcelona).

RESULTS

Gypsum ($CaSO_4{\cdot}2H_2O$) is a quite soluble mineral whose dissolution follows r.1. Log K^0 value is -4.610 ± 0.260 (Giffaut et al., 2014). According to r.1, solubility of gypsum at 25 ºC and pH 7 is 1.5×10^{-2}mol/kgw (1.0×10^{-2} - 2.5×10^{-2}mol/kgw) or 2.6 g/L (4.2 – 1.7 g/L).

$$CaSO_4{\cdot}2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2\ H_2O \quad \text{r.1}$$

The testing procedures proposed by the different norms basically consist in measuring the soluble sulphate concentration obtained after dissolving sulphate in acid water and weighting the amount of barium sulphate (barite) that precipitates after the addition of $BaCl_2$ to the solution. Therefore, if the only sulphate-bearing material is gypsum, the maximum sulphate content that could be measured will be gypsum solubility. This value, as seen in Fig. 1, is not the same for each norm, given that the S:L ratio used in each norm is not the same.

Table 1 shows the maximum percentage of gypsum that can be measured by each norm. As can be seen, norms UNE 103201 (considering note 2 of p.28) and NLT-115-99 are designed to measure percentages of gypsum as high as 100%; since the S:L ratio used is very low (0.002 g/ml). However, due to the high S:L ratio used in norms UNE 103 201 (if note 2 is not considered, S:L 0.02 g/ml), UNE-EN 1744-1:1998a,b (S:L 0.5 and 1 g/ml, respectively) and UNE 83963 (S:L 0.24 g/ml), these norms would not measure the correct amount of gypsum as the solution reaches saturation before dissolving all the gypsum. This would occur for gypsum contents higher than 1 %wt in case of norm EN 1744-1:1998, higher than 2% in case of norm UNE 83963 and higher than 20% in case of norm UNE 103 201 (if note 2 is not considered).

palabras clave: Yeso, Suelos Estabilizados, Normas UNE

key words: Gypsum, Spanish Standards UNE, Soil Stabilization.

* corresponding author: cristina.domenech@ub.edu

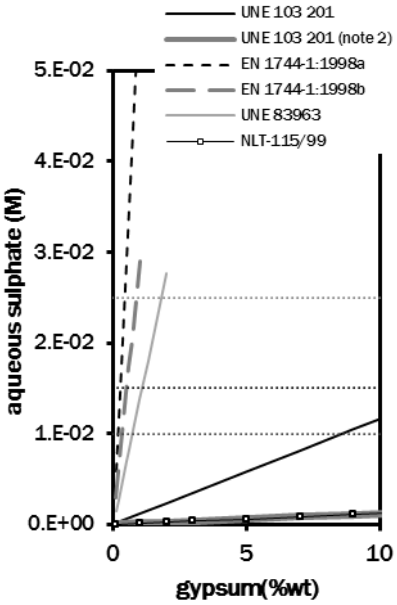


fig 1. Concentration of aqueous sulphate that would enter in solution for different gypsum contents if saturation is not considered. Dotted lines show the range of aqueous sulphate concentration in equilibrium with gypsum according to r.1.

In order to check these predictions, seven synthetic samples were prepared by adding a known value of pure gypsum, obtained from finely grinding a pure gypsum crystal, to a grinded sulfate-free matrix obtained from a siltstone of the OligoceneArtés Formation. The content of gypsum in these samples was 0.1, 0.3, 1.0, 9.0, 25.0, 50.0 and 100.0% wt.

The gypsum content of these samples was measured following the methodologies proposed in each norm, except the norm UNE 103 201 not considering note 2. Results are shown in Fig. 2. As expected, norms UNE 103 201 (considering note 2) and NLT-115-99 did not present any limitation when measuring gypsum contents from 0 to 100% wt. Nevertheless, norms UNE-EN 1744-1:1998 a,b and UNE 83963 did not satisfactory determine the gypsum content for those samples with gypsum contents higher than 1-2 % wt.

In these cases, these norms determined that the amount of gypsum was between 1-2 % wt, the amount of gypsum corresponding to the sulphate analysed in solution. However, this sulphate was the maximum sulphate able to enter to solution before the solution equilibrated with gypsum. The main factor controlling these differences was the S:L ratio derived from the methodology described in the norms.

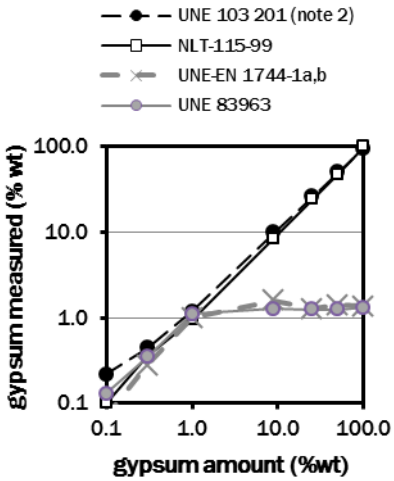


fig 2. Gypsum content (in %wt) determined according to the different norms, of the seven synthetic samples with known gypsum content.

CONCLUSION

Gypsum content has to be determined in materials used in both civil and building construction projects. An excessive amount of gypsum may cause decrease of resistance, subsidence and/or expansion problems. Gypsum content is quantified according to Standard Norms published by Governmental Agencies.

As it has been shown with the theoretical and experimental data presented above, norms using a too high S:L ratio would not provide real gypsum contents if solution is saturated with gypsum before dissolving all the gypsum content of the sample. This occurs at very low percentages of gypsum, between 1 and 2 %wt.

Calculations presented here have been done assuming that gypsum is the only source of soluble sulphate in water. If there are other potential sources, soluble sulphate values measured by these norms, even by those with highest S:L ratio, may be different, depending on the solubility of these other phases.

Therefore, we strongly recommend not using the norms UNE-EN 1744-1:1998 and UNE 83963 to quantify the content of gypsum in soils. We also suggest the use of complementary techniques, such as DRX combined with thin section petrographic analyses.

	S:L (g/L)	maximum % gypsum measurable
NLT-115-99	0.002	100
UNE 103 201 (note 2)	0.002	100
UNE 103 201	0.02	20
UNE 83963	0.24	1.8
UNE EN 1744-1:1998b	0.5	0.6
UNE EN 1744-1:1998a	1	0.3

***Table 1.** S:L ratio used in each norm and maximum content of gypsum (in %wt) that can be determined by each norm before solution reaches gypsum equilibrium.*

ACNOWLEDGEMENTS

This study was financially supported by the contract nº 307395 within CEDINSA Concessionaria and the Fundació Bosch iGimpera from Universitat de Barcelona and by the Catalan Government, through the project 2014SGR1456.

REFERENCES

*Agrela, F., Sánchez de Juan, M., Ayuso, J., Geraldes, V.L., Jiménez, J.R. (2011): Limiting properties in the characterisation of mixed recycled aggregatesfor use in the manufacture of concrete. Construction and buildingmaterials, **25**, 3950-3955.*

CEDEX (1999): Normas del laboratorio de transportes NLT (1999): NLT-115/99 Contenido de yeso en suelos. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas. Madrid.

*Giffaut, E., Grivé, M., Blanc, Ph., Vieillard, Ph., Colàs, E., Gailhanou, H., Gaboreau, S., Marty, N., Madé, B., Duro, L. (2014): Andrathermodynamic data base for performance assessment: ThermoChimie, Applied Geochemistry, **49**, 225-236.*

PG3. Pliego de prescripciones técnicas generales para obras de carreteras y puentes. Orden FOM/891/04.

*Martín-Morales, M., Zamorano, M., Ruiz-Moyano, A., Valverde-Espinosa, I. (2011): Characterization of recycled aggregates construction and demolition waste for concrete production following the Spanish Structural Concrete Code EHE-08. Construction and building materials, **25**, 742-748.*

*Mas, B., Cladera, A., Del Olmo, T., Pitarch, F. (2012): Influence of the amount of mixed recycled aggregates on the propertiesof concrete for non-structural use. Construction and Building Materials, **27**, 612-622.*

*Vegas, I., Ibañez, J.A., San José, J.T., Urzelai, A. (2008): Construction demolition wastes, Waelz slag and MSWI bottom ash: A comparative technical analysis as material for road construction. Waste Management, **28**, 565-574.*

Alteración Supergénica de las Mineralizaciones Pb-Zn-(Ag) de la Sierra de Aracena (Huelva). Implicaciones Edafogeoquímicas

/ JUAN CARLOS FERNÁNDEZ-CALIANI (1), MARÍA BELÉN RIVERA (1), MARÍA INMACULADA GIRÁLDEZ (2)*

(1) Departamento de Geología. Campus de El Carmen s/n. Universidad de Huelva. 21071, Huelva (España)
(2) Departamento de Química y Ciencia de los Materiales. Campus de El Carmen s/n. Universidad de Huelva. 21071, Huelva (España)

INTRODUCCIÓN

La Sierra de Aracena, al norte de la provincia de Huelva, es uno de los espacios naturales mejor conservados de España y un enclave geológico privilegiado para el estudio de la evolución tectono-metamórfica del Macizo Ibérico meridional.

En su sector central, entre las localidades de Aracena y Jabugo (Fig. 1), afloran rocas carbonatadas atribuidas al Cámbrico inferior que hospedan mineralizaciones SEDEX de Pb-Zn-(Ag) (Fernández-Caliani et al., 1989; Arribas et al., 1990). La mineralización primaria fue modificada por el metamorfismo regional y la fracturación tardihercínica, y posteriormente alterada por procesos supergénicos.

Estos depósitos fueron minados en tiempos de Felipe II (siglo XVI) para beneficiar la plata, aunque las labores más modernas que se conservan en la zona datan del primer tercio del siglo XX. Más recientemente, en la década de 1980 la empresa Charter Exploraciones presentó un proyecto minero para extraer la plata contenida en el suelo, pero fue desestimado por motivos ambientales (Fernández-Caliani, 1995).

Este trabajo se centra en determinar la abundancia de elementos traza en el suelo y cuantificar el enriquecimiento producido por los procesos supergénicos y edafogenéticos. Con este propósito se seleccionaron 8 muestras típicas de la mineralización primaria y 24 muestras del suelo superficial (0-20 cm) y otros productos de meteorización. Las menas se examinaron por microscopía electrónica de barrido (SEM-BSE) y fueron analizadas con una microsonda de electrones (EPMA). Los minerales del suelo fueron identificados por DRX usando las técnicas habituales, y las concentraciones totales de elementos traza (Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Se, Sb, Pb, Tl y Zn) en la fracción <2mm del suelo fueron analizadas por ICP-MS.

MINERALIZACIÓN PRIMARIA

La mineralización primaria está constituida esencialmente por pirita, galena y esfalerita (Fig. 2). En general, estos sulfuros se presentan diseminados en niveles o lentejones de tamaño centimétrico, que confieren a la mineralización un aspecto estratiforme, si bien existen zonas de removilización tardía donde la galena y diversas sulfosales de plata y/o plomo, tales como pirargirita (Ag_3SbS_3), estefanita (Ag_5SbS_4), freibergita ($Ag_6Cu_4Fe_2Sb_4S_{13}$), diaforita ($Ag_3Pb_2Sb_3S_8$) y semseyita ($Pb_9Sb_8S_{21}$), se disponen en pequeñas venas de las rocas encajantes.

Las rocas encajantes son dolomías marmóreas impuras, compuestas por dolomita y menor proporción de calcita, cuarzo, anfíbol de la serie actinolita-tremolita y talco. Como fases accesorias se han identificado feldespato alcalino rico en bario, plagioclasa, biotita, clorita, barita y titanita.

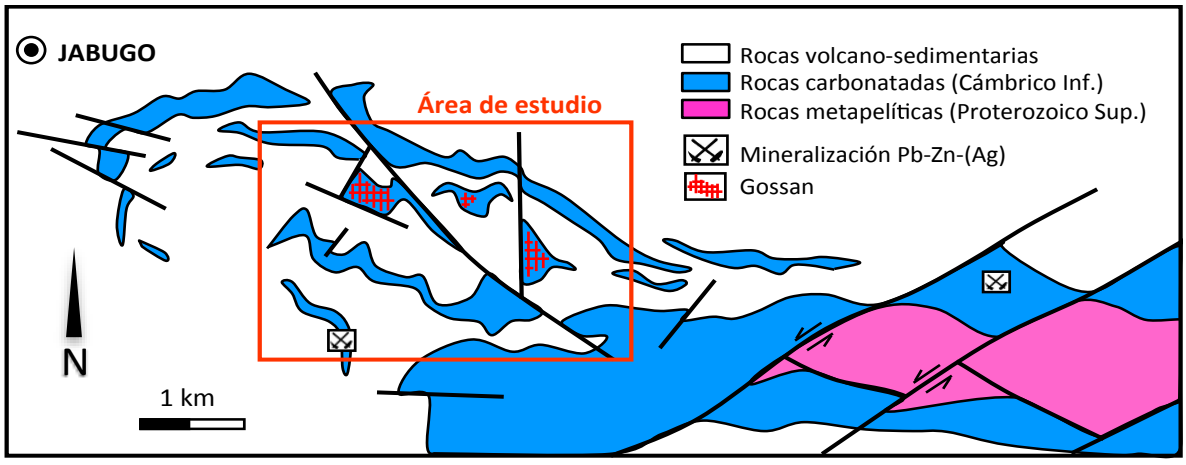


fig 1. *Mapa geológico simplificado del sector central de la Sierra de Aracena (basado en Apalategui et el. 1984) y localización del área de estudio.*

palabras clave: Alteración supergénica, Enriquecimiento geogénico, Metales pesados, Suelo, Sierra de Aracena.

key words: Supergene alteration, Pedogenic enrichment, Heavy metals, Soil, Sierra de Aracena.

* corresponding author: **caliani@uhu.es**



fig 2. *Mineralización de sulfuros ligada a rocas carbonatadas (Py: pirita; G: galena; Sph: esfalerita).*

ALTERACIÓN SUPERGÉNICA

La exposición subaérea de la mineralización provocó la oxidación de los sulfuros primarios y la formación de depósitos residuales (gossan) constituidos por concreciones y masas botrioidales de goethita con abundante barita y cuarzo, así como minerales secundarios de zinc (Fig. 3) que aparecen rellenando las cavidades cavernosas del gossan, como hemimorfita ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2{\cdot}H_2O$) e hidrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$).

El suelo desarrollado sobre las rocas encajantes de las mineralizaciones (Cambisol éutrico) está compuesto casi invariablemente por cuarzo (30-50%), feldespatos (<10%) y filosilicatos (>50%), con predominio de vermiculita, mica y algo de caolinita. La vermiculita es trioctaédrica y aloja hasta 0,52 apfu de zinc (Fernández-Caliani et al., 2013). Algunas muestras también contienen cantidades subordinadas de óxidos e hidróxidos de hierro (hematites, goethita), y otros minerales accesorios heredados de la roca madre como talco, anfíbol, barita y dolomita.

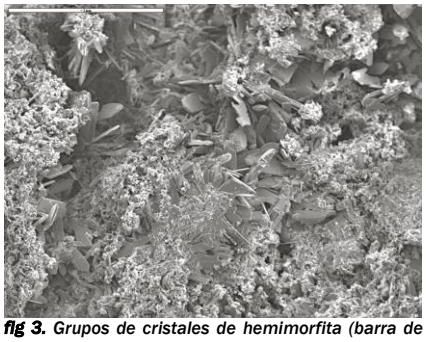


fig 3. *Grupos de cristales de hemimorfita (barra de escala: 1 mm).*

IMPLICACIONES EDAFOGEOQUÍMICAS

El suelo presenta altas concentraciones totales de los elementos traza que originalmente se encontraban geo-disponibles en la roca madre (Tabla 1), particularmente Zn (hasta 2,6%), Pb (>0,5%), Cd (hasta 319 mg kg^{-1}), Ag (hasta 154 mg kg^{-1}) y Sb (hasta 109 mg kg^{-1}). En comparación con los valores de fondo regional (Galán et al., 2008), el suelo se encuentra fuertemente enriquecido en estos metales, alcanzando elevados índices de geoacumulación (Fig. 4).

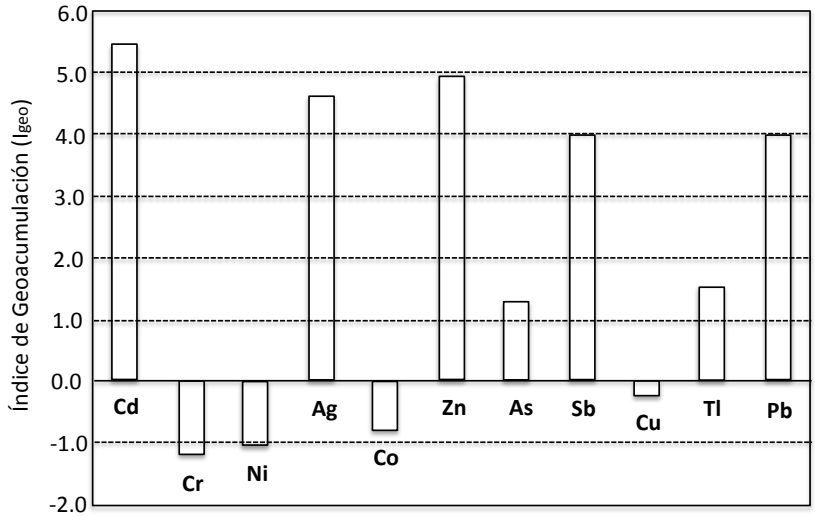


fig 4. *Cuantificación del índice de geoacumulación de los elementos traza ($I_{geo}= \log_2 (C_n/1.5C_b)$, siendo C_n la concentración medida en el suelo, y C_b el valor de fondo regional). Los índices comprendidos entre 4 y 6 sugieren un fuerte enriquecimiento geogénico.*

Elemento (*mg kg^{-1}*)	Rango	Mediana
Cd	*0,6 - 319*	*7,9*
Cr	*19,3 - 158*	*54,1*
Ni	*10,5 – 44,2*	*28,4*
Ag	*1,37 - 154*	*8,38*
Co	*4,4 - 138*	*18,2*
Bi	*0,19 – 1,20*	*0,55*
Se	*1,1 – 3,0*	*1,7*
Zn	*370 - 26000*	*2640*
As	*24,2 - 346*	*73,8*
Sb	*1,8 - 109*	*14,2*
Cu	*4,9 - 197*	*37,3*
Tl	*0,86 – 82,8*	*2,52*
Pb	*124 - (>5000)*	*>634*

Tabla 1. *Rango y mediana de las concentraciones totales de los elementos traza analizados en el suelo.*

La fracción móvil y potencialmente móvil de los elementos traza es muy discreta, según los datos preliminares obtenidos a partir de extracciones químicas con sales neutras y agentes complejantes.

metales liberados durante la alteración supergénica de los sulfuros y sulfosales de la mineralización primaria, dando lugar a una importante anomalía edafogeoquímica.

REFERENCIAS

Apalategui, O., Barranco, E., Contreras, F., Delgado, M., Roldán, F.J. (1984): Mapa Geológico de España. Escala 1:50.000. Hoja nº 917 (Aracena). IGME, Madrid.

*Arribas, A., Bechstadt, T., Boni, M., (1990): Stratabound ore deposits related to synsedimentary tectonics: SW Sardinia (Italy) and Sierra de Aracena (Spain); a comparison. Geol. Rund., **79**, 373-386.*

Fernández-Caliani, J.C. (1995): La explotación de los recursos minerales y sus repercusiones en el Parque Natural Sierra de Aracena y Picos de Aroche (Huelva). Actas I Jornadas Transfronterizas sobre la Contienda Hispano-Portuguesa, Moura (Portugal), p. 237-252.

*Fernández-Caliani, J.C., Requena, A., Sáez, R., Ruiz de Almodóvar, G. (1989): Las mineralizaciones Pb-Zn asociadas a rocas carbonatadas en el sector de Fuenteheridos, Huelva. Stvd. Geol. Salmant., **4**, 7-15.*

*Fernández-Caliani, J.C., Timón, V., Rivera, M.B., Giráldez, I., Pérez-López, R. (2013): Experimental and theoretical evidence of zinc structurally bound in vermiculite from naturally metal-enriched soils. Clay Min., **48**, 529-541.*

*Galán, E., Fernández-Caliani, J.C., González, I., Aparicio, P., Romero, A. (2008): Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South-West Spain. J. Geochem. Explor., **98**, 89-106.*

Caracterización Mineralógica de Carnalitas Mediante DRX

/HUGO FERNÁNDEZ MARTÍNEZ (1),ESPERANÇA TAULER (1), XAVIER ALCOBÉ (2), JUAN JOSÉ PUEYO (1), ELISABET PLAYÀ (1), DAVID GÓMEZ-GRAS (3)*

(1) Facultat de Geologia,Universitat de Barcelona. C) Martí i Franquès s/n. 08028, Barcelona (España).
(2) Unitat de Difracció de Raigs X, Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona. C) Lluís Solé i Sabaris, 1-3, 08028, Barcelona (España)
(3) Departament de Geologia, Facultat de Ciencies, UniversitatAutònoma de Barcelona. Plaça Cívica, Campus de la UAB, 08193

INTRODUCCIÓN

La carnalita precipita en los últimos estadios de evaporación del agua marina a partir de salmueras altamente concentradas. Las muestras de carnalita objeto de nuestro estudio se sitúan estratigráficamente en la parte superior de la formación salina de Cardona y representan la desecación definitiva del surco marino existente durante el Eoceno en la cuenca de AntepaísSurpirenaica. Las muestras han sido tomadas en la Mina de Cabanases (Súria) donde se han realizado muestreos en los frentes de explotación y aprovechado los testigos obtenidos mediante sondeos de exploración realizados desde las propias galerías.

La carnalita es un cloruro doble de potasio y magnesio hidratado ($KMgCl_3{\cdot}6H_2O$) de difícil manejo en laboratorio ya que se trata de un mineral altamente delicuescente y soluble. La caracterización mineralógica de estas rocas es compleja, ya sea mediante microscopía óptica convencional o electrónica, o difracción de rayos X.

Podder et al. (2014) ha sintetizado cristales de carnalita a partir de soluciones de KCl-$MgCl_2$ usando técnicas de evaporación, y ha caracterizado y obtenido los parámetros de red mediante difracción de rayos X de polvo. También Schlemper et al. (1985) ha realizado trabajos sobre la estructura cristalina de las carnalitas confirmando el modelo estructural propuesto por Fisher (1973).

El objetivo de este trabajo consiste en el establecimiento de un protocolo adecuado de preparación de este tipo de litologías (carnalitas naturales), con el fin de realizar análisis mediantedifracción de rayos X, cuantificar las fases minerales, determinar los parámetros de celda de la red cristalina y comparar los resultados con los ya propuestos en la bibliografía.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Preparación de las Muestras

La manipulación y almacenamiento de las muestras debe hacerse en una cámara de baja humedad relativa (≈30%) para evitar su disolución.

Se ha separado una laja de cada muestra mediante una sierra de hilo de baja velocidad utilizando aceite de evaporación (ShellSol T) como lubricante. Se han tomado unos 15g de cada muestra y se han molturado en el mismo aceite de evaporación con un molino de bolas de ágata. El resultado de la molturación es una "pasta" fina y aceitosa. La carnalita es estable en contacto con el aceite; no se recomienda el uso de otras sustancias como alcohol o acetona, ya que reaccionan al contacto (Lide, ed. 2005). Las muestras embebidas en aceite han sido montadas entre dos láminas de poliéster de 3,6 µm (MylarThin-film Chemplex; Fig.1), asegurando una buena distribución, espesor mínimo de la muestra y tamaños de cristales homogéneos y suficientemente pequeños.

Se han efectuado medidas de difracción de polvo utilizando un difractómetroPANalyticalX'Pert PRO MPD, en geometría de transmisión, espejo monocromador elíptico focalizante, radiación Cu Kα (λ=1,5418 Å) y detector 1D PIXcel con longitud activa de 3,347º. Para cada muestra analizada se han obtenido diagramas de difracción de polvo correspondientes a la suma de 20 barridos consecutivos de 5 a 65 º2θ, con tamaño de paso de 0,026 º2θ y tiempo de medida de 20 segundos por paso. El tiempo total de medida por muestra ha sido de 1 hora y 18 minutos. Se han obtenido también diagramas de referencia en iguales condiciones enpreparaciones solo de las láminas de poliéster y del aceite de evaporación.
La identificación de las fases minerales se ha realizado utilizando la base de datos PDF#2 del ICDD (PDF-2, 2013) y mediante el programa X'PertHighscore Plus (version 2.2b (2.2.2) 2006, PANalytical).

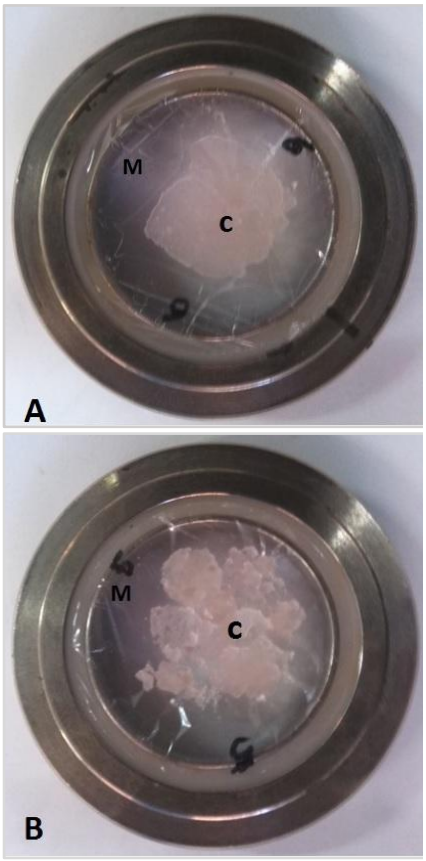


fig 1.*Muestras de carnalita molidas en aceite de evaporación (C) y montadas en el portamuestras entre dos películas de poliéster (M). A) muestra bien preparada. B) muestra mal preparada.*

Discusión del Procedimiento

palabras clave:Carnalita, Difracción RX, Preparación muestras, Cuantificación de fases minerales.

key words: Carnallite, XR Diffraction, Sample preparation, Mineral phases quantification.

* corresponding author:**hugofermart@gmail.com**

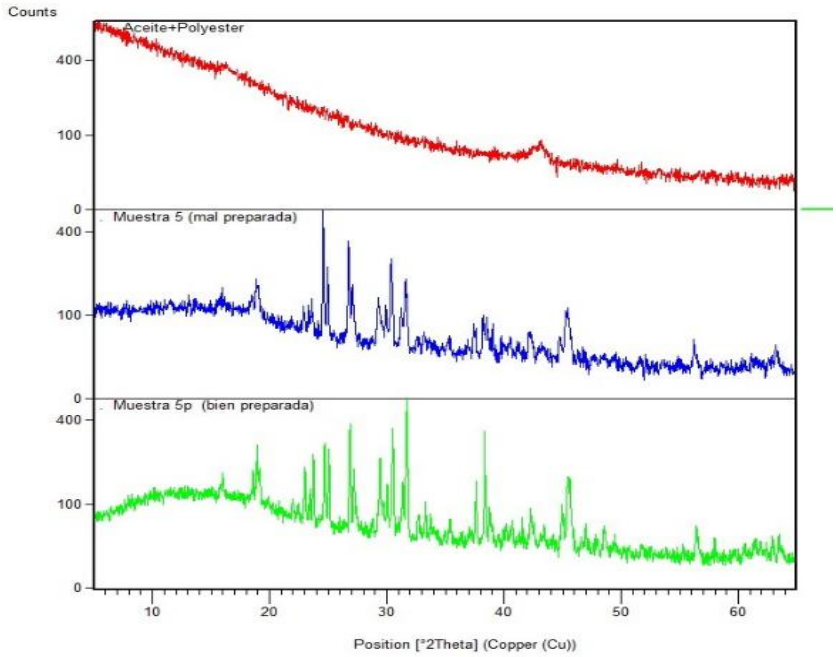


fig 2. *Esquema comparativo de diferentes digractogramas obtenidos. A) Blanco compuesto por el aceite y el polyester. B) Difractograma desplazado de una de las muestras mal preparadas (muestra 5). C) Difractograma de una de las muestras bien preparada (muestra 5p).*

Hemos observado que las muestras que ha quedado menos homogéneas, con un tamaño de grano más grueso y menos impregnadas en aceite, han dado como resultadodifractogramas desplazados y menos intensos; el difractograma del blanco (aceite de evaporación más polyester) ha dado un espectro de difracción amorfo que no afecta a los picos de la carnalita.

CUANTIFICACIÓN DE FASES MINERALES

La cuantificación de las fases minerales se ha realizado mediante el método de Rietveld con el programa TOPAS version4.2 (General Profile and Estructure Analysis Software forPowderDiffraction Data, Bruker AXS Gmbh) y se revela que las muestras son muy similares mineralógicamente; están constituidas aproximadamente por un 90% de carnalita y un 10% de otras fases asociadas, principalmente de halita y porcentajes muy bajos de silvita.

La carnalita es rómbica con grupo espacial Pnna, la determinación de los parámetros de celda (a, b, c) indica que las muestras son también muy similares cristalográficamente, presentando solo diferencias de centésimas de angstrom. Hemos comparado los valores obtenidos porPodder et al. (2014) y los analizados en este trabajo, y hemos observado que las muestras que dan resultados más

Mediante el programa X'PertHighscore Plus se ha analizado los espaciados reticulares más intensos con el fin de compararlos con las publicadas por Podder et al. (2014) (Tabla1). Se observa gran similitud entre los espaciados y las intensidades relativas.

Los parámetros de celda encontrados para la muestra 5p son *a* = 9,570 Å, *b*= 16,156 Å y *c* = 22,525 Å,con un volumen *V* = 3482,95 Å³; los parámetros de celda para la muestra 8 son*a* = 9,561 Å, *b*= 16,138 Å y *c* = 22,505 Å,con un volumen *V* = 3486,46 Å³.

	h k l	*d-espaciado [Å]*	*Intensidad relativa (%)*
Muestra 5p	223	3,622	74,16
	224	3,334	100
	225	3,048	60,77
	136	2,940	96,64
Podder (2014)	223	3,615	68,6
	224	3,327	100
	225	3,041	59,3
	136	2,931	82,6

Tabla 1. *Comparativa de los espaciados de la muestra 5p con los espaciados obtenidos por Podder et al. (2014).*

CONSIDERACIONES FINALES

Los cloruros contienen cantidades destacables de Br en su estructura cristalina, sustituyendo al Cl; las carnalitas pueden presentar varios miles de ppm de Br, hasta unas 3000 ppm (Pueyo, 1977). La presencia de este elemento en la estructura cristalina de la carnalita podría distorsionar los parámetros de celda; en este caso no se han encontradovariacionessignificativas entre las muestras que puedan evidenciar sustituciones de elementos, tanto en los parámetros de celda como en los volúmenes de celda.

Podemos concluir que la metodología para el análisis de difracción mediante el método de polvo cristalino para carnalitas, propuesto en este trabajo da resultados satisfactorios, siendo crítico el proceso de preparación de las muestras, que garantice un mínimo tamaño de partículas y un alto grado de homogeneidad.

AGRADECIMIENTOS

Nuestromás sincero agradecimiento para el Departament de Geologia ICL Iberia Súria i Sallent por suayuda en la exploración de carnalitas.

REFERENCIAS

David R.Lide, ed. (2005): Physical constants of inorganic Compounds, in CRC Handbook of Chemistry and Physics, ***74*** *Ed. CRC Press, Boca Raton, FL.*

Fisher, W. von (1973): Die Kristalstrukture des carnallits $KMgO_3H_2O$. NeuesJahrbuchfürMineralogie, Monastshefte, 100-109.

PDF-2; Powder Diffraction File (2013): International Centre for Diffraction Data (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA. http://www.icdd.com

Podder J., Gao S. , Evitts R.W. , Besant R.W. , Matthews D. (2014): Synthesis of carnallitecristal from KCl-$MgCl_2$ solutions and its characterization. International Journal Material Research, ***105****, 3, 308-313.*

Pueyo J.J. (1977): El Bromo y el Rubidio como indicadores genéticos en las evaporitas de la cuenca potásica catalana. Instituto de Investigaciones Geológicas, Diputación Provincial (Universidad de Barcelona), ***22****, 77-86.*

Schelmper E.O, Sen Gupta P.K, Zoltai T. (1985): Refinement of the structure of carnallite, $Mg(H_2O)_6KCl_3$. American mineralogist, ***70****, 1309-1313.*

The Roses Giant Quartz Vein (Cap de Creus, Eastern Pyrenees): Geology and Fluid Inclusion Data

/HENRIQUE A.M. FONSECA (1,2), ÀNGELS CANALS (1), JORDI CIRES (3), JOSEP Mª CASAS (1)*

(1) Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. Barcelona (España)
(2) Bicho do Mato Meio Ambiente Ltda. Belo Horizonte (Brasil)
(3) Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, Barcelona (España)

INTRODUCTION

The Pyrenean Axial Zone is characterized by thick series of metasedimentary and orthogneissic materials derived from pre-Variscan rocks. These sequences were intruded by large bodies of Variscan granitoids, some exposed after the Alpine orogeny. In the Eastern Pyrenees, a number of quartz veins of kilometric length and metric to decametric width, are present. Although these veins are mostly hosted by Variscan and pre-Variscan rocks, in the southeastern limit of the Roc de Frausa Massif, large fault-related quartz bodies crosscutting Mesozoic sedimentary rocks, have also been recognized (Liesa, 1988). The Roses giant quartz vein constitutes a remarkable example of these regional-scale quartz veins. It is located at the southern portion of the Cap de Creus Massif, extending for 2700 m and reaching widths up to 25 m. Apparently, the vein continues towards the NW depicting a much longer structure (Fig. 1).

The aim of this work is to provide new insights for a better understanding of the hydrothermal system/s that generated the giant veins of the Eastern Pyrenees. For this, fluid inclusion (f.i.) and petrographic studies together with a detailed geological mapping and structural analysis of the area hosting the Roses Vein have been performed. Finally the results are compared with data from quartz veins crosscutting Upper Cretaceous sedimentary rocks in the Empordà area, and with existing data of giant veins from the Canigó massif (Ayora & Casas, 1983).

ROSES QUARTZ VEIN GEOLOGY

The Roses Vein depicts a NW-SE discontinuous (pinch and swell) trending structure hosted by different rock types. In the NW section (NWS) the vein is hosted by a granodiorite of Variscan age affected by a network of shear zones (Carreras et al., 2004). In this section, the vein dips approximately 65° to the SE, pinching and becoming sub-vertical in the central part of the NWS. In the SE section (SES) the vein is hosted by pre-Variscan fine-grained metasedimentary rocks dipping from sub-vertical to the NW.

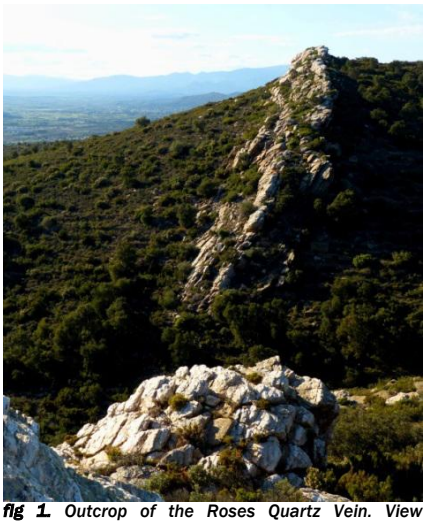


fig 1. *Outcrop of the Roses Quartz Vein. View towards the NW. The depressed area on top left belongs to the Neogene Empordà basin.*

The vein shows distinct types of deformation depending on the section. Whereas in the NWS the quartz bodies present cataclastic to mylonitic /ultramylonitic foliation, in the SES the vein shows protomylonitic to protocataclastic foliation.

Three successive planar deformational structures were identified in the area hosting the veins. S1 is parallel to bedding and has only been observed in two outcrops in the SES, intensively affected by late folding. S2 and S3 affect both the large quartz bodies and the wall rocks. Whereas S2 is more penetrative and strikes parallel to sub-parallel to the giant vein, S3 is transversal and tends to be concentrated on high-strain zones (Fig. 2A). Regarding the kinematic analyses, while S2-related shear zones, indicate a predominantly sinistral movement, S3-related shear zones show a dominantly normal movement. Similar fabrics in the Roses Vein and in the quartz veins crosscutting Mesozoic rocks, seem to suggest that at least part of the deformation history recorded in the Roses Vein could be Alpine in age.

FLUID INCLUSION STUDY

We have carried out f.i. microthermometry in quartz from the Roses Vein. F.i. microthermometry yields reliable values of fluid salinity and density if the inclusions follow the "Roedder's Rule" (Bodnar, 2003). In this study six quartz types were recognized along the vein. Unfortunately, the volumetrically most abundant quartz type shows grain sizes from 30 to 300 μm, serrated contacts and sweeping extinction, characteristics that make them unsuitable for microthermometrical measurements.

From a set of forty-two samples taken along the vein, seven were selected to be measured. Special care was taken on the selection of the studied f.i. choosing those with regular shapes together with sets of inclusions having fairly constant phase ratios. Most measured inclusions, range in sizes from 5 to 30 μm and have two phases at room temperature. Only a few inclusions present an isometric trapped solid that did not experience visible changes throughout microthermometrical measurements.

Eutectic temperatures (Te) below -30°C indicate the presence of a polysaline fluid (H_2O–NaCl–$CaCl_2$) with melting ice temperature (Tmi) variation from -22 to -

palabras clave: Cuarzo, Ilones, Inclusiones Fluidas, Pirineos Orientales.

key words: Quartz, Veins, Fluid Inclusions, Eastern Pyrenees.

* corresponding author: **angelscanals@ub.edu**

6°C, corresponding to a salinity from 24 to 10 wt% NaCl +$CaCl_2$ (Steele-MacInnis et al., 2011). Homogenization temperature (Th) shows also a wide range from 140 to 280°C and a bimodal distribution with peaks at 190°C and 240°C (Fig. 2B). However, excluding the Th data from the milky quartz showing the largest dispersion, the Th standard deviation is notably lowered, defining a different fluid inclusion assemblage (FIA) for each quartz type. Moreover, a negative correlation trend between Th and Tmi is observed (Fig. 2C). Inclusions from a quartz pod in a S3 shear zone transversal to the giant vein located in the northwestern part of the NWS shows a homogenous population of fluid inclusions that lie out of the trend (squares in Fig. 2C).

Near the southern end of the vein, data from euhedral, centimetric to decimetric milky quartz crystals, with a millimetric transparent rim (Fig. 2D) allowed to establish a local fluid chronology. F.i. in milky quartz have a Th mode at 182°C (n=21), whereas f.i. from the rim present a higher Th mode (220°C, n=22). F.i. from milky quartz from other parts of the vein show a high standard deviation suggesting post-entrapment changes. This f.i. reequilibration is consistent with the late high-temperature event recorded in the f.i. present in the rim.

FLUID INCLUSION DATA FROM OTHER EASTERN PYRENEES QUARTZ VEINS

Fluid inclusion data from a quartz vein crosscutting the upper Cretaceous sedimentary rocks were obtained from subcentimetric size euhedral quartz crystals showing a milky core and a transparent rim. Microthermometrical data yield homogeneous values with no differences between core and rim, and Tmi and Th averaging -3.8°C (n=14) and Th 230°C (n=28) respectively (Fig. 2B, C).

Th of f.i. from kilometric-sized quartz veins of the Canigó Massif range from 165 to 190°C in massive microcrystalline quartz and slightly lower (140 to 160°C) for vug filling quartz crystals. Fluids trapped in both types of quartz are polysaline with total salinity up to 20 eq. wt% NaCl (Ayora & Casas, 1983).

Fluid inclusions not trapped at atmospheric pressure, require an additional pressure correction to calculate the entrapment temperature.

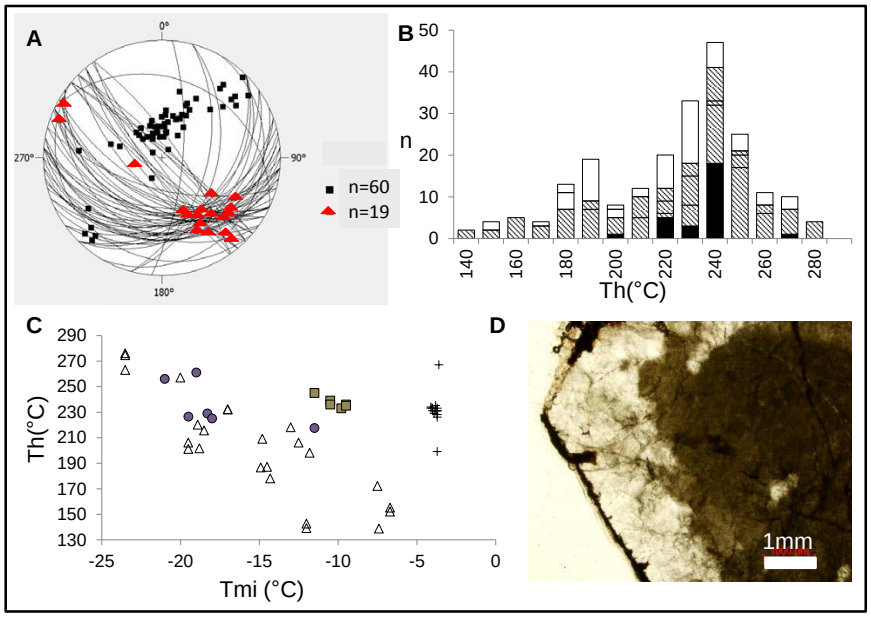


***fig 2.**. A) Lower hemisphere stereoplot of structures in the Roses Vein. Black squares correspond to mylonitic foliation (S2 and S3), triangles stand for the stretching lineation on S1 and S2 (Fonseca, 2014). B) F.i. Th histogram of distinct quartz types. White pattern: milky quartz; stippled: different transparent quartz types; black: post-Cretaceous quartz veins. C) Th - Tmi diagram of inclusions from different quartz types. Squares: quartz pod mentioned in the text; triangles: transparent quartz; circles: milky quartz; crosses: post-Cretaceous quartz veins. D) Photomicrograph of euhedral milky quartz with transparent patches and transparent rim.*

Therefore, for temperature comparison between different FIAs and different veins, the depth of formation must be known. Whereas at the Canigó quartz veins Ayora & Casas (1983) were able to evaluate the entrapment pressure from geological constrains, in the case of the Roses Vein further geological information is required. Nonetheless, it is interesting to point out the presence of a similar high salinity brine in both giant veins (Canigo and Roses). The low salinity fluid (<6 eq. wt% NaCl) found in the post Cretaceous quartz veins is similar to that reported in other giant quartz veins (Lemarchand et al., 2012; Wanningen et al., 2000).

ACKNOWLEDGEMENTS

The present work is a contribution of the "Mineralogia Aplicada i Geoquímica de Fluids" 2014SGR-1456 Research Group.

REFERENCES

*Ayora, C. & Casas, J.M. (1983): Estudi microtermometric dels filons de quars de les Esquerdes de Roja, Massis del Canigo, Pirineu Oriental. Acta Geol. Hisp., **18**, 35-46.*

*Bodnar, R. (2003) Reequilibration of fluid inclusions in: "Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation".Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (Eds.), Mineral. Assoc. Canada, Short Course, **32**, 213-231.*

*Carreras, J., Druguet, E., Griera, A., Soldevila, J. (2004): Strain and deformation history in a syntectonic pluton. The case of the Roses granodiorite (Cap de Creus, Eastern Pyrenees). In "Flow Processes in Faults and Shear Zones", Alsop, G.I., Holdsworth, R.E., McCaffrey, K.J.W., Hand, W. (Eds.). Special Publications. Geological Society, London, **224**, 307-319*

Fonseca, H.A.M. (2014): Structural framework and microthermometry analysis of the giant quartz vein of Roses – Cap de Creus, Eastern Pyrenees. Masters Degree. Universitat de Barcelona. 25 p.

*Lemarchard, J., Boulvais, P., Gaboriau, M., Boiron, M., Tartese, R., Cokkinos, M., Bonnet, S., Jegouzo, P. (2012): Giant quartz vein formation and high-elevation meteoric fluid infiltration into the South Armorican shear zone; geological, fluid inclusion and stable isotope evidence. J. Geol. Soc. London, **169**, 17-27*

Liesa, M. (1988): El metamorfisme del vessant sud del Massís del Roc de Frausa (Pirineu Oriental). Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona. 233 p.

*Steele-MacInnis, M., Bodnar, R. J., Naden, J. (2011): Numerical model to determine the composition of H_2O-NaCl-$CaCl_2$ fluid inclusions based on microthermometric and microanalytical data. Geochim. Cosmochim. Acta, **75**, 21-41.*

*Wanningen, S.N., Canals, A., Grandia, F., Cardellach, E., Martínez, F., Soler, A., Garreta, M. (2000): How many fluids are related to O Barquero? (NW Galicia, Spain). Quartz vein formation: Fluid inclusion data. Cad. Lab. Xeol. Laxe, **25**, 277-279.*

Estudio de la Contaminación por Drenaje Ácido de Minas en la Cuenca del Río Odiel

/ LAURA GALVÁN (1), MANUEL OLÍAS (1)*

(1) Departamento de Geodinámica y Paleontología. Campus "El Carmen" s/n. Universidad de Huelva. 21071, Huelva (España)

INTRODUCCIÓN

La cuenca del río Odiel (2333 km² de superficie) drena materiales de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una región metalogénica que contiene importantes yacimientos de sulfuros que han sido explotados intensamente por un gran número de minas (Fig. 1). Como consecuencia existen por toda la cuenca grandes volúmenes de residuos mineros, en los que se produce la oxidación de los sulfuros, y se genera un lixiviado con una gran concentración en metales tóxicos y acidez conocido como drenaje ácido de minas (AMD, de sus iniciales en inglés). Como consecuencia, la mayor parte de su red fluvial está intensamente degradada por AMD (Fig. 1) y el Odiel supone el principal aporte de contaminantes a la Ría de Huelva y el Golfo de Cádiz (Olías et al., 2006). El objetivo de este trabajo es la obtención de la carga de contaminantes en distintos sectores de la cuenca del Odiel, para evaluar cuáles son las zonas mineras que aportan mayor cantidad de contaminantes y dirigir adecuadamente los esfuerzos de recuperación ambiental de la zona.

METODOLOGÍA

La carga contaminante se calculó estableciendo las relaciones entre caudal y concentración de elementos disueltos. Se consideraron aceptables las relaciones con un coeficiente de determinación (R^2) superior a 0.60. De esta forma, a partir de los datos diarios de caudal se puede obtener la carga contaminante.

Para establecer estas relaciones se realizaron muestreos hidroquímicos en distintos puntos de la cuenca (Fig. 1) entre mayo de 2009 y junio de 2010. In situ se analizó pH, conductividad eléctrica, Eh y temperatura. La muestras fueron filtradas a 0.45 µm. La mayoría de los metales tóxicos (Al, Cd, Ni, Zn) se transportan en disolución; sin embargo, la fracción de As, Cr, y Fe transportada en fase particulada puede ser importante, sobre todo durante avenidas (Galván, 2011). Las muestras fueron aciduladas con ácido nítrico suprapuro y mediante ICP-OES se analizaron los siguientes elementos: Al, Be, Cd, Cu, Fe, Ni, S, y Zn. El sulfato fue determinado a partir de la relación entre los pesos moleculares del ion sulfato y del S total. También se han utilizado datos hidroquímicos de estudios previos (Sarmiento, 2007). Debido a la falta de estaciones de aforo fiables en la cuenca, para la obtención de los datos de caudal en los distintos puntos de muestreo, se ha construido un modelo hidrológico de la cuenca que ha sido validado y calibrado con los datos de caudal existentes (Galván, 2011).

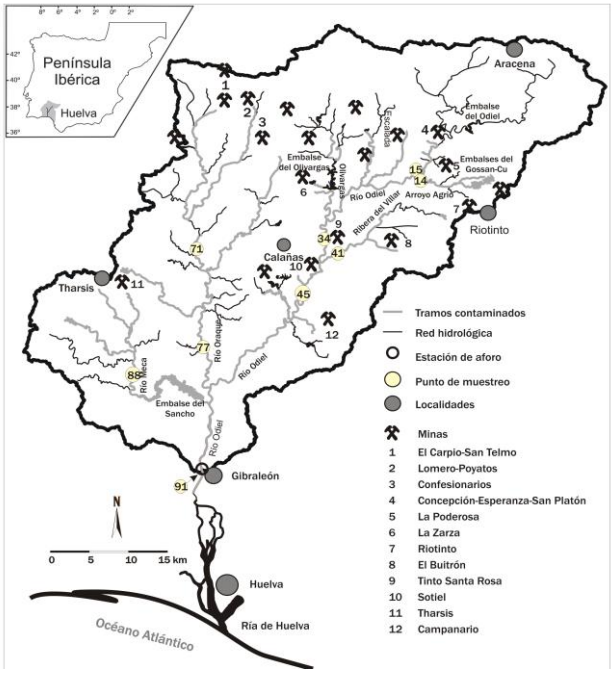


fig 1. *Cuenca del río Odiel, tramos afectados por drenaje ácido de minas, puntos de muestreo y principales minas.*

RESULTADOS

En la Fig. 2 se puede observar un ejemplo de las relaciones obtenidas entre caudal y concentración de elementos. A partir de las ecuaciones de regresión se ha calculado la carga contaminante media transportada durante el periodo de 1982 a 2010 (Tabla 1).

El río Odiel recibe los primeros lixiviados ácidos por los vertidos de las minas de Concepción, San Platón, Esperanza y Poderosa (Fig. 1). El aporte de estas minas supone un 21% del Al, 16% del sulfato y el 13% del Cd y Ni en relación a la carga disuelta total transportada por el Odiel (punto 91) antes del estuario. Las condiciones del río Odiel empeoran drásticamente cuando recibe los

palabras clave: Carga contaminante, Drenaje ácido de mina, Río Odiel, Relaciones caudal-concentración de elementos.

key words: Pollutant load, Acid mine drainage, Odiel river, Flow-element concentration relationship.

* corresponding author: laura.galvan@dgyp.uhu.es

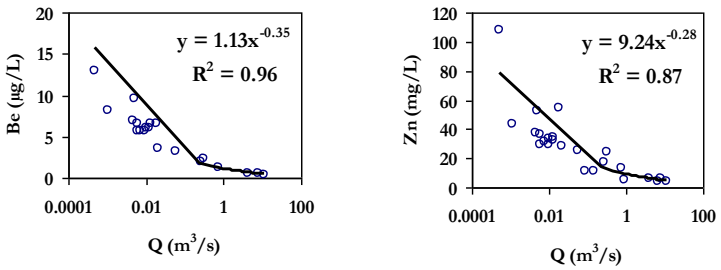


fig 2. *Algunos ejemplos de relaciones entre el caudal y la concentración de elementos para el río Meca.*

drenajes ácidos procedentes de las minas de Riotinto a través del arroyo Agrio (Fig. 1), Este arroyo aporta al Odiel una media de 4400 t/año de Al (48% del total en Gibraleón), 960 t/año de Zn (35% del total) y 62900 t/año de sulfatos (40%), suponiendo con diferencia su principal aporte de contaminantes. Después de la confluencia con el arroyo Agrio (punto 15, Fig. 1) el aporte de Fe disminuye debido a la intensa precipitación de este elemento en forma de oxihidroxisulfatos (Galván, 2011).

La rivera del Olivargas aporta nuevos contaminantes al Odiel procedentes fundamentalmente de la mina de la Zarza (punto 34, Tabla 1). Existen otros aportes mineros menores situados aguas arriba del embalse del Olivargas que quedan, en su mayor parte, retenidos en los sedimentos de este embalse que mantiene condiciones de pH neutro. Antes de su confluencia con el Oraque (punto 45, Fig. 1), el Odiel recibe los vertidos de las minas del Buitrón y Tinto Santa Rosa, a través de la rivera del Villar (41, tabla 1), cuyo aporte contaminante es relativamente bajo, y otros vertidos de menor entidad. Aunque en este punto no se pudo calcular la carga contaminante de numerosos elementos, por la mala relación entre el caudal y la concentración de elementos (R^2 < 60), se observa que la carga de sulfatos y Ni se ve incrementada apreciablemente (Tabla 1).

En cuanto al río Oraque (Fig. 1), los aportes contaminantes de las minas situadas al norte (sobre todo San Telmo) son aproximadamente iguales a los procedentes de las minas de Tharsis, en su tramo bajo. El rio Oraque (punto 77) transporta una media de 1615 t/año de Al (18% del total del río Odiel en Gibraleón), 1485 t/año de Fe y 713 t/año de Zn (26% del total). Los últimos lixiviados ácidos que recibe el Odiel proceden del río Meca (punto 88) afectado por las minas de Tharsis. El Meca aporta 418 t/año de Al, 69 t/año de Cu y 150 t/año de Zn al embalse del Sancho, que presenta valores de pH próximos a 4. En este embalse se produce la precipitación de una cantidad importante de los elementos tóxicos que recibe, un 43% del Al, 45% del Cu y 90% del Fe (Galván et al., 2009).

El río Odiel, justo antes de su desembocadura en la ría de Huelva (Fig. 1 punto 91), transporta elevadísimas cantidades de contaminantes, con valores medios de 9138 t/año de Al, 1764 t/año de Zn, 158376 t/año de sulfato, etc. (Tabla 1). No obstante, estos valores sufren importantes variaciones dependiendo de la pluviometría, de forma que pueden incluso duplicarse en años muy húmedos. En este trabajo sólo se han considerado concentraciones disueltas. Para algunos elementos, como As y Fe, los aportes asociados a la materia en suspensión pueden ser también muy importantes.

CONCLUSIONES

El río Odiel supone un caso extremo de contaminación mundial y transporta elevadísimas concentraciones de contaminantes disueltos (9138 t/año de Al, 2764 t/año de Zn, etc.). La mayor parte de estos contaminantes (aproximadamente entre el 35 y el 55% dependiendo del elemento) provienen de las minas de Riotinto. La subcuenca del río Oraque también supone un aporte muy importante (entre un 18 y un 26% del total), sobre todo por los vertidos de las minas de San Telmo, al norte y, Tharsis en su tramo bajo. El resto de la carga contaminante procede de muchas otras minas de menor entidad.

AGRADECIMIENTOS

Actualmente L. Galván está financiada por un contrato postdoctoral dentro del Programa de Fortalecimiento de las capacidades en I+D+i de la Universidad de Huelva. Este trabajo ha contado con la financiación de los proyectos nacionales CGL-2010-21956-C02-2 y CGL-2013-48460-C2-1-R del Ministerio de Economía y Competitividad.

REFERENCIAS

Galván, L., Olías, M., Fernández de Villarán, J.M., Domingo Santos, J.M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M.,Cánovas, C.R. (2009): Application of the SWAT model to an AMD-affected river (Meca River, SW Spain). Estimation of transported pollutan load. J. Hydro., ***377****, 445-454.*

Galván, L. (2011): Modelización hidrológica del río Odiel. Aplicación al estudio de la contaminación minera por drenaje ácido de minas. Tesis Doctoral Univ. De Huelva, 447 pp.

Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M.,Sarmiento, A.M. (2006): Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). Appl. Geochem., ***21****, 1733-1749.*

Sarmiento, A.M. (2007): Estudio de la contaminación por drenajes ácidos de minas de las aguas superficiales en la cuenca del río Odiel (SO España). *Tesis Doctoral Univ. de Huelva, 395 pp.*

	Al	Cu	Fe	Zn	SO_4	Be	Cd	Ni
	t/año					kg/año		
Agrio (14)	4398	559	2142	958	62904	-	5226	12250
Odiel (15)	6296	723	1585	1376	88802	338	6364	15630
Odiel (34)	6556	1127	997	1878	118703	-	9200	18151
Villar (41)	-	1.2	56	8.3	1426	-	-	80
Odiel (45)	-	-	-	-	138397	-	-	22754
Oraque (71)	874	104	-	298	20355	-	-	1677
Oraque (77)	1615	212	1485	713	34784	103	1906	5718
Río Meca (88)	418	69	-	150	7397	16	263	1652
Odiel (91)	9138	-	-	2764	158376	731	8931	25060

Tabla 1. *Carga disuelta transportada de algunos elementos en los puntos más representativos de la cuenca.*

Determinación de $\delta^{11}B$ y $\delta^{7}Li$ en Muestras Geológicas Mediante Ablación Láser y MC-ICP-MS.

/ SONIA GARCÍA DE MADINABEITITA (1), MARIA EUGENIA SÁNCHEZ-LORDA (2), JOSÉ IGNACIO GIL IBARGUCHI (2)*

(1) Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica-SGIker, Universidad del País Vasco UPV/EHU (España)
(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco UPV/EHU (España)

INTRODUCCIÓN

Boro (B) y Litio (Li) son trazadores importantes en procesos geoquímicos de alta y baja temperatura en los que participan fundidos o fluidos. Una aplicación típica de los análisis de isótopos de B y Li es estudiar el origen y naturaleza de los fluidos durante la génesis de magmas, así como los procesos de alteración continental y submarina, reciclaje de corteza en el manto, o incluso la caracterización de diferentes reservorios terrestres y cosmogénicos (e.g., Tiepolo et al., 2006; Xu et al., 2013). Teniendo en cuenta la dificultad y lentitud que conllevan el tratamiento de las muestras y su análisis en solución mediante técnicas de TIMS o MC-ICP-MS, así como el elevado coste de los análisis mediante SIMS, la puesta a punto de técnicas de microanálisis *in situ* mediante ablación láser (LA) y espectrometría de masas con fuente de plasma de alta resolución y multicolección (LA-MC-ICP-MS) aparece como una alternativa rápida y precisa para la obtención de datos isotópicos de calidad de B y Li en materiales geológicos. A continuación se presentan las soluciones adoptadas y los resultados obtenidos en el Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica-SGIker de la UPV/EHU para la determinación de $\delta^{11}B$ y $\delta^{7}Li$ en una serie de minerales y materiales de referencia a efectos de validación de los métodos implementados.

METODOLOGÍA

Equipamiento, preparación de muestras y patrones

Los análisis se realizaron con un sistema de ablación láser Nd:YAG de 213 nm (UP213, New Wave) conectado a un espectrómetro tipo MC-ICP-MS (Neptune, Thermo Fisher Scientific) equipado con 9 cajas de Faraday, antorcha apantallada y sistemas de control de flujo de gas para el He empleado como gas de transporte. La celda de ablación es una SuperCell™ (New Wave) modificada para la introducción simultánea de probetas o láminas delgadas, patrones y muestras problema. Antes de cada sesión, los parámetros instrumentales se optimizan mediante la ablación del patrón de vidrio NIST SRM 612, maximizando la señal de los isótopos de interés. Durante las sesiones analíticas, se han empleado como patrones los vidrios silicatados ricos en Na y Ca SRM 610 y SRM 612 del NIST, que poseen diferentes concentraciones de B y Li. Además, se han utilizado diferentes materiales geológicos con composiciones isotópicas conocidas de B y Li para comprobar la calidad de los resultados obtenidos.

Análisis de $\delta^{7}Li$

Para determinar la composición isotópica del Li, se ha llevado a cabo la detección simultánea de las masas ^{6}Li y ^{7}Li en dos cajas de Faraday. La caja L4 para ^{6}Li, en la que se ha colocado un amplificador de 10^{12} Ω que mejora la señal a bajas concentraciones, y la caja H4 para ^{7}Li. El protocolo seguido se ha adaptado del propuesto por Xu et al. (2013). Los resultados que se presentan corresponden al análisis de materiales variablemente ricos en Li en los que se ha utilizado sistemáticamente un diámetro de spot de 30 μm, aunque evidentemente el tamaño del spot a utilizar para un análisis determinado puede variar en función de la concentración de Li en la muestra. Los datos obtenidos mediante LA-MC-ICP-MS han sido tratados posteriormente utilizando el software Iolite 3.0 (Paton et al., 2011). Para la corrección de la fraccionación, muy importante en el caso de análisis de elementos con baja masa atómica, se ha diseñado un esquema de reducción de datos (DRS) específico en el que la corrección de la fraccionación se realiza mediante la técnica de sample-standard bracketing, empleando como material de referencia el SRM 610 ($\delta^{7}Li$ = 32.5 ‰, Jochum et al., 2011). Todos los valores de $\delta^{7}Li$ reseñados en este trabajo, incluyendo los valores tomados de la bibliografía, han sido calculados empleando un valor de 12.17 para la relación $^{7}Li/^{6}Li$ en el patrón de carbonato de litio RM 8545 - LSVEC del NIST (Qi et al., 1997).

Análisis de $\delta^{11}B$

De manera análoga a la descrita para el Li, en el caso del B el MC-ICP-MS se ha configurado para recoger la señal de los isótopos de ^{10}B y ^{11}B en dos cajas de Faraday de manera simultánea. En esta ocasión se emplean el detector L3, con amplificador de 10^{12} Ω, para el ^{10}B y el H3 para el ^{11}B, adaptando el procedimiento descrito por Tiepolo et al. (2006). Aunque la sensibilidad del equipo para el B es menor que para el Li, los resultados que se presentan corresponden también a análisis realizados con spots de 30 μm de diámetro. El tratamiento de los datos obtenidos se ha realizado mediante una DRS específicamente diseñada para el cálculo de relaciones isotópicas de B con Iolite 3.0, corrigiendo la fraccionación por comparación con el valor de 4.049 para $^{11}B/^{10}B$ en el vidrio estándar SRM 610 (le Roux et al., 2004). Todos los valores de $\delta^{11}B$ reseñados en este trabajo han sido calculados utilizando un valor de $^{11}B/^{10}B$ = 4.04362 para el patrón isotópico SRM 951 de ácido bórico (Catanzaro et al., 1970).

DISCUSIÓN

Resultados para el Li

palabras clave: Ablación laser, MC-ICP-MS, Isótopos de boro y litio

key words: Laser ablation, MC-ICP-MS, Lithium and boron isotopes

* corresponding author: **josel.gil@ehu.es**

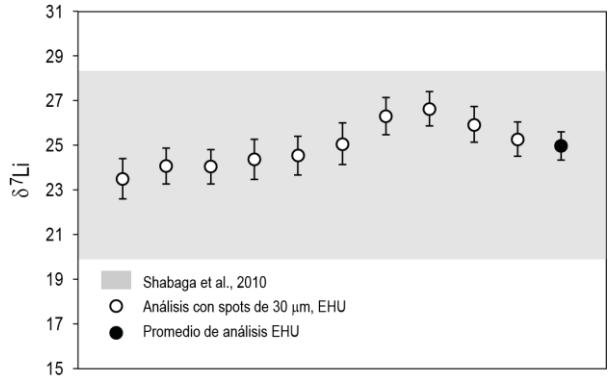


fig 1. Resultados obtenidos para el análisis repetido de turmalina Paraiba. La zona sombreada queda definida por el valor máximo y mínimo obtenido por Shagaba et al. (2010) después de recalcular los valores de δ^7Li con el mismo valor de LSVEC (NIST RM 8545).

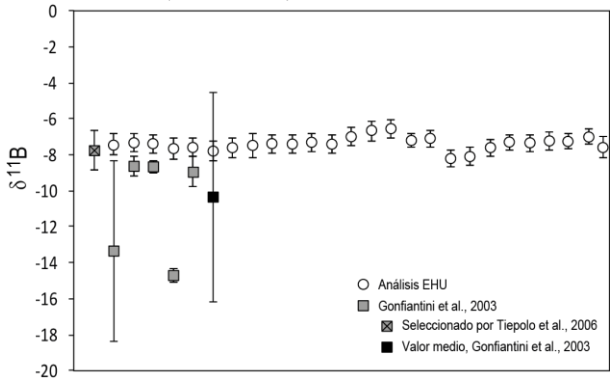


fig 2. Comparación entre los valores obtenidos para la turmalina B4 en este trabajo (círculos) y los publicados por Gonfiantini et al. (2003) para el mismo material (cuadrados): en negro el valor promedio propuesto por Gonfiantini et al. (2003) y con una cruz el valor considerado por Tiepolo et al. (2006).

Una de las principales complicaciones que se presentan a la hora de determinar relaciones isotópicas, especialmente aquellas que se refieren a masas bajas, es la corrección de la fraccionación de masas producida durante el análisis. Para este trabajo se han realizado análisis de diferentes materiales (vidrios y minerales) cuyos valores de δ^7***Li*** son conocidos con fiabilidad a fin de determinar, mediante la comparación con los datos publicados, la precisión a largo plazo y la exactitud de los resultados obtenidos con nuestro método. Así, los resultados obtenidos por ejemplo para cristales de un mineral rico en Li como es la turmalina de Paraiba (Brasil; Li_2O > 1.5 %; Shabaga et al., 2010) son totalmente comparables con los existentes en la bibliografía (cf., Fig. 1). La precisión de cada uno de los análisis, con valores de 2SE para δ^7Li inferiores a 1 ‰, es elevada y todos los valores obtenidos se encuentran dentro del rango definido por otros autores. En el caso de los análisis de un material relativamente pobre en Li como es el vidrio SRM 612, con 40.8 ppm de este elemento (Jochum et al., 2011), el error de cada análisis individual se ve incrementado hasta valores de 2SE de 1.5 ‰, aunque el valor promedio obtenido de δ^7Li = 30.62 ± 0.44 ‰ (n=5) se encuentra también dentro del rango definido por otros autores en la literatura.

Resultados para el B

Para validar el método propuesto se ha analizado repetidamente la turmalina de referencia B4 (Gonfiantini et al., 2003). Los resultados obtenidos están reflejados en la figura 2. Como puede observarse, los resultados obtenidos en este trabajo se sitúan dentro del rango de valores de δ^{11}B propuestos por Gonfiantini et al. (2003), si bien se trata de un rango muy amplio y con errores considerables para algunos valores de referencia. Más importante quizás es el hecho de que los datos obtenidos son comparables al valor seleccionado por Tiepolo et al. (2006) para el análisis de la turmalina B4 en solución mediante TIMS. Además, los errores obtenidos con nuestro método para cada spot de 30 μm están en torno al 0.5 ‰ (2SE), lo que evidencia la elevada precisión de los resultados obtenidos.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran de forma fehaciente la capacidad del método implementado en el Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la UPV/EHU (SGiker) para determinar *in situ*, con exactitud adecuada y elevada precisión, las relaciones isotópicas de Li y B en muestras de turmalina y otros materiales geológicos utilizando spots de tan solo 30 μm de diámetro. En el caso de los valores de δ^{11}B se han obtenido resultados notablemente consistentes con los datos obtenidos por la técnica de referencia para este tipo de análisis: la medida mediante TIMS de muestras disueltas. Los dos protocolos descritos son, a priori, aplicables a cualquier material con contenidos significativos de Li y B, si bien, aumentando el diámetro del spot, sería posible analizar compuestos con concentraciones más reducidas.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto GIU12/05 (UPV/EHU) y a la convocatoria de contratación para especialización de personal investigador doctor en la UPV/EHU (2013).

REFERENCIAS

Catanzaro, E.J., Champion, C.E., Garner, E.L., Malinenko, G., Sappenfeld, K,M., Shields, W.R. (1970): Boric acid, isotopic, and assay standard reference materials, U.S. Nat. Bureau Standards Sp. Pub., ***260****, 17–70.*

*Gonfiantini, R. et al. (2003): Intercomparison of boron isotope and concentration measurements. Part II: Evaluation of results. Geost. News.,****27****, 41-57.*

Jochum, K.P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D.E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D.A., Günther, D., Enzweiler, J. (2011): Determination of Reference Values for NIST SRM 610–617 Glasses Following ISO Guidelines. Geost. Geoanal. Res., ***35****, 397-429.*

Le Roux, P.J., Shirey, S.B., Benton, L., Hauri, E.H., Mock, T. (2004): In-situ, multiple-multiplier, LA-ICPMS measurement of boron isotopic composition at the subnanogram level: Chem. Geol., ***203****, 123-138.*

Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., Hergt, J. (2011): Iolite: freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. J. Anal. At. Spectrom., ***26****, 2508–2518.*

Qi, H.P., Coplen, T.B., Wang, Q.Zh., Whang, Y.H. (1997): A warning about incorrect atomic-weight values of lithium reagents: Anal. Chem., ***69****, 4076-4078.*

Shabaga, B., Fayek, M. Hawthorne, F. (2010): Boron and lithium isotopic compositions as provenance indicators of Cu-bearing tourmalines. Min. Magaz., ***74****(2), 241-255.*

Tiepolo, M., Bouman, C., Vannucci, R., Schwieters, J. (2006): Laser ablation multicollector ICP-MS determination of δ11B in geological samples. App. Geochem., ***21****, 788–801.*

Xu, R. Liu, Y., Tong, X., Hu, Z., Zong, K., Gao, S. (2013) In-situ trace elements and Li and Sr isotopes in peridotite xenoliths from Kuandian, North China Craton: Insights into Pacific slab subduction-related mantle modification. Chem. Geol., ***354****, 107-123.*

Carbonates and Sulfates in Hot Spring Microbialites (Baños de Mula, Betic Range)

*/ Mª ÁNGELES GARCÍA-DEL-CURA (*1, 2), Mª ESTHER SANZ-MONTERO (3), DAVID BENAVENTE (2,4), SALVADOR ORDÓÑEZ (2,4)*

(1) IGEO, CSIC-UCM. Facultad de Geología. c/ José Antonio Novais, 12, 28040 Madrid (España)
(2) Laboratorio de Petrología Aplicada, Unidad Asociada UA-CSIC. San Vicente del Raspeig, 03690 Alicante (España)
(3) Departamento de Petrología y Geoquímica. UCM, c/ José Antonio Novais, 12, 28040 Madrid (España)
(4) Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante, San Vicente del Raspeig, 03690

INTRODUCTION

In this paper the association of various minerals, mainly carbonates, to microbial mats that cover the surfaces of a hot spring is documented. In addition, the influence of microorganisms in the formation of the travertine is discussed.

The hot spring is located in Baños de Mula (Murcia province), in the Eastern Betic Range, in a Neogene- Quaternary post-tectonic basin, the Mula-Archena basin, considered a sub-basin of the Fortuna basin (Meijninger, 2007). In this area there are ancient travertine deposits (Upper Pleistocene - Holocene?); mantle travertine deposits (García del Cura et al. 2014) and ridge travertines.

These deposits are related to the so-called "Limit fault or Mula-Archena fault" which it is still active. This paper is focused on actual deposits that are the latest petrogenetic manifestation of such fault because the hot water can be considered the last event of tectonic origin in the area at the moment.

Some of the studied deposits could be defined as travertine (thermogene travertine) and others as stromatolites and tufas of bryophytes (microbialites). Recent minerals are formed in an active hot spring. Today the water of this hot spring is used for the operation of a spa (El Pozo Spa). The location of upwelling of hot water was shifted as a result of tectonic activity, and more specifically with an earthquake which occurred in the 18th century.

Travertines typically consist of crystalline and fibroradiate layers (García-del-Cura et al., 2012), whereas stromatolites are dominantly formed by bacterial shrubs and clotted micrite. Depending on the chemical and physical characteristics of the thermal waters, irregular masses of filamentous bacteria may colonize locally travertine surface and create shrubs structures (Capezzuoli et al 2014) in banded travertine facies (García-del-Cura et al., 2012).

We agree with the definition of stromatolite as laminate category of microbialites after Awramik & Margulis (1974) (cit in Riding 1999), modified by Reading 1991, as stromatolite is a laminated benthic microbial deposit, benthic including the sediment – water surface and some sub-surface layers.

Several types of microbial-mediated mineralization can be distinguished in sedimentary environments, including biologically-induced and biologically influenced mineralization. Biologically-induced mineralization results from the interaction between biological activity and the environment. Biologically-influenced mineralization is defined as passive mineralization of organic matter (biogenic or abiogenic in origin), whose properties influence crystal morphology and composition (Dupraz et al. 2009). The delicate balance of a combination of microbial and physicochemical processes, which is different in different environments, is ultimately responsible for the formation of the microbialite (Dupraz et al. op cit.).

The studied spring deposits in this paper will help determine the degree of microbial contribution to the mineralization of calcium carbonate and Sr and Ba sulfates at temperature of about 40 º C.

METHODS

The mineralogy was studied by X-ray diffraction (XRD), optical microscopy and SEM with EDS. Sample surfaces were observed with FESEM (SUPRA40VP) and VPSEM (Hitachi S3000N), in back scattered electron mode and low pressure, with a Bruker XFlash 3001 EDS to examine the composition. Thin sections of samples embedded in resin were observed with an Axioscop Zeiss TLM and Hitachi S3000N VPSEM.

Spring water was sampled in different seasons. Anions and major cations of water were determined by ion chromatography and trace composition was performed by ICP-MS. The saturation index of different minerals (SI) was calculated using the PHREEQC program.

MATERIALS

Current hot spring emerges in a small outdoor fountain and has three types of deposits: A) Multilayer laminated crusts make contact with water flowing at a temperature of 39-40 ° C with well-developed multispecie microbial mats could be defined as travertine. B) Spongy bryophyte tufa and stromatolites in the splash zone next to the deposit previously described and in gradual transition with it. C) Laminated crusts with mamelonar surface are located on far wall points with poorly developed biofilms.

Mineralogy and Hydrochemistry

LMC calcite, gypsum, quartz, illite and dolomite have been characterized by XRD. Celestite-barite, Mg minerals and feldspars, micas and clay minerals (caolinite) have been identified by SEM and EDS.

The composition of spring waters (autumn) show this saturation index (SI), calculated using the PHREEQC program. Water is oversaturated with respect to calcite (0.61), aragonite (0.47), ordered dolomite (1.26), disordered dolomite (0.77), barite (0.26) and undersaturated in gypsum (-0.46), magnesite (-0.92) celestite (-0.37) and hydromagnesite (-10.54). Summer and winter waters

palabras clave: Travertino, Carbonato continental.

key words: Travertine, Terrestrial carbonate.

* corresponding author: agcura@geo.ucm.es

present minor variations.

Petrographic data

Multilayer laminated crusts are the most complex deposits, these are associated with biofilms and EPS of living cyanobacteria (carbonates, aggregates from 10 to 40 µm in diameter, (Fig. 1B), bacteria (barite-celestite spherical particles of ≈2 µm in diameter, Fig. 2) and diatoms are observables. The holes corresponding to the stalks of diatoms in the calcite crystals (arrows in Fig. 2A) are frequently observed. Calcite and dolomite are associated with EPS of living cyanobacteria (Fig. 1B), in travertine and stromatolite surfaces.

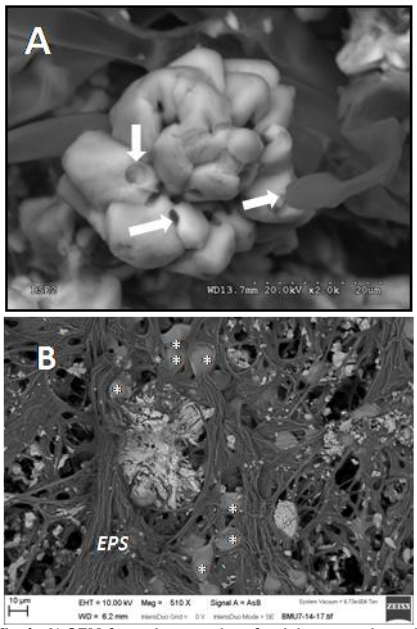


fig 1. *A) SEM fotomicrography of calcite crystals and stalks of diatoms. B) SEM fotomicrography of carbonates associated to living cyanobacteria (*) and their EPS.*

DISCUSSION

The presence of the allochthonous carbonates trapped in the biofilms makes it difficult to the XRD characterization carbonates generated in the microbial mats. The size and morphology of the celestite-barite are related to bacteria (Fig. 2).

At some points away from the flow of the water, evaporation also could intervene in the genesis of gypsum, which it is markedly more abundant in zones undergoing episodes of dryness.

Similar paragenesis (gypsum-calcite-dolomite-barite) has been documented in other recent spring biofilm, (Almería, Spain) by García-del-Cura et al., 2014 and in the geological record in the Miocene lacustrine sequences in Madrid and Duero Basins (Sanz-Montero et al. 2009).

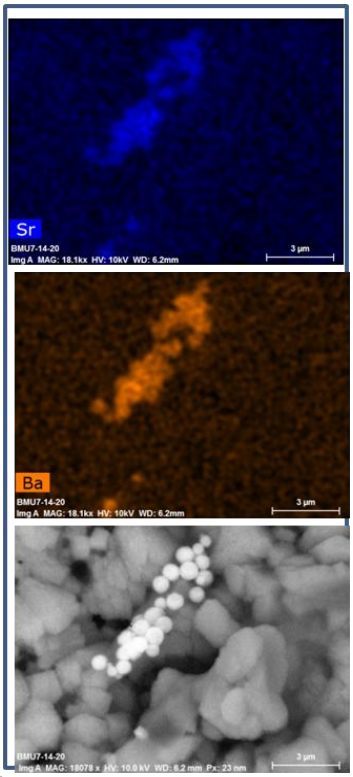


fig 2. *SEM fotomicrography and mapping of barite and celestite on recent travetine surface.*

CONCLUSIONS

Travertines are currently formed in a hot springs of Baños de Mula (Betic Range) and they gradually convert to Bryophytes tufas with stromatolites (microbialites).

We consider stromatolites to be carbonate deposits induced by biological activity, whereas some travertine layers are biological influenced deposits. In some laminated studied deposits (travertines), there are crystalline layers alternating with layers of biogenic texture.

Complex biofilms are formed on the surface of these travertines and microbialites. The precipitation of calcite, dolomite and barite-celestite take place on the EPS of biofilms, and sometimes are attached to the microbial cells. Their genesis may be related to the physiological activity of the different components of biofilm or microbial mat community; cyanobacteria and bacteria mainly through changes in water composition.

Minerals trapped in these biofilms may be derived from mineral matter in suspension in the wind.

ACKNOWLEDGEMENTS:

This study was financed by the Spanish Ministry of Economy and Competitivity (Projects CGL2011-25162 and CGL2011-26781).

REFERENCES

*Capezzuoli, E., Gandin, A., Pedley, M. (2014): Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: The state of the art. Sedimentology, **61**, 1-21, doi: 10.1111/sed.12075.*

*Dupraz, C.; Reid, P., Braissant, O., Decho, A.W., Norman, R.S., Visscher, P. (2009): Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. Earth Sci. Rew., **96,** 141-162. doi:10.1016/j.earscirev.2008.10.005*

*Garcia-del-Cura, M.A., Benavente, D., Martinez-Martinez, J., Cueto, N. (2012): Sedimentary structures and physical properties in travertine and carbonate tufa building stone. Const. Build. Mat., **28**, 456-467. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.08.042*

*–, M.A., Sanz-Montero, M.E., De-los-Rios, M.A., Ascaso, C. (2014): Microbial dolomite in fresh water carbonate deposits. Sedimentology, **61**, 41-55. doi: 10.1111/sed.12047*

*-, M.A., Benavente, D., Martínez-Martínez, J.; Ordóñez, S. (2014): Los travertinos de Baños de Mula. Una roca de interés sedimentológico y arqueológico. Geogaceta, **56,** 75-78*

*Meijninger, B.M.L. (2007): "Late-orogenic extension and strike-slip deformation in the Neogene of southeastern Spain". Geologica Ultraiectina. Mededelingen van de Faculteit Geowetenschappen. Universiteit Utrecht {Communications of the Faculty of Geosciences, Utrecht University}, **269**, 176 pp*

Riding . R. (1991): Classification of microbial carbonates. In Riding. R. (ed.): Calcareous algae and stromatolites, 21-51. Springer-Verlag, Berlin.

*- (1999): The term stromatolite: towards an essential definition. Lethaia, **32**, 321-330.*

*Sanz-Montero, M.E., Rodríguez Aranda, J.P., García-del-Cura, M.A. (2009): Bioinduced precipitation of barite and celestite in dolomite microbialites. Examples from Miocene lacustrine sequences in the Madrid and Duero Basins, Spain. Sediment. Geol., **222**, 138 – 148. doi:10.1016/j.sedgeo.2009.05.009*

Valorization of an Inorganic Industrial Waste for Manufacturing Sulfur Polymer Cement

/ IRENE GARCÍA-DÍAZ (1), MANUEL GÁZQUEZ (2), JUAN PEDRO BOLÍVAR (2), FRANCISCO J. ALGUACIL (1), FÉLIX A. LÓPEZ (1)*

(1) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040, Madrid (Spain)
(2) Universidad de Huelva, Campus de El Carmen. 21071, Huelva (Spain)

INTRODUCTION

Phosphogypsum (PG), $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, is a by-product coming from the processing of fluoroapatite, phosphate rock, resulting in H_3PO_4 production. Phosphate rocks contain high concentrations of some metals and natural radionuclides from ^{238}U decay-series, in secular equilibrium, which are about 50 times higher than the ones in typical soils. During the industrial process a fractionation of radioelements contained in phosphate rocks is produced. Only the 15 % of the worldwide PG production is recycled (Garg & Jain, 2010). The 85 % of remaining is deposited without any treatment in regulated stacks, and it may have a negative impact on the environment. On the other hand, sulfur polymer cement (SPC) is a civil engineering material, that have recently emerged as stabilizing agent for various waste (López et al., 2011). This paper is focused on the valorization of phosphogypsum in a sulfur polymer cement.

EXPERIMENTAL

SPC samples were obtained by a mix of different proportions of phosphogypsum, sulfur, gravel, sand and a thermoplastic material used as modified sulfur containing polymer (Table 1). The SPC samples were manufactured according to López et al. (2011). Each sample was called as SPC X-Y where "X" and "Y" are the percentage % wt of elemental sulfur and PG in the mixtures respectively. Morphology and microstructural characterization of samples were performed in a Hitachi S2100 scanning electron microscope (SEM).

The mechanical properties of the SPCs samples cured at ambient temperature for 1 day of age, were measured according to UNE 196-1:2005 standard.

The radioactive characterization was carried out by using a gamma spectrometry system with a XtRa coaxial germanium detector (Canberra). The detector was coupled to a conventional electronic chain, including a multichannel analyser and was shielded with Fe 15 cm thick. The method to measure the radon potential and the emanation factors is described by López-Coto et al. (2009).

The equation of radon conservation in the building material has allowed us to develop a 3D model of diffusive transport in porous media. This model has been solved for two geometries: a block of 0.04x0.04x0.16 m^3 and a plate of 1x1x0.04 m^3, using a numerical algorithm based on finite elements on an unstructured tetrahedral mesh.

Knowing the exhalation rate of the building materials used to construct a specific room, it is possible by modelling to estimate the expected radon concentration in this room under certain ventilation conditions. In this sense, it has been applied a simple model of radon accumulation in a standard room of 5x5x2 m^3 coated on all sides by plates of the same material.

RESULTS AND DISCUSSION

The morphology appearance of the surface crack of PG-SPC samples is shown in Fig. 1. The plasticized sulfur covers homogeneously the rounded grains of arid and laminar crystals of phosphogypsum, formatting a solid matrix with low porosity (Fig. 1).

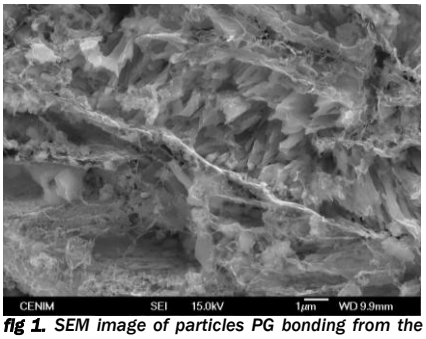


fig 1. *SEM image of particles PG bonding from the plasticized sulfur in SPC 26-40 sample.*

The compressive strength of the PG-SPC has a value between 49 and 62 MPa, and it is function of the PG content. The C_s values are similar to the SPC reference (58 MPa).

Table 2 shows the radionuclide concentration of PG and SPC samples. The radionuclides with the highest activity concentration in the SPC samples are ^{226}Ra (and its daughters of small half live: ^{222}Rn ^{218}Pb, ^{218}Bi, ^{214}Pb, ^{214}Bi, etc.) and ^{40}K. There is a good linear correlation between PG added and the activity concentration of ^{226}Ra ($y=5.49 + 8.25$ $R^2=0,9988$). To the PG value of x=0%, the activity concentration obtained is very low, around 8 $Bq{\cdot}kg^{-1}$ of ^{226}Ra, similar to ^{226}Ra activity concentration in SPC 21-0. If we consider x=100%, pure PG, it is obtained an activity concentration for ^{226}Ra of 557 $Bq{\cdot}kg^{-1}$, value very similar to indicated in Table 2 for PG sample, 589

Samples	Sulfur (S)	Gravel	Sand	PG	STX™	S/PG
SPC 21-0*	21.0	23.1	46.1	0.0	2.1	0.00
SPC 17-10	17.0	23.8	47.5	10.0	1.7	1.70
SPC 19-20	19.0	19.7	39.4	20.0	1.9	0.95
SPC 21-30	21.0	15.6	31.3	30.0	2.1	0.70
SPC 26-40	26.0	10.5	20.9	40.0	2.6	0.65
SPC 30-50	30.0	5.7	11.3	50.0	3.0	0.60

Table 1. *Composition of SPC samples (%wt.) and sulfur/PG ratios. Gravel/sand=0.5; Sulfur/STX™=10*Calcium carbonate (99.5% purity Panreac) in substitution of PG.*

palabras clave: Fosfoyeso, Radón, Microencapsulación, Cementos Poliméricos de Azufre

key words: Phosphogypsum, Radon, Microencapsulation, Sulfur Polymer Concrete

* corresponding author: **irenegd@cenim.csic.es**

Code	SPC 21-0	SPC 17-10	SPC 19-20	SPC 21-30	SPC 26-40	SPC 30-50	PG
% PG	0	10	20	30	40	50	100
^{210}Pb	8.0 ±0.6	70 ±5.0	143 ±9.0	219 ±13.0	264 ±16.0	340 ±20.0	624 ±37.0
^{238}U (^{234}Th)	12 ±2.0	21 ±2.0	12 ±2.0	38 ±3.0	50 ±4.0	60 ±4.0	97 ±6.0
^{232}Th (^{212}Pb)	9.1 ±0.6	9.4 ±0.7	8.6 ±0.6	8.1 ±0.5	5.9 ±0.4	5.8 ±0.4	8.2 ±1.0
^{226}Ra	7.4 ±0.5	63 ±4.0	115 ±7.0	179 ±11.0	226 ±13.0	282 ±17	589 ±34.0
^{228}Th	8.8 ±0.8	8.7 ±0.7	<6	6.8 ±0.7	7.3 ±0.6	6.1 ±0.6	7.8 ±0.7
^{228}Ra (^{228}Ac)	8.2 ±0.8	8.6 ±0.8	8.8 ±0.8	6.9 ±0.7	< 4	<4	8 ±1.0
^{40}K	580 ±30.0	528 ±32.0	394 ±24.0	347 ±21	239 ±15.0	143 ±10.0	<18
Index	0.26	0.43	0.56	0.75	0.85	1.01	2.01

Table 2. *Radionuclide concentration of SPC –PG samples and PG (Bq·kg^{-1}).*

Bq·kg^{-1}.
The activity concentration index (I) was calculated (Ec. 1):

$$I=[^{226}Ra]/300+[^{228}Ra]/200+[^{40}K]/3000 \quad (1)$$

Where [^{226}Ra], [^{228}Ra], [^{40}K] are, respectively, the activity concentrations in the building material considered, expressed in Bq·Kg^{-1}. The activity concentration index (I) in the studied samples agrees with the EU references values, in the range 0.3 – 1 mSv·a^{-1} (Table 2) (EC, 1999). Only SPC 30-50, with the 50% of PG, presents an I value around 1, so this could not be used in bulk amounts.

It has been carried out by modelling a simulation of a block of polymer cement (SPC 30-50) that emanates through all its sides excepting for the base (0.04x0.16 m^2). The blocks do not have an uniform radon exhalation rate, showing the geometry effect of this parameter (Fig. 2). In turn, the mean value for radon exhalation throughout its surface in contact with air is 3.6 ± 1.6 Bq·m^{-2}·h^{-1}, very similar to the experimental values ones.

	E	*σ*	*C_{Rn} (λ_v = 2 h^{-1})*	*C_{Rn} (λ_v = 0.1 h^{-1})*
SPC 17-10	*4.0*	*0.5*	*4*	*67*
SPC 19-20	*4.4*	*0.5*	*4*	*74*
SPC 21-30	*8.7*	*1.1*	*8*	*146*
SPC 26-40	*7.5*	*0.9*	*7*	*125*
SPC 30-50	*11.7*	*1.4*	*10*	*196*

Table 3. *Radon exhalation rate, E (Bq m^{-2} h^{-1}), of a plate (1x1x0.04 m^3) and the expected radon concentration, C_R (Bq·m^{-3}), in a standard room.*

This model was applied to different plates 1x1x0.04 m^3 made off SPC-PG samples, the exhalation rates range from 2 to 12 Bq·m^{-2}·h^{-1} (Table 4), being of the same order of magnitude or slightly higher of typical building materials (1–10 Bq·m^{-2}·h^{-1}).

The plate made with SPC 30-50 presents the highest mean values for the exhalation rate, 11.7 ± 1.4 Bq·m^{-2}·h^{-1}, assuming an exhalation only in one side; it is due to the highest Rn Pot values, 30.6 Bq·kg^{-1}. Fig. 3 shows the radon exhalation rates obtained for different surface points of plate SPC 30-50; the highest values are found near the edges of the plate. Thus, the central part of the plate presents a value of 9 Bq·m^{-2}·h^{-1}, while their edges have values until above 15 Bq·m^{-2}·h^{-1}.

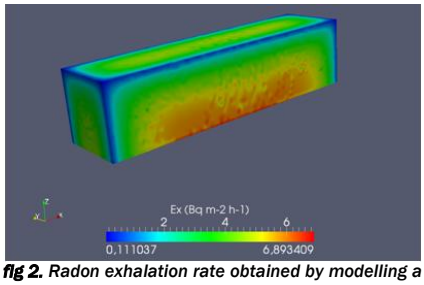


fig 2. *Radon exhalation rate obtained by modelling a specimen of 0.004 x 0.004 x 0.16 m^3 made with SPC 30-50 sample.*

The expected radon concentration inside a standard room (5x4x2.5 m^3) built with the plates (Fig. 3) is presented in Table 3. In the standard room with a good ventilation (air enhance, λ_v = 2 h^{-1}), the highest expected radon concentration is reached inside the room with SPC 30-50, C_{Rn}=10 Bq·m^{-3}, but this value did not exceed the average radon concentrations to 200 Bq·m^{-3}, reference value in the EU for new houses. Under poor ventilation (λ_v = 0.1 h^{-1}) the average radon concentrations increase. In SPC 30-50 the radon concentration achieved was 196 Bq·m^{-3}, very similar to the reference value in the EU, 200 Bq·m^{-3}.

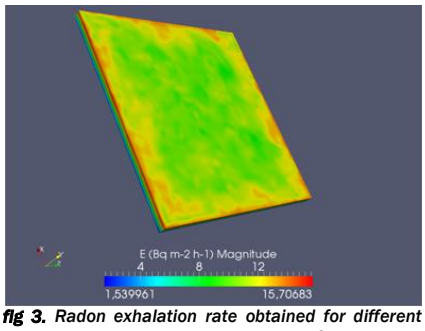


fig 3. *Radon exhalation rate obtained for different surface points of plate (1 x 1 x 0.04 m^3) of SPC 30-50 samples.*

CONCLUSIONS

SPC permitted the stabilization and solidification of PG with a low radionuclide. The incorporation of PG to the SPC does no significantly change the physical and mechanical properties of SPC when the PG is added in the 10-40% weight range. Activity concentration indices in the SPC-PG samples are lower than reference values. Therefore, these SPC-PGs can be used without radiological restrictions in manufacture building materials.

ACKNOWLEDGEMENTS

To the Spanish National R&D&I Plan (Project CTQ200802012/PPQ). Dr. I. García-Díaz to the MECC for the contract (Ref. FPDI-2013-16391) co-financed by the European Social Fund.

REFERENCES

Garg, M. & Jain, N., (2010) Waste gypsum from intermediate dye industries for production of building materials, Constr. Build. Mater., **24**, 1632-1637.

Lopez, F.A., Gázquez, M., Alguacil, F.J., Bolívar, J.P., García-Díaz, I., Lopez-Coto, I. (2011) Microencapsulation of phosphogypsum into a sulfur polymer matrix: Physico-chemical and radiological characterization. J. Hazard. Mat., **192**, 234-245.

López-Coto, I., Mas, J.L., Bolivar, J.P., García-Tenorio, R. (2009) A short time method to measure the radón potential of a porous material. Appl, Radiat. Isotopes, **67**, 133-138.

EC, Office European Commission Report on Radiological Protection Principles concerning the natural radioactive of building materials, Radiation Protection 112, Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1999.

Mixing-Induced Precipitation in Brine Mining: Reactive Transport Modeling

/ ALEJANDRO GARCÍA-GIL (1), MAR GARCÍA-ALCARAZ (2), ENRIC VAZQUEZ (2), CARLOS AYORA (2*)

(1) Departamento de Geología. Universidad Zaragoza, Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza
(2) Grupo Hidrología Subterránea, UPC-CSIC, Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, Jordi Girona 18, 08034 Barcelona

INTRODUCTION

Continental brines have become the leading raw material for lithium production worldwide. Lithium-bearing brines are found in salt aquifers (mainly halite) in the nucleus of salars (salt flats). Because of extremely high evaporation rates, the primary discharge occurs by evaporation keeping the water table below the surface.

Brines are exploited through pumping wells or ditches excavated in halite aquifers and evaporation of the brine in solar ponds to further concentration. In this type of mining, such as that in Atacama (Chile), a fast and drastic loss in the hydraulic efficiency of the pumping wells threatens the feasibility of the exploitation. We postulate here that the hydraulic efficiency loss is due to salt precipitation induced by brine mixing. The effects of mixing solutions has only been considered to explain carbonate dissolution at the seawater intrusion front in coastal aquifers (Sanford & Konikow, 1989), and two explain the deep cavity formation required to allocate Mississippi Valley-type deposits (Corbella et al., 2004).

The aim of this work is to study the feasibility of the hypothesis of brine mixing and mineral precipitation in the brine exploitation of the Atacama Salar, by means of reactive transport modeling.

STUDY SITE

The Atacama Salar is a closed saline basin which forms part of the current inner fore arc of northern Chile. With a 1400 km² outcrop area, the salt nucleus constitutes a multilayer halite aquifer. It can be distinguish (Fig. 1): (I) Unit A is an unconfined aquifer mainly composed of pure halite with several discontinuity planes (probably stratification planes). It is 12 to 15 m thick and has high hydraulic conductivities. (II) A less permeable body of 2 to 8 m thick acting as an aquitard which consist of halite that may have gypsum levels. (III) Unit B is a semi-confined aquifermade up of halite, 8 to 11 m thick and highly conductive. (IV) A lowpermeability body is at the bottom of the mined system.

Two different brines are identified in aquifers "A" and "B" with a transition brine in the aquitard separating those aquifers. Brine extraction is carried out via brine pumping fields, i.e. horizontal drains (1 km length) connected with vertical extraction well (Fig. 1). Hundreds of pumping wells are distributed according to a regular grid. Due to consistency of halite rock, no casing is used.

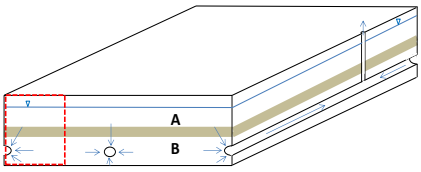


fig 1. *Sketch of the brine exploitation, with two aquifers, A and B, separated by an aquitard. The area within the dotted line represents the modeled domain.*

During the brine extraction, a drop in the brine level in the well is observed. The level drop is caused by an exponential decrease inhydraulicconductivity and causes a rapid decrease in the brine pumping efficiency. This level drop is satisfactorily modeled assuming an 'skin effect', i.e., the existence of a low permeability skin around the pumping well. Indeed, massive precipitation of salts is observed in and around the wells and drains (Fig. 2).



fig 2. *Gypsum precipitates around in a well.*

REACTIVE TRANSPORT MODELING

A reactive transport modeling of a transversal section of the horizontal drain has been used to investigate the processes leading to salt precipitation in the surroundings of a drain. To solve the multisolute reactive transport RETRASO code (Saaltink et al., 1998) has been used.

For each time increment, the porosity is updated according to the molar volume of the precipitated phases. Porosity variation modifies permeability in the simulations according to Kozeny'sequation:

$$k = k_0 \frac{\emptyset^3}{(1-\emptyset)^2} \frac{(1-\emptyset_0)^2}{\emptyset_0^2}$$

where $\emptyset_0$ is the initial porosity and k_0 the intrinsic permeability for matrix $\emptyset_0$.

The model domain is 40 x 500 m section normal to the drain. Because the symmetry of the problem under consideration only half of the transversal section to the drain is modeled (see modeled section in Fig. 1). The model simulates 90 days of pumping with a pumping rate of 0.01

palabras clave: Salmuera, Mezcla, Precipitación, Yeso, Halita, Atacama, Permeabilidad, Colmatación, Transporte Reactivo

key words: Brine, Mixing, Precipitation, Gypsum, Halite, Atacama, Permeability, Clogging, Reactive Transport

* corresponding author: **calgeo@idaea.csic.es**

L/s in the center of the drain. No flow is considered through the top and bottom boundaries, and constant head at the boundary opposite to pumping. Pitzer ion-ion interaction model has been used in the geochemical calculations.

RESULTS AND DISCUSSION

According to field observations, the reactive transport calculations predict a thin mixing zone and gypsum precipitation in the aquitard between units A and B (Fig. 3). However, most of gypsum precipitation takes place around the drain (Fig. 3). Precipitation is not symmetrical. There is a zone with a low rate of gypsum precipitation which can be called "no reactive channel" (Fig. 3). Halite precipitation is two orders of magnitude lower than gypsum (not represented). Porosity decreases towards the drain from 5%, as the initial porosity, to 0.18 % in the drain wall. Within the "no reactive channel" the porosity remains above 2%.

Pumping generates hydraulic gradients forcing the upper brine to flow through the aquitard unit towards the lower aquifer (Unit B). This flow fieldproduces a mixing of the brines A and B. The mixing of two brines in equilibrium with a salt produces supersaturation and precipitation of the salt. Indeed, Fig. 4 shows the representation of the gypsum equilibrium equation (x*y=K). Although activities should be represented instead molalities, the total salinity is almost constant, and therefore the activity coefficients and the activity of water can be assumed constant and included in K. Any brine equilibrated with gypsum, such as A and B, will plot within the equilibrium line. Any brine with higher Ca and/or SO_4 will be supersaturated. In contrast, any mixture of two brines equilibrated with gypsumwill plot within the straight segment AB, and therefore in the supersaturation field. Because of gypsum stoichiometry, precipitation will move the mixture to the equilibrium around a 1:1 slope line. The distance from the conservative line to the equilibrium line determines the mass of gypsum precipitated. It is easy to see that: 1) the more different Ca and SO_4 concentrations are in the mixing brines, the moreprecipitation occurs; and 2) 50% mixing results in maximum amount of mass precipitated. The same discussion can be made for halite. However, Cl and Na concentration in A and B brines are relatively similar, their mixing line is almost coincident with the equilibrium curve, and only a small amount of halite precipitates.

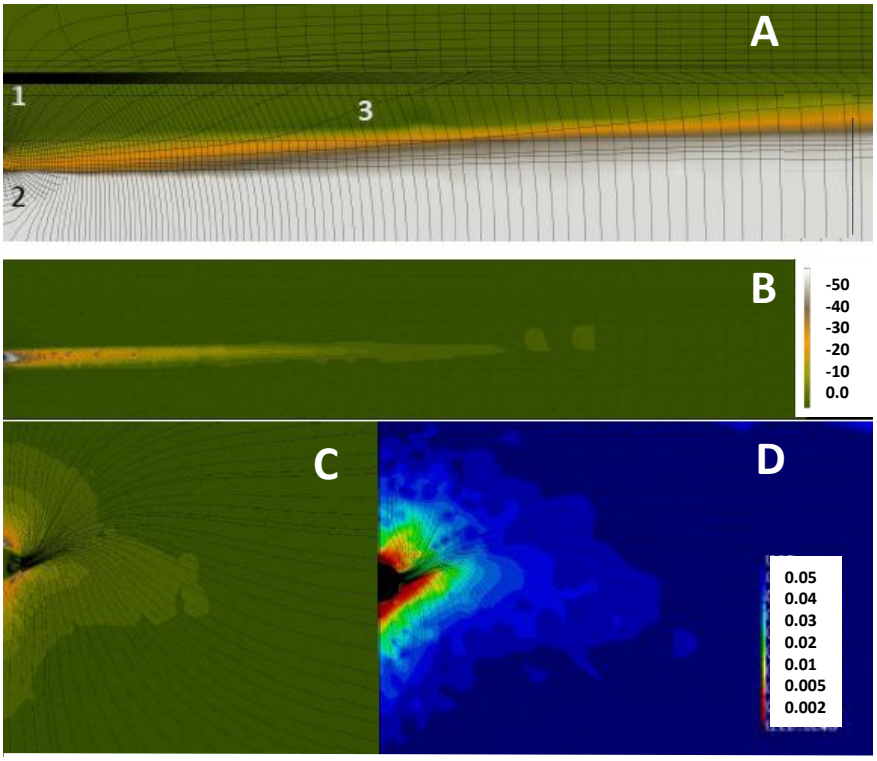


fig 3. *A) Zones with brine A (green), B (white) and mixture of both (orange) marked by the concentration of a conservative element. Isopotential lines are plotted in the background. B) Mass of gypsum precipitated (mol/m3). Flow lines plotted in the background. C) Detail of B around the drain. D) Porosity .All the graphics correspond to results after 90 days calculation.*

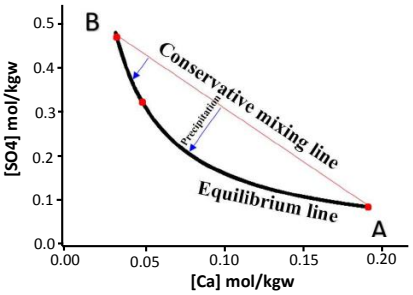


fig 4. *Ideal mixing of two brines (A and B) that are in equilibrium with gypsum. If mixing is non-reactive, theresulting mixture will be supersaturated. Returning to equilibrium requires precipitation.*

Close to the drain, descending brine. A (path 1 of Fig. 3) invades the aquifer with brine B, high mixing occurs and massive gypsum (and minor halite) precipitates in the area abovethe drain during the initial 15 days (Fig. 3). Meanwhile, brine B flows from far regions through more permeable aquifer B towards the drain. It mixes with descending brine A, which has invaded the drain area, and precipitated gypsum below the drain (path2 of Fig. 3). In between these two paths, brines A and B have been mixed up during their flow to the drainprecipitating small amounts of salts along the mixing (path 3 in Fig. 3). The mixture has exhausted most of its precipitation potential and forms a 'non-reactive' channel.

As hydraulic conductivity changes with porosity, after approximately 15 days top and bottom environments of the drain has undergone mineral clogging, and very small flow rates cross clogged areas. In this setting, ascending and descending flow paths are forced to flow towards the "no reactive channel". The thickness of this channel progressively wanes, and the efficiency of the well exponentially drops.

REFERENCES

Corbella, M., Ayora, C.,Cardellach, E. (2004): Hydrothermal mixing, carbonate dissolution and sulfide precipitation in Mississippi Valley-type deposits: Mineralium Deposita, ***39,*** *344-357.*

Saaltink M.W., Ayora C., Carrera J. (1998): A mathematical formulation for reactive ransport that eliminates mineral concentrations. Water Resources Research, ***3****, 1649–1656.*

Sanford, W.E., & Konikow, L.F. (1989): Simulation of calcite dissolution and porosity changes in saltwater mixing zones in coastal aquifers: Water Resources Research, ***25****, 655-667.*

Sobre los Experimentos de Creación de Vida de Andrew Crosse

/ Juan Manuel García Ruiz (1)

(1) Laboratorio de Estudios Cristalográficos. Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada. Av. De las Palmeras 4. 18100, Armilla (España)

INTRODUCCIÓN

Uno de los personajes más exitosos y conocidos de la historia de la literatura y el cine de ficción es el creado por la escritora Mary Shelley en 1817 en su libro "Frankenstein o el moderno Prometeo". Paradójicamente, uno de los científicos menos conocidos y más misteriosos de la historia de la ciencia británica es Andrew Crosse, el individuo real en el que, según se suele afirmar, Mary Shelley basó su historia (Haining, 1979).

Durante los trabajos de documentación científica de la exposición "CRISTALES: UN MUNDO POR DESCUBRIR" hemos topado con varios artículos sobre este experto en electrocristalización que protagonizó uno de los episodios más controvertidos de la historia de la ciencia del siglo XIX, cuando se dieron a conocer sus experimentos sobre creación de vida en el laboratorio. Los enigmáticos experimentos que dieron lugar a la polémica son muy similares desde el punto de vista químico a los experimentos conocidos como jardines químicos. En este trabajo discuto esta propuesta y su relevancia en el contexto histórico de las investigaciones sobre creación de vida.

¿QUIÉN FUE ANDREW CROSSE?

Andrew Crosse (Quantock Hills, Inglaterra, 17 de junio de 1784 - 06 de julio 1855) fue un personaje fascinante, un político radical, un poeta y científico aficionado que exploró la electricidad y electrocristalización. La electricidad era un tema novedoso en la ciencia de los primeros años del siglo XIX. Se había descubierto recientemente y aún era en esa época una forma no bien conocida pero poderosa de energía. Crosse se percató de que "incluso en su infancia [la electricidad] debe estar conectada íntimamente con todas las operaciones de la química, -con el magnetismo, la luz y el calor- al parecer, una propiedad que pertenece a toda la materia, y tal vez va a través de todo el espacio, de sol a sol, de planeta a planeta, y no es improbable que sea la causa secundaria de todos los cambios que se producen en los sistemas animales, vegetales y gaseosos".

Andrew Crosse dedicó gran parte de su trabajo experimental a la cristalización de minerales. Desde su primera experiencia en 1807, cuando creció el carbonato de calcio en el ánodo de un experimento de electrocristalización, siguió experimentando el efecto de la electricidad sobre disoluciones hirvientes y sintetizó "cerca de 200 variedades de minerales, que se asemeja exactamente en todos los aspectos a los que se encuentran en la naturaleza" (C. Crosse, 1857). De acuerdo con la práctica de la época para los científicos aficionados, Crosse no reporta sus experimentos excepto de forma epistolar a sus colegas y amigos. También debió de tener un cuaderno de laboratorio donde recogió sus experimentos, como por ejemplo el de la formación de sulfato de calcio (muy probablemente yeso) en piedras calizas y brechas calcáreas, notas que posteriormente su esposa describió en el libro que dedicó a su memoria (C. Crosse, 1857). Es interesante subrayar que estas memorias están dedicadas a Sir Roderick Murchison, director del Geological Survey of Great Britain.

LOS EXPERIMENTOS DE CREACIÓN DE ÁCAROS

En 1836 Andrew Crosse comunicó a la London Electrical Society los resultados de su impactante trabajo de investigación que los medios habían descrito como generación espontánea de vida y que el comienza describiendo como "... a full account of my electrical experiments, in which a certain insect made its unexpected appearance". La comunicación fue publicada en 1938 en los Annals of Magnetism, Electricity and Chemistry (Crosse, 1938) y posteriomente fue reimpresa en *The American Journal of Science & Arts* en 1939 (Crosse, 1939).

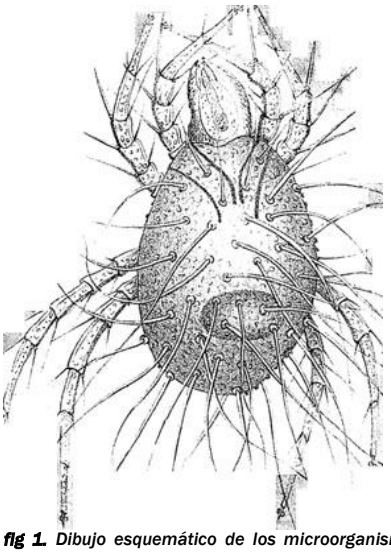


fig 1. *Dibujo esquemático de los microorganismos encontrados en los experimentos de Crosse.*

Los experimentos descritos por Crosse son claros aunque desgraciadamente no suficientemente detallados para reproducirlos con precisión. Pero sin lugar a duda la disolución de partida fue una disolución de silicato potásico que el mismo prepara en su laboratorio. No sabemos la concentración usada pero es una disolución de pH muy básico a la que -según el mismo detalla- "se le añade acido clorhídrico diluido hasta la sobresaturación". La adición de ácido diluido provoca la bajada de pH pero no debe ser una acidificación importante porque por debajo de pH 12, la disolución de silicato potásico gelifica. Esta disolución la vertió sobre una roca procedente del Vesubio que el mismo

palabras clave: Andrew Crosse, Jardines de sílice, Historia de la vida. | ***key words*** Andrew Crosse, Silica garden, History of Chemistry.

* corresponding author: jdelgado@udc.es

describe como un óxido de hierro. A esa roca le aplica una corriente eléctrica equivalente a una pila de unos 8 voltios. El resultado de esos experimentos es la aparición de unas eflorescencias microscópicas de color blanquecino, de la que salen varias ramificaciones que parecen como cerdas.

La receta química de esos experimentos es muy similar a lo que se conoce desde principios del siglo XX como jardines de sílice (Glaab et al., 2012). Para realizar jardines de sílice se parte de una disolución acuosa de silicato de sodio a pH mayor de 12 que se vierte sobre un trozo de sal metálica soluble. La disolución de la sal provoca una disolución muy ácida que reacciona con la disolución de silicato de sodio formando una membrana de silicato metálico hidratado (MSH). Suelen usarse sales solubles de hierro, cobre, cobalto, níquel, cromo, calcio, etc... Dentro del volumen delimitado por la membrana MSH, la concentración iónica aumenta continuamente. La membrana MSH es totalmente permeable, de modo que las moléculas de agua de la solución de silicato difunden a través de ella para equilibrar la fuerza iónica. Esto crea una presión osmótica creciente dentro del volumen rodeado por la membrana de MSH. Cuando ésta no resiste la presión se rompe eyectando el líquido interior. Este chorro de fluido ácido reacciona de nuevo con la solución de silicato sódico formando túbulos huecos.

Si bien los experimentos de jardines de sílice se realizan habitualmente con silicato sódico, la descripción de los resultados que hace Crosse es muy similar a la formación de jardines osmóticos. De hecho el único dibujo de esas aparentes formas de vida (Fig. 1) es muy similar a algunas fotos publicadas de jardines de calcio. Para comprobarlo hemos sustituido el silicato de sodio por el potásico en recetas típicas de jardines de sílice y hemos reproducido los mismos experimentos. Por supuesto, nunca se han obtenido formas que se muevan como describe Crosse en algunos de sus experimentos, ni tampoco hemos observado que la corriente de una pila de nueve voltios tenga algún efecto sobre la formación de los jardines de sílice. Sin embargo, me parece prácticamente inevitable que en los experimentos realizados por Crosse o por algunos colegas posteriormente (Brewster, 1855; Roberton, 1838) no hayan aparecido estructuras osmóticas de tipo jardines de sílice. El impacto mediático de los experimentos de Crosse fue enorme (Secord, 1989) y desde Faraday a Murchison puede decirse que no hubo científico en el mundo occidental que no estuviera al tanto de sus polémicos resultados. Sin embargo no hay constancia de que nadie apuntara la similitud de los experimentos reportados con los jardines de sílice. Eso demuestra que durante la primera mitad del siglo XIX no se conocía el fenómeno osmótico de la reacción de formación de MSH que cincuenta años más tarde tuvieron tanta importancia en los intentos de creación de vida artificial.

Andrew Crosse y Frankenstein.

Tras la publicación del libro de Haining en 1979 es un lugar común afirmar que Mary Shelley se inspiró en la figura de Andrew Crosse para escribir su novela sobre la creación de vida usando la electricidad. No he encontrado ninguna prueba documental que lo valide. Además de las pruebas aportadas por otros autores sobre la inconsistencia de esa hipótesis, como por ejemplo la extemporaneidad (Shelley escribió su novela en 1914, mientras que los experimentos relevantes de Crosse fueron reportados en 1836) puede demostrarse que todos los experimentos de electrocristalización realizados por Crosse a lo largo de su vida tenían como objetivo la síntesis mineral, incluido el famoso experimento de "creación de vida", cuyo objetivo no era otro que la cristalización del cuarzo.

CONCLUSIONES

1. La supuesta reivindicación de creación de la vida por A. Crosse fue una invención periodística, iniciada sin intención aviesa pero imparable posteriormente.
2. Los experimentos donde Crosse encontró formas aparentes de vida tenían como objetivo sintetizar cristales de cuarzo a partir de disoluciones de silicato de potasa con la ayuda de la electricidad.
3. Crosse nunca reivindicó la creación de vida, sino que explicó sus resultados como una posible reanimación de óvulos ya existentes en las rocas.
4. La química de los experimentos y las estructuras que Crosse describe en sus experimentos son muy similares a las de la reacción conocida como jardines de sílice.
5. Nuestros experimentos muestran que con la receta reportada por Crosse pueden obtenerse formaciones osmóticas de silicato metálico hidratado de hierro, calcio y estroncio.
6. Ninguno de los científicos de la época que estuvieron al tanto de los polémicos resultados mencionó la química osmótica como una explicación de los experimentos.
7. El caso Crosse demuestra la importancia del contexto científico en la interpretación y significado de los experimentos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Martha Santana haberme informado de la figura de Andrew Crosse y convencido de su interés para la historia de la cristalización, y a Francisca Espinosa su colaboración en la realización de los experimentos. Este trabajo está financiado por el European Research Council dentro del European Union's Seventh Framework Programme (*FP7/2007-2013*)/ERC *grant agreement* nº 340863".

REFERENCIAS

Brewster, D. (1855): British Association Report (1855), page 9: On the Existence of Acari in Mica

*Crosse, A. (1839): The American Journal of Science & Arts, **35**: 125-137.*

*— (1838): Annals of Electricity, Magnetism, & Chemistry, **2**, 246-257.*

Crosse, C.A.H. (1857): Memorials Scientific and Literary of Andrew Crosse, The electrician. Longman, Brown, Green, Longmans and Roberts, London, 359 p.

Glaab, F et al. (2012): Angew. Chem. Int. Ed. 51, 4317-4321.

Gould, R.T. (1928): Oddities - A book of unexplained facts, 1928, Philip Allan & Co., Quality House, England.

Haining, P. (1979): The man who was Frankestein. Frederick Muller, London, 166 p.

Roberton, M. (1837): Reprint of Comptes Rendu Acad. Sci., Paris, Note on a kind of Acarus presented to the Academy.

Secord, J. A. (1989): "Extraordinary Experiment: Electricity and the Creation of Life in Victorian England." In The Uses of Experiment: Studies in the Natural Sciences. Ed. David Gooding, Trevor Pinch and Simon Schaffer. Cambridge: Cambridge University Press. 337-83.

Caracterización Físico-Química y Radiactiva del Inatacado de Ilmenita para su Valorización

/ MANUEL GÁZQUEZ (1*), JUAN PEDRO BOLIVAR (1), FEDERICO VACA (1), RAFAEL GARCÍA-TENORIO (2)

(1) Universidad de Huelva, Avda de las Fuerzas Armadas S/N, Campus de El Carmen, 21071, Huelva, (España)
(2) Universidad de Sevilla, Avda Reina Mercedes, Departamento de Física aplicada II, Sevilla, (España)

INTRODUCCIÓN

Cualquier proceso industrial que requiera el uso de materias primas y aplique transformaciones físicas y/o químicas, generan residuos. Por ello, la valorización de los mismos es objeto de una profunda investigación, sin dejar de lado los posibles beneficios económicos (Deydier et al., 2005). La minimización en la producción de residuos, evitando su liberación directa al medio ambiente, genera no sólo beneficios ambientales sino también la obtención de ciertos co-productos (Chen et al., 2002).

Una etapa previa a la valorización de los residuos consiste en su exhaustiva caracterización, con objeto de evaluar las implicaciones medioambientales y de salud en los futuros usos comerciales del mismo. En nuestro caso, hemos realizado el estudio en una industria NORM (Natural Occurring Radioactive Materials), situada en la provincia de Huelva, dedicada a la producción de pigmento de dióxido de titanio (TiO_2). Esta planta lo produce por la "vía sulfato" utilizando como principales materias primas un mineral denominado ilmenita (Fe_2TiO_3), Slag (Ilmenita fundida) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 al 98 %). Un esquema general del proceso de producción se muestra en la Fig 1.

El material a caracterizar es el primer residuo que se genera en el proceso industrial, "lodos inatacados", compuesto por los materiales refractarios e inatacados del proceso de digestión ácida inicial. Una vez separados los "inatacados", se realiza la precipitación por hidrólisis del dióxido de titanio. En el proceso de separación por precipitación del TiO_2 se generan una serie de efluentes ácidos, realizándose un filtrado y lavado de la pulpa de dióxido de titanio para eliminar los restos de acidez (Fig 1).

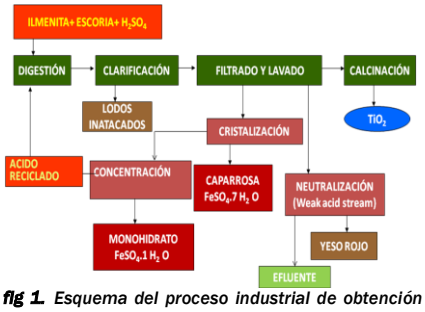


fig 1. Esquema del proceso industrial de obtención de TiO_2.

A continuación, la etapa de calcinación, donde se elimina la hidratación del dióxido de titanio, acondicionando el producto mediante molienda, revestimiento y micronizado, hasta la obtención del pigmento comercial. Del sobrenadante de la precipitación del TiO_2 se obtiene una disolución ácida, con sulfatos metálicos en disolución, que es tratada para obtener, la caparrosa, ($FeSO_4{\cdot}7H_2O$). La solución remanente se concentra, precipitando el Sulfafer® ($FeSO_4{\cdot}1H_2O$). Finalmente, nos queda un ácido sulfúrico que se recicla en el proceso, como ácido débil necesario en la activación de la digestión ácida.

Anualmente, se generan unas 30000 t de inatacados (LODOS), que hasta la actualidad no han tenido utilidad alguna, siendo destinados a vertedero

MATERIALES Y METODOS

Las materias primas (ILM y SLAG) y residuo (LODO), se recogieron en 5 muestreos durante un mes, para analizar la posible variabilidad temporal en su composición. Las muestras se secaron a 105 ºC hasta peso constante, procediéndose a su molienda y tamizado.

Se realizó una identificación de las distintas fases minerales por difracción de rayos-X (DRX), usando el método de polvo desorientado en un difractómetro Bruker, empleando la radiación Kα del Cu, mediante su excitación con una corriente de 30 mA de intensidad y 40 kV de tensión. Además, se empleó la microscopía electrónica de barrido, usando un sistema JEOL JSM-5410 a 20 kV, equipado con un espectrómetro de rayos X dispersados. Para el análisis químico de los elementos mayoritarios, se aplicó la técnica de fluorescencia de rayos X, utilizando para ello un espectrómetro marca Bruker S4 Pioneer, provisto con tubo de rodio y detectores de flujo y centelleo.

Las concentraciones de los radionúclidos por espectrometría gamma fueron medidas con detectores de germanio de alta resolución y bajo fondo. Las concentraciones de isótopos de U y Th se determinaron mediante espectrometría alfa, utilizando detectores semiconductores de Si de implantación iónica. Para estas medidas se usó un método radioquímico, el cual permite el aislamiento secuencial y posterior electrodeposición de los isótopos de uranio y de torio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de FRX, tabla 1, muestran que en la ilmenita (ILM), la concentración de Fe (44%) y Ti (50%), son las esperables (Chernet, 1999). El slag (SLAG), resultado de la fundición térmica de la ilmenita (Pourabdoli et al., 2006), muestra una notable reducción de Fe, 10 %, enriqueciéndose de otros elementos, 75 % de TiO_2 y 5 % de MgO. En cuanto a los lodos, cabe destacar el contenido elevado de Ti insoluble (53%), lo que se corresponde con un 5 % del Ti total que entra en el proceso. Además, presenta niveles apreciables de FeO_T (13.7 %), SiO_2 (16.8 %) y ZrO_2 (1.65 %) (Vilches et al, 2003).

palabras clave: Residuo NORM, Dióxido de titanio, Caracterización de residuos, Inatacados de ilmenita.

key words: *NORM waste,* Titanium dioxide, Characterization waste, Ilmenite undisolved muds.

* corresponding author: manuel.gazquez@dfa.uhu.es

	SiO_2	FeO_T	ZrO_2	MgO	SO_3	TiO_2
ILM	0.71±0.30	44±2	0.15±0.03	0.33±0.16	<0.01	50±1
SLAG	2.5±0.1	10.7±0.3	0.05±0.01	5.06±0.06	0.17±0.02	75.3±0.4
LODO	16.8 ±1.6	13.7 ± 0.9	1.65±0.06	1.33 ± 0.02	6.1 ± 1.6	51.2±1.1
Soil *	66.6	5.04	-	2.48	-	0.64

Tabla 1. Concentración (%) de elementos mayoritarios medidos por FRX en las materias primas y el lodo. FeO_T es la composición total de hierro. * Composición media de suelos naturales (Rudnick y Gao, 2003).

En cuanto a la mineralogía, las muestras de ILM presentan tres fases; ilmenita ($FeTiO_3$), rutilo (TiO_2) y pseudorutilo ($Fe^{3+}{}_2Ti_3O_9$), tabla 2. En el slag, la fase mayoritaria es la armalcolita ($(Mg,Fe^{2+})Ti_2O_5$), con cierta presencia de rutilo. Por último, en los lodos, la fase cristalina mayoritaria es el rutilo, además de fases minerales no encontradas con anterioridad zircón, cuarzo y óxidos de Fe y Ti, tabla 2, debido a la concentración que sufren los minerales de la materia prima.

Estas fases minerales se pueden observar en la Fig 2, donde la partícula 1 es una partícula de zircón, la 2 y 3 son cuarzo y la 4 y 5 ilmenita, como se observa en los espectros de la Fig 2.

En cuanto al contenido radiactivo, la ilmenita está enriquecida en radionucleidos naturales de la serie del torio y del uranio (Mc Nulty, 2007), con concentraciones alrededor de 90 y 400 Bq/kg de ^{238}U y ^{232}Th y descendientes, respectivamente, tabla 3. El lodo, es considerado material NORM, presentando una concentración de ^{226}Ra y ^{228}Ra, de 800 y 2500 Bq/kg, respectivamente. Este resultado es esperable teniendo en cuenta la insolubilidad del radio en forma de sulfato, tal y como se produce en el digestor (Landa, 2007). Podemos afirmar que casi la totalidad del radio que entra en el proceso asociado a la materia prima, queda en el residuo. Este hecho ha de ser tenido en cuenta para la futura valorización del residuo.

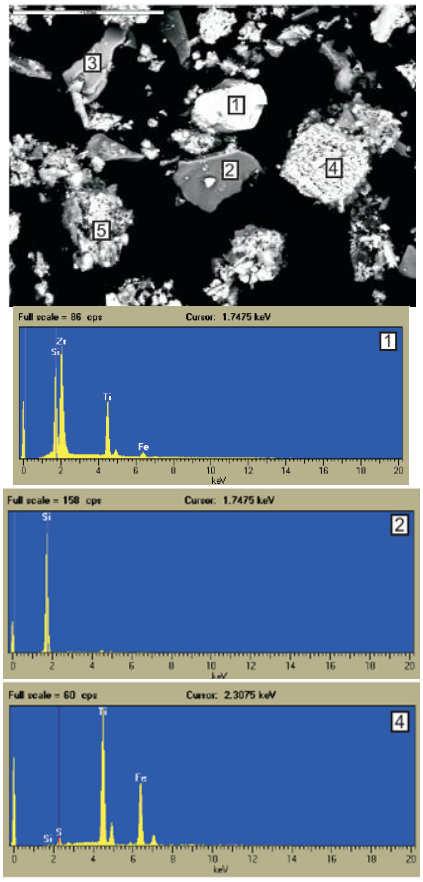


fig 2. *Análisis puntuales de partículas en la muestra LODO, y los espectros de los análisis químicos por EDX.*

	ILM	SLAG	MUD
Ilmenita ($FeTiO_3$)	71 ± 11	N.D.	22 ± 3
Rutilo(TiO_2)	7.0 ± 2.4	8.4 ± 2.4	34 ± 4
Pseudo-rutilo ($Fe^{3+}{}_2Ti_3O_9$)	20 ± 7	N.D.	N.D.
Armalcolita ($(Mg,Fe^{2+})Ti_2O_5$)	N.D.	91 ± 3	N.D.
Zircón($ZrSiO_4$)	*N.D.*	*N.D.*	*12 ± 2*
Cuarzo (SiO_2)	*N.D.*	*N.D.*	*13 ± 3*
Óxidos de Fe y Ti ($Fe_3Ti_3O_{10}$)	*N.D.*	*N.D.*	*18 ± 2*

Tabla 2.*Composición mineralógica (5 muestras) (%) de las materias primas y el lodo. N.D. No detectado.*

	H.R.	^{238}U	^{226}Ra	^{232}Th	^{228}Ra	^{40}K
Ilm	*3.0*	*95±10*	*110±10*	*420±15*	*440± 30*	*30±5*
Slag	*3.2*	*5.9±0.6*	*6.1±0.3*	*14±1*	*9.0±0.4*	*N.D.*
Lodo	*42*	*212±26*	*815±30*	*353±25*	*2584±60*	*284±11.*

Tabla 3. *Concentraciones medias de actividad, Bq/kg, de diversos radionúclidos naturales en las materias primas y residuo en el proceso de producción de dióxido de titanio. (H.R. Humedad relativa %). N.D., no detectado).*

CONCLUSIONES

El presente trabajo se ha centrado en la caracterización de un residuo (lodo) generado por la industria de TiO_2. El objetivo principal es conocer en profundidad dicho residuo para una posible futura valorización. Los resultados indican que en este residuo quedan concentrados los minerales refractarios e insolubles presentes en la materia prima, por ejemplo, el rutilo, zircón y cuarzo. Por otro lado, presentan una concentración significativa de TiO_2 (51%), equivalente al 5% del Ti que entra en el proceso.

El principal riesgo para la salud en el uso de este tipo de residuos, es su alto contenido en isótopos de radio (especialmente ^{228}Ra), lo que hace necesario incluir una evaluación radiológica para los diversos materiales fabricados con este tipo de residuos.

REFERENCIAS

Chen G., Lee H.,.Young K.L, Yue P.L., Wong A, T. Tao, And K.K.Choi. (2002): Glass recycling in cement production: and innovative approach". Waste Manage, ***22*** *747-753.*

Chernet T., (1999): Applied mineralogical studies on australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behaviour in the sulphate process. Mineral Engineering, 12(5), 485-495

Deydier E., Guilet R., Sarda S, P. Sharrock (2005): Physical and chemical characterization of crude meat and bone meal combustion residue: waste or raw material?. J. Hazard. Mat., ***B121****, 141–148.*

Landa R. Naturally occurring radionuclides from industrial sources: characteristics and fate in the environment, Radioactiv. Environm. (2007), volume 10 ISSN 1569-4860.

McNulty G.S. (2007). Production of titanium dioxide. Plenary lecture.NORM V International Conference Sevilla, Spain.

Pourabdoli M., Raygan S., Abdizadeh H., Hanaei K. (2006): Production of high titania slag by electro-slag crucible melting (ECSM) process. Int. J. Miner. Process., ***78****, 175–181.*

Rudnick R.L. y Gao S. (2003): Composition of the Continental Crust, Treatise of Geochemistry, , Elsevier, The Crust, ***3****, 1–64.*

Vilches L., Fernández-Pereira C., Olivares del Valle J., Vale J. (2003). Recycling potential of coal fly ash and titanium waste as new fireproof products. Chem. Eng. J., ***95****, 155–161.*

Microprobe and Micro-Raman Determination of Hemimorphite Speleothems in Mine Caves of SW Sardinia (Italy)

/ FERNANDO GAZQUEZ (1), JOSE MARIA CALAFORRA (2), FERNANDO RULL (3), JESUS MEDINA (3), AURELIO SANZ –ARRANZ (3), JO DE WAELE (4) AND PAOLO FORTI (4)*

(1) Godwin Laboratory, Department of Earth Sciences, University of Cambridge, Downing Street, CB2 3EQ, Cambridge (United Kingdom)
(2) Water Resources and Environmental Geology Research Group. University of Almería. Ctra. Sacramento s/n, 04120. (Spain)
(3) Unidad Asociada UVA-CSIC al Centro de Astrobiología (ERICA), University of Valladolid, Parque Tecnológico Boecillo, 47151, Valladolid (Spain)
(4) Italian Institute of Speleology, Department of Biological, Geological and Environmental Sciences, University of Bologna. Via Zamboni, 67, 40126. Bologna (Italy)

INTRODUCTION

Hemimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2{\cdot}H_2O$), previously called calamine together with smithsonite ($ZnCO_3$) and other Zn-bearing minerals, is one of the most common mined Zn ores worldwide. This sorosilicate usually occurs as an oxidation product at the upper parts of sphalerite [(Zn, Fe) S] bearing ore bodies, accompanied by other secondary minerals, which form the so-called iron cap or "*gossan*". The presence of hemimorphite in natural caves is rare and almost restricted to mine caves, normally of hypogenic origin and associated with the oxidation front of polysulfide deposits. Here we present mineralogical (Raman spectroscopy) and geochemical data (SEM-EDX) of several hemimorphite speleothems from two mine caves of the Iglesiente mining district in the SW Sardinia, Italy. These results have enabled us to envisage a genetic model for these speleothems.

GEOLOGICAL SETTING AND MATERIALS DESCRIPTION

The regional geology of the Carbonia-Iglesias mining district comprises low permeability metasandstones and phyllites, dolostone and limestone from Lower Cambrian to Ordovician-Silurian age. The Variscan deformation phase is responsible for low-grade metamorphism and several phases of magmatic intrusion, some of which produced skarn deposits as a result of the interactions between the igneous intrusive bodies and the carbonate rock. (Boni et al., 1992). Some caves in this region are developed in these skarn deposits.

Crovassa Quarziti Cave is located in Mt. San Giovanni, in which more than 50 caves were accidentally discovered as a result of the mining activities. This cave is associated with siliciclastic intrusions and oxidation of polymetallic ores that gave rise to Sulfuric Acid Speleogenesis (SAS) (De Waele et al., 2013). Evidences of hydrothermal activity in the Mt. San Giovanni Caves are the presence of calcite spars in some of its cavities, bell-shaped chambers and widespread subaqueous and subaerial corrosion forms. In Crovassa Quarziti Cave, hemimorphite appears in the form of 10-m-high flowstones made of submillimetric whitish to greenish laminae of this mineral. In cases, hemimorphite occurs directly on quarzitic materials. Occasionally, it appears deposited on blackish layers of oxides (sample GQ-01; Fig. 1) or forming part of stalactites (De Waele et al., 2013)

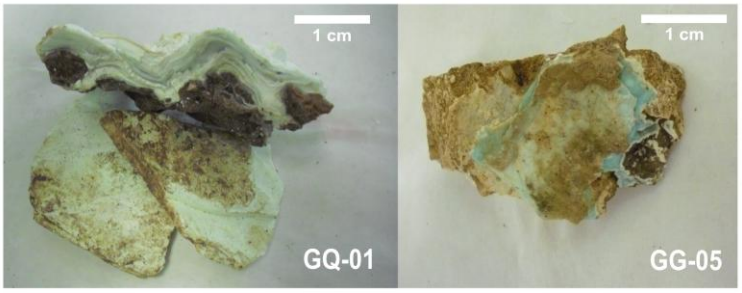


fig 1. *Hemimorphite flowstones from Grotta Quarziti Cave (GQ-01) and Monte Guisi Cave (GG-05).*

Monte Guisi Cave is carved in calcitic skarn, in which rich Pb-Zn (±Ba) mineralizations occur as veins, breccia cements, void-filling, and diagenetic replacements (Moldovan et al., 2013). Its speleothems comprise rare Pb-Zn-Cu-bearing minerals, such as dundasite ($PbAl_2(CO_3)_2(OH)_4{\cdot}H_2O$) and plancheite ($Cu_8(Si_4O_{11})2(OH)_4{\cdot}H_2O$), which have never been reported in other cave environments (Moldovan et al., 2013). In this cave, hemimorphite appears as 1-cm-thick bluish flowstones deposited on quartzite and oxides (GG-05; Fig. 1).

METHODS

The micro-Raman spectroscopy analysis used a Laser Research Electro-Optics (REO) working at 632.8 nm coupled to a spectrometer KOSI HoloSpec f/1.8i model from Kaiser. Microanalyses up to a 40 µm diameter spot were undertaken with a Nikon Eclipse E600 microscope using 50x magnification. The RUFF database was utilized for minerals identification. SEM microphotographs were taken using a HITACHI S-3500 instrument in high vacuum mode. The elemental chemistry was determined by Energy dispersive X-ray spectroscopy (micro-EDX microprobe). Semi-quantitative EDX microanalyses used an Oxford INCA 7210 X-ray detector. Results are given in weight %. 5 microanalyses were performed on each sample.

RESULTS

The Raman spectrum of the greenish laminae in sample GQ-01 shows the typical signal of hemimorphite (928, 673, 450, 396 and 329 cm^{-1}) (Fig. 2), whereas the dark materials on which this mineral precipitated are poorly crystalline Fe-Mn oxides (672 and 606 cm^{-1}). The EDX microanalyses found ~53

palabras clave: Hemimorfita, Espeleotemas, Cuevas en Minas

key words: Hemimorphite, Speleothems, Mine Caves

* corresponding author: **f.gazquez@ual.es**

% of Zn, ~29 % of O and ~14 % of Si in the hemimorphite layers, in addition to traces of Mg, Cl, Ca, Al, Ni, Fe and K (all below 1%). No significant compositional differences were detected between different laminae. The SEM images showed compact microcrystalline layers, 20-100 μm in width (Fig. 3A).

The bluish coatings in sample GG-05 were also identified as hemimorphite by Raman (Fig. 2). High Zn concentrations, up to 72 %, in addition to O (~20 %) and Si (~10 %) were detected, whereas the presence of minor elements was below the detection limit of the instrument (Fig. 2). The hemimorphite layers are deposited on quartzite, as revealed by the intense Raman signal centred in 462 cm^{-1} observed in the underlying material, which is assigned to the presence of SiO_2. In cases, between the quartz and hemimorphite layers there is a lamina of poorly crystalline oxides of Zn (21 %), Fe (19 %), Mn (6%), Cu (6 %) and Pb (2 %). The SEM images revealed tabular crystals forming "boxwork" morphologies in this hemimorphite flowstone (Fig. 3B).

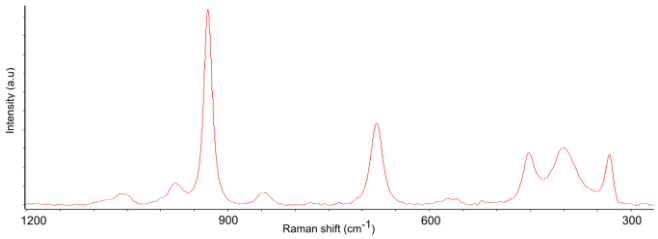


fig 2. Raman spectrum of hemimorphite in the analysed samples. Both samples showed similar spectra

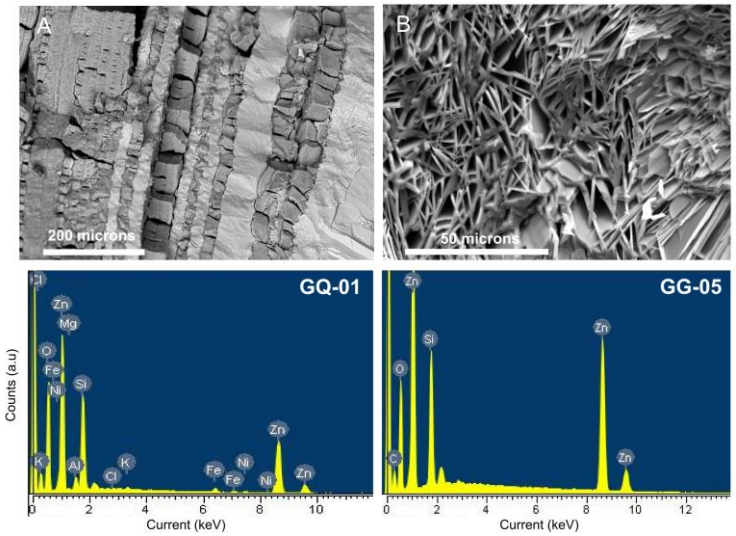


fig 3. SEM images of samples GQ-01 (A) and GG-05 (B), and their corresponding EDX spectra.

DISCUSSION

Hemimorphite precipitation in the studied caves was associated with alteration of quartzitic materials, which form part of the calcitic skarn generated during earlier geological stages. Tectonic-hydrothermal events were responsible for this silicification processes affecting the upper part of the Cambrian dolostones (Boni et al., 1992). Afterwards, sulphuric acid speleogenesis took place. This mechanism generated most of the cavities in Mt. San Giovanni (De Waele et al., 2013).

Previous investigations suggests that quartz dissolution rate gets reduced under acid and neutral conditions, whereas it exponentially increases under high pH (Sauro et al., 2014, and references therein). Therefore, quartzite alteration may be impeded during these earlier hydrothermal phases, resulting in diminished concentration of different species of siliceous acids in solution. Once the water table fell and hydrothermal water abandoned the cave level during the Late Quaternary (De Waele et al., 2013), SAS stopped and acidic conditions were neutralized by the carbonate materials of the bedrock. During this stage, precipitation of oxides on quartzite could be favoured due to reduced solubility of metals in neutral-basic and oxygenic conditions occurred in the cave.

The precipitation of zinc silicates became an important process at this post-oxidation stage. We propose that a water lamina flowing on the quarzitic substrate produced hemimorphite precipitation in the form of flowstones. The presence of alkali cations has been demonstrated to increase the solubility of quartz, and could be responsible for the speleogenesis in quarzite (Sauro et al., 2014). We hypothesize that high metals content in water supplied by mineralization in the host rock favored quartz dissolution and gave rise to relatively high concentration of H_4SiO_4 (aq) even under neutral or slightly basic conditions. This produced subaerial hemimorphite precipitation during the Late Quaternary in these caves.

CONCLUSIONS

Hemimorphite in the studied speleothems formed as a result of neutral or slightly basic pH of the water lamina flowing on quarzitic materials and metal mobilization from ore minerals in subaerial conditions. This controlled both dissolution of quartz and later precipitation of hemimorphite.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support was made available through the ESP2013-48427-C3-2-R Project of MINECO (Ministerio de Economía y Competitividad, Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación). The authors are grateful for the support of Angelo Naseddu of the Speleo Club Domusnovas. Esmeralda Urea performed the SEM-EDX analyses at the Technical Services Area of the University of Almeria (Spain).

REFERENCES

Boni, M., Iannace, A., Köppel, V., Früh-Green, G., Hansmann, W. (1992): Late to Post-Hercynian hydrothermal activity and mineralization in Southwest Sardinia (Italy). Econ. Geol. ***87****, 2113–2137.*

De Waele, J., Forti, P., Naseddu, A. (2013): Speleogenesis of a complex example of an exhumed sulphuric acid karst in Cambrian carbonates (Mount San Giovanni, Sardinia). Earth Surf. Proc. Landf., ***38****, 1369–1379.*

Moldovan, C., Calugar, M.I., Onac, B., De Waele, J., Naseddu, A., Fornos, J.J. (2013): A contribution to the mineralogy of Monte Guisi cave (SW Sardinia, Italy). Proceedings of the 16th International Congress of Speleology, ***3****, 486-489.*

Sauro, F., De Waele, J., Onac, B.P., Galli, E., Dublyansky, Y., Baldoni, E., Sanna, L. (2014): Hypogenic speleogenesis in quartzite: The case of Corona 'e Sa Craba Cave (SW Sardinia, Italy). Geomorphology, ***211****, 77–88.*

Determinación de las Propiedades Termodinámicas de la Solución Sólida$(Ca,Co)CO_3$por DFT

/ J. GONZÁLEZ-LÓPEZ (1), R. GRAU-CRESPO (2), S. RUIZ-HERNÁNDEZ(3), A. JIMÉNEZ (1), N. DE LEEUW (3), A. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ (1)*

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n 33005 Oviedo (España)
(2) Department of Chemistry, University of Reading, Whiteknights, Reading RG6 6AD(UK)
(3) Department of Chemistry, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ(UK)

INTRODUCCIÓN

La ausencia de datos en la literatura científica sobre las propiedades de equilibrio de muchas soluciones sólidas es aún uno de los principales problemas al que debemos enfrentarnos cuando tratamos de comprender su comportamiento. Contar con un buen modelo termodinámico que explique los rangos de miscibilidad y la estabilidad de las composiciones intermedias es crucial para estudiar cualquier proceso de precipitación, crecimiento, disolución, desmezcla, transformaciones de fase etc. en el que intervengan soluciones sólidas. En muchos casos se ha acudido a los límites de miscibilidad naturales para elaborar un modelo aproximado. Sin embargo, se ha demostrado que estos límites pueden sobre- o subestimar el auténtico grado de miscibilidad termodinámica y llevar a interpretaciones erróneas. Los estudios experimentales tampoco están exentos de error y a veces han arrojado resultados controvertidos o incluso contrarios en función de la metodología aplicada. En ambos casos, la solución sólida puede precipitar muy lejos del equilibrio y en estas condiciones, los factores cinéticos pueden jugar un papel determinante abriendo o cerrando el hueco de miscibilidad termodinámico. (Prieto , 2009)

La solución sólida $Co_x,Ca_{1-x}CO_3$ es un claro ejemplo de esta situación. Basándose en datos sobre la extensión del hueco de miscibilidad entre calcita y esferocobaltita en la naturaleza, Glynn (2000) ha propuesto para este sistema un modelo de solución sólida regular según el cual únicamente las composiciones en las que $x<0.05$ o $x>0.095$ serían estables. Por otra parte, Katsikopoulos et al. (2008) han propuesto, en un trabajo experimental, un hueco de miscibilidad más reducido y asimétrico: $0.16<x<0.95$.

Una tercera vía para tratar de encontrar mejores datos termodinámicos de soluciones sólidas es la modelización molecular, que ya ha sido aplicada con éxito en varios sistemas. En este trabajo se han utilizado técnicas de simulación *ab initio* basadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y mecánica estadística para calcular las propiedades termodinámicas de la solución sólida $(Ca,Co)CO_3$.

MÉTODO

La estrategia para el cálculo ha sido ha sido puesta en práctica en diversos trabajos previos sobre soluciones sólidas de carbonatos (Ruiz-Hernadez et al., 2010; Wang et al.,2011). Las etapas que se siguen hasta obtener el resultado final pueden esquematizarse en los siguientes pasos:

- A partir de los datos estructurales de uno de los extremos puros de la solución sólida se genera una supercelda en la que Ca^{2+} y Co^{2+} son sustituidos en un cierto rango de proporciones. Cada proporción se corresponde con una determinada composición. En este caso, se ha confeccionado una supercelda a partir de la celda hexagonal de la calcita, con dimensiones 2ax2bx1c. Esta celda contiene 24 grupos CO_3^{2-}. La Tabla 1 recoge las composiciones que han sido consideradas.

- Para cada proporción de sustitución son posibles diferentes configuraciones; es decir, diferentes posibilidades de hacer la sustitución en la supercelda. Estas configuraciones son analizadas con un programa realizado al efecto que identifica y selecciona únicamente las que son no-equivalentes por simetría. Cuando el grado de sustitución es pequeño, el número de configuraciones no-equivalentes también es reducido. Sin embargo, a medida que aumenta el grado de sustitución, este número crece de forma exponencial, por lo que el método es inviable para el cálculo de composiciones muy intermedias. La Tabla 1 muestra el número de configuraciones equivalentes y no-equivalentes que se han considerado.

Contenido de la supercelda	Composición $X(CoCO_3)$	N
$Ca_{24}(CO_3)_{24}$	0	1
$Ca_{23}Co_1(CO_3)_{24}$	0,042	1
$Ca_{22}Co_2(CO_3)_{24}$	0,083	7
$Ca_{21}Co_3(CO_3)_{24}$	0,125	20
$Ca_{20}Co_4(CO_3)_{24}$	0,167	102
$Ca_4Co_{20}(CO_3)_{24}$	0,833	102
$Ca_3Co_{21}(CO_3)_{24}$	0,875	20
$Ca_2Co_{22}(CO_3)_{24}$	0,917	7
$Ca_1Co_{23}(CO_3)_{24}$	0,958	1
$Co_{24}(CO_3)_{24}$	1	1

Tabla 1. *Sustituciones Ca-Co exploradas en la supercelda y sus correspondientes composiciones en fracción molar de $CoCO_3$. N indica el número de configuraciones no equivalentes por simetría que existe para cada composición.*

- Mediante técnicas de modelización molecular, se calcula la energía de cada configuración seleccionada. A partir del espectro de resultados, se obtienen las propiedades termodinámicas aplicando métodos de mecánica estadística. En este trabajo, las energías se han calculado con técnicas DFT utilizando el programa VASP y para el tratamiento estadístico, un programa específico (Grau-Crespo et al. 2009).

RESULTADOS

Para un análisis más racional de los resultados, se estudió en primer lugar el coste energético de sustituciones de Co por Ca en calcita y de Ca por Co en esferocobaltitaen proporciones muy pequeñas, 0,042 de fracción molar. La energía necesaria para la sustitución Co-Ca en esa proporción en la estructura de calcita es de 24,1 KJ/mol, un orden de

palabras clave: Carbonato de calcio, Precipitación, Selenito, Vaterita.

key words: Calcium carbonate, Precipitation, Selenite, Vaterite.

* corresponding author: **mafernan@geol.uniovi.es**

magnitud mayor que la energía térmica (RT) a temperatura ambiente, por lo que la incorporación de Co en calcita es energéticamente muy desfavorable. Más costosa aún es la sustitución de Ca-Co en la esferocobaltita, que alcanza valores de 42,9 KJ/mol. Este resultado es coherente con las consideraciones que pueden hacerse basándose en el tamaño de los radios iónicos de Co^{2+} y Ca^{2+} que difieren en más de un 26% y apuntan hacia un hueco de miscibilidad amplio y asimétrico. Según los cálculos presentados aquí, las composiciones intermedias halladas en la naturaleza o sintetizadas en el laboratorio (hasta x=0.33) han de ser metaestables.

Un segundo resultado se ha obtenido calculando las entalpías de las soluciones sólidas que aparecen en la tabla 1 para configuraciones totalmente desordenadas. A partir de los resultados producidos en la modelización se han calculado las entalpías de mezcla que se muestran en la figura 1. Como puede verse, tanto la sustitución de Co en calcita como la de Ca en esferocobaltita son fuertemente endotérmicas.

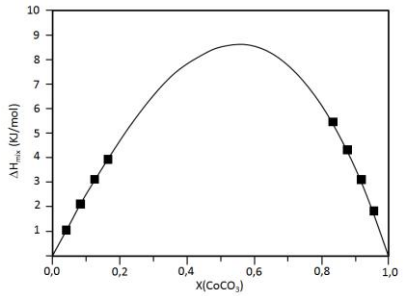


fig 1. *Entalpías de mezcla de las soluciones sólidas $(Ca,Co)CO_3$ completamente desordenadas. Los datos aparecen ajustados a una función de Guggenheim.*

Del ajuste de los datos a una función de Guggenheim se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta H_{mix} = x(1-x)[34,0+7,7(2x-1)]$$

El cálculo de las configuraciones completamente ordenadas siguiendo un patrón similar al de la dolomita también puede resultar de interés. La ordenación en la que los iones que se sustituyen alternan en planos paralelos a (0001) no es infrecuente en carbonatos de tipo calcita, aunque no se ha observado en la solución sólida calcita-esferocobaltita. Para explorar la posible tendencia a la ordenación, se han calculado las energías de diferentes configuraciones en las que todas las posiciones catiónicas de un plano (0001) son del mismo tipo; es decir, bien todos Ca^{2+} o bien todos Co^{2+}. Con esta condición, en una supercelda 2x2x1, las composiciones $Co_x,Ca_{1-x}CO_3$posibles son aquellas en las que x=1/12, 1/6, 1/3, 1/2, 2/3, 5/6 y 11/12. Además, el orden ideal es aquel en el que los planos (0001) iguales se disponen a la mayor distancia posible en la estructura, alternando con los de composición contraria.

Los resultados de la modelización que aparecen en la figura 2,muestran que esta ordenación es la más favorable desde el punto de vista entálpico.Aunque otros patrones de ordenación son posibles, este es el que muestra menor entalpía.

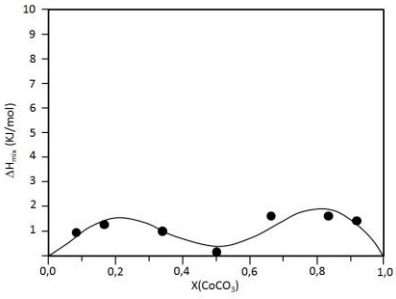


fig 2. *Entalpías de mezcla de las soluciones sólidas $(Ca,Co)CO_3$ completamente ordenadas. Se conservado la misma escala vertical en la fig.1.*

Para el buen ajuste de estos resultados a una función de Guggenheim es necesario emplear 4 parámetros de ajuste. La ecuación resultante es:

$$\Delta H_{mix}=x(1-x)[1,66+33,14(2x-1)^2 +5,15(2x-1)^3+23,63(2x-1)^4$$

Este valor menor de la entalpía no implica necesariamente que las configuraciones ordenadas sean menos estables, puesto que la entropía puede jugar un papel determinante en la energía libre. La importancia de este término entrópico es mayor a temperaturas elevadas, por lo que cabe esperar que únicamente sean menos energéticas las configuraciones ordenadas en temperaturas para las que el término entálpico es dominante.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

A partir de las entalpías obtenidas por modelización, podemos deducir que la solución sólida $Co_x,Ca_{1-x}CO_3$tiende a presentar un amplio hueco de miscibilidad asimétrico. Sin embargo, la extensión de este hueco con la temperatura no puede ser determinada sin conocer el término entrópico de la energía libre de mezcla. Si asumimos que este es ideal, pueden obtenerse las funciones de energía libre de mezcla para diferentes temperaturas y a partir de ellas, los huecos de miscibilidad y las curvas de descomposición espinodal.

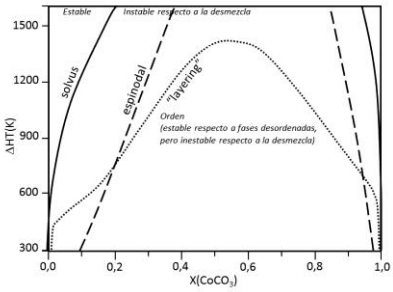


fig 3. *Diagrama de fases propuesto para $(Ca,Co)CO_3$*

La figura 3 presenta el diagrama de fases obtenido de este modo para la solución sólida $(Co,Ca)CO_3$. Se observa un hueco de miscibilidad muy extenso y asimétrico, incluso para altas T. Por otra parte, el diagrama también muestra que las fases ordenadas según el patrón de la dolomita (etiquetadas "layering" en el diagrama), no son termodinámicamente estables aunque no puede descartarse que pueda darse un cierto orden parcial.

AGRADECIMIENTOS

Trabajo financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO-13-CGL2013-47988-.C2-2-P)

REFERENCIAS

Glynn P. (2000): Solid-solution solubilities and thermodynamics:sulfates, carbonates and halides. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 40,481–511.

Grau-Crespo R., Smith K. C., Fisher T. S., De Leeuw N. H.,Waghmare U. V. (2009):Thermodynamics of hydrogen vacanciesin MgH_2 from first-principles calculations and grandcanonicalstatistical mechanics. Physical Review B174117.

*Katsikopoulos D., Fernández-González A, Prieto C. and Prieto M. (2008):Co-crystallization of Co (II) with calcite: implicationsfor the mobility of cobalt in aqueous environments. Chemical Geoogy. **254**, 87–100.*

Prieto (2009): Tremodynamics of solid solutions-aqueous solutions systems. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 70, 47-86.

Ruiz-Hernandez S., Grau-Crespo R., Ruiz-Salvador A.,De Leeuw N. (2010): . Thermochemistry of Sr incorporationin aragonite from atomistic simulations. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 1320–1328.

Wang Q., Grau-Crespo R., de Leeuw N. H. (2011):Mixing thermodynamics of the calcite-structured (Mn, Ca)CO_3 solid solution: a computer simulation study. The Journal of Physical Chemistry B 115, 13854–13861.

$\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ y paleodieta en restos humanos de la Necrópolis Islámica Medieval de Tauste (Zaragoza)

/ IRANZU GUEDE (1), LUIS ANGEL ORTEGA (1), MARIA CRUZ ZULUAGA (1), AINHOA ALONSO (1), XABIER MURELAGA (2), MIRIAM PINA (3), FRANCISCO JAVIER GUTIERREZ (3)*

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Fac. de Ciencia y Tecnología. UPV/EHU. Bº Sarriena s/n. 48940, Leioa, Vizcaya (España)
(2) Departamento de Estratigrafía y Paleontología. Fac. de Ciencia y Tecnología. UPV/EHU. Bº Sarriena s/n. 48940, Leioa, Vizcaya (España)
(3) Asociación Cultural "El Patiaz". Casa de la Cámara.Cuesta de la Cámara, 12. 50660 Tauste (Zaragoza)

INTRODUCCIÓN

El estudio de la composición isotópica de los restos arqueológicos humanos permite inferir un amplio abanico de información que genera conocimiento sobre la dinámica socioeconómica del pasado. Estos análisis permiten aislar fenómenos con escalas temporales y espaciales muy precisas, y a partir de ahí evidenciar situaciones y dinámicas difíciles de conocer mediante otros medios. Los estudios de isótopos estables en restos humanos permiten obtener información directa sobre aspectos de la dieta que de otra forma sólo se pueden deducir mediante evidencias indirectas al estudiar los restos materiales botánicos, de fauna, de industria o de otra índole.

El principio de la investigación isotópica se basa en el principio de que 'eres lo que comes', es decir los diversos tejidos del cuerpo de un ser se derivan de su dieta (DeNiro & Epstein, 1978; Ambrose & Norr, 1993). El uso de los isótopos estables de carbono y nitrógeno en colágeno para el estudio de paleodieta es un método que se ha aplicado en humanos de diferentes regiones geográficas y de diferentes períodos de históricos (p.e. Schwarcz & Schoeninger, 2011).

La composición isotópica del carbono está determinada por la composición relativa de los dos grupos de plantas denominadas plantas C3 y plantas C4. La diferencia en la composición entre estos dos grupos de plantas se debe a secuencias de fotosíntesis diferentes. Las plantas C3 son la mayoría de las verduras, frutas y la mayoría de los cereales; mientras que las plantas C4 son entre otras el mijo, el maíz y la caña de azúcar. Los valores de $\delta^{13}C$ de las plantas C4 son entre -9‰ y -14‰, y el caso de las plantas $\delta^{13}C$ está entre -20‰ y -35‰ (Katzenberg, 2000). La composición isotópica del $\delta^{15}N$ en mamíferos depende del consumo de proteínas. El fraccionamiento isotópico produce un enriquecimiento en el $\delta^{13}C \approx +5‰$ y en el $\delta^{15}N \approx +2$ a +4‰ respecto a la composición isotópica de los alimentos consumidos (Schoeninger & DeNiro, 1984). Por tanto, la composición isotópica del colágeno de los huesos proporcionan información directa sobre el contenido de proteinas en la dieta de los últimos 5 - 10 años del individuo, incluyendo el consumo de (1) plantas C3 o C4, (2) animales terrestres y (3) productos de origen marino (Malainey, 2011).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han analizado 30 individuos de los siglos VIII-XII procedentes de la necropolis musulmana de Tauste (Zaragoza). Los individuos corresponden a 12 hombres, 10 mujeres y 8 de sexo indeterminado (Gutierrez & Pina, 2011).

La extracción del colágeno se ha realizado según el procedimiento de Bocherens et al. (1991). Se han desmineralizado 300 mg de hueso en 1ml de HCl durante 20 minutos a temperatura ambiente. Los análisis de isótopos de carbono y nitrógeno se han realizado utilizando un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas de análisis elemental (EA-IRMS) en Iso-Analitic (Cheshire, Reino Unido). Durante las medidas se realizaron múltiples análisis de los estándar NBS-1577B e IA-R045 para el control de calidad durante el análisis de las muestras. Las replicas del estándar NBS-1577B han dado resultados de $\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$ = -21.60 ‰ ±0.02 (σ, n=7) y $\delta^{15}N_{Air}$ = 7.65 ‰ ±0.13 (σ, n=8).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El contenido de carbono y nitrógeno en el colágeno de los huesos varía de 36.2% a 46.4% y desde 13.1% hasta 16.8% respectivamente, con relaciones C/N entre 2.9 a 3.6 indicando una buena preservación del colágeno (DeNiro, 1987).

Los individuos estudiados presentan una composición del $\delta^{15}N$ entre +9.5‰ y +17.5‰; mientras que el intervalo para el $\delta^{13}C$ es de -16.9 ‰ a -19.9‰. Considerando el sexo de los individuos estudiados se observan diferencias en la composición isotópica. Los individuos femeninos presentan valores del $\delta^{15}N$ entre +10.8‰ y +16.3‰ y del $\delta^{13}C$ entre -18.4‰ y -19.3‰. Los hombres muestran valores del $\delta^{15}N$ entre +13.5‰ y +17.0‰, y del $\delta^{13}C$ entre -18.7‰ y -19.5‰ (Fig. 1).

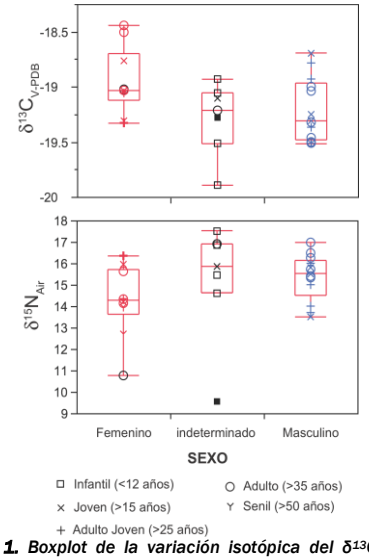


fig 1. *Boxplot de la variación isotópica del $\delta^{13}C$ y $\delta^{15}N$ en restos humanos según el sexo de los individuos estudiados.*

Respecto a la edad de los individuos, se observan leves diferencias en la composición isotópica del nitrógeno. En general, los valores del $\delta^{15}N$ decrecen al aumentar la edad de los individuos. El intervalo de variación de los infantiles es de $\delta^{15}N$ = +14.6‰ a +17.5‰, el de los

palabras clave: Colágeno, Hueso, Isótopos carbono y nitrógeno, Paleodieta.

key words: Collagen, Bone, Carbon and nitrogen isotopes, Palaeodiet.

* corresponding author: **iranzulaura.guede@ehu.es**

jóvenes es de $\delta^{15}N$ = +13.5‰ a +16.0‰, los adultos jóvenes varían entre $\delta^{15}N$ = +13.7‰ y +16.3‰, los adultos varían entre $\delta^{15}N$ = +14.1‰ y +17.0‰ y los seniles varían entre $\delta^{15}N$ = +12.7‰ y +14.0‰. Las muestras T-21 (indet) y T-32 (mujer adulta) presentan valores significativamente más bajos de $\delta^{15}N$ = +10.8‰ y +9.5‰ respectivamente. Por el contrario, el carbono no presenta variaciones significativas (Fig. 2).

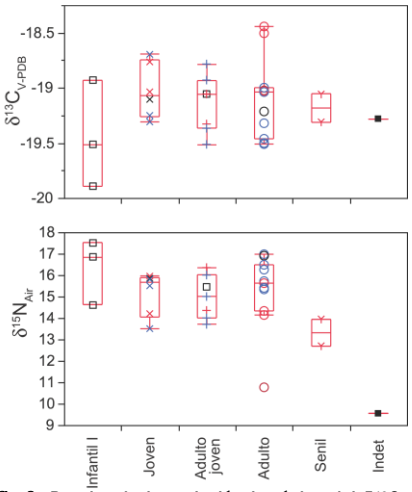


fig 2. *Boxplot de la variación isotópica del $\delta^{13}C$ y $\delta^{15}N$ en restos humanos según la edad de los individuos estudiados.*

Los datos isotópicos de los individuos de Tauste presentan un estrecho intervalo de variación en el $\delta^{13}C$ con valores entre $\delta^{13}C$ = -19.9‰ y -18.4‰. Estos valores se interpretan como indicadores de una dieta de origen terrestre basada en el consumo de plantas tipo C3 (Schoeninger & DeNiro, 1984).

Los valores del $\delta^{15}N$ en colágeno que presentan los individuos estudiados son extraordinariamente elevados. Con frecuencia, los valores elevados del $\delta^{15}N$ en colágeno de restos humanos se han explicado por la ingesta de alimentos de origen marino. Esta explicación es poco razonable en yacimientos alejados de la línea de costa. Además, los individuos con dieta rica en pescado muestran valores bajos en el $\delta^{13}C$ (Richards & Hedges, 1999). Otra explicación para valores de $\delta^{15}N$ elevados se encuentra en factores climáticos. La fauna de climas áridos presentan valores altos del $\delta^{15}N$ que aumentan con la aridez del clima. La elevada salinidad del agua también puede generar el enriquecimiendo del $\delta^{15}N$ (Heaton, 1987, Ambrose, 1991). En el entorno del yacimiento se ha constatado un elevado contenido en sales en el rio Arba (Causapé Valenzuela, 2003) debido a la disolución de los materiales yesíferos de la cuenca del Ebro.

La composición isotópica de los restos estudiados presenta diferencias estadísticamente significativas según el sexo de los individuos tanto para el carbono (t_{14}, P<0.039) como para el nitrógeno (t_{19}, p<0.028). Sin embargo, excluyendo la muestra T-32, de composición anómala, la composición isotópica del nitrógeno entre los sexos no es estadísticamente significativa (t_{17}, p=0.07). El empobrecimiento en el $\delta^{15}N$ y $\delta^{13}C$, indicaría un menor consumo de proteínas animales y más aporte de plantas C4 en la dieta de las mujeres con respecto a los hombres.

Las razones para explicar estas diferencias en la ingesta de alimentos se relacionan con el reparto del trabajo según sexos y la necesidad de diferentes aportes calóricos, o bien como consecuencia a la desigualdad de género (Reitsema et al., 2010). En este sentido, Pomeroy & Zakrzewski (2009) estudiando el yacimiento musulmán de Écija (Sevilla) relacionan el dimorfismo sexual con diferentes modelos de actividad y de alimentación entre sexos, donde las mujeres tendrían actividad y movilidad restringida.

CONCLUSIONES

La sociedad musulmana del yacimiento de Tauste (Zaragoza) muestra una alimentación basada en el consumo de plantas C3. Se observan diferencias en la alimentación según el sexo de los individuos.

Los valores elevados del $\delta^{15}N$ se deben relacionar con las características climáticas y litológicas regionales y no con alimentos de origen marino.

Los valores de $\delta^{15}N$ más bajos de los individuos T-21 y T-32 podrían indicar su origen foráneo procedentes de áreas menos áridas y con menor salinidad.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto IT315-10 del Gobierno Vasco. IG disfruta de una beca predoctoral del Gobierno Vasco.

REFERENCIAS

Ambrose, S.H. (1991): Effects of diet, climate and physiology on nitrogen isotope abundances in terrestrial foodwebs. J. Archaeol. Sci., ***18****, 293–317.*

Ambrose, S., Norr, L. (1993): Experimental evidence for the relationship of the carbon isotope ratios of whole diet and dietary protein to those of bone collagen and carbonate. In: Lambert, J., Grupe, G. (Eds.), Prehistoric Human Bone: Archaeology at the Molecular Level. Springer Verlag, New York, 1-37.

Bocherens, H., Fizet, M., Mariotti, A., Lange-Badre, B., Vandermeersch, B., Borel, J.P., Bellon, G. (1991): Isotopic biogeochemistry (13C, 15N) of fossil vertebrate collagen: application to the study of a past food web including Neandertal man. J. Hum. Evol,. ***20****, 481-492.*

Causapé Valenzuela, J. (2003): Calidad de los ríos Riguel y Arba (Zaragoza). Influencia del regadío de Bardenas y modelizacion geoquimica del sistema. Rev. Real Academia de Ciencias., ***58****, 7–36.*

DeNiro, MJ. (1987): Stable isotopy and archaeology. Am. Scient., ***75****, 182–91.*

–., Epstein, S. (1978): Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. Geochim. Cosmochim. Acta., ***42****, 495–506.*

Gutiérrez, F.J., Pina, M. (2011): El cementerio andalusí de Tauste. Tauste en su historia. Actas de las XII Jornadas sobre la Historia de Tauste. Asociación Cultural "El Patiaz", 67-113.

Heaton, T. H. (1987): The 15N/14N ratio of plants in South Africa and Namibia: relationship to climate and coastal/saline environments.Oecol., ***74****, 236 – 246.*

Katzenberg, A.M. (2000): Stable isotope analysis: a tool for studying past diet, demography, and life history. In: Katzenberg, A.M., Saunders, S.R. (Eds.), Biological Anthropology of the Human Skeleton. Wiley-Liss, Inc., New York.

Malainey, M. E. (2011): A Consumer's Guide to Archaeological Science, Manuals in Archaeological Method, Theory and Technique, DOI 10.1007/978-1-4419-5704-7-13.

Pomeroy, E. and Zakrzewski, S. R. (2009): Sexual dimorphism in diaphyseak cross-sectional shape in the medieval muslim population of Ecija, Spain and Anglo-Saxon great Chesterford, UK. Inter. J. Osteoarchaeol., ***19****, 50-65.*

Reitsema, I. J., Crews, D. E., Polcyn, M. (2010): Preliminary evidence for medieval Polish diet from carbon and nitrogen stable isotopes, J. Archaeol. Sci., ***37****, 1413-1423.*

Richards, M. P., Hedges, R. E. M. (1999): Stable isotope evidence for similarities in the types of marine food used by late Mesolithic human son the Atlantic coast of Europe, J. Archaeol. Sci., ***26****, 717-722.*

Schoeninger, M.J., DeNiro M.J., 1984. Nitrogen and carbon isotopic composition of bone collagen from marine and terrestrial animals, Geochim. Cosmochim. Acta., ***48****, 625–639.*

Schwarcz, H.P., Schoeninger, M.J. (2011): Stable isotopes of carbon and nitrogen as tracers for Paleo-diet reconstruction. in M. Baskaran (ed.) Handbook of environmental isotope geochemistry. New York: Springer 725-42.

Estudio Experimental del Efecto de Aditivos Orgánicos en la Cristalización de Na_2CO_3

/ AURELIA IBAÑEZ-VELASCO (1), CARLOS RODRÍGUEZ-NAVARRO (1), ENCARNACIÓN RUIZ-AGUDO (1)*

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

INTRODUCCIÓN

La disgregación de materiales pétreos empleados en escultura y arquitectura debida a la cristalización de sales conlleva serios efectos económicos y es capaz de dañar irreparablemente objetos artísticos y edificios históricos. Por ello, es importante buscar soluciones que eviten o disminuyan los daños debidos a este fenómeno.

Se han desarrollado multitud de métodos para evitar o minimizar el daño debido a la cristalización de sales en los poros de rocas ornamentales, casi todos con escaso éxito. Al ser la presión de cristalización el mecanismo más importante en la alteración por sales (p.ej. Steiger y Asmussen, 2008) se pueden proponer tratamientos que modifiquen o atajen dicho mecanismo en su origen. En los últimos 15 años se ha propuesto el uso de aditivos (inhibidores o promotores de la cristalización) que modifican el proceso de cristalización, evitando o reduciendo los daños en el sustrato en el que la sal precipita en comparación con los provocados en su ausencia (Rodríguez-Navarro et al, 2000; Selwitz y Doehne, 2002; Rodríguez-Navarro et al, 2002; Ruiz-Agudo et al, 2006; Ruiz-Agudo et al, 2010). Cualquier sustancia extraña distinta del compuesto que cristaliza es considerada como un aditivo o impureza. Ciertas moléculas o iones tienen la capacidad de inhibir y/o promover el crecimiento de cristales, dependiendo de su concentración y naturaleza. El efecto inhibidor es generalmente atribuido al bloqueo de escalones de crecimiento (steps) o envenenamiento de sitios activos en la superficie cristalina (kinks). Las moléculas del inhibidor pueden adsorberse sobre todas las caras del cristal, reduciendo la velocidad de crecimiento hasta cero (inhibidores de la nucleación) o bien en caras específicas (inhibidores del crecimiento), provocando un cambio en la morfología (hábito) de los cristales (Nancollas, 1984). El efecto promotor de la cristalización está relacionado con la nucleación heterogénea bidimensional de la fase que cristaliza.

En el caso de los aditivos que actúan como inhibidores, el tiempo de inducción, es decir, el período entre el establecimiento de la sobresaturación y la formación de una nueva fase a una sobresaturación crítica mayor, aumenta (Tantayakom et al, 2005). Tiempos de inducción largos y sobresaturaciones críticas mayores permiten el transporte de la solución salina hacia la superficie de la piedra porosa, donde la cristalización tiene lugar como eflorescencias, poco dañinas para el material (Rodríguez-Navarro et al, 2002). Cuando los aditivos actúan como promotores de la cristalización, ésta tiene lugar dentro de los poros a baja sobresaturación, y por lo tanto, la presión de cristalización generada es menor (Rodríguez-Navarro et al, 2000). Como consecuencia, el daño al sustrato en el cual cristaliza la sal es minimizado (Rodríguez-Navarro et al, 2002).

Son muy pocos los trabajos que han abordado el estudio de los mecanismos de cristalización de los carbonatos de sodio y los procesos de deterioro de materiales pétreos inducidos por estas sales a pesar de que, junto con los sulfatos de sodio y magnesio, son unas de las sales más dañinas identificadas en edificios de interés histórico y/o cultural. Incluso es de esperar que su presencia en edificios históricos aumente en los próximos años asociada al uso de cemento Portland en intervenciones de restauración. Este material es una fuente importante de Na_2CO_3 por su alto contenido en álcalis.
Todo esto justifica la necesidad de realizar estudios que proporcionen información sobre el proceso de cristalización del natrón ($Na_2CO_3{\cdot}10H_2O$) y que evalúen el potencial uso de aditivos que modifiquen el proceso de cristalización de los carbonatos de sodio (promoviéndola o inhibiéndola), con el objeto de evitar o minimizar el deterioro por sales de rocas ornamentales porosas.

METODOLOGÍA

Se realizaron experimentos de cristalización libre utilizando soluciones de carbonato de sodio al 12 % (1,28 mol L^{-1}). Las soluciones fueron preparadas utilizando agua Milli-Q® y carbonato de sodio (Sigma Aldrich, ReagentPlus). Para estos experimentos, se introdujeron 100 mL de soluciones de carbonato sódico, con la concentración indicada, en reactores de vidrio encamisados conectados a un baño de agua para el control de la temperatura del reactor. La solución fue enfriada lentamente y la temperatura, pH y conductividad de la misma monitorizados continuamente. Como la cristalización del natrón es exotérmica, un aumento en la temperatura de la solución indica el comienzo de la cristalización.

Estos experimentos se realizaron en presencia y en ausencia de aditivos como fosfonatos (ATMP, HEDP y DTPMP) y derivados de ácidos carboxílicos (citrato y aspartato sódicos) para cuatro concentraciones diferentes de aditivo (10^{-4} – 10^{-1} M). La sobresaturación a la cual tiene lugar la cristalización se puede estimar teniendo en cuenta las temperaturas de inicio de la cristalización y la de equilibrio de la solución de partida. De esta forma se evalua la efectividad de los aditivos como inhibidores o promotores, por comparación con la sobresaturación alcanzada en la solución libre de aditivos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El carbonato sódico decahidratado (natrón) fue la fase que precipitó en los ensayos de cristalización y fue identificada mediante difracción de rayos X. Los distintos aditivos estudiados actuaron como promotores de la cristalización de dicha fase cuando fueron añadidos a la solución salina saturada a pH 11,4, que es el pH natural de una solución al 12 % de carbonato sódico.

La sobresaturación crítica alcanzada, expresada como diferencia de temperatura con respecto a la de equilibrio, para las concentraciones de aditivo utilizadas (10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} y 10^{-4} M) fue sistemáticamente menor que la

palabras clave: Carbonato de Sodio, Cristalización de Sales, Promotores de la Cristalización

key words: Crystallization Promoters, Salt Crystallization, Sodium Carbonate

* corresponding author: **encarulz@ugr.es**

de la solución control (Figura 1), excepto en el caso del ATMP que actuó como inhibidor en la mayor de las concentraciones utilizadas. En general, se puede decir que la sobresaturación crítica alcanzada tiende a aumentar con la concentración de aditivo, especialmente a partir de una concentración de 10^{-3} M.

Este comportamiento promotor puede deberse a la nucleación heterogénea del carbonato sódico sobre el sustrato (vidrio) al que se adhieren las moléculas de aditivo. La interfase vidrio-agua se caracteriza por la presencia de grupos Si–OH ácidos debido a la existencia de grupos O^- desprotonados en la superficie del vidrio (Stumm y Morgan, 1996). El punto de carga cero (PZC) de la sílice es pH 1,8-3 (Schukarev et al, 2004). Los grupos hidroxilo se desprotonan por tanto a pH> PZC y hacen la superficie del vidrio más negativa cuando el pH aumenta. Por lo tanto, la adsorción de los compuestos orgánicos en el vidrio del soporte mediante enlaces de hidrógeno se ve favorecida (Kanan y Tripp, 2002). Tal interacción tiene, por tanto, lugar a través de los grupos funcionales no desprotonados de los aditivos y Si-OH. En el caso de ATMP, DTPMP y aspartato sódico, este proceso se ve potenciado además por la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos Si-OH del soporte y los grupos amino. Los fosfonatos tienen una fuerte tendencia a adsorberse sobre una gran variedad de superficies, incluidos silicatos (sílice y minerales de la arcilla), calcita, barita, casiterita, óxidos de aluminio y hierro (Nowack y Stone, 1999; Nowack, 2003). Las capas de moléculas orgánicas adsorbidas pueden actuar como una plantilla para la nucleación heterogénea del natrón. La nucleación dirigida por una plantilla (*template-directed*) ha sido descrita en una gran variedad de ambientes naturales (biominerales) y artificiales (Addadi y Weiner, 1992). Este fenómeno explica la precipitación sistemática de natrón en la superficie de los cristalizadores de vidrio, que reduciría la sobresaturación crítica.

A medida que aumenta la concentración del aditivo, una mayor parte del mismo estará en solución, pudiendo ejercer una acción como inhibidor. Esto explicaría la tendencia observada con el incremento de la concentración (Ruiz-Agudo, 2007). Estos resultados indican que en el caso de rocas ornamentales (por ejemplo, areniscas, ricas en SiO_2) sometidas a alteración por cristalización de natron, será posible inducir su precipitatición a baja sobresaturación si se añaden los aditivos aquí estudiados, lo que reduciría las presiones de cristalización, y daños ocasionados por dicha sal.

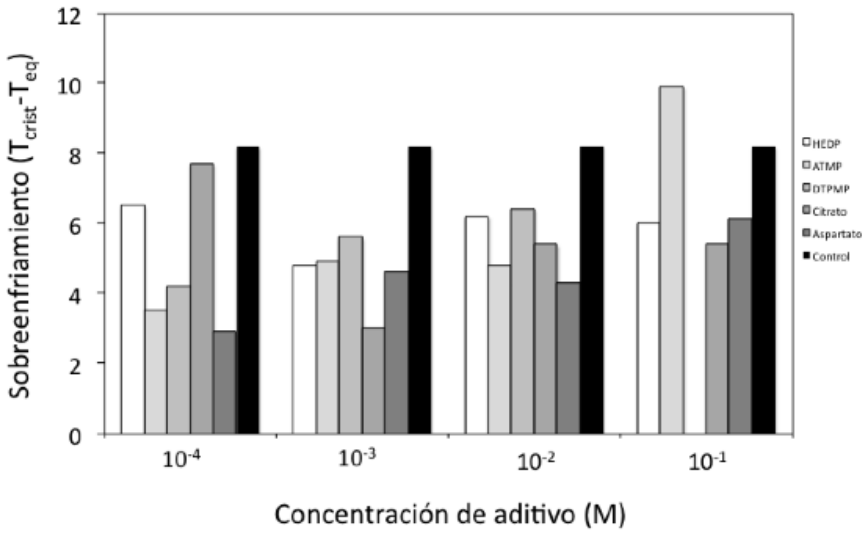


fig 1. *Diferencia entre la temperatura de cristalización y la temperatura de equilibrio de una solución de Na_2CO_3 al 12 % en peso, en ausencia (control) y en presencia de distintos compuestos orgánicos.*

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada mediante el proyecto "Prevención del daño debido a la cristalización de carbonato sódico" del Campus de Excelencia Internacional en Patrimonio, PatrimoniUN10. ER-A agradece la financiación a través de un contrato Ramón y Cajal del Ministerio de Economía y Competitividad, así como financiación por parte del grupo RNM-179 de la Junta de Andalucía y de los proyectos MAT2012-37584 y P11-RNM-7550 del Ministerio de Economía y Competitividad-fondos FEDER y la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

Addadi, B.L. & Weiner, S. (1992): Control and design principles in biological mineralization. Angew. Chem. (Int. ed.), **31***, 153-169*

Kanan, A.M. & Tripp, C.P. (2002): Prefiltering strategies for metal oxide based sensors: the use of chemical displacers to selectively dislodge adsorbed organophosphonates from silica surfaces. Langmuir **18***, 722-728*

Nancollas, G.H. (1984): Industrial crystallization **84***, 51-59*

Nowack, B. & Stone, A.T. (1999): Adsorption of phosphonates onto the goethite-water interface. J. Coll. Interface Sci., **214***, 20-30*

– (2003): Environmental chemistry of phosphonates. Water Res., **37***, 2533-2546*

Rodríguez-Navarro, C., Doehne, E., Sebastian, E. (2000): Influencing crystallization damage in porous materials through the use of surfactants: experimental results using sodium dode-cyl sulfate and cetyldimethylbenzylammo-nium chloride. Langmuir, **16***, 947-954.*

Rodríguez-Navarro, C., Linares-Fernández, L., Doehne, E., Sebastian, E. (2002): Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallization in porous stone. J. .Cryst. Growth., **243***, 503-516.*

Ruiz-Agudo, E., Rodríguez-Navarro, C., Sebastián-Pardo, E. (2006): Sodium sulfate crystallization in the presence of phosphonates: implications in ornamental stone conservation. Cryst. Growth Des., **6***, 1575-1583*

– (2007): Prevención del daño debido a la cristalización de sales en el patrimonio histórico construido mediante el uso de inhibidores de la cristalización. Tesis Doctora, Universidad de Granada.

–, Di Tommaso, D., Putnis, C.V., de Leeuw, N.H.; Putnis, A. (2010): Interactions between organophosphonate -bearing solution and (10-14) calcite surfaces: an atomic force microscopy and first-principles molecular dynamics study. Cryst. Growth Des., **10***, 3022-3035.*

Schukarev, A., Rosenqvist, J., Sjöberg, S.J. (2004): XPS study of the silica-water interface. Electron Spectr. Related Phenom., **137-140***, 171-176.*

Selwitz, C. & Doehne, E. (2002): The evaluation of crystallization modifiers for controlling salt damage to lime-stone. J. Cultural Heritage, **3***, 205-216.*

Steiger, M. & Asmussen, S. (2008): Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: the phase diagram Na_2SO_4–H_2O and the generation of stress Geochim. Cosmochim. Acta, **72***, 4291*

Stumm, W. & Morgan, J.J. (1996): Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Wiley, New York.

Tantayakom, V., Fogler, H.S., Charoensirithavorn, P.; Chavadej, S. (2005): Kinetic study of scale inhibitor precipitation in squeeze. Crystal Growth and Design, **5***, 329-335.*

Utilización de Tierras Raras para la Determinación de la Procedencia de Cerámicas Arqueológicas

/ NUNO INÁCIO (1), JOSÉ MIGUEL NIETO (2), FRANCISCO NOCETE (1), MOISÉS R. BAYONA (1)*

(1) Departamento de Historia I, Facultad de Humanidades, Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas 21071 Huelva

(2) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas 21071 Huelva

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales objetivos del análisis arqueométrico de cerámicas arqueológicas es la determinación de su procedencia geográfica mediante un conjunto de técnicas de caracterización fisicoquímicas procedentes de las Ciencias de los Materiales.

En este sentido, el análisis químico se ha revelado como la técnica más utilizada en la determinación de las fuentes de suministro y en la evaluación de la circulación de materias primas y productos. En términos generales, se presupone que la composición química de la cerámica es similar a la composición química de la materia prima (arcilla) original, y así, los elementos químicos detectados durante el análisis, y su relación cuantitativa, constituyen una verdadera "huella dactilar" con capacidad de discriminar su procedencia geológica o, al menos, plantear una aproximación espacial del entorno geológico del cual procede la materia prima empleada en la manufacturación de recipientes cerámicos.

Este procedimiento metodológico se ajusta al llamado *postulado de procedencia* (Weigand *et al.*, 1977), el cual propone que las diferencias en términos composicionales entre distintas fuentes de materia prima arcillosa pueden ser reconocidas analíticamente y que las variaciones composicionales son más significativas entre múltiples fuentes de materia prima que en el seno de la misma fuente de suministro.

No obstante, la manufactura de recipientes de cerámica es un proceso complejo que puede acabar influenciando la composición química del producto final. En este sentido, hay que tener en cuenta que la composición química de una determinada fuente puede diferir considerablemente de la composición química de una cerámica manufacturada con su arcilla. Ello se debe a un conjunto de factores de origen tanto antrópicos (incorporación de desgrasante, procesos de levigación, mezcla de arcillas, cocción, utilización, etc.) como naturales, asociados a procesos diagénicos postdeposicionales (recristalización de calcita secundaria, incorporación y lixiviación de elementos químicos, etc.) (Neff & Glowacki, 2002).

Con el fin de solventar esta problemática, el procedimiento normal consiste en comparar la cerámica con grupos de referencia establecidos mediante el análisis de cerámicas procedentes de contextos precisos de producción.

No obstante, en la mayoría de los casos resulta imposible identificar estos contextos de producción. Así pues, es necesario desarrollar una metodología alternativa basada en el análisis composicional de muestras de cerámica y su comparación con arcillas susceptibles de haber sido utilizadas por los antiguos ceramistas.

En este sentido, los contenidos en tierras raras presentan ventajas respecto a la utilización de otros elementos químicos, ya que poseen una gran resistencia al fraccionamiento durante la meteorización, diagénesis o sedimentación (Taylor & McLennan, 1985), bajos índices de volatilización durante la cocción del recipiente cerámico y menor probabilidad de contaminaciones externas, siendo por tanto muy útiles para la determinación del origen de la materia prima empleada (Pollard & Heron, 2008; Prudêncio *et al.*, 2012). Este hecho ha llevado a la exploración de esta herramienta para una efectiva contrastación de la compatibilidad entre arcillas y cerámicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el presente ensayo metodológico se han seleccionado un conjunto formado por 30 muestras de cerámica procedentes de Cabezo Juré (Alosno, Huelva), un asentamiento del III Milenio A.N.E. situado a tan sólo 3 Km al sudeste del distrito minero de Tharsis, en plena Faja Pirítica Ibérica (Nocete *et al.*, 2011).

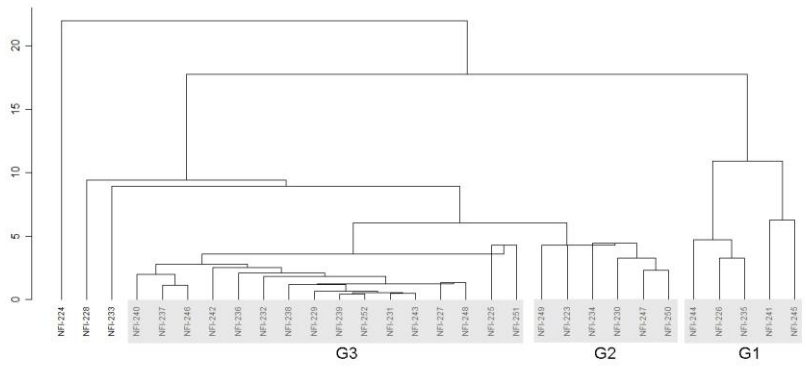


fig 1. *Dendograma extraído del análisis de las muestras de cerámica de Cabezo Juré.*

palabras clave: Cerámica, Procedencia, Tierras Raras.

key words: Pottery, Provenance, Rare Earth Elements.

* corresponding author: nuno.inacio@dhis1.uhu.es

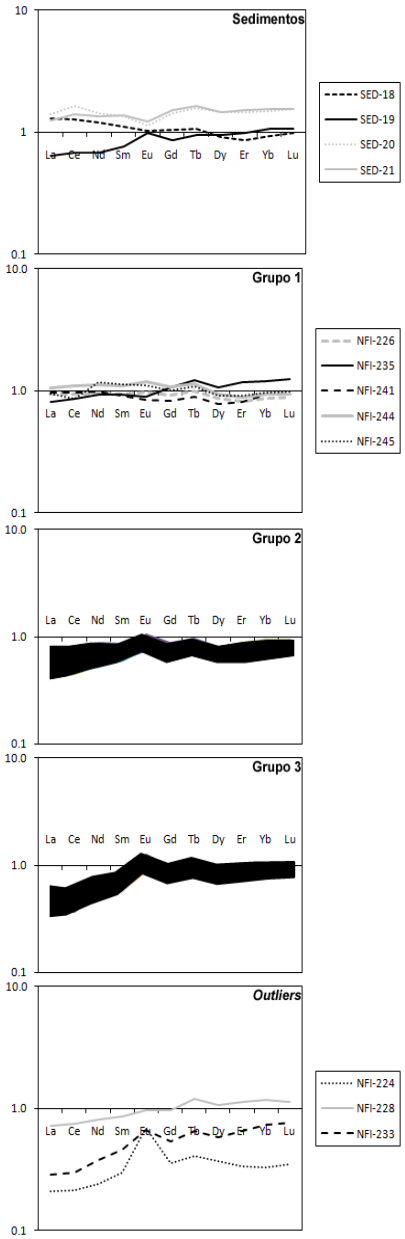


fig 2. *Diagrama de tierras raras normalizado frente al NASC de muestras de cerámica y sedimentos de Cabezo Juré.*

Asimismo, con el objetivo de evaluar las posibles fuentes de aprovisionamiento de materia prima arcillosa, se ha procedido a la recogida, en el entorno de este yacimiento, de cuatro muestras de sedimentos susceptibles de haber sido empleados en la manufactura cerámica, y que dada la homogeneidad geológica de la zona, los podemos considerar representativos de la geología del entorno.

Los análisis químicos han sido realizados en el Laboratorio *Acme Analytical Laboratories Ltd* (Vancouver, Canadá). El análisis por ICP-OES fue realizado en un espectrómetro *Jarrel Ash Atomcomp 975* para la determinación de las concentraciones de elementos mayoritarios (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, MnO, TiO_2, P_2O_5 y Cr_2O_3) y trazas como Ba, Co, Cu, Nb, Ni, Sc, Sr, Ta, Y, Zn, Zr y Ce. El análisis por ICP-MS fue realizado en un espectrómetro *Perkin Elmer Elan* 6000 para las concentraciones de los siguientes elementos traza: Au, Ag, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cs, Cu, Ga, Hf, Hg, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Th, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

RESULTADOS

El tratamiento de los datos se inicia con el análisis estadístico de la composición química del muestreo de cerámica mediante análisis cluster.

En el examen preliminar de la estructura del dendograma se puede observar la existencia de tres grupos bien diferenciados y la presencia de tres muestras que tiene un comportamiento en el gráfico como posibles *outliers (*Fig. 1)

Tras la definición de los grupos con composición química similar, se han comparado los resultados con el perfil químico de las muestras de sedimento. En este sentido, para la evaluación de la procedencia de la materia prima utilizada en la manufactura cerámica, se ha comprobado cómo resulta especialmente útil la interpretación del comportamiento de las tierras raras. Para ello, sus contenidos fueron normalizados frente a un patrón estándar, el NASC (North American Shale Composite), cuyos valores han sido obtenidos en Gromet *et al*., (1984).

En la figura 2 se puede comparar el comportamiento de las tierras raras de las muestras de sedimento y los diagramas de los individuos cerámicos, distribuidos según el grupo.

En el primer gráfico, es posible evaluar que la distribución de tierras raras en los sedimentos es muy heterogénea. La muestra SED-19 es la única que exhibe un patrón de distribución de tierras raras compatible con los individuos de cerámica de los grupos 2 y 3 y algunos outliers. En general, muestran una marcada anomalía positiva de Eu y Tb, con leve empobrecimiento en tierras raras ligeras.

Por otro lado, el diagrama de las tierras raras del primer grupo de recipientes manifiesta un comportamiento más heterogéneo, con algunas similitudes con las muestras de sedimento SED-18, SED-20 y SED-21.

CONCLUSIÓN

Los datos aportados por el análisis estadístico y por la observación del comportamiento de tierras raras de las muestras de cerámica y sedimentos, sugieren que el origen de la arcilla utilizada en la manufactura de recipientes cerámicos del poblado de Cabezo Juré es de ámbito local, siendo posible identificar con precisión las áreas probables de aprovisionamiento de materia prima.

Por todo lo expuesto, se muestra la gran utilidad del análisis de los patrones de tierras raras en la determinación del origen de la arcilla utilizada en la manufactura de recipientes de cerámica, ya que estos elementos, por sus características, nos permiten identificar las variaciones del ambiente geológico de los sedimentos arcillosos con mayor precisión que otros indicadores geoquímicos usados habitualmente.

REFERENCIAS

Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korote, R.L. (1984): The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics, Geochimica et Cosmochimica Acta, ***48****, 2469-2482.*

Neff, H., Glowacki, D.M. (2002): Ceramic Source Determination by Instrumental Neutron Acitivation Analysis in the American Southwest. In Ceramic Production and Circulation in the Greater Southwest, University of California,1-14.

Nocete, F., Sáez, R., Bayona, M.R., Peramo, A., Inácio, N., Aabril, D. (2011): Direct chronometry (14C AMS) of the earliest copper metallurgy in the Guadalquivir Basin (Spain) during the Third millennium BC: First Regional Database. Journal of Archaeological Science, ***38****, 3278-3295.*

Pollard, M., Heron, C. (2008): Archaeological Chemistry. Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Prudêncio, M.I., Dias, M.I., Trindade, M.J., Braga, M.A.S. (2012): Rare Earth Elements as tracers for provenacing ancient ceramics. Estudos do Quaternário, ***8****, 6-12.*

WEIGAND, P. C., HARBOTTLE, G. y SAYRE, E. V. (1977): "Turquoise source and source analysis: Mesoamerica and the Southwestern U.S.A.". In Exchange Systems in Prehistory. Academic Press, 15-34.

Diferenciación Magmática a Través de la Cristalización In situ: una Aproximación Numérica

/ FRANCISCO-ABEL JIMÉNEZ (1), CARMEN RODRÍGUEZ (2)*

(1) Agencia de Medio Ambiente y Agua. C/ Johan G. Gutenberg, 1 - Isla de la Cartuja. 41092 Sevilla
(2) Unidad Asociada de Petrología Experimental, CSIC-Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva

INTRODUCCIÓN

La diferenciación magmática a partir del llamado efecto prensa analizado por Sisson & Bacon (1999) sostiene la saturación en agua como mecanismo de expulsión de un líquido diferenciado hacia zonas de menor presión (menor cristalinidad). Mediante este proceso se explica la zonación observada en plutones que presentan facies periféricas más máficas, empobrecidas en líquido, y facies centrales más silíceas y leucocráticas.

Los líquidos fraccionados son reincorporados a la cámara magmática como resultado de su expulsión desde el frente de solidificación. El efecto sobre la composición se describe mediante el proceso de cristalización in situ (Langmuir, 1989). Este proceso explica los diferentes efectos cualitativos de la fraccionación en sistemas magmáticos, donde el retorno de líquido residual desde el frente de cristalización hacia el interior de la cámara magmática ocurre por la presión filtrante proveniente del gas originado como consecuencia de la cristalización de fases anhidras a profundidades inferiores a 10 km (Sisson & Bacon, 1999).

Nosotros presentamos la construcción de un modelo que permita realizar diferentes simulaciones de la cristalización in situ y la evolución teórica que presentaría una cámara magmática en diferentes condiciones y definir qué relaciones matemáticas se aproximan o explican mejor la génesis, la evolución y las diferentes implicaciones de los ejemplos geológicos reales.

METODOLOGÍA

Para una aproximación cuantitativa de la evolución composicional de una cámara magmática se establece como punto de partida la fórmula propuesta por Langmuir (1989) para la cristalización in situ:

$$\frac{dC_L}{C_L} = \frac{dM_L}{M_L}\left[\frac{f_A^{E-1}}{f_A - 1}\right] \qquad (1)$$

donde C_L representa la concentración de una fase dada en la cámara magmática remanente, M_L es la masa de la misma fase, E es el coeficiente de partición entre la concentración de la fase en el líquido intersticial que regresa y en la cámara remanente y f_A es la fracción de líquido que regresa a la cámara desde el frente de cristalización.

La expresión relaciona el cambio composicional como función del balance de masas (dM_L) y dos factores de proporción (f_A y E) para una situación de equilibrio. Si bien la evolución en el tiempo de este proceso es de naturaleza irreversible desde un punto de vista termodinámico y como tal puede ser representado con una estructura de teoría de campos, es decir, funciones del espacio y del tiempo que se pueden relacionar a través de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales (Criado & Casas, 2004).

Este primer trabajo se centra en la modelización de la fracción de líquido que retorna a la cámara f_A, que es la clave del fenómeno físico descrito como cristalización in situ y nosotros establecemos como función de la saturación en agua a consecuencia de la cristalización o segunda ebullición (Sisson & Bacon, 1999). De manera que se puede definir como:

$$f_A = \frac{W_0}{W_S} - F_{TL} \qquad (2)$$

Donde W_0 es el contenido en agua del magma, W_S es el nivel de saturación y F_{TL} es la fracción de fundido saturado.

La fracción de líquido que retorna a la cámara magmática desde el frente de cristalización, se relaciona con la segunda ebullición que se produce cuando el líquido alcanza aproximadamente su saturación en agua. La fracción de fundido f_A en saturación depende, por tanto, de la presión de emplazamiento de la cámara magmática y del contenido inicial en agua del magma.

Se analiza entonces la distribución experimental de la tasa de incrementos de f_A como una sucesión de estados discretos y un valor inicial, a partir del cual se modela la evolución temporal de f_A.

$$F(t) = \frac{d}{dt}\left[\frac{W_0}{w_S} - F_{TL}\right] \qquad (3)$$

El intervalo de tiempo de diferenciación ha sido estimado en diferentes trabajos como por ejemplo: Morgan & Blake, 2006; Turner & Costa, 2007; Miller, 2008; etc. En este caso se trata un promedio de 100 Ka, característico de los equivalentes naturales para experimentos de solidificación (Rodriguez et al., 2015).

Dicha evolución se obtiene como resultado de la ecuación en derivadas parciales número (3), mediante la función ODE45 en el lenguaje OCTAVE, función que desarrolla el método de integración Runge-Kutta, a partir de los valores iniciales obtenidos experimentalmente.

RESULTADOS

La distribución de incrementos muestra de forma simétrica una tendencia ascendente y otra descendente, con un máximo en la zona intermedia del proceso, tal y como se muestra en la Fig. 1.

palabras clave: Cristalización In situ, Diferenciación, Cámara Magmática, Aproximación Numérica.

key words: In situ Crystallization, Differentiation, Magma Chamber, Numerical Approximation.

* corresponding author: **fajimenez@agenciamedioambienteyagua.es**

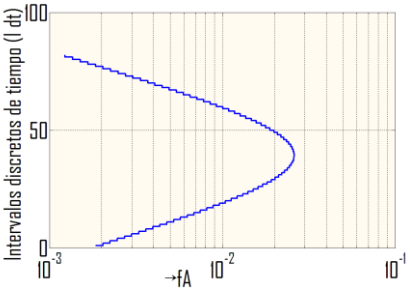


fig 1. *Distribución de la tasa de incrementos del factor f_A (eje x) obtenida de las relaciones experimentales para intervalos discretos de tiempo (eje y) equivalentes a un total de 100 Ka.*

La solución que se obtiene como mejor aproximación lineal para describir la variación de f_A con el tiempo es una rama logarítmica conforme a una función de tipo sigmoide (Fig. 2), que registra una progresión temporal desde unos valores bajos al inicio del proceso hasta adquirir una tendencia asintótica a un máximo posible (límite físico<1) y pasando por una transición que se caracteriza por un fuerte incremento intermedio.

Mediante esta modelización, se pretende explicar la diferenciación observada a través de los cambios composicionales de los plutones zonados. Srogi & Lutz (1996) ya aplicaron satisfactoriamente las ecuaciones del modelo de la cristalización in situ a la diferenciación de la suite granítica de Ardel. Nosotros pretendemos avanzar estos estudios proponiendo mecanismos auto-asistidos para la segregación del fundido que migra hacia el núcleo de las cámaras magmáticas.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El comportamiento obtenido mediante esta simulación es similar a otros fenómenos, como el crecimiento de burbujas en el magma (Proussevitch & Sahagian, 1998). Destaca una fase inicial a modo de tiempo de retardo, en la que se advierte un estado latente previo y quizás necesario para que la diferenciación suceda por este tipo de procesos. A continuación, se alcanza la madurez, entre 1 y 10 Ka, donde acontece la mayor parte de la diferenciación que marca el desarrollo de la cristalización. La última etapa se representa por la tendencia asintótica al valor teórico de f_A igual a 1, que representa un límite físico antes del cual el enfriamiento de la cámara habrá pasado a su última fase donde la totalidad de la cámara se encuentra

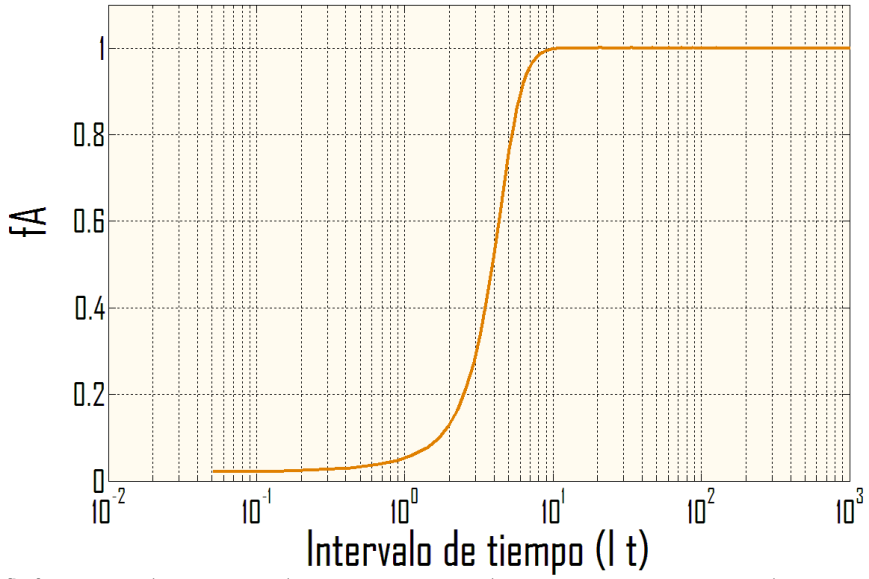


fig 2. *Aproximación de la evolución del factor f_A en función del tiempo en Ka. Modelo según el cual la fracción de líquido que regresa a la cámara magmática desde el frente de cristalización comienza de forma progresiva con valores bajos, experimenta un fuerte incremento coincidiendo con un cierto grado de madurez del frente de cristalización y regresa a una tendencia final de pendiente suave y asintótica hasta su límite físico.*

cristalizada.

La distribución de la función sigmoide debe tener correlación con el gradiente de temperatura que se establece a una presión dada en el inicio de la diferenciación de una cámara magmática y concuerda con la existencia de un tipo de reacción fuera del equilibrio que compense la homogenización por difusión y provoca diferencias de composición en las distintas zonas de la cámara magmática, efecto que aparece de forma implícita en la fórmula de Langmuir (1989).

En próximos trabajos se pretende comprobar si la condición marcada en el inicio de la función que representa en este caso la evolución del factor f_A responde al desarrollo de estructuras disipativas (Prigogine, 1974) y en tal caso qué perturbaciones las producen y cuáles son sus mecanismos. Así como la identificación de ejemplos de rocas reales cuya génesis pueda ser explicada por estos mecanismos.

REFERENCIAS

Criado, M. & Casas, J. (2004): Termodinámica química y de los procesos irreverisbles. Pearson Educación S.A. Madrid. 528 p.

Burnham, C.W. & Jahns, R.H. (1962): A method for determining the solubility of water in silicate melts. American Journal of Science, ***260****, 721–745.*

Flanagan, F. J. (1967): U.S. Geological survey silicate rock standards. Geochimica et Cosmochimica Acta, ***31****, 289-308.*

Langmuir, C.H. (1989): Geochemical consequences of In situ crystallization. Nature, ***340****, 199-205.*

Miller, J. (2008): Assembling a pluton...one increment at a time. Geology, ***36****, 511 – 512.*

Morgan, D.J. & Blake, S. (2006): Magmatic residence times of zoned phenocrysts: introduction and application of the binary element diffusion modelling (BEDM) technique. Contrib. Mineral Petrol., ***151****, 58-70.*

Prigogine, I. (1974): Introducción a la termodinámica de procesos irreversibles. Selecciones Científicas. Madrid. 212 p.

Proussevitch, A. & Sahagian, D. (1998): Dynamics and energetics of bubble growth in magmas: Analytical formulation and numerical modeling. Journal of Geophysical Research, ***103****, 18.223 – 18.251.*

Rodríguez, C., Geyer, A., Castro, A., Villaseñor, A. (2015): Natural equivalents of thermal gradient experiments. Journal of Volcanology and Geothermal Research, ***298****, 47-58.*

Sisson, T.W. & Bacon, C.R. (1999): Gas-driven filter-pressing in magmas: Geology, ***27****, 613– 616.*

Srogi, L. & Lutz, T.M. (1996): The role of residual melt migration in producing compositional diversity in a suite of granitic rocks. Earth and Planetary Science Letters, ***144****, 563–576.*

Turner, S. & Costa, F. (2007): Measuring time scales of magmatic evolution. Elements, ***3****,267-272.*

EBSD Evidence of Fluid Circulation enhanced by Deformation in the Carboneras Fault Area (SE, Spain)

/ JUAN JIMÉNEZ-MILLÁN (1), ROSARIO JIMÉNEZ-ESPINOSA (1), PILAR HERNÁNDEZ-PUENTES (1), ISABEL ABAD (1)*

(1) Department of Geology and CEACTierra, Associated Unit IACT (CSIC-UGR). Faculty of Experimental Science, University of Jaén, Campus Las Lagunillas s/n. 23071, Jaén (Spain)

INTRODUCTION

The Neogene and Quaternary faulting activity in the southeastern Iberian Margin (Trans-Alboran Shear Zone) is dominated by a large NE-SW sinistral strike-slip system including the Carboneras fault (Faulkner et al. 2003).

This fault zone juxtaposes lithologies subjected to intense cataclasis that can affect to the regional fluid flow and to the mechanical behaviour of the faults. Shear lenses of post-orogenic sediments of Miocene and Pliocene age including marls and sandstones sequences and volcanic rocks are juxtaposed to the predominant slaty gouges of the Alpine basement (mica schist, phyllite and quartzite derived from Permo-Triassic sediments).

This paper aims to present petrological and hydrochemical evidence of the effect of deformation in quartz-rich rocks from the Carboneras fault zone on the fluid circulation through these rocks.

PETROGRAPHY AND EBDS DATA

Quart-rich damaged rocks have been collected from the Rambla de la Granatilla valley in the Carboneras fault area. This area exposes sections for a thickness of nearly 200 m of fault gouges and protoliths showing a complex arrangement of shear lenses of the different fault rock types.

The optical microscopy study of the quartz-rich rocks reveals a heterogeneous distribution of deformation in the fault zone rocks. There are numerous, individually recognisable high-strain zones, with well-developed gouge material. Between them lie less strained lenses consisting of variably damaged protolith. The deformation between the lenses is highly localized, developing highly foliated phyllosilicate-rich bands due to the presence of fine-sized aligned clays (chlorite and mica). Fault deformation also produces grain-size reduction of quartz grains by brittle fracturing (intragranular and intergranular cracking) and grain-boundary sliding.

Large quartz grains appear as isolated clasts that can exhibit intragranular fracturing, as well as fragment rotation, and in some cases faint signs of crystal plasticity such as undulose extinction. BSE images show that intragranular fractures area commonly filled by large dolomite crystals (Fig. 1). Small quartz grains are included inside these dolomite cross-cutting veins. Electron probe microanalyser (EPMA) data revealed that large host quartz grains are richer in Al, Fe and Ti than quartz grains included into the dolomite veins.

Electron backscattered diffraction (EBSD) data, obtained with either a CamScan X500 Crystal Probe SEM fitted with a field emission gun and a FASTRACK stage or a Philips XL30 SEM fitted with a tungsten filament, show that large dolomite crystals do not show any evidence of internal misorientation (Fig. 2).

Texture component maps and pole figures of the quartz grains reveal strong internal misorientation in the large host quartz grains (different colours in the host quartz grains in Fig. 2). Their crystallographic axis have been rotated around the [c]-axis. On the other hand, small quartz grains do not show internal misorientation, showing a general slight orientation among them according to the dolomite vein direction.

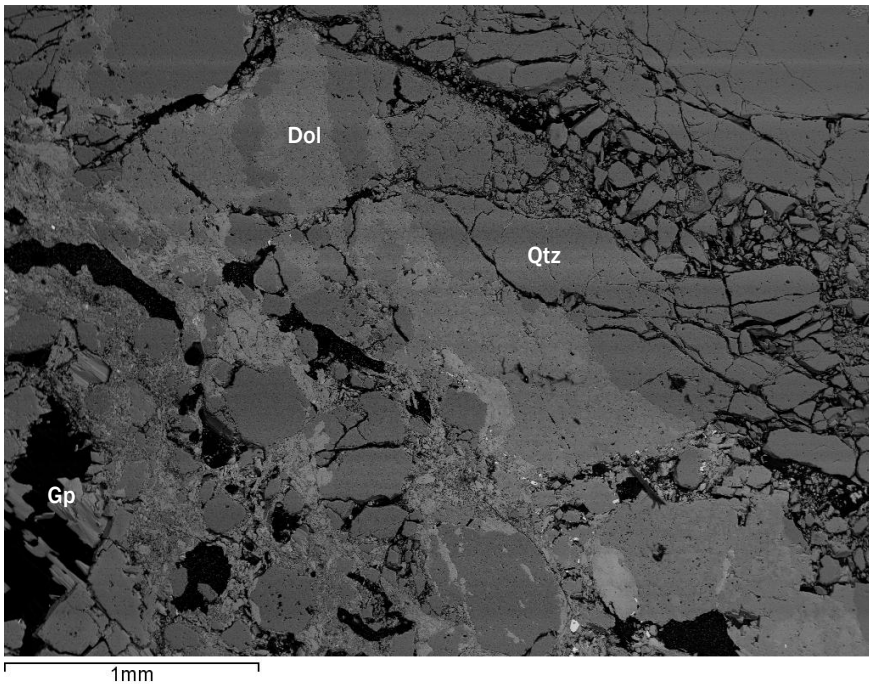


fig 1. *BSE images showing intragranular fractures of quartz filled by dolomite. Dol: Dolomite. Qtz: Quartz, Gp: Gypsum.*

palabras clave: EBSD, Quartz, Dolomite, Fluid circulation, Fault

key words: EBSD, Cuarzo, Dolomita, Circulación de fluidos, Fallas

* corresponding author: jmillan@ujaen.es

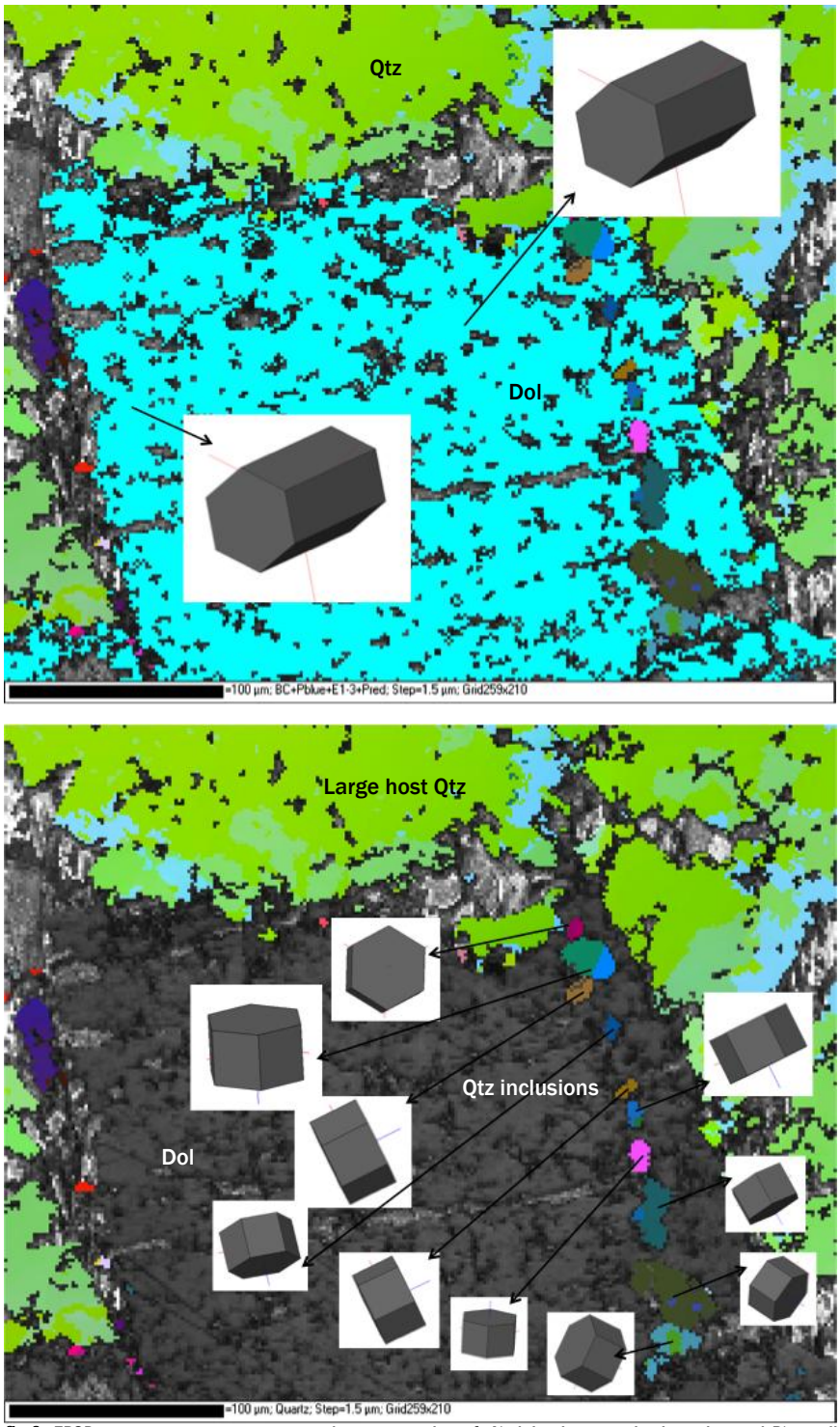


fig 2. *EBSD texture component maps and representation of: A) dolomite crystal orientation and B) small quartz grains included in dolomite xenoblasts.*

HYDROCHEMICAL DATA

Samples coming from aquifers affected by the fault in this area are characterized by high to medium electrical conductivity (from 1940 µS/cm up to 6222 µS/cm) with Na–Cl–SO_4 facies. These groundwaters show medium to high ion enrichment (from 18 up to 70 meq/l) and they evidence saturation and oversaturation in carbonate materials (calcite and dolomite). Temperatures were generally above the hydrothermalism (around 26 °C). With regard to the presence of boron, abnormally high traces of boron were measured in these waters with contents between 0.36 and 0.46 ppm.

CONCLUSIONS

EBDS and microcomposition data allow to us distinguish two generations of quartz formation. The strong internal misorientation of the large quartz grains reveal their prekinematic origin. The mechanism of deformation was predominantly semibrittle produced by slip plane. Small quartz grains grew inside the microfractures of the large quartz grains produced by the cataclasis related to the fault activity. The fast growth of their c axis looking for the available space inside the fractures produced slight orientation. A final stage of post-kinematic dolomite crystallisation in the highly damaged areas of the microcataclasites sealed the microfractures. This stage could be related to low-temperature and high-salinity water circulation episodes, suggesting that cataclasis may control pathways and focus water circulation in the fault system. These waters might be related to evaporite and carbonate dissolution along deep faults (see e.g. Cerón et al. 2000) as indicated by the abnormal boron concentration. The fact of the thermal water occurrences along this fault area appears to be favoured by the great depth of the fractures affecting the substratum. This allows the rise of groundwater enriched in CO_2 gas.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank to Elisabetta Mariani for providing access to the University of Liverpool facilities and helping with EBSD data. Financial support has been supplied by the Research Project CGL2011-30153-C02-01 (Spanish Ministry of Economy and Competitiveness) and the Junta de Andalucía Research Group RNM-325.

REFERENCES

*Cerón, J.C., Martín-Vallejo, M., García-Rossell, L. (2000): CO2-rich thermomineral groundwater in the Betic Cordilleras, southeastern Spain: genesis and tectonic implications. Hydrogeol. J., **8**: 209–217.*

*Faulkner, D.R., Lewis, A.C., Rutter, E.H., (2003): On the internal structure and mechanics of large strike-slip fault zones: field observations of the Carboneras fault in southeastern Spain. Tectonophysics **367**: 235–251.*

Preliminary Petrographic and Geochemical Study of Metarodingites from Cerro del Almirez (Betic Cordillera, S. Spain)

/ CASTO LABORDA-LÓPEZ (1), VICENTE LÓPEZ-SÁNCHEZ-VIZCAÍNO (1), CLAUDIO MARCHESI (2, 3), MARÍA TERESA GÓMEZ-PUGNAIRE (2, 3), CARLOS J. GARRIDO (3)*

(1) Departamento de Geología, Universidad de Jaén, Escuela Politécnica Superior, C/ Alfonso X El Sabio 28, CP 23700, Linares (Spain)
(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Facultad de Ciencias, Avda Fuentenueva, s/n, CP 18002, Granada (Spain)
(3) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), CSIC & UGR, Avda de las Palmeras 4, Armilla, CP 18100, Granada, (Spain)

INTRODUCTION

Rodingites are metasomatized igneous rocks composed of a variety of silicates, principally grossular, epidote, diopside and chlorite. These rocks are formed by metasomatism of basalts and/or gabbros induced by alkaline fluids rich in calcium and depleted in silica, associated with oceanic serpentinization of ultramafic rocks (Seyfried et al., 2007). After their formation, rodingites may be affected by metamorphism during subduction. Metamorphic reactions may lead to partial inversion of previous mass transference between fluids and rocks. This complex poly-metamorphic interaction between minerals and fluids may hinder the interpretation of phase relationships in rodingites and the implications they have for the main geochemical processes taking place during subduction.

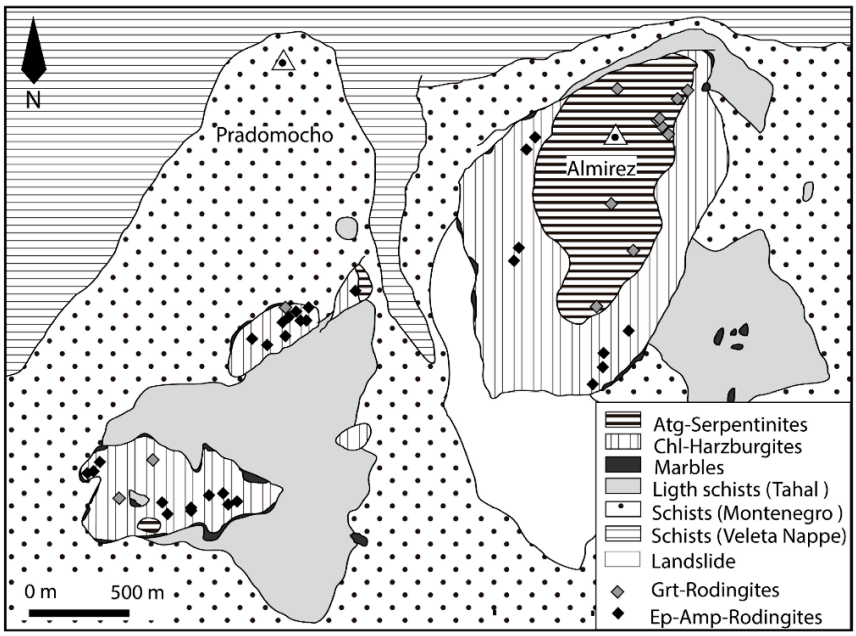


fig 1. *Geological map of Cerro del Almirez with locations of the studied samples.*

The Cerro del Almirez metarodingites (Betic cordillera, S. Spain) crop out in two different ultramafic rocks, namely antigorite serpentinites and chlorite harzburgites (Fig. 1). The transition between these two main lithologies is discordant to the serpentinite foliation and marks the front of antigorite dehydration to olivine + orthopyroxene + chlorite at ~ 1.6-1.9 GPa (~ 60 km) and 680-710 °C (Padrón-Navarta et al., 2011). This transformation is one of the most important reactions that release fluids in subduction zones.

Metarodingites from the Atg-serpentinite and chlorite harzburgite domains differ in terms of mineralogy, texture and bulk rock chemistry. In this contribution we present a petrographic and geochemical study of the Cerro del Almirez metarodingites highlighting the main changes they experienced during subduction and dehydration of enclosing ultramafic rocks.

GEOLOGICAL SETTING

The Cerro del Almirez massif is an ultramafic body that crops out on the top of the sequence of the Nevado-Filábride Complex, the lowermost tectonometamorphic unit of the Internal Zones of the Betic cordillera (Fig. 1). The Almirez serpentinite was metamorphosed in the Middle Miocene under eclogite-facies conditions during subduction, (López Sánchez-Vizcaíno et al., 2001). During this event, antigorite serpentinite dehydrated to prograde chlorite harzburgite (Padrón-Navarta et al., 2011). Later extensional tectonics thinned, dismembered and exhumed the upper sequence of the Nevado-Filábride Complex.

Metarodingites constitute boudin lenses enclosed in the ultramafic rocks. The size of lenses ranges from 1 to 20 m in length and from 30 cm to 2 m in thickness. The volume of rodingites is about 1-2% the total volume of the Almirez ultramafic body.

palabras clave: Rodingitas, Subducción, Macizo del Almirez, Hidratación, Deshidratación, Nevado-Filábride.

key words: Rodingites, Subduction, Almirez Massif, Hydration, Dehydration, Nevado-Filábride.

* corresponding author: **claborda@ujaen.es**

RESULTS

Petrography

Metarodingites in antigorite serpentinites mainly consist of massive (titanium-rich) grossular, Mg-chlorite, diopside, amphibole and titanite. Accessory minerals are ilmenite, magnetite, zircon, allanite and apatite. Quartz, pentlandite, and goethite are rarely observed.

Metarodingites in antigorite serpentinites suggest an original ophitic igneous texture (Fig. 2A). During seafloor metamorphism, phenocryst and matrix plagioclase were replaced by massive titanium-rich grossular that was locally enriched in Fe and depleted in Ca during prograde metamorphism. Fe-rich, Ca-poor grossular mostly appears in the matrix and in metamorphic veins associated with chlorite, diopside and titanite. On the other hand, phenocrysts of original igneous pyroxene mainly recrystallized as diopside. Pargasitic and Mg-hastingsitic idiomorphic amphibole are present as minor phases in the matrix.

Metarodingites in chlorite harzburgites mainly consist of epidote and amphibole with minor diopside, Mg-chlorite and titanite. Occasionally, garnet relicts (grossular of re-equilibrated composition) are present. Accessory minerals are ilmenite, magnetite, zircon and apatite. In some samples, rutile is present instead of titanite. Metarodingites in chlorite harzburgites poorly preserve the original igneous texture. These rocks present a granoblastic texture mainly formed by epidote and amphibole (Fig. 2B) which occasionally define a mineral lineation. Epidote is noticeably zoned and presents rims richer in Fe. Amphibole is also zoned, as the cores have tremolitic and edenitic compositions richer in Ca, whereas the rims have hornblendic, pargasitic or hastingsitic compositions richer in alkalis and Mg. Some deformed bodies present a new generation of idiomorphic garnet with composition equal to 10-30% pyrope, 30-40% grossular and 35-55% almandine + spessartine.

Transitional lithologies between the two main types of metarodingites crop out close to the antigorite-dehydration front and consist principally of epidote and diopside.

Blackwall rocks are present at the contact between metarodingites and ultramafic rocks. This bi-metasomatic rock-type is composed mainly of Mg-chlorite and diopside, with high abundance of Fe-oxides and titanite. The blackwall is richer in chlorite closer to metarodingites and in diopside closer to ultramafic rocks. In some outcrops, transitional lithologies between the blackwall and metarodingites have been observed and mainly consist of diopside, chlorite and olivine.

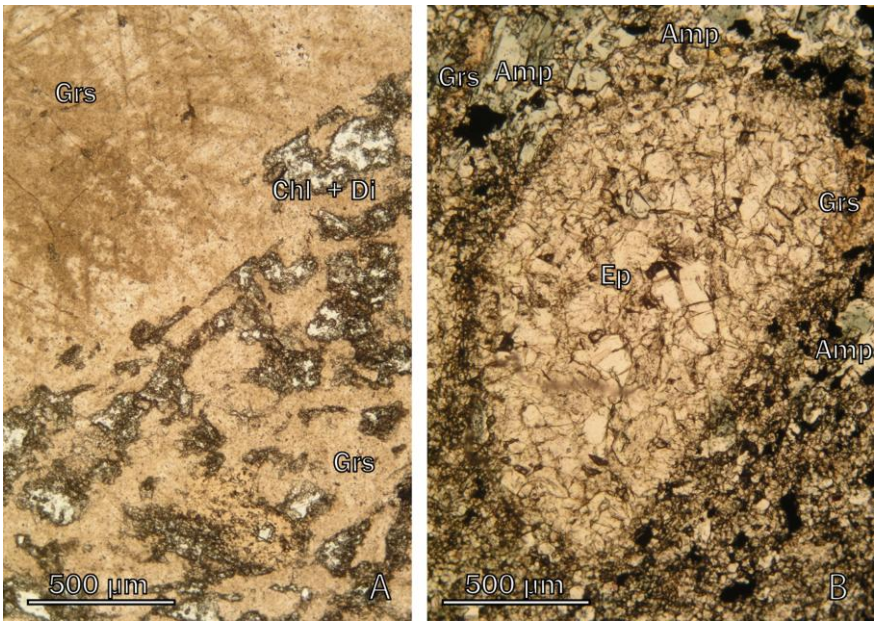


fig 2. Representative microscopic pictures of metarodingites in Atg-serpentinite (A) and Chl-harzburgite (B). Grs = grossular, Di = diopside, Chl = chlorite, Ep =epidote, Amp =amphibole.

The difference in mineralogy between metarodingites in antigorite serpentinites and in chlorite harzburgites can be explained by the following hydration reactions: garnet + H_2O → epidote + diopside; diopside + H_2O → epidote + amphibole. Formation of amphibole may have involved some mass transference, whereas the other reaction is isochemical (Evans et al., 1979).

Geochemistry

Preliminary analyses of bulk rocks show similar concentrations of SiO_2 (37.3-46.0 anhydrous wt.%), Al_2O_3 (13.8-19.0 anhydrous wt.%), FeOt (5.8-11.4 anhydrous wt.%) and TiO_2 (1.8-3.0 anhydrous wt.%) in metarodingites at both sides of the antigorite-out isograd. Inverse correlations exist between CaO and MgO and CaO and Na_2O + K_2O in both types of metarodingites. Compared to metarodingites in antigorite serpentinites, metarodingites in chlorite harzburgites are generally enriched in alkalis (0.1-2.5 versus 0.1-0.6 anhydrous wt.%) and MgO (6.6-19.0 versus 6.2-9.1 anhydrous wt.%) and depleted in CaO (10.7-24.7 versus 22.6-29.0 anhydrous wt.%).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the Spanish MICINN research grant CGL2012-32067 (financed by the European Regional Development's funds) and by the Junta de Andalucía research group RNM-145.

REFERENCES

*Evans, B.W., Trommsdorff, V., Richter, W. (1979): Petrology of an eclogite-metarodingite suite at Cima di Gagnone, Ticino. Am. Miner., **64**, 15-31.*

*López Sánchez-Vizcaíno, V., Rubatto, D., Gómez Pugnaire, M.T., Trommsdorff, V., Müntener, O. (2001): Middle Miocene high-pressure metamorphism and fast exhumation of the Nevado-Filábride Complex, SE Spain. Terra Nova, **13**, 327-332.*

*Padrón-Navarta, J.A., López Sánchez-Vizcaíno, V., Garrido, C.J., Gómez-Pugnaire, M.T., (2011): Metamorphic record of high-pressure dehydration of antigorite serpentinite to chlorite harzburgite in a subduction setting (Cerro Del Almirez, Nevado-Filábride Complex, Southern Spain). Journal of Petrology, **52**, 2047-2078.*

*Seyfried Jr., W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q. (2007): Redox evolution and mass transfer during serpentinization: an experimental and theoretical study at 200 °C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges. Geochimica et Cosmochimica Acta, **71**, 3872-3886.*

Nanoscale Characterization of Biotite Alteration at pH 7 in the Presence of Ammonium

/ DANIEL LAMARCA-IRISARRI (1), JOSÉ MANUEL DELGADO-LOPEZ (1), ALEXANDER E.S. VAN DRIESSCHE (2), FRANCISCO JAVIER HUERTAS (1)*

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-Univ. Granada), Avda. Las Palmeras 4. 18100, Armilla, Granada (España)
(2) Department of Applied Biological Sciences, Vrije Universiteit Brussel. Pleinlaan 2, 1050 Brussel (Bélgica)

INTRODUCTION

Biotite is a mineral belonging to the class of phyllosilicates, which is arranged in a T-O-T structure with high negative charge in tetrahedral layers because of the substitution of a quarter of the tetrahedral Si by Al. This charge is compensated by K ions in interlayer positions. Its octahedral layers are composed mainly of divalent cations (Fe, Mg) leading to a trioctahedral disposition.

Previous studies (e.g., Köhler et al., 2003; Oelkers et al., 2008) have advocated the influence of pH on mica dissolution: at low and high pH the dissolution rate tended to be higher, while reaching a minimum around neutrality. It is generally accepted that for acidic media hydronium ions play a pivotal role in mineral dissolution, acting as proton donors. While for basic conditions, those associated with mineral dissolution are hydroxyl ions.

Ammonium is a weak acid that in neutral environments, where the concentration of hydronium is very low ($<10^{-7}$ M), contributes to the overall acidity of the solution. In such conditions ammonium ions could act as the main proton donors instead of hydronium ions, aiding in the mineral alteration processes. The ammonium ion is a frequent byproduct of organic matter maturation in sedimentary environments and in some basins its concentration may reach up to 0.1 M (Collins, 1975). Hence, this ion probably plays a (relevant) role during dissolution processes in early diagenetic environments. This hypothesis is supported by results obtained in flow-through experiments on smectites (Lamarca et al, 2014). But those experiments did not provide mechanistic insight of the processes occurring at the mineral-water interface.

One-way of achieving this is by direct observation at the nanoscale, of dissolving surfaces. Unfortunately, smectites particles are difficult to observe by microscopy techniques.

Therefore, as a first step to better understand the surface processes involved during ammonium induced phyllosilicate alteration we have opted to characterize by atomic force microscope (AFM) the processes occurring during batch alteration of biotite in the presence of ammonium. Based on the characterization procedure established during this study and previous ones (Cappelli et al., 2013; Cappelli et al., 2015), we will be able to study in the future the surface processes that control smectite dissolution mediated by NH_4.

Materials and Methods

Batch experiments were carried out with alteration reactors in which, 50 mL of solution were placed in contact with samples of Bancroft biotite plates of 5x5x1 mm approximately, and heated in an oven at constant temperature of 50 ± 1 °C.

Alteration solutions were composed of ammonium acetate at two different concentrations (10^{-4} and 10^{-1} M) buffered to pH = 7 with ammonia. In order to establish a reference experiment, one alteration run was done using only Milli-Q water.

Initial and final pH values (Table 1) of the reacting solutions were measured using combination electrodes (Crison) standardized against pH 4.01 and 7.00 buffer solutions (± 0.02 pH units).

Ammonium concentrations were determined using a Metrohm 883 Basic Ion Chromatography Plus with a Metrosep C3 column with 3.5 mM nitric acid as eluent.

Ex situ AFM experiments were carried out to characterize the surface topography of the (001) face of biotite plates altered in the presence of NH_4. Measurements were done with a Nanoscope III (Bruker) using contact mode. Prior to AFM characterization the reacted biotite samples were extracted from their reactors using plastic clips. The sample was abundantly rinsed with Milli-Q water and subsequently dried with dry nitrogen. This treatment was also done for unreacted samples to ensure this procedure did not cause artefacts on the biotite surface. Once the AFM measurements were finished, samples were returned into their respective reactors.

RESULTS AND DISSCUSION

The evolutions of pH during the experiments are shown in table 1.

Sample	*Initial pH*	*pH (1 hour)*	*pH (6 hours)*
Milli-Q	5.68	-	5.88
10^{-4} M	6.98	6.96	6.81
10^{-1} M	7.04	7.02	6.95

Table 1. *Evolution of pH during experimentation time.*

The evolution of the biotite alteration was studied qualitatively by monitoring the characteristic topographic features of the basal surface, i.e. terraces and step edges, as a function of reaction time. Fig. 1 shows a series of AFM images of the biotite basal (001) surface at different reaction times. Freshly cleaved, unaltered surfaces are dominated by well-defined edges separated by smooth terraces. After ~1 h of reaction the Milli-Q sample remained identical to the initial appearance, whereas the other two samples already showed signs of alteration: surface precipitates are observed for both samples. In the case

palabras clave: Biotita, Disolución, AFM.

key words: Biotite, Dissolution, AFM.

* corresponding author: d.lamarca@csic.es

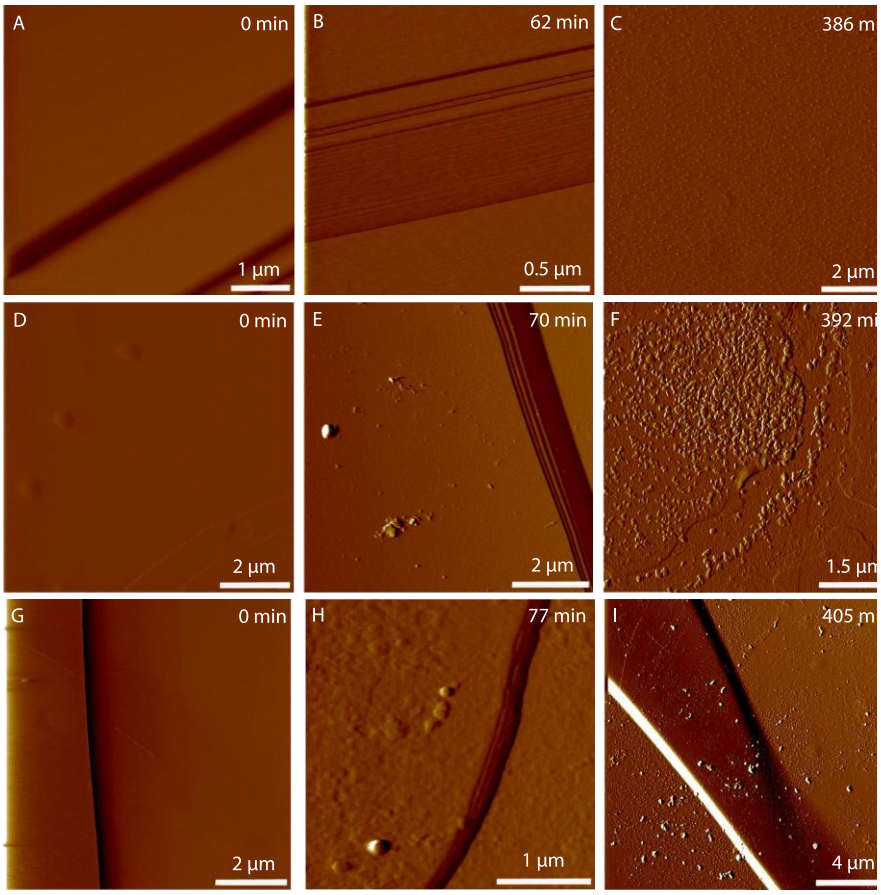


***fig 1**. Variations of surface morphologies on (001) biotite surface as the experiment progresses. It shows the three series of alteration, A-B-C corresponding to Milli-Q water, D-E-F to 10^{-4} M NH_4 and G-H-I to 0.1 M NH_4.*

of 10^{-1} M sample these precipitates are more developed and deposited homogeneously across terraces and steps. Nevertheless, for the 10^{-4} M sample only localized formation of a secondary phase(s) is detected. On the other hand, no evidence of step retreat or etch pit formation is observed.

Noteworthy, after 6 h of interaction of biotite with Milli-Q water we found that precipitates had also formed on the surface, although much smaller in size compared to those observed for the other samples at the same time.

Finally, the comparison between the other two samples shows that at lower ammonium concentration, the coating of precipitates has significantly increased with respect to the previous stage, but still remains lower than that presented by the 0.1 M experiment. Furthermore, significant swelling phenomenon starts to appear in the last sample.

Similar coatings were already described by Pachana et al. (2012) who concluded that the biotite alteration process at low pH (ca. 1) is dominated by the formation of etch pits, while at higher pH values (5.7) the coating becomes dominant process and almost no dissolution features are detected. Consistent with these data, we did not observe the generation of etch pits on the (001) surface of biotite.

At present the origin of the dissolution front has not yet revealed itself, i.e. no step retreat or layer swelling was observed. Most likely this is a direct consequence of the short reaction times employed in this works. Long duration experiments should resolve this caveat.

PHREEQC software was used to model the equilibrium of alteration solutions with micas. The model output suggests solutions may be supersatured in Fe oxy-hydroxides, which might be our main candidates for coating material.

CONCLUDING REMARKS

Our experiments seem to suggest that the presence of ammonium in near neutral conditions has a significant effect on the alteration process of phyllosilicates.

It seems clear that an increase in ammonium concentration in the alteration solution leads to a higher development in both, particle size and the homogeneity of the coating surface.

In order to precisely quantify the effect of ammonium ion on dissolution-precipitation process, we will extend the sampling time and the temperature of alteration, completing the current study.

In addition confocal Raman spectroscopy and/or microprobe analysis will be undertaken to determine the precise nature of the formed precipitates.

ACKNOLEGEMENTS

This research was funded by the Ministerio de Economía y Competitividad (Spain) through CGL2011-22567 project. D. L.-I. has benefited from a FPI fellowship associated with the Project.

REFERENCES

Cappelli, C., Lamarca-Irisarri, D., Cama, J., Huertas, F.J., Van Driessche, A.E.S. (2015): In situ observation of biotite (001) surface dissolution at pH 1 and 9.5 by advanced optical microscopy. Beilstein J. Nanotechnol., ***6****, 665-673.*

—, Van Driessche, A.E.S., Cama, J., Huertas, F.J. (2013): In Situ Observation of Biotite Dissolution at pH 1 Using Advanced Optical Microscopy. Cryst. Growth Des., ***13****, 2880-2886.*

Collins, A.G. (1975): Chapter 7. Origin of Oilfield Waters, in: Collins, A.G. (Ed.), Developments in Petroleum Science. Elsevier, pp. 193-252.

Köhler, S.J., Dufaud, F., Oelkers, E.H. (2003): An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. Geochim. Cosmochim. Acta, ***67****, 3583-3594.*

Lamarca, D., Van Driessche, A.E.S., Huertas, F.J. (2014): Alteración de la montmorillonita en condiciones de diagénesis incipiente. Efecto del amonio. Macla, ***19****.*

Oelkers, E.H., Schott, J., Gauthier, J.-M., Herrero-Roncal, T. (2008): An experimental study of the dissolution mechanism and rates of muscovite. Geochim. Cosmochim. Acta, ***72****, 4948-4961.*

Pachana, K., Zuddas, P., Censi, P. (2012): Influence of pH and temperature on the early stage of mica alteration. App. Geochem., ***27****, 1738-1744.*

Sulphate Removal from Acid Mine Drainage: Evaluation of Granular $BaCO_3$ with Column Experiments

/ALBA LOZANO (1), CARLOS AYORA (1), FRANCISCO MACIAS (2), JOSE MIGUEL NIETO (2), ALBA GOMEZ-ARIAS (3), JULIO CASTILLO (3), ESTA VAN HEERDEN (3)*

(1) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, Jordi Girona 18, 08034 Barcelona (Spain)

(2) Departamento de Geología. Universidad de Huelva, Avda. Fuerzas Armadas s/n. 21071 Huelva (Spain)

(3) Department of Microbial, Biochemical and Food Biotechnology, University of Free State, Bloemfontein (South Africa)

INTRODUCTION

Acid Mine Drainage (AMD) is the most common pollution related to mining. It consists of an aqueous solution containing high metals and sulphate concentration. Once the mining activity is over, polluting discharges can persist for decades or even centuries with no specific responsible entity. In-situ passive remediation technologies are especially suitable for these orphan sites. The concept is to insert a reactive porous material in the natural flow path of contaminated surface and ground waters, and it is implemented through infiltration ponds and reactive barriers, respectively. Calcium carbonate pea-size gravel is the common alkalinity supplier to neutralize acidity and precipitate metals.

These remediation systems have been traditionally implemented in coal mines. However, the acid drainages from massive pyrite deposits contain metal concentrations one to two orders of magnitude higherthan those from coal mines, and require special designs to avoid quick clogging or passivation (coating) of the grains of reactive material. To overcome these problems, a Dispersed Alkaline Substrate (DAS) mixed from fine-grained limestone sand and a coarse inert matrix (e.g. wood shavings) was developed (Rötting et al., 2008). The small grains provide a large reactive surface and dissolve almost completely before the growing layerof precipitates passivates the substrate. The high porosity and the dispersion of nuclei for precipitation on the inert surfaces retard clogging. However, limestone dissolution only raises pH to values around 6.5, which is sufficient to precipitate the hydroxides of trivalent metals (Al, Fe), but it is not alkaline enough to remove divalent metals. Magnesium oxide, which hydrates to Mg hydroxide upon contact with water, buffers the solution pH between 8.5 and 10. A DAS system replacing limestone with caustic magnesia efficiently remove divalent metals from drainage previously treated with limestone.

The main problem of DAS, however, is the lack of sulphate removal. Only a minor fraction of AMD sulphate is removed by chemical reactions occurring in DAS (schwertmannite, basaluminite and gypsum precipitation). Reducing and Alkalinity Producing Systems (RAPS) have been described to scavenge sulfate from AMD. Essentially, a RAPS is a calcite gravel overlain by a bed of organic matter (compost, manure, etc.), which consumes the dissolved O_2 and reduces Fe(III) to Fe(II). Although it was not originally assumed in the RAPS design, an additional source of alkalinity can be produced from bacterial mediated sulphate reduction in the organic layer. The generation of H_2S and subsequent precipitation of insoluble metal sulphides is also possible within the organic layer, although this process is highly dependent on the water residence time in the system.

The long residence time needed to generate metal sulphides is commonly outside the design of conventional RAPS and DAS. Therefore, alternative methods of sulphate removal have to be tested. We describe here the first column experiments to test the efficiency of a DAS with witherite ($BaCO_3$) instead calcite to remove sulphate as barite precipitate.

MATERIALS AND METHODS

Two columns were fabricated from transparent polymethyl methacrylate (9.6 cm inner diameter, height 35 cm) and equipped with lateral ports for taking 0.1 µm filtered water samples. One column was filled with a mixture of 430 g calcite sand and 430 g wood chips. The other column was similar, but filled with commercial "Solvay Barium Carbonate Granular- D" (230 g) sand supplied by J. Castillo (Free State University, South Africa). Column porosity was around 0.45 (Fig. 1).

The columns were operated with AMD from Poderosa Mine (SW Spain) as input water, at a mean flow rate of 0.30 L/day or 0.041 m^3/m^2·day (residence time of 2 days) until the end of reaction (outflow chemistry equal to inflow). The columns had 25 cm of substrate and 5 cm of supernatant, and ports for pore water sampling at 4 cm intervals. Water samples were collected every week at the outflow of the columns, and each two weeks at the sampling ports throughout the column. Substrate and precipitates of the columns were excavated after the end of the experiments from the top and kept dried for observation. After measuring pH, Eh, dissolved O_2 and Electrical Conductivity (EC), the samples were filtered at 0.2 µm, their alkalinity was measured and were acidulated for storage at 4º C. Major and trace elements were measured by ICP-AES and ICP-MS, respectively.

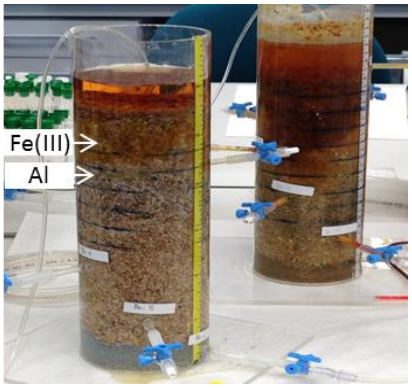


fig 1. *DAS-witherite (front) and DAS calcite columns showing the Fe(III) and Al precipitation fronts .*

palabras clave: Witherita, Calcita, Tratamiento Pasivo, Basaluminita, Schwertmannita

key words: Witherite, Calcite, Passive Remediation, Basaluminite, Schwertmannite

* corresponding author: **alba.lozano@idaea.csic.es**

RESULTS AND DISCUSSION

Both columns developed a double reaction front as AMD was neutralized by the dissolution of carbonate filling. Firstly, when pH reached to 3.5, Fe(III) precipitated as schwertmannite. Then, when pH rose up to 5, basaluminite (and amorphous $Al(OH)_3$ in DAS-witherite due to the SO_4 scarcity) formed (Fig. 1). This behavior has been extensively documented for DAS-calcite treatments at column and field scales (Rötting et al., 2008; Macias et al., 2012), and will not be reproduced here.

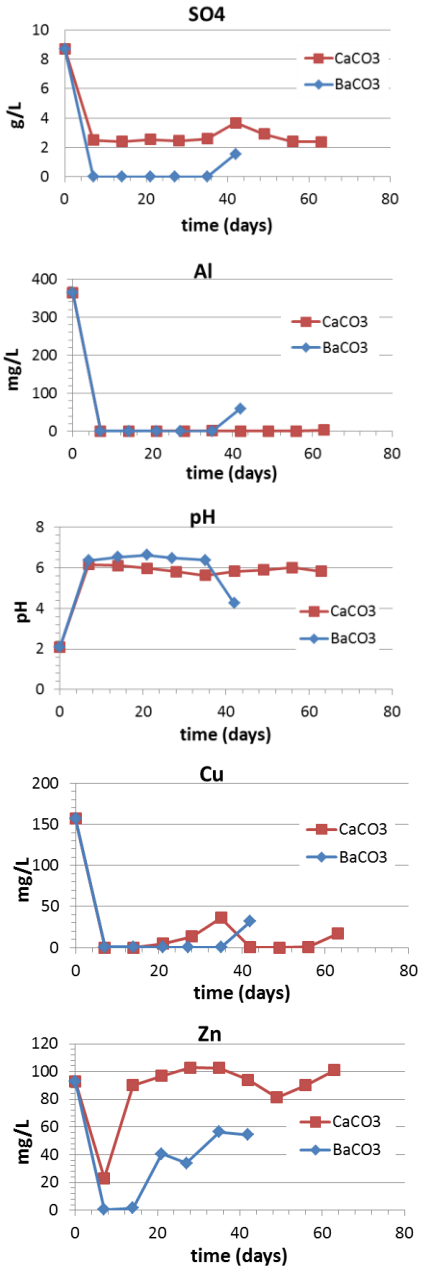


fig 2. Evolution of main parameters in the output solution of the two columns of DAS-calcite and DAS-witherite.

The comparison between the conventional DAS-calcite column and the new DAS-witherite column is in Fig. 2. Removal of Al and Fe(III) was complete in both columns (Fig. 1). Both columns also abated the EC of the water due to the precipitation of schwertmannite and basaluminite. However, the decrease of DAS-whiterite was higher due to the depletion of SO_4 as barite according to the reaction:

$$BaCO_3 + SO_4^{2-} + H^+ = BaSO_4 + HCO_3^-$$

Removal of Cu and REE (do not represented) were also efficient in both cases (Figure 2). Although deeper research is needed, the removal of these elements seems associated to the precipitation of basaluminite. Nevertheless, micron-size plate spots of high Cu concentration have been detected inside basaluminite aggregates under Field Emission-Scanning Electron Microscope. Removal of the rest of divalent metals (Zn, Co, Ni, Cd, Mn) was more efficient in the case of witherite, probably due to the more efficient sorption in basaluminite for the slightly higher pH reached.

DAS-calcite column worked for more than two months, and was expected to be active for months, according to previous experiences (Caraballo et al., 2011). However, DAS-witherite became unreactive after 40 days of functioning as shown by the pH decrease to 4, and increase in metal content (Fig. 2). The post-mortem inspection of the solid residue revealed a dense coating of barite around the witherite grains, that cause their early passivation (Fig. 3).

Taking into account the flow rate, sulphate concentration of the input water and the length of the experiment, only 200 mg of the initial 700 g of witherite have dissolved.

CONCLUSION

DAS-witherite was much more efficient than calcite in removing $SO_4$and divalent metals from solution. However, coating of the granular witherite grains with barite caused the early passivation of the reagent when a very minor fraction of the reactive was consumed. This fact, together with the high price of commercial granular witherite makes it uncompetitive with respect to calcite in AMD passive remediation systems.

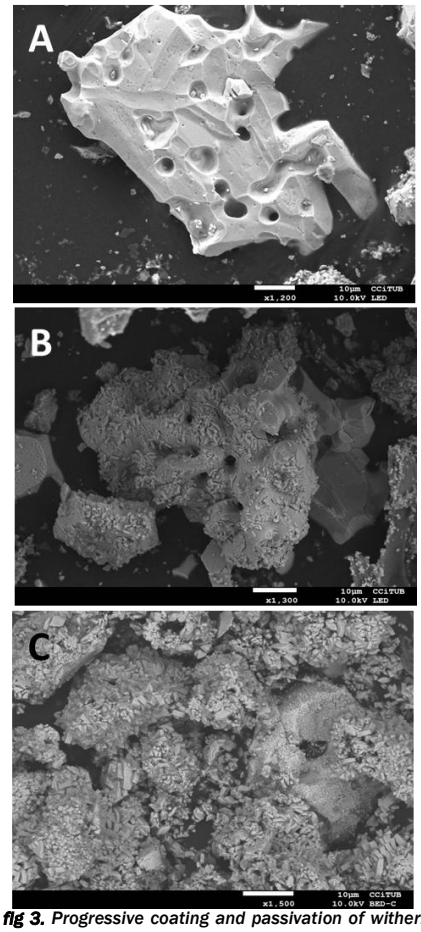


fig 3. Progressive coating and passivation of witherite grains (A) with barite (B,C). Images of Field Emission Electron Microscope.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work has been funded by the CGL2013-48460-C2, LIFE-ETAD ENV/ES/00250 and AMDREY-ERAMIN projects.

REFERENCES

*Caraballo, M.A., Macías, F., Rötting, T.S., Nieto, J.M., Ayora, C. (2011): Long term remediation of highly polluted acid mine drainage: a sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin. Environmental Pollution, **159**, 3613–3619.*

*Macías, F., Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Pérez-López, R., Nieto, J.M., Ayora, C. (2012): From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. Science of Total Environment, **433**, 323-330.*

*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. Journal of Environmental Quality, **37**, 1741–1751.*

Evaluación Ambiental de los Fosfoyesos de Huelva Según Normativas de Europa y Norteamérica

/ FRANCISCO MACÍAS SUÁREZ (1,), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1), CARLOS RUIZ CÁNOVAS (2)*
(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas s/n. Huelva 21071 (España)
(2) Departamento de Geodinámica y Paleontología. Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas s/n. Huelva 21071 (España)

INTRODUCCIÓN

La producción de ácido fosfórico en el Polo Químico de Huelva desde 1967 ha generado la acumulación de un residuo conocido como fosfoyeso, directamente sobre las marismas del estuario del río Tinto, a menos de 1 km de la ciudad de Huelva. Estos residuos (120 Mt) ocupan un área de 1200 ha y contienen impurezas de metales tóxicos y radionúclidos (Bolívar et al., 1996; Pérez-López et al., 2007).

La mayoría de los estudios sobre las balsas de fosfoyesos de Huelva se han centrado en el impacto radiológico sobre el entorno estuarino (p.e. Bolívar et al., 2002). Sin embargo, recientemente se ha comenzado a investigar el aporte de contaminantes metálicos desde el fosfoyeso al estuario (Pérez-López et al., 2011). Aún así, no se conocen los resultados de una clasificación y caracterización del fosfoyeso basada en la legislación vigente. Por este motivo, el presente trabajo incluye explorar la peligrosidad ambiental y las estrategias de gestión para depósito en vertedero de este tipo de residuo usando test de lixiviación propuestos por las regulaciones actuales europeas y norteamericanas; algo que no había sido descrito previamente en la literatura a pesar de que el depósito de fosfoyeso en grandes áreas costeras expuestas a meteorización es una práctica común a nivel mundial (Tayibi et al., 2009).

MATERIALES Y MÉTODOS

El perfil en profundidad de una de las zonas de la balsa de fosfoyesos se muestreó mediante un sondeo con barrena hasta alcanzar el basamento de marisma, obteniéndose así 8 muestras (Tablas 1 y 2).

Para la caracterización de estos residuos se han aplicado los ensayos de lixiviación propuestos por las actuales legislaciones medioambientales de Europa y EE.UU para este tipo de residuos, a través de los test EN 12457-2 (*EC Decision 2003/33/CE)* y TCLP (US EPA, 1998), respectivamente. Estos test se usan para: (1) clasificar los residuos como peligrosos o no para el medioambiente en base a las concentraciones lixiviadas de varios metales, (2) identificar si es necesario un tratamiento del residuo previo a su depósito en un vertedero (TCLP), y (3) discernir qué tipo de vertedero es el más adecuado para ello (EN 12457-2).

El test EN 12457-2 se basa en una lixiviación con agua destilada en proporciones 1:10 bajo agitación durante 24 h. El test TCLP utiliza acido acético en proporciones 1:20 con agitación durante 18 h. Los resultados de ambos test son comparados con valores legislados en Europa y EE.UU. Estos resultados también nos permiten evaluar el posible efecto negativo sobre la vida acuática al compararlos con valores límite propuestos por el NRWQC (*National Recommended Water Quality Criteria*) de la EPA de EE.UU. Estos límites son el Criterio de Concentración Continua (CCC) y el Criterio de Máxima Concentración (CMC), que se definen como: "la máxima concentración de un elemento en agua bajo la cual una comunidad acuática puede estar indefinidamente (CCC) o puntualmente (CMC) expuesta sin que resulte en un efecto inaceptable". Las hipótesis que nos permiten hacer esta interpretación proceden de los agentes extractantes utilizados en cada test: el test europeo utiliza agua destilada, lo que permite evaluar el comportamiento del residuo al contacto con agua de lluvia y su descarga hacia la marisma por escorrentía superficial; mientras que el test estadounidense (TCLP) utiliza un acido orgánico, lo cual simula el contacto del residuo con la marisma, debido a que la balsa se encuentra apoyada directamente sobre suelo desnudo de marisma y sin ningún tipo de aislante, éste actúa como una barrera impermeable que retiene el agua subterránea en profundidad y fuerza a moverse lateralmente. Cuando el flujo subterráneo alcanza el borde de la balsa, brota formando pequeños cursos superficiales, conocidos como salidas de borde, que descargan su contaminación en el estuario.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 1, se muestran los valores umbrales máximos para la aceptación de residuos en diferentes tipos de vertederos, y los resultados del test EN 12457-2 aplicado al perfil de profundidad de la balsa de fosfoyesos. Valores superiores al umbral máximo

Vertedero	*As*	*Ba*	*Cd*	*Cr*	*Cu*	*Ni*	*Pb*	*Sb*	*Se*	*Zn*	*SO_4*
Inerte	*0.5*	*20*	*0.04*	*0.5*	*2*	*0.4*	*0.5*	*0.06*	*0.1*	*4*	*6000*
No peligroso	*2*	*100*	*1*	*10*	*50*	*10*	*10*	*0.7*	*0.5*	*50*	*20000*
Peligroso	*25*	*300*	*5*	*70*	*100*	*40*	*50*	*5*	*7*	*200*	*50000*
Prof. (m)											
0.48	*0.0*	*0.2*	*0.12*	*0.0*	*0.0*	*0.1*	*0.0*	*0.00*	*0.1*	*0.3*	*13758*
1.6	*0.1*	*0.2*	*0.11*	*0.0*	*0.0*	*0.1*	*0.0*	*0.00*	*0.1*	*0.3*	*14067*
2.9	*4.2*	*0.3*	*0.35*	*0.2*	*0.8*	*0.4*	*0.1*	*0.03*	*0.0*	*2.6*	*15045*
3.5	*3.7*	*0.3*	*0.34*	*0.3*	*0.7*	*0.4*	*0.1*	*0.04*	*0.0*	*2.6*	*14799*
4.15	*3.5*	*0.3*	*0.38*	*0.4*	*1.5*	*0.5*	*0.2*	*0.05*	*0.0*	*2.6*	*16168*
5.15	*3.2*	*0.3*	*0.35*	*0.3*	*1.3*	*0.4*	*0.1*	*0.06*	*0.0*	*6.7*	*18082*
6	*6.7*	*0.3*	*0.42*	*0.3*	*0.7*	*0.5*	*0.1*	*0.04*	*0.0*	*9.2*	*16739*
7.1	*6.8*	*0.2*	*1.78*	*0.0*	*1.8*	*1.1*	*0.0*	*0.05*	*0.1*	*24.7*	*18028*

Tabla 1. *Umbrales máximos para la aceptación de residuos en diferentes tipos de vertederos (decisión comunitaria 2003/33/EC), y lixiviación de contaminantes en el perfil en profundidad del fosfoyeso. Datos en mg/kg.*

palabras clave: Fosfoyeso, Test de Lixiviación EN 12457-2, Test de Lixiviación TCLP, Estuario de Huelva.

key words: Phosphogypsum, EN 12457-2 Leaching Test, TCLP Leaching Test, Estuary of Huelva.

* corresponding author: **francisco.macias@dgeo.uhu.es**

Límites para:	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn	Se
Peligrosidad (TCLP)	5	1	5	-	5	-	1
Tratamiento previo al depósito en vertedero (UTS)	5	0.11	0.6	11	0.75	4.3	5.7
Profundidad (m)							
0.48	0.002	0.010	0.000	0.011	0.002	0.026	0.000
1.6	0.006	0.008	0.000	0.012	0.005	0.021	0.004
2.9	0.213	0.019	0.005	0.026	0.008	0.124	0.000
3.5	0.185	0.020	0.008	0.027	0.009	0.126	0.000
4.15	0.177	0.022	0.005	0.029	0.004	0.121	0.000
5.15	0.345	0.024	0.005	0.027	0.001	0.419	0.000
6	0.156	0.020	0.007	0.024	0.001	0.304	0.000
7.1	0.400	0.127	0.008	0.068	0.008	1.591	0.004

Tabla 2. *Niveles límite de peligrosidad de residuos (TCLP) y de tratamiento previo al depósito en vertedero (UTS) (US EPA) y lixiviación de contaminantes en el perfil en profundidad del fosfoyeso. Datos en mg/L.*

para depósito en vertedero peligroso (p.e. > 25 mg/kg As) requiere el tratamiento previo del residuo y una nueva caracterización previa a su depósito. En función de estos resultados y acorde con las normativas europeas, el fosfoyeso almacenado en las marismas del río Tinto debe depositarse en un vertedero de residuos peligrosos debido a la alta lixiviación de As en las muestras más profundas del perfil de meteorización (a partir de 2.9 m) y de Cd en la muestra más profunda, ya que superan los límites establecidos para el depósito en vertederos de residuos no peligrosos. Sin embargo, en función de las normativas de EE.UU, el fosfoyeso puede considerarse como un residuo no peligroso atendiendo a la liberación de metales tras el test de lixiviación TCLP (Tabla 2), ya que no se supera el valor límite de ningún metal a ninguna profundidad. Si bien, debido a la lixiviación de Cd en la muestra más profunda, y según el límite UTS (Universal Treatment Standard, de la EPA) (Tabla 2) si debería ser tratado el fosfoyeso previamente a su depósito en vertedero.

Con estos resultados, se puede observar una clara contradicción entre ambas normativas, siendo la estadounidense mucho menos restrictiva. Esto explicaría la existencia de grandes áreas de acumulación de fosfoyeso en Estados Unidos, el principal productor de ácido fosfórico del mundo.

Por otra parte, los agentes extractantes utilizados por ambos test nos permiten evaluar un posible efecto negativo sobre la vida acuática generado por los lixiviados que se producen desde este residuo. Bajo esta hipótesis, se han comparado los resultados del test europeo de la muestra más superficial (0.48 m) y del test estadounidense de la muestra más profunda (7.1 m) con los valores CCC y CMC de la EPA.

En la Fig. 1 se presentan los límites CCC y CMC para diferentes metales, y los resultados del test europeo (marcadores circulares) y del estadounidense (marcadores cuadrados). Según estos resultados, los lixiviados procedentes de la escorrentía superficial de las balsas de fosfoyesos podrían causar efectos negativos sobre la vida acuática debido a la elevada concentración de Al, Cd y Se que estos transportan en solución hasta el estuario del Tinto. Por otra parte, los lixiviados procedentes del fondo de la balsa presentan un escenario de potencial impacto ambiental aún peor que el del flujo de escorrentía. Elevadas concentraciones de Al, As, Cd, Pb, Ni, Se y Zn superan los límites CCC y/o CMC.

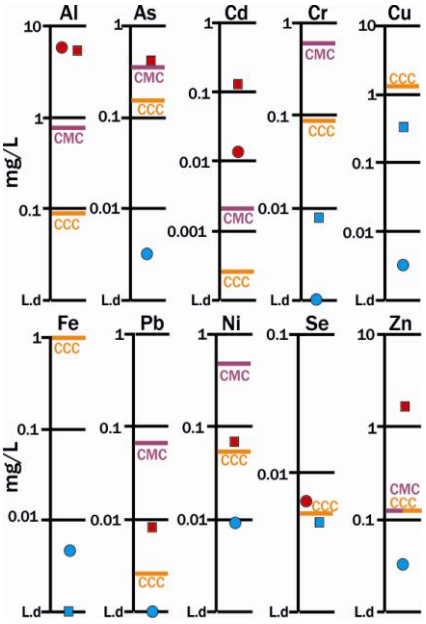


fig 1. *Límites CCC (Criterio Continua Concentración) y CMC (Criterio Máxima Concentración) para diferentes metales; y lixiviación del fosfoyeso en contacto con agua (marcador circular) y con ácido orgánico (marcador cuadrado) de muestras del fosfoyeso superficial y profunda, respectivamente.*

CONCLUSIONES

Aplicando las normativas sobre depósito de residuos vigentes en Europa, el fosfoyeso acumulado en las marismas del Tinto debería haberse depositado en un vertedero de residuos peligrosos por su capacidad de lixiviación de As y Cd. Además, los lixiviados procedentes de las balsas de fosfoyeso pueden suponer posibles efectos adversos sobre la vida acuática por contacto con agua de lluvia y por la interacción con la marisma. Por tanto, el tratamiento y retención de los metales que estos lixiviados transportan debe ser un factor clave a la hora de adoptar futuras medidas de restauración.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se ha financiado por un proyecto de excelencia de la Junta de Andalucía (P12-RNM-2260).

REFERENCIAS

Bolívar, J.P., García-Tenorio, R., García-León, M. (1996): On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method. J. Radional. Nucl. Chem., ***214****, 77-78.*

Bolívar, J.P., García-Tenorio, R., Más, J.L., Vaca, F. (2002): Radioactive impact in sediments from an estuarine system affected by industrial waste releases. Environ. Int., ***27****, 639-645.*

EC Decision 2003/33/CE, Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills. Official Journal L. 011, 16/01/2003, pp. 0027-0049.

EN 12457-2, Characterization of waste, Compliance test for leaching of granular wastes materials and sludges, Part 2. European Committee of Standardization, CEN/TC292,12/02/2002, 28 p.

Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A., Nieto, J.M. (2007): Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes. J. Hazard. Mater., ***148****, 745-750.*

Pérez-López, R., Castillo, J., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M. (2011): Assessment of phosphogypsum impact on the salt-marshes of the Tinto river (SW Spain): Role of natural attenuation processes. Mar. Pollut. Bull., ***62****, 2787-2796.*

Tayibi, H., Choura, M., López, F.A., Alguacil, F.J., López-Delgado, A. (2009): Environmental impact and management of phosphogypsum. J. Environ. Manage., ***90****, 2377-2386.*

US EPA (US Environmental Protection Agency), 1998. Applicability of the Toxicity Characteristic Leaching Procedure to mineral processing wastes, Washington, DC, 28 p.

Evolución Magmática de los Anfíboles del Magmatismo de Atienza (Guadalajara)

/ URBEZ MAJARENA SERRANO (1), CARLOS GALÉ BORNAO (1), MARCELIANO LAGO SAN JOSÉ (1), ANDRÉS GIL IMAZ (1), TERESA UBIDE GARRALDA (2) y PATRICIA LARREA MÁRQUEZ (3)*

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España)
(2) School of Natural Sciences. Trinity College Dublin.Dublin 2 (Ireland)
(3) Dept. Geology & Environmental Earth Science. Miami University.41 Culler Hall. Oxford (OH, USA)

INTRODUCCIÓN

El sector de Atienza se localiza en el enlace entre la Cordillera Ibérica y el Sistema Central (Fig. 1). Presenta un extenso sillsubvolcánicode edad Pérmico inferior (Hernando et al., 1980, Lago et al., 2004), emplazado en la discordancia angular existente entre el Pérmico y las unidades infrayacentes. La individualización actual de los afloramientos de este sill (Fig. 1) se debe a las irregularidades iniciales del cuerpo subvolcánico y a los procesos de deformación tardihercinica y alpina. (Majaren et al., 2015).

El sill alcanza más de 15 km de extensión lateral. Su potencia supera los 150 m en los afloramientos de Alpedroches y La Miñosa, y decrece hacia el W.

En el afloramiento situado entre Alpedroches y Tordelloso (Fig. 1), un conjunto de diques de entre 1 y 5 m de espesor intruyen en el sill. Pese a que los diques tienen un color mucho más oscuro (prácticamente negro) que su encajante, su composición petrológica es similar.

El sill está compuesto, principalmente, por andesitas anfibólicas formadas por fenocristales de plagioclasa (55%), anfíbol (30%), frecuentemente biotita (hasta 10%) y, de forma accesoria, cuarzo y apatito (5%). La matriz microcristalina (55%) está parcialmente alterada e incluye mayoritariamente plagioclasa. En estas rocas son frecuentes los xenocristales de granate parcialmente re-equilibrados. También afloran andesitas piroxénicas que presentan una composición similar a las anteriores pero contienen piroxeno (10%) y una menor proporción de anfíbol (20%).

Los anfíboles estudiados alcanzan > 2 mm y presentan un aspecto subidiomorfo. Suelen mostrar zonados complejos (Fig. 2) y frecuentemente presentan coronas formadas por microcristales de neoformación (Cpx, Ttn, Ilm, Mag, Ap). El grado de alteración de los anfíboles es muy variado, llegando a dejar relictos rodeados por las citadas coronas. Este estudio tiene por objetivo caracterizar la composición de estos anfíboles y su evolución magmática.

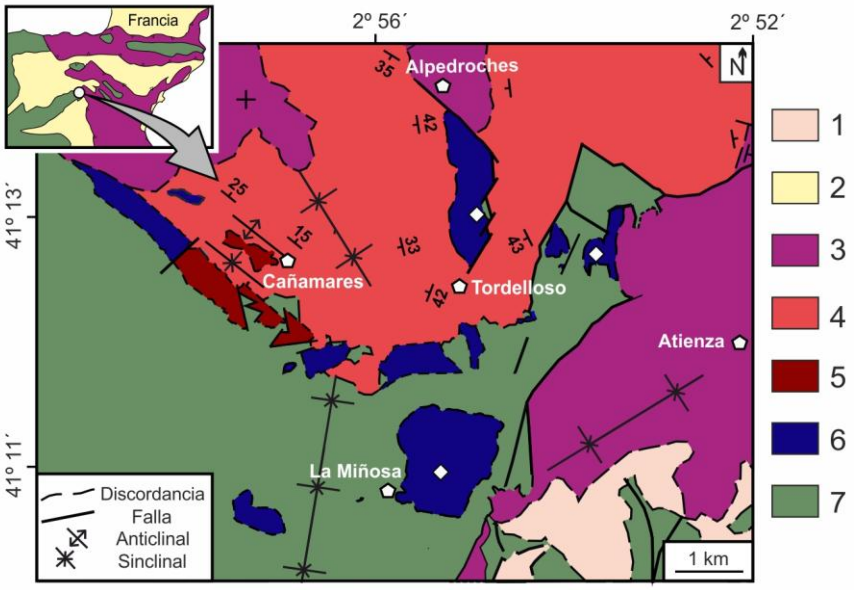


fig 1. *Mapa geológico del sector de Atienza. 1: Cuaternario, 2: Terciario, 3: Mesozoico, 4: Pérmico, 5: Afloramientos volcánicos, 6: Afloramientos subvolcánicos, 7: Ordovícico y Silúrico. Los rombos blancos indican la localización de las muestras del presente estudio.*

RESULTADOS

Para el estudio de la composición de los anfíboles se han realizado más de 250 análisis de microsonda electrónica en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica "Luis Bru" (UCM). Se han analizado cristalespertenecientes a 7 muestras (Fig. 1), tres de las cuales corresponden a los diques que cortan al sill en el sector de Alpedroches, dos al propio sill en este afloramiento y las otras dos a cada uno de los afloramientos restantes. La fórmula estructural de los anfíboles así como su contenido en Fe^{2+} y Fe^{3+} por fórmula unidad han sido calculados siguiendo la propuesta de Leake et al. (1997).

Los análisis realizados corresponden a anfíboles cálcicos (Leake et al., 1997) que se clasifican como pargasita, magnesio-hastingsita y tschermakita, debido a pequeñas variaciones de Na, K, Al^{VI} y Fe^{3+}. Su composición es similar y el zonado óptico observado (Fig. 2) responde a tres zonas composicionales establecidas fundamentalmente en función de la variación del parámetro mg* (mg*= $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$.

El primer grupo composicional, corresponde a los núcleos de algunos fenocristales. Está poco representado y se ha observado en su gran mayoríaen

palabras clave: Zonado Cristalino, Anfíbol, Atienza, Pérmico.

key words: Crystal Zoning, Amphibole, Atienza, Permian.

* corresponding author: **urbezmajarena@hotmail.com**

la muestra del afloramiento de La Miñosa (Fig. 1). Tiene composición de pargasita y el parámetro mg* varía entre 0,66 y 0,72. Se caracteriza por un bajo contenido de SiO_2 (40,5-42%), altos contenidos de Al_2O_3 y CaO (14-15,5% y 11-11,5%, respectivamente; Fig. 3) y un rango pequeño de variación del Na_2O (2-2,5%).

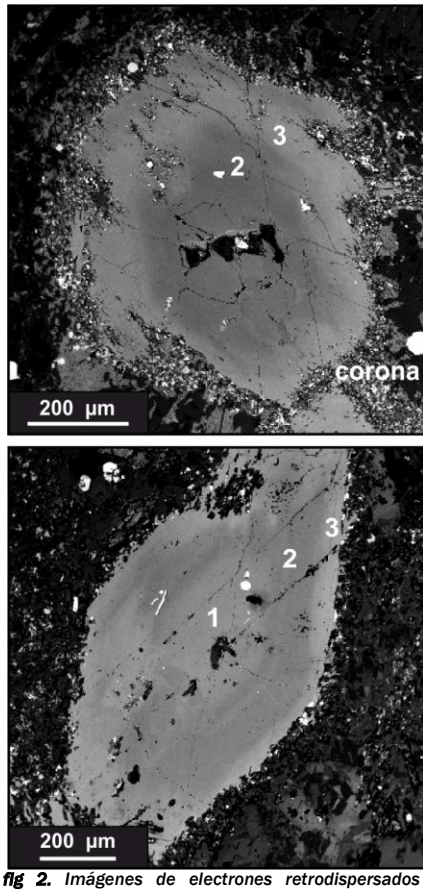


fig 2. Imágenes de electrones retrodispersados (BSE) en dos de los cristales estudiados. En la imagen superior se observan las dos zonaciones más comunes (2 y 3) en un cristal rodeado por una corona. En la inferior pueden distinguirse las tres zonaciones definidas.

El segundo grupo establecido aparece rodeando al anterior o formando el núcleo de otros fenocristales (Fig. 2). Es mucho más abundante que el anterior y tiene composición de pargasita, magnesio-hastingsita y tschermakita. Se caracteriza por valores de mg* más elevados (0,66-0,93). Su contenido en SiO_2 es similar al grupo anterior (40,5-42%), mientras que Al_2O_3, CaO y Na_2O presentan una mayor variación composicional (12-15,5%, 10,5-12% y 1,9-2,6%, respectivamente; Fig. 3). El valor de mg* y el contenido en CaO y Na_2O disminuyen hacia el exterior de esta zona composicional.

El tercer grupo rodea a la zona composicional anterior en la mayoría de los casos, y constituye la parte externa y los bordes de la mayoría de los cristales estudiados. Integra composiciones de tschermakita, magnesio-hastingsita y, secundariamente, pargasita. Tiene los valores de mg* más bajos (0,58-0,74) y también presenta los contenidos más bajos en Al_2O_3, CaO y Na_2O (10-15%, 9,5-11,5% y 1,6-2,8%, respectivamente, Fig. 3), que disminuyen hacia el borde de los cristales. Por el contrario, el contenido en SiO_2 aumenta hacia el borde, siendo el mayor de los 3 grupos establecidos (42-44%).

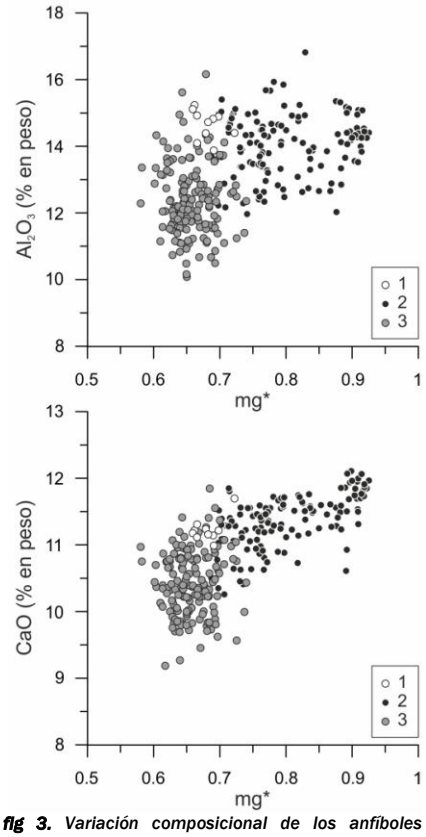


fig 3. Variación composicional de los anfíboles estudiados.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las diferencias composicionales que se observan de centro a borde en los fenocristales de anfíbol, sugiere variaciones en la composición de los fundidos a partir de los cuales cristalizaron estos anfíboles.

Así, el primer grupo composicional, presente en algunos núcleos y que presenta unos valores bajos de mg* habría cristalizado a partir de un fundido de naturaleza evolucionada. El segundo grupo, que rodea al anterior o constituye el núcleo de muchos fenocristales pudo cristalizar a partir de un fundido más primitivo, puesto que alcanza valores de mg* más elevados (hasta 0,93). Esto indica la entrada de un fundido menos evolucionado en la cámara o reservorio, que engloba y reabsorbe a los primeros anfíboles formados (Fig. 2) o genera núcleos nuevos. Dentro del segundo grupo se observa una evolución en la composición coherente con una cristalización fraccionada de este segundo magma. Finalmente, el paso a la cristalización del tercer grupo, debió producirse por un brusco cambio en las condiciones de la cristalización fraccionada (Fig. 3) o la entrada en la cámara de un fundido más evolucionado que generó el zonado neto observado (Fig. 2).

Por último, las coronas que rodean a algunos de los anfíboles indican una situación de desequilibrio en el fundido, posiblemente ligada a un cambio brusco en las condiciones P-T. En ese sentido, podrían ser consecuencia de un ascenso rápido del fundido hasta su nivel de emplazamiento.

Del estudio composicional detallado de los anfíboles de las intrusiones pérmicas de Atienza se deduce una historia magmática compleja ligada procesos de recarga de fundidos y cristalización fraccionada.

La similitud en la composición y en los procesos identificados indica que todas las rocas estudiadas tuvieron un origen y evolución en su mayor parte comunes.

REFERENCIAS

*Hernando, S., Schott, J.J., Thuizat, R., Montigny, R. (1980): Age des andésiteset des sédiments interestratifiés de la régiond' Atienza (Espagne). Étudestratigraphique, géochoronologique et paléomagnetique. Bull. Sci. Géol. (Strasbourg), **33**, 110-128.*

*Leake et al. (1997): Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. Can. Miner., **35**, 219-246.*

Majarena, U., Gil, A., Lago, M.,Galé, C. (2015): El magmatismo pérmico del sector de Atienza (extremo NW de la Cordillera Ibérica): nuevos datos petro-estructurales para su interpretación genética. Geogaceta (aceptado).

Los Granates de las Andesitas de Atienza: Consideraciones sobre su Origen

/ URBEZ MAJARENA SERRANO (1), CARLOS GALÉ BORNAO (1), MARCELIANO LAGO SAN JOSÉ (1), ANDRÉS GIL-IMAZ (1), TERESA UBIDE GARRALDA (2), PATRICIA LARREA MÁRQUEZ (3)*

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Ciudad Universitaria. Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España)
(2) School of Natural Sciences. Trinity College Dublin. Dublin 2 (Ireland)
(3) Dept. Geology & Environmental Earth Science. Miami University. 41 Culler Hall. Oxford (OH, USA)

INTRODUCCIÓN

El sector de Atienza se localiza en el enlace entre la Cordillera Ibérica y el Sistema Central (Fig. 1). Presenta un extenso sill subvolcánico de edad Pérmico inferior (Hernando *et al*., 1980, Lago *et al*., 2004), emplazado en la discordancia angular existente entre el Pérmico y las unidades infrayacentes. La individualización actual de los afloramientos de este sill (Fig. 1) se debe a las irregularidades iniciales del cuerpo subvolcánico y a los procesos de deformación tardihercínica y alpina. (Majarena *et al*., 2015a y b).

El sill alcanza más de 15 km de extensión lateral (Fig. 1). Su potencia supera los 150 m en los afloramientos de Alpedroches y La Miñosa, y decrece hacia el W.

El sill está compuesto, principalmente, por andesitas anfibólicas formadas por fenocristales de plagioclasa (55%), anfíbol (30%), frecuentemente biotita (10%) y, de forma accesoria, cuarzo y apatito (5%). La matriz microcristalina (55%) está parcialmente alterada e incluye mayoritariamente plagioclasa. En estas rocas son frecuentes los xenocristales de granate zonados. También afloran andesitas piroxénicas que presentan una composición similar a las anteriores, pero contienen piroxeno (10%) y una menor proporción de anfíbol (20%).

Los xenolitos de metapelita son muy frecuentes y están parcialmente alterados. Están presentes a lo largo de todo el sill y alcanzan tamaños centimétricos. Su composición incluye proporciones variables de biotita (10-65%), plagioclasa (hasta 50%), granate (hasta 35%), sillimanita (hasta 5%), minerales opacos (3-5%) y rutilo y apatito accesorios. En ocasiones tienen bordes netos, pero habitualmente se encuentran parcialmente disgregados por el magma andesítico que los incluye.

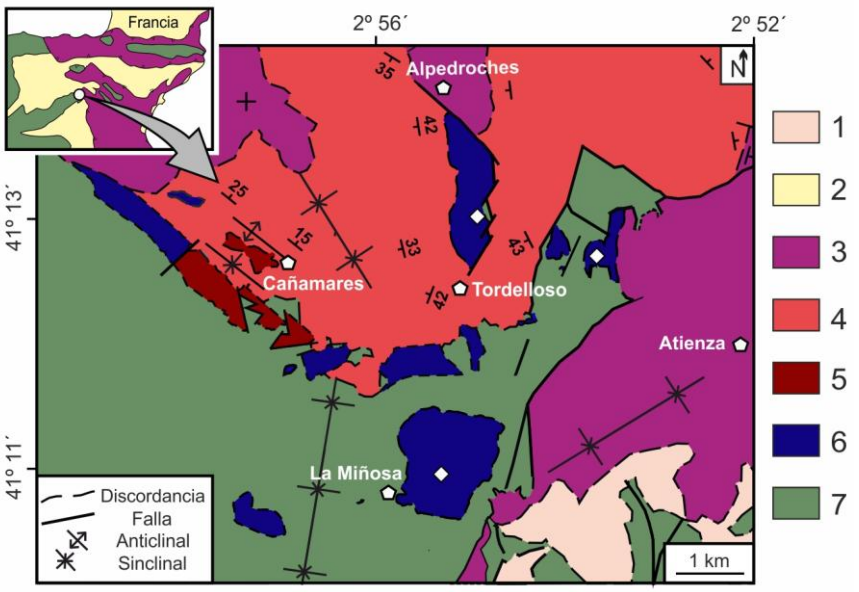


fig 1. *Mapa geológico del sector de Atienza. 1: Cuaternario, 2: Terciario, 3: Mesozoico, 4: Pérmico, 5: Afloramientos volcánicos, 6: Afloramientos subvolcánicos, y 7: Ordovícico y Silúrico. Los rombos blancos indican la localización de las muestras del presente estudio.*

En este trabajo se estudian los granates que aparecen como xenocristales aislados en las andesitas y formando parte de los xenolitos metapelíticos. El objetivo de este estudio es comparar su composición a fin de establecer su origen y significado en relación al magmatismo calcoalcalino que los transporta.

RESULTADOS

Petrografía

Se han estudiado diferentes ejemplos de granates: xenocristales dispersos en la andesita y cristales que forman parte de los xenolitos metapelíticos. En este segundo caso se han considerado tanto xenolitos íntegros como disgregados.

Los xenocristales estudiados son subidiomorfos y tienen bordes netos, algo redondeados, que muestran evidencias de cristalización simultánea con biotita (Fig. 2) y anfíbol (no se muestra). Presentan una zonación textural clara, con una parte interna de aspecto moteado y parcialmente reabsorbido y una parte externa limpia, con inclusiones de apatito y minerales opacos con una distribución concéntrica con respecto a la parte interna (no se muestra). En un caso se ha podido observar un zonado algo más complejo, en donde la zona externa consta de dos sectores de morfología irregular. En base a este ejemplo se han establecido tres zonas (Fig. 2): 1 (interna), 2 (intermedia) y 3 (externa).

Por otra parte, el granate de los xenolitos aparece en forma de agregado policristalino o de porfiroblasto rodeado de biotita. Suele mostrar evidencias de desestabilización o reacción en sus bordes, sobre todo en los xenolitos disgregados y también se observa la zonación textural definida.

palabras clave: Granate, Magmatismo calcoalcalino, Pérmico, Atienza.

key words: Garnet, Calc-alkaline magmatism, Permian, Atienza.

* corresponding author: **urbezmajarena@hotmail.com**

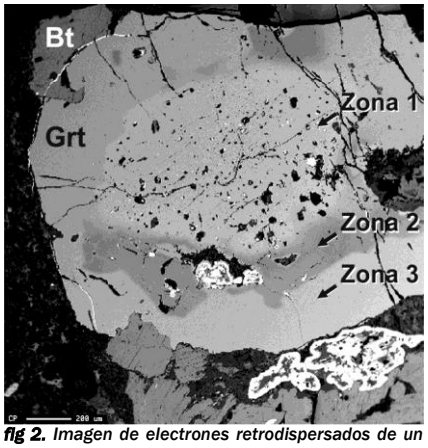


fig 2. *Imagen de electrones retrodispersados de un xenocristal de granate zonado. Grt: granate, Bt: biotita.*

Composición mineral

Los análisis de microsonda electrónica se han realizado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica "Luis Bru" (UCM). El contenido en Fe^{2+} y Fe^{3+} por fórmula unidad de los granates ha sido calculado mediante el método de Droop (1987).

En todos los casos se trata de granates de tipo almandino ricos en FeO (> 23%) y pobres en MnO (<4%). Los xenocristales tienen una composición variable (Alm_{72-50} Prp_{39-17} Grs_{17-6} Sps_{5-0}) y muestran una zonación composicional destacada en cuanto a su contenido en Fe, Mg y Ca (Fig. 3), coherente con la definida petrográficamente. Así, la zona 1 tiene el contenido más elevado en Fe y los contenidos más bajos de Mg y Ca (Alm_{72-69} Prp_{20-17} Grs_{12-6} Sps_{2}). La zona 2 es rica en Mg y pobre en Fe y Ca (Alm_{54-50} Prp_{39-36} Grs_{12-6} Sps_{0}). Finalmente, la zona 3 tiene contenidos en Fe y Mg moderados y es rica en Ca (Alm_{65-59} Prp_{22-17} Grs_{17-10} Sps_{4-2}).

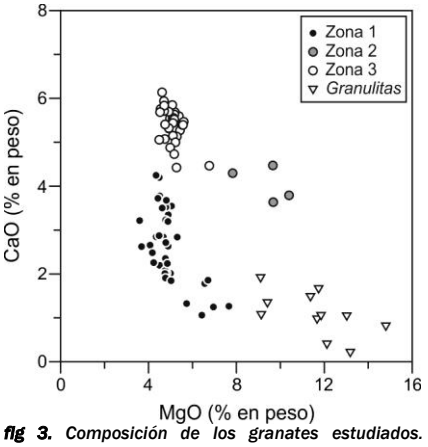


fig 3. *Composición de los granates estudiados. Datos de granulitas de Villaseca et al. (1999).*

Los granates de los xenolitos también muestran una composición variable (Alm_{73-55} Prp_{31-14} Grs_{16-3}), con una zonación similar a la de los xenocristales. En este caso, la mayor parte de los cristales tienen una composición similar a la de la zona 1 (Alm_{73-65} Prp_{30-14} Grs_{11-3}). En los enclaves disgregados, la zona 1 está rodeada de una envuelta similar a la zona 3 (Alm_{65-60} Prp_{27-18} Grs_{16-13}), salvo en un caso donde presenta un borde similar a la zona 2 (Alm_{55} Prp_{35} Grs_{12}).

DISCUSIÓN Y CONSIDERACIONES

Las diferencias de composición observadas sugieren un origen distinto para cada una de las zonas definidas. La composición de tipo 1 es la principal constituyente de los granates de los xenolitos y forma el núcleo de los xenocristales. Esta distribución junto con su aspecto moteado y parcialmente reabsorbido y su límite alotriomorfo (Fig. 2), sugieren un origen metamórfico. Las composiciones obtenidas presentan, sin embargo, diferencias con respecto a los granates presentes en granulitas del Sistema Central (Fig. 3), por lo que su origen requiere un estudio más detallado.

La composición de tipo 3 es mayoritaria en los xenocristales, constituyendo envueltas alrededor de los núcleos metamórficos y también aparece en los bordes de granates de los xenolitos disgregados. Esta zona engloba frecuentemente cristales de biotita (Fig. 2) y minerales opacos distribuidos concéntricamente alrededor del núcleo metamórfico (no se muestra), lo cual sugiere que su origen puede estar ligado al magma que alberga los xenolitos.

La composición que presenta la zona 3 con un elevado contenido en CaO (CaO > 4%) y bajo en Mn (MnO < 4%) es coherente con la de granate almandino de origen ígneo, cristalizado en fundidos andesíticos hidratados a elevada presión (> 7 Kbar) y en un rango de temperatura de 900-950 ºC (Harangi *et al*., 2001 y referencias que contiene). Además, la presencia de agua en el magma coincide con la abundancia de anfíbol en las andesitas (Majarena *et al*., este volumen). Este tipo de composiciones de almandino rico en Ca son inestables en bajas presiones, pudiendo llegar a desaparecer cuando se incorporan a cámaras o reservorios poco profundos (Harangi *et al*., 2001), lo que sugiere que el magma sufrió un ascenso relativamente rápido hasta su nivel de emplazamiento final.

Considerando lo anterior, la composición de tipo 2, escasamente distribuida y muy rica en Mg, podría representar el reequilibrio inicial o la primera etapa de recristalización cuando los granates metamórficos fueron incorporados al magma andesítico.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado con el proyecto MICINN CGL2011-27477.

REFERENCIAS

Droop, G.T.R. (1987): A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. Mineralogical magazine, ***51****(361), 431-435.*

Harangi, S. Z., Downes, H., Kósa, L., Szabó, C. S., Thirlwall, M. F., Mason, P. R. D. y Mattey, D. (2001): Almandine garnet in calc-alkaline volcanic rocks of the Northern Pannonian Basin (Eastern–Central Europe): Geochemistry, petrogenesis and geodynamic implications. Journal of Petrology, ***42****(10), 1813-1843.*

Hernando, S., Schott, J.J., Thuizat, R y Montigny, R. (1980): Age des andesites et des sediments interestratifiés de la région d´Atienza (Espagne). Etude stratigraphique, géochoronologique et paléomagnetique. Sci. Geol. Bull., ***33****, 110-128.*

Lago, M., Arranz, E., Pocoví, A., Galé, C. y Gil-Imaz, A. (2004): Lower Permian magmatism of the Iberian Chain, Central Spain, and its relationship to extensional tectonics. Geological Society of London Special Publication, ***223****, 465-490.*

Majarena, U., Gil, A., Lago, M. y Galé, C. (2015a): El magmatismo pérmico del sector de Atienza (extremo NW de la Cordillera Ibérica): nuevos datos petro-estructurales para su interpretación genética. Geogaceta (en prensa).

Majarena, U., Galé, C., Lago, M., Gil-Imaz, A., Ubide, T. y Larrea, P. (2015b): Evolución magmática de los anfíboles del magmatismo de Atienza (Guadalajara). Macla (este volumen).

Villaseca, C., Downes, H., Pin, C. y Barbero, L. (1999): Nature and composition of the lower continental crust in central Spain and the granulite–granite linkage: inferences from granulitic xenoliths. Journal of Petrology, ***40****(10), 1465-1496.*

Caracterización Geológica, Mineralógica y Geoquímica de las Mineralizaciones de Mo-Ag-Au de la Región de Babyak (Bulgaria)

/ MIHAELA MIHAYLOVA GRANTCHAROVA (1), AGUSTINA FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ (1)*

(1) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca, Plaza de Los Caídos s/n. 37008, Salamanca (España)

INTRODUCCIÓN

Las mineralizaciones de Mo-Ag-Au estudiadas en este trabajo, están situadas en la región de Babyak, en el distrito de Blagoevgrad, Bulgaria (Fig. 1).

Las mineralizaciones de esta región se conocen desde la Antigüedad, principalmente las de Au. En 1969 se identificó una mineralización compleja de Mo-Bi-Ag-Au (Benev et al., 1969).

Entre 2010 y 2013, esta zona formó parte de un proyecto de exploración minera, desarrollado por la empresa Euromax Resources, realizando diferentes campañas de sondeos, de los cuales fueron tomadas las muestras mineralizadas para su estudio.

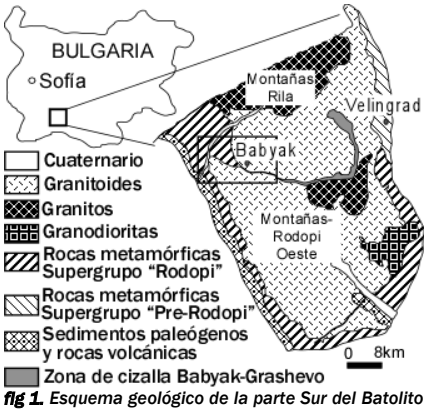


fig 1. *Esquema geológico de la parte Sur del Batolito Rila-Rodopi Occidental (tomado de Valkov et al., 1989), con la situación de la región de Babyak.*

CONTEXTO GEOLÓGICO

Las mineralizaciones estudiadas forman parte de la zona metalogénica del Macizo Rila-Rodopi Occidental, caracterizada por una zonación concéntrica, con una parte central dominada por mineralizaciones de Mo (±Au) y W (Babyak), y una parte externa, en el SE, con mineralizaciones de Au-Ag (Georgiev et al., 2007).

Geológicamente, estas mineralizaciones se sitúan en el oeste del Batolito de Rila-Rodopi Occidental, que ha intruido durante el Paleozoico en una serie metamórfica de edad Proterozoico, formada por gneises, mármoles y anfibolitas. Las rocas metamórficas y las intrusivas están, frecuentemente, atravesadas por venas pegmatíticas y aplíticas y por diques de cuarzo (Fig. 1).

La unidad litotectónica que aflora en la zona estudiada es la Unidad de Sarnitsa. Está formada por gneises biotíticos, metagranitos aplíticos, mármoles y cuerpos lenticulares de rocas ultrabásicas y metagabros (Fig. 2).

Esta unidad ha sido afectada por dos etapas de deformación tectónica durante la orogenia Alpina y por un metamorfismo de grado medio (Sarov et al., 2010).

DIQUES DE CUARZO

Los diques de cuarzo están localizados dentro de la Unidad de Sarnitsa, al norte de la zona de cizalla Babyak-Grashevo. Su potencia varía entre varios centímetros y 5-10 metros y su longitud es de decenas a varias centenas de metros y siguen las estructuras tectónicas principales de la región. Los contactos entre los diques y las rocas encajantes son netos y están caracterizados por una amplia zona de alteración hidrotermal, de más de 10 m.

LA MINERALIZACIÓN DE Mo-Ag-Au

La mineralización de Mo-Ag-Au se presenta en filones de cuarzo y en las zonas de alteración hidrotermal argílica y sericítica adyacentes.

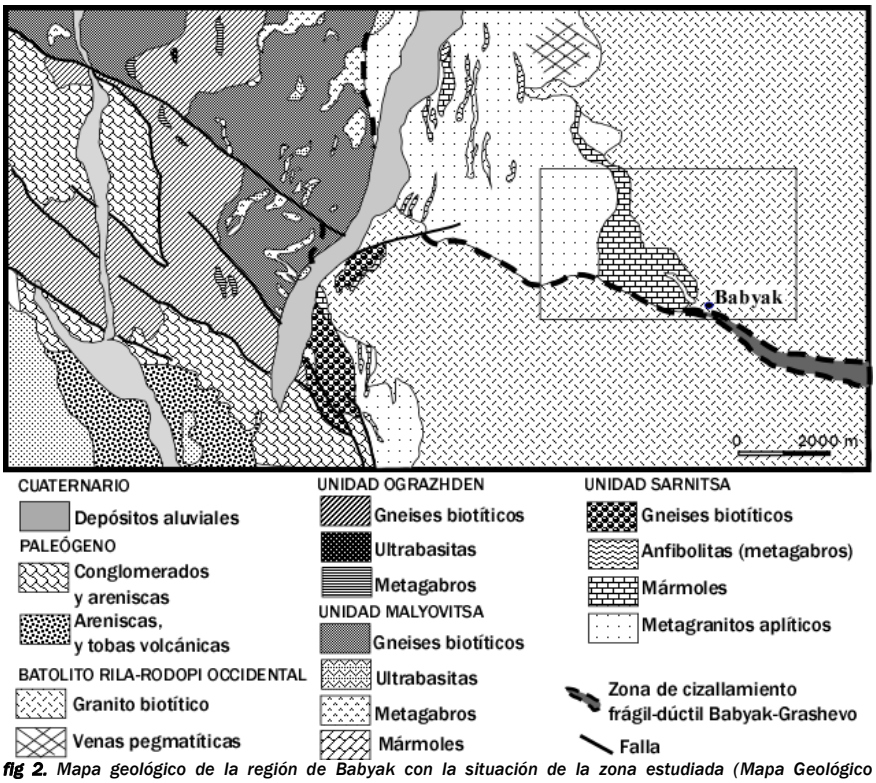


fig 2. *Mapa geológico de la región de Babyak con la situación de la zona estudiada (Mapa Geológico Nacional de Bulgaria, Hoja de Belitsa).*

palabras clave: Mineralización de Mo-Ag-Au, Filones de cuarzo, Alteración hidrotermal, Babyak, Bulgaria

key words:, Mo-Ag-Au mineralization, Quartz veins, Hydrothermal alteration, Babyak, Bulgaria

* corresponding author: **michelle@usal.es**

El estudio petrográfico de las muestras mineralizadas ha puesto de manifiesto que los minerales mayoritarios que constituyen la mineralización son molibdenita, pirita, galena, esfalerita y calcopirita. Como minoritarios presenta oro nativo, sulfosales de Bi, bismutinita, arsenopirita, pirrotina, wolframita, magnetita y tetraedrita-tenantita.

La pirita es el sulfuro más abundante. Se presenta con distintos tamaños y morfologías: en cristales euhedrales cúbicos o anhedrales, en agregados cristalinos y en masas granulares. Se encuentra formando parte de las siguientes asociaciones minerales:

- Tipo I (Py-Wo) formada por pirita y wolframita como minerales esenciales y pirrotina y magnetita como accesorios. Es la menos frecuente y, posiblemente, la más temprana.
- Tipo II (polimetálica, Py-Au) constituida por pirita y oro, galena, esfalerita y calcopirita como minerales principales y sulfosales de Bi±Pb±Ag, tetraedrita-tenantita y arsenopirita, como accesorios. Es la más frecuente.
- Tipo III (Py-Mol) con pirita y molibdenita como minerales esenciales. Es, probablemente, la más tardía.

La galena, que es el segundo sulfuro en abundancia, también puede presentarse aislada, rellenando fracturas en la roca encajante, y con pequeñas inclusiones de oro.

La molibdenita se presenta en láminas individuales o en agregados, aislados o rellenando pequeñas fracturas (Fig. 3). Cuando se encuentra asociada a la pirita, lo hace en forma de inclusiones o rellenando sus espacios intergranulares.

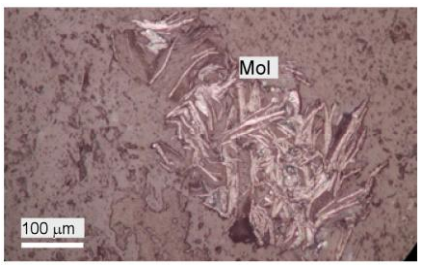


fig 3. *Microfotografía mostrando un agregado de láminas de molibdenita.*

La calcopirita se presenta con frecuencia como segregaciones en la esfalerita.

El oro nativo se presenta en cristales anhedrales, subredondeados o irregulares y, ocasionalmente, euhedrales, con hábito cúbico u octaédrico. Su tamaño varía entre 5 y 70 µm. La forma más frecuente de encontrarlo es asociado a la pirita, en inclusiones o rellenando fracturas, aislado o acompañado de esfalerita, galena, calcopirita y arsenopirita. También puede presentarse en pequeñas inclusiones en la galena o asociado a la molibdenita.

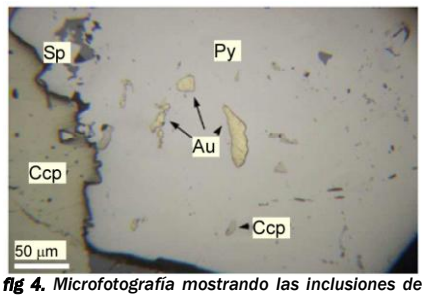


fig 4. *Microfotografía mostrando las inclusiones de oro nativo en la pirita.*

Las sulfosales de Bi se presentan en inclusiones o en pequeñas fracturas de la pirita, o intercrecidas con la galena.

El estudio geoquímico se ha realizado sobre muestras de los sondeos, seleccionadas durante la prospección geoquímica. Se han considerado los elementos de interés económico, cuyos contenidos se recogen en la tabla 1.

	Au (n=57)	Ag (n=102)	Bi (n=102)	Pb (n=102)	Cu (n=101)	Zn (n=102)	As (n=97)	Mo (n=83)
X	0,8	69	197	2637	151	2979	38	403
σ	2,2	97	332	3153	404	4326	51	802

X= media, σ= desviación estándar, n= número de muestras

Tabla 1*. Composición química media de las muestras estudiadas (en ppm).*

El estudio estadístico de los resultados analíticos pone de manifiesto unos coeficientes de correlación altos y positivos de la Ag con el Pb (0,89) y con el Bi (0,68), pero no con el Au. El Mo no presenta coeficientes de correlación significativos con ninguno de los elementos analizados.

Los análisis químicos de microsonda electrónica, han permitido determinar los contenidos en Ag de la galena, que varían entre 0,05 y 2,79% y de las sulfosales de Bi, que varían entre 1,72 y 3,75%, así como identificar dichas sulfosales como vikingita y cupropavonita. También algunos de los análisis del oro nativo muestran contenidos altos en Ag, próximos al 20%, propios del electrum.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las asociaciones minerales establecidas en las mineralizaciones estudiadas, en base al estudio mineralógico, indican la existencia de tres posibles generaciones de pirita, de las cuales la segunda es la que lleva asociado el oro, mientras que la molibdenita se habría formado de forma más tardía.

La Ag, que no ha sido observada al microscopio petrográfico como plata nativa, puede encontrarse asociada a la galena, en solución sólida o como microinclusiones, o bien formando parte de las sulfosales de Bi, dada su correlación alta y positiva con el Pb y con el Bi, lo cual ha sido confirmado por los altos contenidos en Ag que presentan estos minerales.

Todos los estudios realizados hasta el momento, indican que la mineralización de Mo-Ag-Au de la región de Babyak es de tipo hidrotermal filoniana, asociada a las rocas intrusivas del Batolito Rila-Rodopi Occidental, y en cuyo origen la zona de cizalla Babyak-Grashevo, ha podido jugar un papel importante en el desarrollo del sistema hidrotermal.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la empresa Euromax Resources su ayuda y autorización para la toma de muestras de los sondeos. Se agradece a Miguel Ángel Fernández (Univ. de Oviedo) su aportación en los análisis de microsonda electrónica.

REFERENCIAS

Georgiev, V., Kolkovski, B., Boyadjiev, S. (2007): Late Alpine metallogeny of the western and central parts of the Phodope massif on the territory of Bulgaria: à new view. Rev. Bulg. Geol. Soc., ***68****, 1-3, 143-156.*

Benev, B., Georgieva, M., Gurvanov, V. (1969): Informe sobre los resultados de la investigación geológica en Babyak con cálculo de reservas de la mineralización de Mo-Ag-Bi-Au. Ministerio de la Química y la Metalurgia, Comité de Geología, t.1.

Sarov, S., Moskovski, S., Zhelezarski, T., Voynova, E., Georgiev, N., Nikolov, D., Georgieva, I., Markov, N. (2010): Memoria Hoja de Belitsa del Mapa Geológico Nacional de Bulgaria 1:50.000.

Valkov, V., Antova, K., Doncheva, K. (1989): Granitoids of the Rila-West Rhodopes Batolith. Geologica Balc., ***19(2)****, 21-54.*

Movilidad de Contaminantes en Lixiviados de la Balsa de Fosfoyesos: Estrategias de Tratamiento

/RICARDO MILLÁN (1), PABLO CRUZ-HERNÁNDEZ (1), SERGIO CARRERO (1), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1)*

(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n 21071, Huelva (España)

INTRODUCCIÓN

Los fosfoyesos derivados de la industria de fertilizantes del Polo Químico de Huelva son uno de los principales residuos sólidos que actúan como fuente de contaminación continua al Estuario de Huelva, un sistema formado por la confluencia de los ríos Tinto y Odiel (Fig. 1). Concretamente, este residuo está depositado en una serie de balsas que ocupan una extensión de 1200 ha y contienen cerca de 120 millones de toneladas de residuos. Dichas balsas se localizan sobre las marismas saladas del río Tinto. Sin embargo, las marismas del río Odiel, de similares características, fueron declaradas como Reserva de la Biosfera por la UNESCO en 1983.



fig 1. *Balsas de fosfoyesos localizadas en Huelva. El Océano Atlántico está a 10 km al Sur. Zona regenerada: cubierta de suelo de 30 cm con vegetación sobre la superficie del fosfoyeso.*

Las balsas de fosfoyesos son una fuente de contaminación por el ácido fosfórico residual que ocupa el espacio intersticial del residuo. Estas soluciones ácidas y cargadas en contaminantes están almacenadas en la balsa con una dinámica similar a la de un acuífero confinado. La balsa se encuentra apoyada directamente sobre suelo de marisma sin ningún tipo de aislante, el cual actúa a modo de barrera impermeable que retiene el agua intersticial en profundidad y fuerza su movimiento lateralmente. Cuando dicho flujo alcanza el borde de la balsa, el agua contaminada brota formando pequeños cursos superficiales, conocidos como lixiviados o salidas de borde, que descargan su contaminación directamente en el estuario (Pérez-López et al., 2014).

Este hecho conlleva a la necesidad de buscar estrategias de remediación en las descargas procedentes de las balsas. Precisamente, este trabajo estudia el comportamiento de la acidez y de los principales aniones y elementos traza contaminantes que existen en los lixiviados de borde de la balsa de fosfoyeso al adicionar un reactivo alcalino en un experimento de valoración en laboratorio. El objetivo es plantear un posible sistema de tratamiento para tales lixiviados a fin de minimizar la carga de contaminantes que alcanza el Estuario de Huelva.

METODOLOGÍA Y MATERIALES

Se tomó una muestra de salida de borde en una de las zonas de la balsa de fosfoyesos. En el punto de salida se analizó pH, conductividad eléctrica (CE), Eh y temperatura con un equipo multiparamétrico CRISON©. La muestra de agua se recogió con un recipiente de polietileno, previamente lavado en el lixiviado ácido, y se trasladó de inmediato al laboratorio, donde se tomó una alícuota para su caracterización química.

Un volumen de 50 mL de lixiviado ácido de fosfoyesos fue valorado con una solución alcalina de $Ca(OH)_2$ a 0.01 M. El valorante fue añadido gota a gota en continua agitación. Los valores de pH, CE y Eh fueron medidos de forma continua.

Una vez se obtuvo la curva de valoración, el experimento se repitió varias veces a igualdad de condiciones con la idea de recoger muestras de solución a determinados valores de pH. En cada pH de muestreo, dos alícuotas de 20 mL, las cuales fueron filtradas a 0.45 µm, se destinaron para el análisis de aniones por HPLC y cationes por ICP-OES/MS. Las muestras para cationes se acidularon con HNO_3. Los análisis se efectuaron en el centro de investigación CIDERTA de la Universidad de Huelva.

Para la caracterización de los precipitados sólidos generados durante la valoración, se procedió a centrifugar las suspensiones, retirando el sobrenadante. Estos sólidos fueron congelados y posteriormente liofilizados para su identificación mineral mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Especiación geoquímica e índices de saturación (IS) se calcularon mediante el código PHREEQC (Parkhurst y Apello, 1999).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evolución Química

El lixiviado de borde de partida se caracteriza por su acidez (pH 1.88) y por su elevada CE (33.7 mS/cm). Estos valores se correlacionan con concentraciones extremadamente altas de aniones tales como fosfatos (4253 mg/L), sulfatos (4418 mg/L) y fluoruros (800 mg/L), y cationes tales como Fe (57.8 mg/L), As (16.7 mg/L) y Zn (13.4 mg/L), además de otros contaminantes minoritarios en solución (e.g., Al, Cr, Cu, Cd y U, entre otros).

La curva de valoración consume 430 mL de $Ca(OH)_2$ para aumentar el pH del lixiviado de 1.88 a 9.14 (Fig. 2). Esta evolución es concomitante con un notable descenso de CE, disminuyendo de 33.7 mS/cm a 6.96 mS/cm una vez finalizada la adición alcalina. Este descenso denota también una

palabras clave: Fosfoyeso, Lixiviados, Estuario de Huelva, Tratamiento Alcalino.

keywords: Phosphogypsum, Leachates, Estuary of Huelva, Alkaline Treatment.

* corresponding author: **rafael.perez@dgeo.uhu.es**

disminución en la carga de contaminantes que contiene el lixiviado ácido. De hecho, las concentraciones de fosfatos y fluoruros disminuyen progresivamente hasta alcanzar valores de 314 mg/L y 138 mg/L, respectivamente, al final del experimento. Estos valores suponen porcentajes totales de eliminación del 93% para fosfatos y 83% para fluoruros. Sin embargo, las concentraciones de sulfatos se mantienen prácticamente constantes durante el tratamiento alcalino (Fig. 3A).

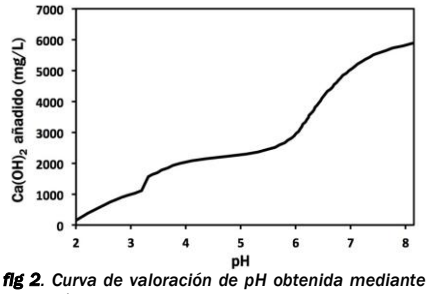


***fig 2**. Curva de valoración de pH obtenida mediante la adición alcalina al lixiviado de borde.*

En cuanto a la concentración de metales, el porcentaje de eliminación total en solución alcanza valores cercanos al 100% para Fe, Al, Cr, Cu, Zn, Cd y U; es decir, la concentración al final de la valoración alcalina está próxima o por debajo del límite de detección del ICP-MS. Sin embargo, el As reduce su concentración sólo un 30% al comienzo de la valoración, manteniendo constante altas concentraciones durante el resto del experimento (Fig. 3B).

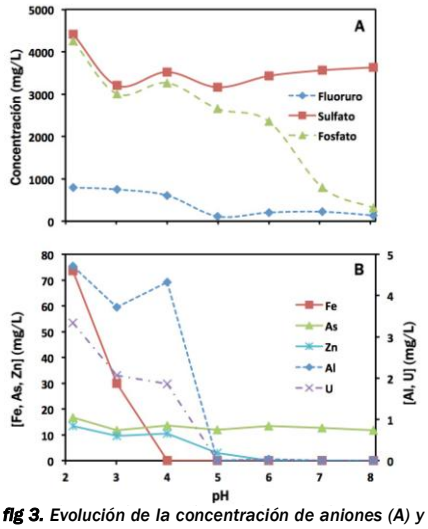


***fig 3.** Evolución de la concentración de aniones (A) y cationes (B) con respecto al pH.*

Caracterización Mineralógica

El descenso en la concentración de fosfatos disueltos se correlaciona perfectamente con un descenso en la concentración de Cr, Cu, Zn, Cd y U, con valores de R^2 entre 0.79 y 0.98. Este descenso es especialmente significativo a partir de pH 4, coincidiendo con un estado de sobresaturación (IS > 0) de las soluciones en fases fosfatadas tales como hidroxiapatito ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$), $MgHPO_4{:}3H_2O$ y $Zn_3(PO_4)_2{:}4H_2O$, según los cálculos realizados con PHREEQC. Por tanto, la precipitación de estos minerales podría controlar no sólo la disminución de la movilidad de fosfatos y Zn por precipitación sino también del resto de contaminantes metálicos por procesos de co-precipitación.

En el caso de Fe y Al, aunque no se descarta la co-precipitación de estos metales en minerales fosfatos, parece ser que otras fases podrían controlar su movilidad. La mayor parte del Fe en estas soluciones de borde está como Fe(II); sin embargo, el aumento de pH durante la valoración puede favorecer su oxidación inmediata a Fe(III). De acuerdo con PHREEQC, las soluciones estarían cerca de la sobresaturación en un fosfato de hierro ferroso (vivianita; $Fe_3(PO_4)_2{\cdot}8H_2O$) y sobresaturadas en un oxihidróxido de hierro férrico (schwertmannita; $Fe_{16}O_{16}(OH)_{12}(SO_4)_2$). En cuanto al Al, las soluciones están sobresaturadas con respecto a criolita (Na_3AlF_6), lo cual es congruente con la buena correlación en la disminución de F y Al (R^2 = 0.93).

De todos los minerales sobresaturados en solución, los fosfatos cálcicos deben, a priori, abundar en el sólido resultante de la valoración debido a las concentraciones mucho más elevadas de P y Ca con respecto al resto de elementos. Así, el resto de minerales sobresaturados deben ser minoritarios.

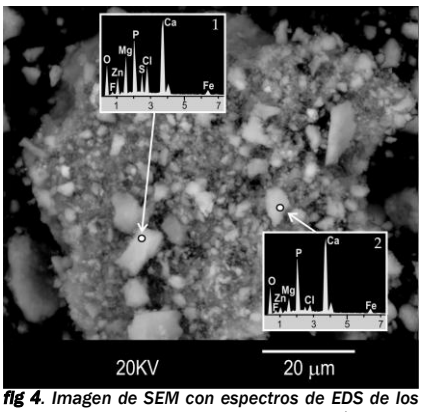


***fig 4**. Imagen de SEM con espectros de EDS de los precipitados obtenidos durante la valoración.*

Los resultados de la modelización termodinámica parecen coincidir con la caracterización mineralógica de los sólidos resultantes de la valoración alcalina. El análisis mineralógico por DRX demuestra que los precipitados presentan baja cristalinidad por la falta evidente de picos de difracción. Sin embargo, algunas difracciones menores parecen corresponder con hidroxiapatito. Además, un examen detallado del sólido al SEM reveló la presencia de agregados granulares químicamente compuestos por P y Ca, y menores cantidades de otros elementos como Mg, Fe y Zn (Fig. 4).

CONCLUSIONES

El tratamiento propuesto para los lixiviados de borde de las balsas de fosfoyesos supone la adición de una sustancia alcalina que combata la extremada acidez y elevada carga de contaminantes de estas soluciones. Este procedimiento permite la retirada prácticamente total de fosfato, fluoruro, Fe, Al, Cr, Cu, Zn, Cd y U en solución. Sin embargo, las concentraciones de sulfatos y As parecen no verse afectadas por el tratamiento, presentando este último concentraciones muy elevadas en solución (> 10 mg/L). Por tanto, se requiere un estudio más detallado que permita plantear algún tratamiento adicional para inmovilizar este contaminante potencialmente tóxico.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por un proyecto de excelencia de la Junta de Andalucía (P12-RNM-2260).

REFERENCIAS

*Pérez-López, R., Sarmiento, A.M., Carrero, S., Cruz-Hernández, P., Macías, F., Pérez-Moreno, S.M., Nieto, J.M., Bolívar, J.P. (2014): Estimación del aporte de contaminantes de la balsa de fosfoyesos al Estuario de Huelva. Macla, **19**, en prensa.*

Parkhurst D.L. & Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2). A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS water-resources investigations report 99-4259. Denver, Colorado.

Limpieza y Consolidación de Rocas Alteradas Mediante el Reemplazamiento de Yeso por Hidroxiapatito

/ EDUARDO MOLINA PIERNAS (1), LUCIA RUEDA QUERO (2), GIUSEPPE CULTRONE (1), ENCARNACIÓN RUIZ-AGUDO (1)*

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

INTRODUCCIÓN

La abundancia de rocas carbonatadas ha facilitado su uso en la construcción tanto en Europa como en España. Sin embargo, el desarrollo de productos que prevengan y/o disminuyan el deterioro en rocas carbonatadas es inferior al desarrollado para rocas de composición silícea. Si además consideramos, entre otros, la acción de deterioro ejercida por una atmosfera contaminada, el daño sufrido por un material pétreo de composición carbonatada será más acusado. En los últimos años se están investigando nuevos productos compatibles con rocas carbonatadas, destacando de entre ellos el uso de hidroxiapatito (HAP) (Sassoni et al., 2011). Este producto necesita una fuente de calcio, como puede ser la propia roca carbonatada, para que se pueda generar el HAP por reacción con el fosfato amónico dibásico (DAP).

El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de formación de HAP a partir de una costra de alteración, compuesta por yeso para, en primer lugar limpiar la costra y, a continuación consolidar la roca sin tener que atacar más el sustrato carbonatado. Este doble efecto se puede lograr al ser el yeso una fuente de calcio. Asimismo, el ión sulfato restante puede reaccionar con el amoniaco libre (subproducto del DAP) para, de esta forma, eliminar tanto el exceso de amoniaco como el sulfato al generar sulfato de amonio (NH-S), que es altamente soluble. Este estudio se basa en parte en las ideas propuestas por el método Ferroni-Dini (Matteini, 1987). Sin embargo, a diferencia de ese método no se considera necesario aplicar agua de bario para la fijación de los iones sulfatos restantes y la estabilidad del hidroxiapatito es mucho mayor que la del carbonato cálcico, ofreciendo un mejor comportamiento a largo plazo.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Para este estudio se ha utilizado la Arenisca Ronda (AR), una calcarenita de color rosáceo extraída en Ronda (Málaga) con un tamaño medio de grano entre 1 y 2 mm, una porosidad del 17% y una textura entre masiva a laminada tenuemente marcada por la orientación de los clastos (Molina et al., 2011).

El desarrollo de la costra de alteración se ha llevado a cabo por inmersión de las probetas en una solución de ácido sulfúrico (1M) durante dos horas. Para realizar la limpieza y consolidación de las probetas secas y alteradas, se aplicó una papeta de pulpa de celulosa ARBOCEL BC 300; siendo utilizada como soporte difusor del DAP con una concentración de 3M y tiempos de aplicación de 30, 60 y 240 minutos (muestras etiquetadas 30m, 60m y 90m, respectivamente). Las condiciones higrométricas de laboratorio han sido de 20 ºC y 40% de humedad relativa. La eficacia del procedimiento propuesto se ha evaluado sobre las probetas tras un mes de la aplicación mediante difracción de rayos-X (DRX, Philips PW-1710) e interpretando los resultados mediante el programa informático XPowder© (Martín, 2004), análisis microRAMAN (µRM, Jasco NRS-5100), microscopio digital Leica (VDM, DVM 2000), espectrofotometría (Konica Minolta CM-700d) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX Hitachi S-510).

RESULTADOS

La DRX (Fig. 1) ha puesto de manifiesto que en las tres muestras de Arenisca Ronda analizadas al transcurrir un mes desde la aplicación de la papeta con DAP, se ha producido la remoción del yeso, precipitando a partir de este las distintas fases precursoras del HAP (principalmente el fosfato octacálcico, OCP) así como el propio hidroxiapatito (HAP). Además, se ha identificado el sulfato amónico (NH-S), confirmando así la reacción esperada del ión sulfato con el amoniaco, y el propio DAP, debido a que este se encontraba en exceso. Tras lavar las probetas, los análisis han confirmado la eliminación total del NH-S y del DAP en exceso, además de que en las muestras 30m y 240m ha quedado una pequeña cantidad de yeso. En el primer caso se debe al poco tiempo de aplicación del DAP, mientras que en el segundo, la velocidad de reacción ha sido muy elevada, por lo que el propio HAP ha actuado de protector sobre el yeso. Adicionalmente, se ha comprobado que la formación de HAP se completa en menos de una semana al no observar diferencia entre las probetas analizadas a una semana y un mes después de la aplicación del fosfato amónico dibásico.

Mediante µRM se ha confirmado la presencia del OCP y HAP (picos Raman diagnóstico a 952 y 963 cm^{-1}, respectivamente) con un ligero aumento de ambas fases en función del tiempo de aplicación. Asimismo, la concentración de yeso ha evolucionado de manera inversa a la de las fases fosfatadas. Finalmente, el lavado de las muestras ha mostrado la total eliminación del yeso, del sulfato amónico y del DAP sin reaccionar.

La observación mediante VDM de la superficie de las probetas de AR ha evidenciado cinco aspectos importantes: 1) la rugosidad de la película de consolidante es más homogénea en la muestra 60m que en 30m y 240m; 2) a

palabras clave: Consolidación, Limpieza, Piedra Natural, Hidroxiapatito, Yeso

key words: Consolidation, Cleaning, Natural Stone, Hydroxyapatite, Gypsum

* corresponding author: molinap@ugr.es

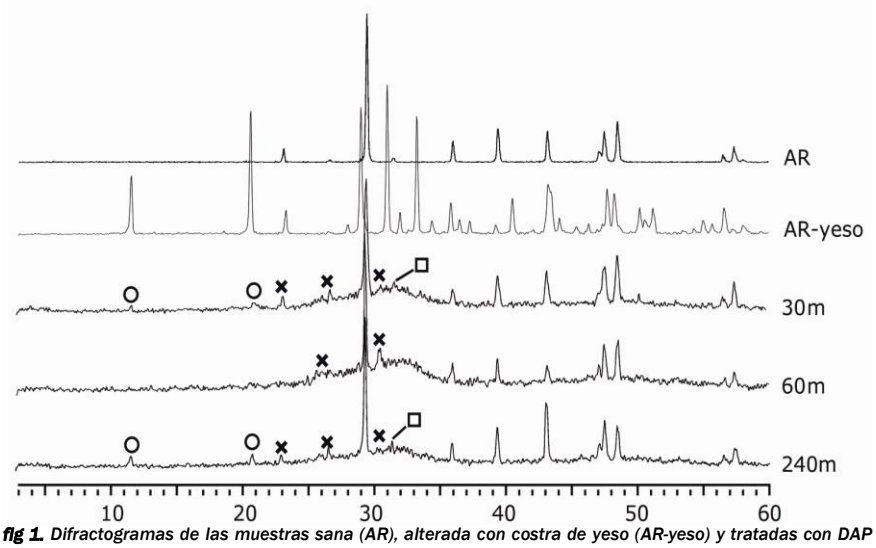


fig 1. *Difractogramas de las muestras sana (AR), alterada con costra de yeso (AR-yeso) y tratadas con DAP durante 30 (30m), 60 (60m) y 90 (90m) minutos y lavadas posteriormente. Leyenda: HAP, cuadrado; OCP y otras fases fosfatadas cálcicas, estrella; yeso, círculo.*

mayor tiempo de aplicación, mayor ha sido el espesor de la película que ha variado, aproximadamente, entre 15 y 35 µm; 3) se han podido distinguir con claridad las zonas superficiales ricas en NH-S (más DAP en exceso); 4) tras el lavado de las probetas la fisuración de la película de HAP aumenta ligeramente en 30m y algo más en 60m mientras que en 240m el proceso de fisuración es muy intenso así como la pérdida de fragmentos de la propia película, evidenciando un peor comportamiento; 5) el lavado produce la limpieza de las zonas ricas en NH-S y DAP observadas previamente.

El registro de la diferencia de color indica que no hay una mejora en las muestras limpiadas y consolidadas respecto a las alteradas, es decir, por el momento no hemos conseguido que las muestras recuperen el color original. De hecho, a mayor tiempo de aplicación se han obtenido peores resultados al aumentar la luminosidad y disminuir el croma.

Mediante SEM-EDX se han distinguido tres tipos de hábitos en los cristales de HAP, observando que predomina el hábito acicular cuando ha reemplazado al yeso (solo superficialmente con un espesor entre 10 y 30 µm) y columnar o en escamas (este último tapizando el interior de los poros) cuando ha precipitado directamente de la solución. En función del tiempo de aplicación, la proporción de cada hábito ha variado, destacando que en la muestra 60m predomina el hábito acicular en superficie y en escama en profundidad, mientras que en 30m es el columnar y en 240m es en escamas. Por otra parte, se ha encontrado entre la película superficial de consolidante y el sustrato calcítico sano una capa compuesta únicamente por HAP de aspecto masivo (Fig. 2), y cuyo espesor ha aumentado con el tiempo de aplicación, variando entre 150 y 350 µm.



fig 2. *Detalle en perfil de la costra superficial y zona consolidada en una muestra tratada 60 minutos con DAP.*

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se ha podido observar que la reacción de sustitución de yeso por hidroxiapatito (o en general, fases fosfatadas cálcicas) ocurre en un periodo de tiempo relativamente corto, viendo que dicha reacción se completa en menos de una semana y ocurriendo en condiciones ambientales. Asimismo, se ha determinado que la cantidad de yeso se reduce considerablemente mientras que la formación de HAP, y principalmente de sus fases precursoras, se observa independientemente del tiempo de aplicación. No obstante, de los tres tiempos de actuación expuestos en este estudio, el que muestra mejores resultados ha sido el de 60 minutos, ya que se ha conseguido una eliminación total del yeso, una penetración del consolidante hasta una profundidad de 150-250 µm y una superficie consolidada más homogénea. Una exposición mayor a 60 minutos provoca la formación de superficies más fisuradas e importantes puntos de pérdida de material por descamación o pozos de disolución debido al efecto de capilaridad entre la papeta y la muestra. De igual forma, se ha evidenciado que el tiempo de aplicación ha repercutido proporcionalmente en el espesor de la película de consolidante así como en la cantidad de hidroxiapatito/fosfato octacálcico precipitado. El cambio de color registrado entre la roca alterada y la tratada no es significativo, no pudiendo por el momento recuperar el color original de la roca. Finalmente, tras el lavado superficial con agua destilada se ha confirmado la total remoción del exceso de fosfato de amonio sin reaccionar así como del subproducto de la reacción, el sulfato de amonio, concluyendo así que el método de limpieza y consolidación mediante la reacción de yeso y fosfato amónico es favorable para el tratamiento de los materiales pétreos deteriorados en atmósferas contaminadas.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el grupo de Investigación RNM179 de la Junta de Andalucía y por el Proyecto de Investigación MAT2012-34473.

REFERENCIAS

Martín, J.D. (2004): XPowder, a software package for powder X-ray diffraction analysis. Lgl. Dep. GR 1001/04.

Matteini, M. (1987): "In review: An assessment of Florentine Methods of Wall Painting Conservation Based on the Use of Mineral Treatments", in "The Conservation of Wall Paintings: Proceedings of a Symposium organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute", London, 1987, 137-146.

*Molina, E., Cultrone, G., Sebastián, E. (2011): Descripción petrográfica y química de dos materiales pétreos empleados en el Patrimonio Construido de Andalucía. Macla, **15**, 133-134.*

*Sassoni, E., Naiudu, S., Scherer, G.W. (2011): The use of hydroxyapatite as a new consolidant for damaged carbonates stones. J. Cult. Herit., **12**, 346-355.*

Análisis Textural de las Acreciones Formadas en la Salida de Gases del Horno Flash en los Procesos Pirometalúrgicos del Cu

/ IGNACIO MORENO-VENTAS BRAVO (1), JUAN CARLOS FERNÁNDEZ CALIANI (1), MARÍA BACEDONI MORALES (1), IRENE RUIZ ORIA (2), FRANCISCO JIMÉNEZ (2), GUILLERMO RIOS RANSANZ (2).*
(1) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. 21071, Huelva (España)
(2) Atlantic Copper. Avenida Francisco Montenegro s/n. 21001, Huelva (España)

INTRODUCCIÓN

Los procesos de Fusión Flash de concentrados de Cu (sulfuros) producen gotas complejas de fundidos inmiscibles, inmersas en un medio gaseoso de baja fugacidad de oxígeno (fO_2), que caen hacia los reposadores del fondo del Horno Flash (HF). Estos fundidos inmiscibles se denominan *escoria* [SiO_2-FeO] y *mata* [FeS-Cu_2S]. El equilibrio de estos fundidos está controlado por un solvus de dos líquidos que fue estudiado experimentalmente en el sistema [FeO-FeS-SiO_2] (Yazawa & Kameda, 1953). A su vez, el fundido *mata* se desdobla en otros dos líquidos inmiscibles debido a la existencia de otro solvus de dos líquidos estudiado experimentalmente por Chakrabarti & Laughlin (1983). Este conjunto de fundidos forman tres gotas inmiscibles anidadas {(1) *escoria* - (2) *mata1* (Cu_2S-FeS) - (3) *mata2* (Cu^0)} y constituyen la carga de fases densas arrastradas en el gas producto (SO_2, offgas) de la reacción. Dadas las altas temperaturas del interior del HF (usualmente 1573 K), el flujo de gas es caótico y ocasionalmente arrastra parte de su carga de gotas hacia fuera del HF a través de la salida de gases, donde solidifican formando acreciones. La *escoria* fundida (slag) puede evolucionar hacia dos eutécticos ternarios diferentes del sistema [SiO_2- "Cu_2O"-"Fe_2O_3"], separados por un umbral de presión parcial de oxígeno (pO_2) en torno a 10^{-5} atm (Hidayat et al. 2012). A $pO_2 > 10^{-5}$ atm, la *escoria* fundida evoluciona hacia el eutéctico {Cuprita-Delafosita-Tridimita}. A $pO_2 < 10^{-5}$ atm el sistema presenta dos posibles eutécticos separados por un máximo térmico {Mag-Fa-Trd} y {Wus-Mag-Fa}. Los rasgos texturales que presentan estas acreciones permiten reconstruir la evolución de estos fundidos, que forman las acreciones, durante su enfriamiento rápido al salir del Horno Flash.

METODOLOGÍA

Las acreciones fueron muestreadas en procesos de limpieza de la salida de gases del Horno Flash hacia el intercambiador de calor (Waste Heat Boiler/WHB), mediante voladuras controladas. A partir de estas muestras se prepararon probetas pulidas que fueron metalizadas mediante un evaporador de carbono EMITECH K250X y posteriormente estudiadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) en un equipo JEOL modelo JSM-5410. Las fases fueron identificadas mediante espectros de energías dispersivas de rayos-X (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) trabajando con un potencial de aceleración de 20 kV y una intensidad de corriente de 1-10 nA. Las relaciones texturales fueron estudiadas a partir de las imágenes de electrones retrodispersados (BSE) obtenidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las imágenes BSE de las acreciones muestran un agregado cristalino (*escoria*) en el que destacan gotas de *mata* formadas por calcosina (Cu_2S) con una gota de cobre metálico (Cu^0) en el centro (Fig. 1).

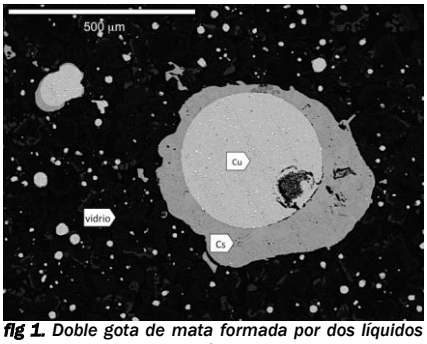


fig 1. *Doble gota de mata formada por dos líquidos inmiscibles de cobre metálico (Cu) y calcosina (Cs).*

La textura en gota es consistente con líquidos inmiscibles generados en un solvus de inmiscibilidad de dos líquidos. El agregado cristalino (*escoria*) muestra texturas seriadas, y ocasionalmente texturas acumuladas, con espacios intersticiales que muestran composiciones minerales próximas a los eutécticos o peritécticos del sistema. Estas texturas indican que las acreciones se han formado como resultado de un proceso de cristalización de la *escoria* fundida con gotas de *mata* fundida atrapadas en su interior. La formación de acreciones en la salida de gases del HF es consistente con un enfriamiento rápido hasta temperaturas próximas a 1070 ºC y un enfriamiento brusco (undercooling) final hasta temperaturas inferiores a los 1070 ºC, temperatura que corresponde aproximadamente al eutéctico (Hidayat et al., 2012) y al peritéctico (Osborn & Muan,1960d) del sistema.

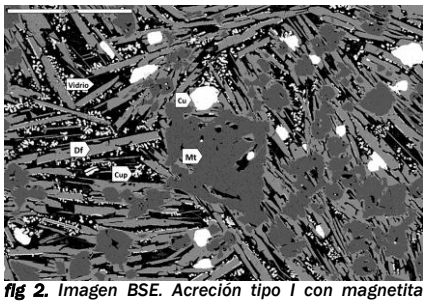


fig 2. *Imagen BSE. Acreción tipo I con magnetita (Mt) con coronas de reacción y cristales esqueléticos de delafosita (Df), con dominios intersticiales ocupados por cuprita (Cup) y vidrio.*

El estadio de enfriamiento rápido puede haber ocurrido en parte en el interior del HF, pero el enfriamiento brusco se produjo en la salida de gases ya que registra la solidificación final de la *escoria* que formó la acreción.

Se han distinguido dos tipos de acreciones: el tipo I (Fig. 2) presenta la

palabras clave: Pirometalurgia del cobre, Horno flash, Acreciones.

key words: Copper pyrometallurgy, Flash furnace, Accretions.

* corresponding author: bravo@uhu.es

asociación magnetita (Mag), delafosita (Del), cuprita (Cpr), vidrio; el tipo II (Fig. 3 y 4) presenta magnetita (Mag), fayalita (Fa), wüstita (Wu) y vidrio. En las gotas dobles de *mata* la proporción de cobre metálico (Cu^0) a calcosina (Cu_2S) es mayor en las acreciones tipo I que en las de tipo II.

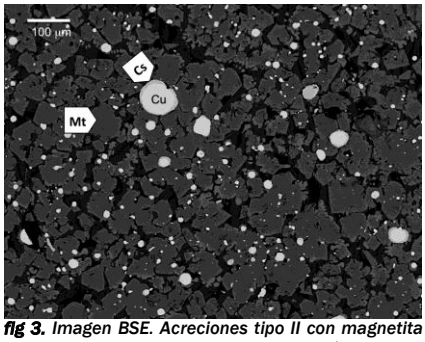


fig 3. *Imagen BSE. Acreciones tipo II con magnetita y dobles gotas de mata con cobre metálico (Cu) y calcosina (Cs).*

Los cristales presentan hábitos esqueléticos que sugieren tasas de enfriamiento elevadas, lo que es consistente con el tránsito de los gases del HF al WHB. La existencia de vidrio intersticial indica un último episodio de enfriamiento brusco (undercooling) que llevó el sistema al estadio subsolidus y terminó la formación de la acreción.

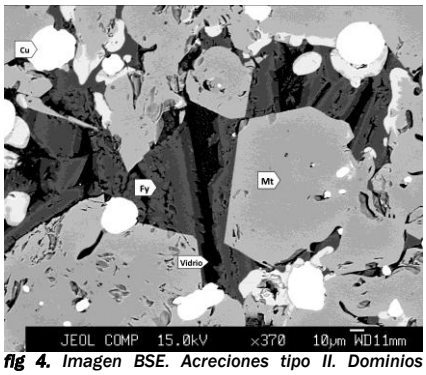


fig 4. *Imagen BSE. Acreciones tipo II. Dominios intersticiales ocupados por fayalita (Fy) y vidrio.*

La presencia de coronas de reacción de delafosita en torno a los fenocristales de magnetita indica un episodio de cristalización durante el cual el líquido (L) residual evolucionó por la curva de reacción (L + Mt = Df).

La secuencia de cristalización de las acreciones tipo I (Fig. 5) comienza con un episodio inicial de cristalización de magnetita hasta que el líquido residual alcanzó la curva de reacción iniciándose un estadio en el cual se formó una corona de reacción de delafosita en torno a los cristales de magnetita. El líquido residual abandonó la curva de reacción antes de alcanzar el peritéctico ternario iniciándose un nuevo estadio de cristalización sobre la superficie liquidus de la delafosita que dio lugar a los cristales esqueletales de delafosita. Este estadio condujo al líquido residual hasta el cotéctico [cuprita-delafosita] durante el cual siguió cristalizando delafosita y aparecieron cristales esqueléticos de cuprita (que en sección aparecen como gotas en los espacios intersticiales). Finalmente, se produjo un sobreenfriamiento que afectó al fundido residual en las proximidades del eutéctico y formó vidrio a partir de él. La ausencia de cristales de tridimita indica que el fundido residual nunca alcanzó la superficie liquidus de la tridimita.

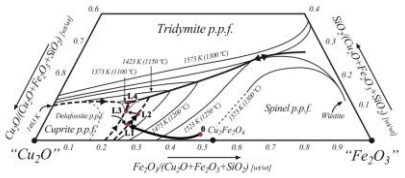


fig 5. *Secuencia de cristalización de las acreciones tipo I. Diagrama de fases experimental de Hidayat et al. (2012).*

La secuencia de cristalización de las *escorias* tipo II (Fig. 6) coincide con la de tipo I en el episodio final de sobreenfriamiento que condujo a la formación de vidrio en los espacios intersticiales, y en la cristalización inicial de magnetita. Al final de este episodio de cristalización de Mag, el líquido residual alcanzó el cotéctico [fayalita-magnetita]. La existencia de coronas de reacción de wüstita desarrolladas sobre la magnetita indica que el líquido residual alcanzó el peritéctico ternario [Mag + L = Wu] donde se inició la reacción sin llegar a culminar debido al episodio final de sobreenfriamiento.

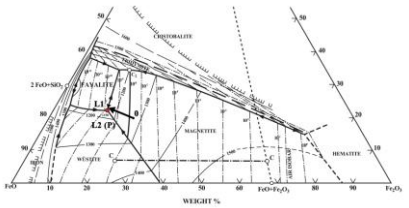


fig 6. *Secuencia de cristalización de las acreciones tipo II. Diagrama de fases experimental de Oxborn & Muan (1960).*

Ocasionalmente se observan acreciones con texturas acumuladas de magnetita y espacios intercumulus con delafosita, cuprita y tridimita. Estas acreciones debieron producirse a $pO_2 > 10^{-5}$ atm.

CONCLUSIONES

La formación de acreciones en la salida de gases del Horno Flash implica un proceso de cristalización rápida, a una temperatura próxima pero superior a la del solidus del sistema (aprox. 1070 ºC), que termina en un episodio de enfriamiento brusco (undercooling) que generó el vidrio intersticial.

Las gotas de *mata*, inmiscibles con la *escoria* fundida, atrapadas en la *escoria* fundida, sufren el mismo episodio de enfriamiento brusco y se transforman completamente en vidrio ya que a temperaturas superiores a 1105 ºC su cristalización aún no había comenzado.

La existencia de las acreciones tipo I y II revela la existencia de variaciones de fO_2 que pueden ser debidas a fluctuaciones temporales o a inhomogeneidades en su distribución espacial heredadas de la cámara de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por Atlantic Copper a través del Convenio de Colaboración con la Universidad de Huelva. Proyecto 10/2014.

REFERENCIAS

Darken, L.S. & Gurry, R.W. (1945): The System Iron_Oxygen. I. The Wüstite Field and Related Equilibria. J. Am. Chem. Soc. ***67(8)****, 1398-1412.*

Chakrabarti, D.J. & Laughlin, D.E. (1983): The Cu-S (Copper-Sulfur) System. Bull. Alloy Phase Diagrams. ***4****, 254-271.*

Hidayat, T, Henao, H.M., Hayes, P.C., Jack, E. (2012): Phase Equilibria Studies of the Cu-Fe-O-Si System in Equilibrium with Air and with Metallic Copper. Metall. Mater. Trans. B, ***43B****, 1034-1045.*

Osborn, E.F. & Muan, A. (1960): Phase equilibria studies of oxide systems. The system FeO-Fe2O3-SiO2. Am. Ceramic Soc. & The Edward Orton Jr. Ceramic Foundation. Columbus, Ohio, USA.

Muan, A. (1958): Phase Equilibria at High Temperatures in Oxide Systems Involving Changes in Oxidation States. Am. J. Sci., ***256****, 171-207.*

Yazawa, A, Kameda, A. (1953): Copper Smelting. I. Partial liquidus diagram for FeS-FeO-SiO2 system. Tech. Rep. Tohoku Univ., ***16****, 40-58.*

Granulitas Máficas: Un Estudio Experimental de la Fusión de la Corteza Inferior

/ RODRIGO MUÑOZ (1*), ANTONIO CASTRO (1)

(1) Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva

INTRODUCCIÓN

Las granulitas son rocas frecuentes en contextos de corteza inferior. Varios trabajos relacionan edades y signaturas isotópicas de granulitas con intrusiones graníticas ligadas regionalmente a los cuerpos granulíticos (Janousek et al., 2006; Villaseca et al,, 2007; Castro, 2011). El principal aspecto a debatir en la relación entre la génesis de granitos y granulitas es si las granulitas son el acumulado de un líquido andesítico o son los residuos de una fusión parcial que produciría la extracción de los líquidos graníticos.

Las granulitas poseen un carácter refractario, escasez de fases hidratadas y valores de Mg# (molar MgO/(MgO/FeO)) por debajo de 0.6. Una posible explicación de estas características sería el origen residual de las granulitas como restitas de la fusión parcial de un protolito anfibolítico mediante fusión por deshidratación, que daría lugar a líquidos de composición granítica (Garrido et al., 2006). Los piroxenos de las granulitas tienen además una composición similar a piroxenos restíticos producidos en experimentos que dieron lugar a líquidos graníticos (Villaseca et al., 2007).

Siguiendo esta línea hemos realizado experimentos con muestras de xenolitos de granulitas a 1000ºC y 10 kbar para poner a prueba la fertilidad y el carácter residual de las granulitas y comprobar los efectos de distintas composiciones de granulitas a condiciones fijas de presión y temperatura.

MUESTRAS

Las muestras utilizadas para llevar a cabo los experimentos son xenolitos granulíticos procedentes de Paso de Indios, Argentina y el Sistema Central, España, correspondientes a las muestras 103490-B y 81845 de Villaseca et al. (2007), y la muestra E909-6.3B de Castro et al. (2011). Los porcentajes de óxidos de elementos mayores pueden observarse en la Tabla 1.

Los xenolitos de Paso de Indios (GPI) fueron tomados de diques de basalto alcalino asociados a procesos de vulcanismo paleógeno. La composición mineral consiste principalmente en clinopiroxeno, ortopiroxeno, plagioclasa, ilmenita y espinela. La geoquímica en elementos mayores es semejante a la de un basalto toléitico, con bajo contenido en sílice (SiO_2 = 48 wt%). La diferencia con los basaltos es su alto contenido en calcio (> 10 wt%).

Los xenolitos del Sistema Central (GMA y GMB) fueron tomados de diques pérmicos de lamprófidos alcalinos y diabasas en la provincia de Ávila. La principal diferencia geoquímica entre ambas es el alto contenido en sílice dela muestra GMB. Los valores altos de K_2O y bajos de CaO en GMB con respecto a GMA se deben principalmente a la diferencia en la mineralogía de los feldespatos.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las muestras han sido molidas con acetona en mortero de ágata y secadas durante 12 horas en una estufa a 90ºC. Los experimentos se han llevado a cabo con prensas piston-cylinder de tipo Boyd-England de la Unidad Asociada de Petrología Experimental CSIC-Universidad de Huelva.

Se han usado cápsulas experimentales de oro de 3 mm de diámetro y de 6 a 8 mm de longitud, soldadas en un extremo y cerradas manualmente en el opuesto. Las condiciones de presión y temperatura fijadas para todos los experimentos fueron de 10 kbar y 1000ºC. El tiempo de duración de los experimentos fue de 48 a 72 horas.

RESULTADOS

GPI y GMB produjeron un volumen de líquido de entre 10 y 15% en GPI y 20 y 30% en GMB extendidos por toda la cápsula. El porcentaje de líquido en GMA fue menor del 5%.

Los líquidos experimentales fueron analizados con EPMA y la media de los tres experimentos se muestra en la Tabla 1. En los tres casos se observa que los líquidos resultantes tienen contenidos en Fe, Ca y Mg bastante más bajos que la roca de partida y un mayor contenido en Si y K. En esencia, rocas granulíticas de composición gabróica a

	SiO_2	Al_2O_3	FeOt	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	LOI
GPI	48.33	18.57	8.48	6.37	10.67	2.7	1.31	1.01
GPI-LE	69.84	17.32	2.12	0.65	2.00	2.56	4.88	-
GMA	52.37	19.32	6.68	4.21	5.75	4.61	1.38	2.46
GMA-LE	65.39	20.26	4.43	1.18	3.02	1.84	2.66	-
GMB	59.36	17.29	6.35	3.19	2.28	3.15	3.89	2.00
GMB-LE	70.33	16.21	1.86	0.44	0.93	3.51	6.43	-

Tabla 1. *Composición en elementos mayores (wt%) de las granulitas de Paso de Indios (GPI) y del Sistema Central Español (GMA, GMB), y la media de los líquidos experimentales resultantes de la fusión de cada una (LE).*

palabras clave: Fusión Parcial, Granulitas, Corteza Inferior

key words: Partial Melting, Granulites, Lower Crust

*corresponding author: rod.mu.cr@gmail.com

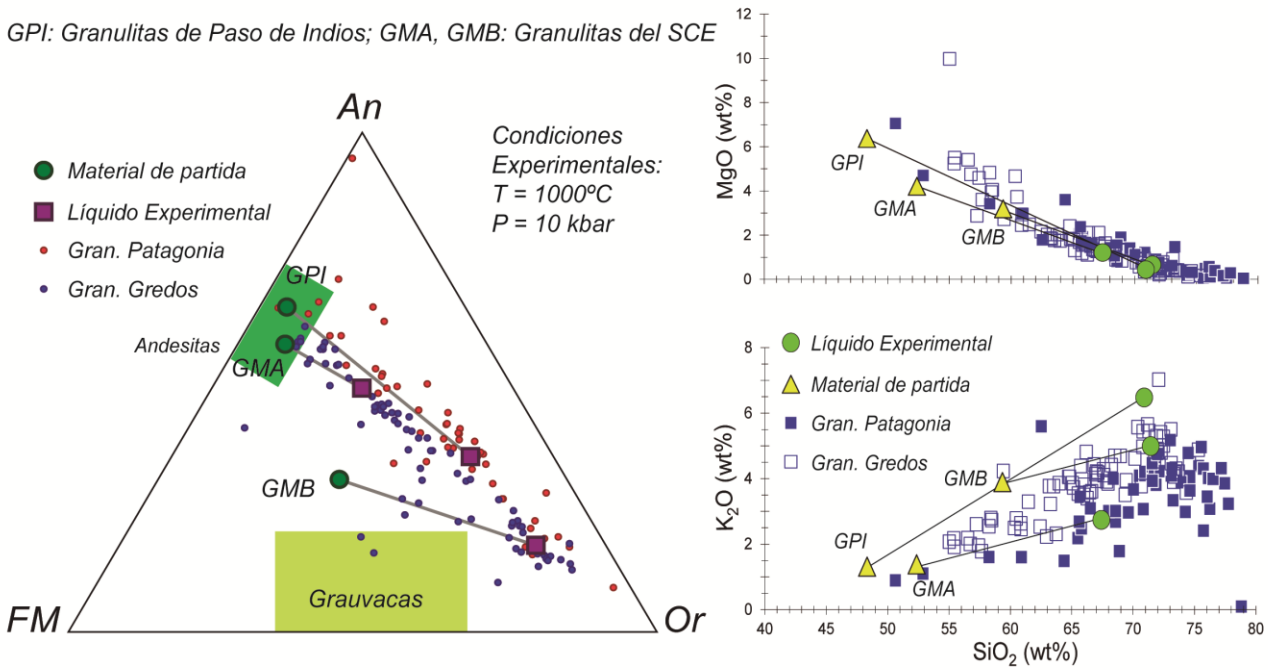


fig 1. Triángulo del espacio composicional CKMF (An, Or, FM) mostrando las posiciones de las rocas granulíticas utilizadas como material de partida en los experimentos y la media de los líquidos experimentales resultantes de su fusión. También se presentan diagramas de variación composicional de los líquidos experimentales para K_2O y MgO frente a SiO_2. En todos los diagramas se representan las posiciones de las series graníticas de Gredos y Patagonia.

diorítica producen líquidos de una afinidad tonalítica a granítica.

Los análisis han sido comparados con las composiciones de rocas de la serie calco-alcalina del batolito de Patagonia y con granitoides del batolito de Gredos. Los líquidos experimentales de GPI presentan semejanza composicional con granodioritas de la serie calco-alcalina del batolito de Patagonia. Los líquidos experimentales de GMA se asemejan a las granodioritas de Gredos y los de GMB a los leucogranitos de Gredos.

Hemos representado los líquidos experimentales en el espacio composicional CKFM (Fig. 1) enlazados mediante líneas con sus rocas de partida. Hemos representado los campos típicos de grauvacas y andesitas para resaltar la heterogeneidad de las granulitas composicionalmente y su similitud geoquímica como protolito a diversas litologías. Los fundidos parecen seguir la tendencia de líquidos cotécticos definida por los granitos en series calco-alcalinas. En el caso de GMA un porcentaje menor de fusión produce un líquido mucho más anortítico de lo esperado, con una composición tonalítica.

Los porcentajes de fusión no parecen guardar una relación clara con los contenidos en agua o la geoquímica de las rocas, sino más bien con la paragénesis de éstas. GMA es una roca mucho más pobre que GPI y GMB en contenido de feldespato potásico. Se puede observar en la Fig. 1 la variación composicional de K_2O frente a sílice, GMB se mantiene en el campo propio de las rocas tonalíticas mientras que GMA presenta valores bastante altos de potasio. Los valores de Fe, Mg y Ca se ajustan bastante bien a las variaciones composicionales típicas en rocas graníticas, a pesar de ser las granulitas una fuente con un valor relativamente bajo de magnesio. En la Fig. 1 también se observa como los líquidos experimentales de GPI se ajustan mejor a la tendencia de las series calco-alcalinas que los de GMA y GMB.

CONCLUSIONES

Si bien varios aspectos apoyan el modelo de granulitas como restitas de una fusión parcial, con estos experimentos hemos probado que aún siguen siendo rocas con una relativa fertilidad capaces de generar líquidos en muchos aspectos semejantes a los granitos de intrusiones regionalmente relacionadas con los cuerpos granulíticos.

REFERENCIAS

Castro, A., Aragón, E., Díaz-Alvarado, J., Blanco, I., García-Casco, A., Vogt, K., Liu, D.Y. (2014): Age and composition of granulite xenoliths from Paso de Indios, Chubut province, Argentina. Journal of South American Sciences, ***32****, 567-574.*

Castro, A. (2014): The off-crust origin of granite batholiths. Geoscience Frontiers, ***5****, 63-75.*

Garrido, C.J., Bodinier, J.L., Burg, J.P., Zeilinger, G., Hussain, S., Dawood, H., Chaudhry, M.N., Gervilla, F. (2006): Petrogenesis of mafic garnet granulite in the lower crust of the Kohistan paleo-arc complex (Northern Pakistan): Implications for intra-crustal differenciation of island arcs and generation of continental crust. Journal of Petrology, ***47****, 1873-1914.*

Janousek, V., Gerdes, A., Vrana, S., Finger, F., Erban, V., Friedl, G., Braithwaite, C. (2006): Low-pressure granulites of the Lisov massif, Southern Bohemia: Visean metamorphism of late Devonian plutonic arc rocks. Journal of Petrology, ***47****, 705-744.*

Villaseca, C., Orejana, D., Paterson, B., Billstrom, K., Pérez-Soba, C. (2007): Metaluminous pyroxene-bearing granulite xenoliths from the lower continental crust in central Spain: their role in the genesis of Hercynian I-type granites. Eur. J. Mineral, ***19****, 463-477.*

C and O Isotopes of the Riópar Non-Sulfide Zn Ores (Albacete, SE Spain)

/ DIDAC NAVARRO-CIURANA (1*), MERCÈ CORBELLA (1), ESTEVE CARDELLACH (1), LUIS ALBERTO CAMPOS-QUISPE (1), DAVID GÓMEZ-GRAS (1), ALBERT GRIERA (1), ELENA VINDEL (2), LINDA DANIELE (3)

(1) Dpt. de Geologia. Edifici C. Universitat Autònoma de Barcelona. Bellaterra (España)
(2) Dpt. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de C. Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. Madrid (España)
(3) Dpt. de Geología. Facultad de C. Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. Santiago (Chile)

INTRODUCTION

Recent improvements in extraction technologies for the treatment of non-sulfide Zn ores (acid-leaching, solvent-extraction, electrowinning) paves the way for a renewal of economic interest for this ore-type (Boni et al., 2003). Although the term "*calamine*" is not recognized by the International Mineralogical Association (IMA), it is a convenient mining term used to designate a mixture of non-sulfide Zn minerals such as carbonates (smithsonite, hydrozincite), silicates (willemite, hemimorphite) and oxides (zincite, franklinite). *Calamine* ores may be originated by hypogenic or supergenic processes (Large, 2001; Hitzman et al., 2003). The hypogene *calamine* deposits usually contain willemite, zincite or franklinite, whereas the supergene deposits are mainly composed of smithsonite, hydrozincite or hemimorphite (Reichert, 2007). The "Reales Fábricas de Alcaraz" factory, located in Riópar (Albacete, SE Spain), were established in the late XVIII century. They constituted the first metallurgical brass plant of the Iberian Peninsula and the second of Europe. The Zn came from the nearby calamine mines which produced a minimum of ~20,000 t along its mining history (Navarro-Ciurana et al., 2014).

In this contribution the description of the Riópar *calamine*s together with C and O isotope data are presented. Results constrain the non-sulfide Zn deposit-type, the formation temperature, the fluid origin and the carbon source involved in the *calamine* genesis.

GEOLOGICAL SETTING

The Riópar area is located at the limit between the External and Internal Prebetic Basins, situated at the northern boundary of the Mesozoic Betic Rift. The Prebetic Zone consists of a transfer fault area with a succession of folds and thrusts of NE-SW direction verging towards the NE. The Riópar area is affected by W-E trending and S-dipping San Jorge and NW-SE trending Socovos strike-slip dextral faults (Navarro-Ciurana et al., 2014). Triassic age sandstones and carbonates of Lower to Middle Jurassic age crop out in the N block of the Socovos fault, whereas carbonates of Upper Cretaceous age appear in the S block of the San Jorge fault. Upper Jurassic to Lower Cretaceous age carbonates crop out between the two faults.

ORE-TYPES

Two ore-types have been identified in the Riópar area: hypogene Zn-(Pb-Fe) Mississippi Valley-Type (MVT) sulfides and non-sulfide Zn-carbonates and hydroxides. The hypogene ore is hosted by hydrothermal dolostones which replace the Upper Jurassic to Lower Cretaceous age carbonates (Navarro-Ciurana et al., 2014). The old mines are aligned along the footwall block of the San Jorge fault, which probably focused most of the dolomitizing and ore-bearing hydrothermal fluids. The hypogene paragenesis consists of replacive to sucrosic dolomite, early saddle dolomite, Zn-Fe-Pb sulfides (marcasite, sphalerite and galena), late saddle dolomite and rombohedral dolomite replacing sphalerite (Fig. 1).

Calamine ores are found replacing the hypogene Zn-sulfides and as karst-infills. They consist of Zn-carbonates (smithsonite and scarce hydrozincite), associated with abundant Fe-(hydr)oxides (goethite and hematite) and minor Pb-carbonates (cerussite) (Fig. 1). Three smithsonite types have been recognized: Type-I consists of brown anhedral microcrystalline aggregates as encrustations replacing sphalerite. It presents bright to dull dark blue cathodoluminescence (Fig. 1a). Type-II refers to brownish botryoidal aggregates of rugged appearance, replacing sphalerite (Fig. 1b), showing a pink to red bright luminescence. Type-III smithsonite appears as grayish botryoidal aggregates of 400 µm to 1cm in size in karstic cavities (Fig. 1c). It presents alternating bands of bright to dark blue and pink luminescence. Hydrozincite is scarce and appears as milky white botryoidal encrustations in cavities replacing smithsonite (Fig. 1d). The non-sulfide Zn mineral assemblage

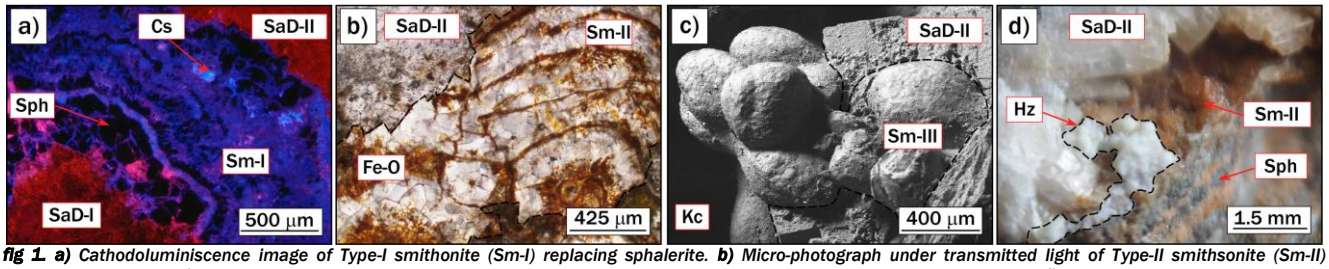


*fig 1. **a)** Cathodoluminiscence image of Type-I smithonite (Sm-I) replacing sphalerite. **b)** Micro-photograph under transmitted light of Type-II smithsonite (Sm-II) replacing sphalerite. **c)** Secondary electron microscopy micrograph of Type-III smithsonite (Sm-III) filling a karst cavity (Kc). **d)** Photograph of hydrozincite (Hz) replacing Type-II smithsonite as encrustation in cavity. SaD-I: early saddle dolomite; Sph: sphalerite; SaD-II: late saddle dolomite; Cs: cerussite; Fe-O: Fe-(hydr)oxides.*

palabras clave: Isótopos de O/C, Mineralizaciones de Zn no sulfuradas, Calamina, Prebético, Riópar.

key words: O/C Isotopes, Non-Sulfide Zn Ore, Calamine, Prebetic, Riópar.

* corresponding author: dldac.navarro.ciurana@gmail.com

(smithsonite and hydrozincite) and their textures (replacements of hypogene Zn-sulfides and accumulations in karst-infill cavities) points to a supergene origin.

C AND O ISOTOPE DATA

The different smithsonite-types exhibit a narrow range of $\delta^{18}O$ values, +27.8 to +29.6‰ V-SMOW (Fig. 2). This data points to an almost constant $\delta^{18}O$ composition and temperature of fluids during the *calamine* formation (Coppola et al., 2008). As calamine minerals appear to be supergenic, they must represent the product of oxidation of primary sulfides by meteoric waters. From late Miocene (Tortonian: Braga et al., 2003) to the present, the combined effect of regional uplift, as well as erosion, contributed to exhumation of the External Betics (e.g. Meijninger and Vissers, 2007). The lower Cretacous age rocks and associated hypogene sulfides were then exposed, resulting more vulnerable to the action of meteoric waters. The present day $\delta^{18}O$ value of meteoric waters in the Betic area is around -5‰ (Díaz-Tejeiro et al., 2009). Assuming that isotopic composition of local meteoric waters did not change significantly from Miocene to present-day a temperature range of 12 to 19ºC during smithsonite precipitation has been calculated (Fig. 3), using the $\delta^{18}O$ fractionation equation of Gilg et al. (2008). These temperatures are typical of continental near-surface environments in a temperate climate (Coppola et al., 2009). A climate with alternating wet and dry cycles could promote the formation of weathering and oxidizing solutions (Hitzman et al., 2003), which would facilitate karstic development and replacement of the sulfides.

The $\delta^{13}C$ of smithsonites vary from -6.3 to +0.4‰ V-PDB (Fig. 2). These values point to a mixing of ^{13}C-enriched and ^{13}C–depleted sources of carbon (Gilg et al., 2008). A ^{13}C-rich source could result from: i) CO_2 from carbonate-bearing host-rocks; ii) atmospheric CO_2; and iii) soil CO_2 derived from decomposition of C4 plants (Cerling, 1984). The most probable carbon source for ^{13}C-enriched values at Riópar are the host-limestones and the hydrothermal dolomites as they show $\delta^{13}C$ average values of +2.7‰ and -0.1‰ respectively (Navarro-Ciurana et al., 2013) (Fig. 2). The release of CO_2 by the dissolution of host-carbonates could have been promoted by acid solutions generated during oxidation of the hypogene sulfides (e.g. Williams, 1990).

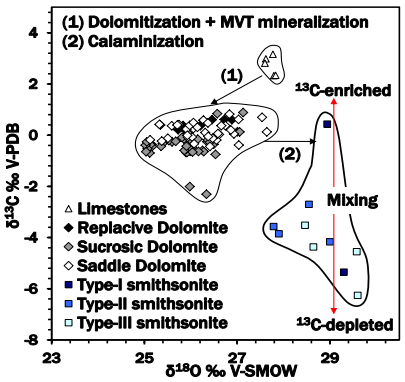


fig 2. $\delta^{18}O$ vs. $\delta^{13}C$ cross-plot of smithsonite-types from the Riópar non-sulfide Zn ores. Limestone and dolomite values are reported by Navarro-Ciurana et al. (2013).

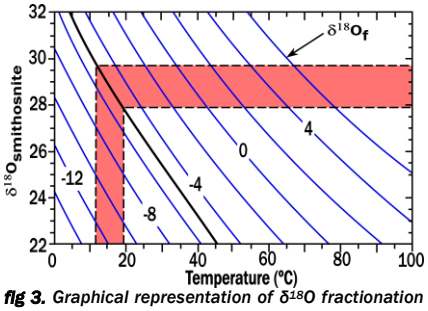


fig 3. Graphical representation of $\delta^{18}O$ fractionation curves between smithsonite and water according to Gilg et al. (2008), as a function of fluid temperature. Calculated temperatures for the Riópar smithsonite precipitation (red area) are based on the $\delta^{18}O_f$ value of -5‰ V-SMOW for the fluid.

Organic matter derived from decomposition of C3 vegetation in the soils covering the ore is the most probable source for ^{13}C-depleted values (Boni et al., 2003) (Fig. 2). However, an additional ^{13}C-depleted source resulting from the oxidation by bacterial activity of hypogene sulfides, as a consequence of a dropping water table, cannot be ruled out.

CONCLUDING REMARKS

The Riópar non-sulfide Zn mineral assemblage consists of abundant smithsonite and scarce hydrozincite. Their textures and C-O isotope data ($\delta^{18}O$: +27.8 to +29.6‰ V-SMOW; $\delta^{13}C$: -6.26 to +0.43‰ V-PDB), puts constrains on: i) the *calamine* deposit-type, which is characterized by direct replacement and karst-fill, must have formed under supergenic conditions; ii) the oxidizing fluid, which was of meteoric origin with temperatures of 12 to 19ºC; and iii) the carbon source, that resulted from mixing between two components: CO_2 from the dissolution of host-dolomite (^{13}C-enriched source) and CO_2 derived from C3 vegetation decomposition (^{13}C-depleted component).

ACKNOWLEDEMENTS

This research has been funded through the CGL2011-26488 project (*Ministerio Español de Economía y Competitividad*).

REFERENCES

*Boni, M., Gilg, H.A., Aversa, G., Balassone, G., (2003): The "Calamine" of SW Sardinia (Italy): geology, mineralogy and stable isotope geochemistry of a supergene Zn-mineralization. Econ. Geol., **98**, 731-748.*

*Braga, J., Martín, J.M., Quesada, C. (2003): Patterns and average rates of late Neogene–Recent uplift of the Betic Cordillera, SE Spain. Geomorphology, **50**, 3–26.*

*Cerling, T.E. (1984): The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate: Earth and Planetary Science Letters, **71**, 229-240.*

*Coppola, V., Boni, M., Gilg, H.A., Balassone, G., Dejonghe, L. (2008). The "Calamine" Nonsulfide Zn-Pb deposits of Belgium: petrographical, mineralogical and geochemical characterization. Ore Geol. Rev., **33**, 187-210.*

Díaz-Tejeiro, M.F., Rodríguez-Arévalo, J., Castaño, D. (2009): La Red Española de Vigilancia de Isótopos en la Precipitación (REVIP): distribución isotópica especial y aportación al conocimiento del ciclo hidrológico. Ingeniería Civil, 155, 87-97.

*Gilg, H.A., Boni, M., Hochleitner, R., Struck, U., (2008): Stable isotope geochemistry of carbonate minerals in supergene oxidation zones of Zn-Pb deposits. Ore Geol. Rev., **33**, 117-133.*

*Hitzman, M.H., Reynolds, N.A., Sangster, D.F., Allen, C.R., Carman, C.E. (2003). Classification, genesis, and exploration guides for nonsulphide zinc deposits. Econ. Geol. **98**, 685-714.*

*Large, D. (2001): The geology of nonsulphide zinc deposits - an overview. Erzmetall, **54**, 264-276.*

*Meijninger, B.M.L., Vissers, R.L.M. (2007): Thrust-related extension in the Prebetic (Southern Spain) and closure of the North Betic strait. Rev. Soc. Geol. España, **20**, 153-170.*

Navarro-Ciurana, D., Vindel, E., Cardellach, E., Gómez-Gras, E., Griera, A., Daniele, L., Corbella, M. (2014): Evidence for hot MVT brines in the Mesozoic Prebetic Basin: the Riópar Zn-Pb depòsits. Macla, (in press).

*—, Codina-Miquela, R., Cardellach, E., Gómez-Gras, D., Vindel, E., Griera, A., Daniele, L., Corbella, M. (2013): Dolomitization Related to Zn-(Pb) Deposits in the Río Mundo Area (Riópar, Albacete). Macla, **17**, 79-80.*

Reichert, J. (2007): A metallogenetic model for carbonate-hosted non-sulphide zinc deposits based on observations of Mehdi Abad and Irankuh, Central and Southwestern Iran. PhD thesis Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 152 p.

Williams, P.A. (1990): Oxide zone geochemistry: Chichester, England. Ellis Horwood Limited, 286 p.

Tratamiento Ecológico de Drenajes Ácidos de Mina: Proyecto LIFE-ETAD

/ JOSÉ MIGUEL NIETO LIÑÁN (1), FRANCISCO MACÍAS SUÁREZ (1), CARLOS AYORA (2)*

(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas s/n. Huelva 21071 (España)
(2) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, Jordi Girona 18, 08034 Barcelona

INTRODUCCIÓN

La cuenca del rio Odiel, en la provincia de Huelva, está severamente contaminada por drenaje ácido de mina (AMD). Representa un ejemplo a escala mundial de cuenca fluvial contaminada por metales y acidez. Tal situación se debe a la mala gestión en el pasado de las explotaciones mineras que se encuentran en la parte media-alta de su cuenca, que han sido explotadas desde tiempos prehistóricos (Nocete et al., 2005), y que ahora se encuentran en situación de abandono.

El inicio de la construcción del embalse de Alcolea, que almacenará aguas ácidas (Olías et al., 2011); así como el obligado cumplimiento de las normativas europeas sobre calidad de aguas (EC Decision 2000/60/EC) en el horizonte de 2027, pone de manifiesto la necesidad de buscar soluciones técnicas para mejorar la calidad de las aguas del rio Odiel.

Debido al enorme número de focos de AMD ubicuamente distribuidos por la cuenca, tales soluciones técnicas deben basarse en criterios económica y medioambientalmente sostenibles. En estos criterios se basan las tecnologías pasivas de tratamiento de AMD.

En la actualidad, el único tratamiento pasivo que se ha mostrado eficaz a la hora de tratar AMD con elevadas concentraciones metálicas y acidez (características típicas del AMD en la cuenca del Odiel) es el sistema DAS (*Dispersed Alkaline Substrate) (*Ayora et al., 2013).

En el presente resumen se muestran los resultados preliminares de la primera planta experimental DAS a escala real. Basados en estos resultados y mediante financiación europea a través del proyecto de demostración LIFE-ETAD (LIFE12 ENV/ES/000250) se está construyendo una nueva planta DAS para comprobar la viabilidad de la tecnología para la recuperación de cauces afectados por AMD.

MATERIALES Y MÉTODO

El sistema de Mina Esperanza está compuesto por un pre-tratamiento (PN) de 100 m² de superficie, seguido por un primer tanque reactivo (TR-1) con un volumen de 960 m³ (dividido en 2 vasos) relleno con material reactivo tipo DAS-Calizo. Este tanque reactivo se encuentra conectado en serie con decantadores (D-1 y D-2) de 100 m² de superficie, y un segundo tanque reactivo (TR-2) intermedio de 720 m³ con el mismo relleno reactivo que el primero. Una imagen panorámica de la planta se muestra en la figura1.



fig 1*. Imagen de la planta de tratamiento DAS de Mina Esperanza. ME X (puntos de toma de muestras), PN (Pre-tratamiento), TR-X (Tanques reactivos), D-X (Decantadores).*

El AMD de la galería abandonada de Mina Esperanza presenta un valor promedio de pH de 2.64, entre 2.03 y 3.13 mS/cm de conductividad eléctrica (CE) y alrededor de un 10% de oxígeno disuelto. Tiene una acidez neta de unos 1910 mg/L como $CaCO_3$ equivalentes y contiene valores medios de 596 mg/L de Fe, 112 mg/L de Al, 16 mg/L de Cu, 12 mg/L de Zn, y 0.1-3 mg/L de As, Cr, Cd, Co, Ni y REY (sumatorio de tierras raras e ytrio). El vertido presenta un caudal promedio de 1 L/s.

Se han realizado muestreos quincenales en diferentes puntos de control a lo largo de la planta (figura 1). En todos los muestreos se midieron parámetros físico-químicos *in situ* y se obtuvieron muestras para analizar la concentración metálica mediante ICP. Se presentan aquí los resultados obtenidos en los 6 primeros meses de monitorización (Diciembre de 2014 a Mayo de 2015), de los cuales se disponen de datos químicos de los primeros 87 días de funcionamiento.

RESULTADOS Y DISCUSION

La figura 2 muestra la mejora en la calidad del AMD de Mina Esperanza tras ser tratado en la planta DAS. La disolución del material reactivo eleva el pH de la solución a valores medios de 6.46 en el vertido final tratado (Fig. 2), con una generación de alcalinidad de unos 320 mg/L en los tanques reactivos (Fig. 2). Esta alcalinidad es parcialmente consumida en los decantadores vía precipitación de metales. Durante el periodo monitorizado, se ha observado una disminución en la CE de 2.6 mS/cm en el vertido a 1 mS/cm en el agua tratada (Fig. 2).

La evolución de la acidez neta a lo largo de las diferentes etapas de la planta

palabras clave: Drenaje ácido de mina, Tratamiento pasivo, Acumulación metálica

key words: *Acid mine drainage, Passive treatment, Metal accumulation*

* corresponding author: **jmnieto@dgeo.uhu.es**

	Al	Cu	Fe	Zn	REY	As	Co	Ni	Cr	Cd
PN	/	/	414	/	/	0.68	/	/	0.01	/
TR-1	668	94	2075	64	3.57	0.78	0.94	0.46	0.09	0.27

Tabla 1. Cantidad de metales acumulados en el pre-tratamiento (PN) y primer tanque reactivo (TR-1) durante los primeros 87 días de funcionamiento de la planta (resultados de 6 muestreos). Datos en Kg.

(Fig. 3), corrobora la mejora en la calidad del vertido. Este parámetro no solo tiene en cuenta el pH de la solución, sino que además incluye la alcalinidad y las concentraciones de los principales metales contenidos en el vertido, que además son susceptibles de hidrolizarse y precipitar, y por lo tanto generar nuevamente acidez. Así pues es un parámetro ideal para seguir la evolución en la mejora de la calidad del vertido. Los 1910 mg/L de acidez neta en el AMD original son reducidos a 53 mg/L a la salida de TR-1 (Fig.3), lo cual implica una eliminación de acidez del 97%. Finalmente a la salida de D-2 la acidez neta es de -58 mg/L (Fig. 3), este valor negativo indica que el resultado del tratamiento es un agua netamente alcalina.

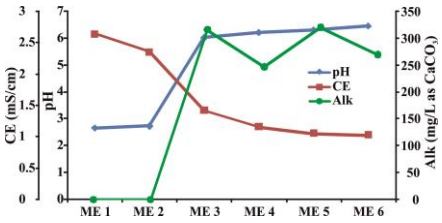


fig 2. Evolución de pH, CE y alcalinidad a lo largo de los diferentes puntos de control de la planta de tratamiento de Mina Esperanza.

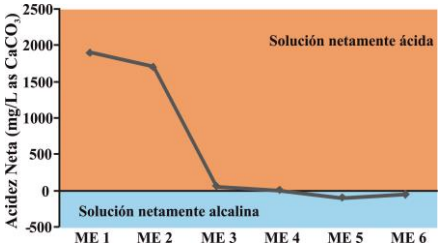


fig 3. Evolución de la acidez neta a lo largo de los diferentes puntos de control de la planta de tratamiento de Mina Esperanza.

Estos bruscos cambios hidroquímicos implican una fuerte retención de metales en las diferentes etapas del proceso. De hecho, en su conjunto, la planta DAS de Mina Esperanza es capaz de retener el 100% de Al, Cu, Zn, REY, As, Co, Ni, Cr y Cd; así como el 84% del Fe (Fig. 4A y B).

En detalle, solo Fe, As y Cr son parcialmente retenidos en la primera etapa del proceso (PN), con valores medios del 11%, 46% y 12% respectivamente. Es en el interior de TR-1 donde se produce la principal retención de metales, alcanzándose en él valores superiores al 99% en eliminación de Al, Cu, Zn, REY y Cd. La cantidad de As y Cr no retenidos en el PN son completamente eliminados en este TR-1. La retención de Fe tras este tanque alcanza el 67%. En cuanto a Co y Ni, aunque su principal eliminación ocurre en TR-1, son retenidos gradualmente en los decantadores y TR-2, con valores superiores al 99% de retención en la salida de D-2. En este mismo punto Fe ha sido eliminado en un 84%.

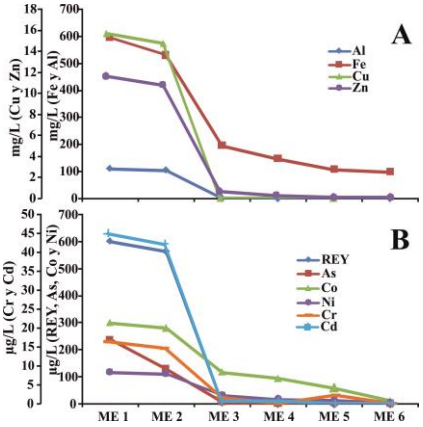


fig 4. Evolución de las concentraciones metálicas a lo largo de los diferentes puntos de control de la planta de tratamiento de Mina Esperanza. Concentraciones medias de Fe, Al, Cu y Zn (A), y REY, As, Co, Cr, Ni y Cd (B).

La gran eficacia en cuanto a eliminación de metales alcanzada en las diferentes partes de la planta, puede traducirse en valores cuantificados de metales acumulados, lo cual nos da una idea muy clara de la magnitud en cuanto a retención metálica que el sistema es capaz de alcanzar. En la tabla 1 se presentan las cantidades de metales acumulados en PN y TR-1 después de los primeros 87 días a pleno funcionamiento. Durante este periodo de tiempo analizado se han tratado 7517 m³ de AMD, a razón de 1 L/s, obteniéndose enormes tasas de acumulación metálica.

Solo el PN ha retenido en este periodo de tiempo 414 kg de Fe y 0.68 de As; lo que se traduce en un promedio de 4.8 kg de Fe y 8 gr de As retenidos al día. Acorde con los datos hidroquímicos discutidos previamente, las cantidades de metales acumulados en el TR-1 son órdenes de magnitud superior a los del PN (Tabla 1). Cabe destacar la acumulación de Al (668 kg), Fe (2075 kg), Cu (94 kg), Zn (64 kg), REY (3.57 Kg), Co (0.94 kg) o As (0.78 kg). Estos datos implican una tasa de acumulación de 7.7 kg/día de Al, 23.8 kg/día para Fe, 1.1 kg/día de Cu o 0.04 kg/día de REY.

CONCLUSIONES

La planta de tratamiento pasivo de Mina Esperanza muestra excelentes resultados en cuanto a mejora de la calidad del agua tratada y retención de metales. Las enormes tasas de acumulación de metales con interés económico (Cu o REY, entre otros) sugieren la posibilidad de creación de un recurso económico a través del proceso de depuración de aguas ácidas.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por los proyectos TAAM (ITC-20111083) del CDTI y LIFE-ETAD (LIFE12 ENV/ES/000250) del programa LIFE de la UE.

REFERENCIAS

*Ayora, C., Caraballo, M.A., Macías, F., Rötting, T.S., Carrera, J., Nieto, J.M., (2013): Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. Environ. Sci. Poll. Res., **20,** 7837-7853.*

EC Decision 2000/60/EC. Council Decision of 23 October 2000: establishing a communitarian frame of action in the scope of water policy. Official Journal L 327, 22/12/2000, pp. 1-88.

*Nocete, F., Álex, E., Nieto, J.M., Sáez, R., Bayona, M.R., (2005): An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy. J. Archaeol. Sci. **32**, 1566-1576.*

*Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R., Galván, L., (2011): Water quality in the future Alcolea reservoir (Odiel River, SW Spain): a clear example of the inappropiate management of water resourses in Spain. Water Res. Manag. **25**, 201-215.*

US EPA (US Environmental Protection Agency), 1998: Applicability of the Toxicity Characteristic Leaching Procedure to mineral processing wastes, Washington, DC, 28 pp.

Agregados Biomiméticos de Calcita Crecidos en Hidrogel de Gelatina: Efecto Combinado del Mg y la Concentración de Sólido en el Gel

/ FITRIANA NINDIYASARI (1), ERIKA GRIESSHABER (1), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (2,3), JOSÉ MANUEL ASTILLEROS (2,3), NURIA SÁNCHEZ-PASTOR (2), ANDREAS ZIEGLER (4), WOLFGANG W. SCHMAHL (1)*

(1) Department für Geo- und Umweltwissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität. 80333, Múnich (Alemania)
(2) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais 2. 28040, Madrid (España)
(3) Instituto de Geociencias (UCM, CSIC) C/ José antonio Novais 2. 28040, Madrid (España)
(4) Central Faility for Electron Microscopy, University of Ulm, 89081, Ulm (Alemania)

INTRODUCCIÓN

Gran parte de los procesos de mineralización que tienen lugar en el seno de los organismos vivos se desarrollan en matrices de naturaleza gelatinosa ricas en polisacáridos y proteínas. Los hidrogeles sintéticos comparten muchas de las características que exhiben estas matrices orgánicas (Asenath-Smith et al., 2012). Además, es posible ajustar la preparación de los hidrogeles para que las condiciones fisicoquímicas en su seno sean similares a las que se dan en los ambientes de biomineralización en organismos (Nindiyasari et al., 2014a).

La calcita, el polimorfo de $CaCO_3$ estable en las condiciones reinantes en la superficie terrestre, es uno de los componentes más abundantes de los tejidos mineralizados de los organismos fósiles y modernos. La mayor parte de los tejidos duros calcíticos de origen marino contienen magnesio, que se encuentra incorporado en la estructura de la calcita sustituyendo al calcio. Los contenidos de magnesio de los biominerales varían normalmente entre 0 y 23 % molar, aunque alcanzan valores significativamente más altos en casos concretos. Por ejemplo, algunas partes de los dientes de los erizos de mar contienen un 45% molar de $MgCO_3$.

En este trabajo se presenta un estudio sobre las características de la cristalización de carbonato cálcico en hidrogeles de gelatina preparados con distinta concentración de sólido y, por tanto, con distinta densidad y rigidez, y que pueden contener magnesio o no en la disolución acuosa que rellena sus poros. La investigación realizada se ha centrado en el análisis de las características composicionales, morfológicas y microtexturales de los cristales y agregados cristalinos de calcita obtenidos en los experimentos, así como en el estudio de las características de la matriz de hidrogel que queda ocluido en ellos durante la cristalización. El estudio del efecto que esta matriz tiene sobre el desarrollo de microtexturas en los cristales y agregados es otro de los núcleos de este trabajo.

EXPERIMENTAL

Los experimentos se realizaron en un sistema de doble difusión consistente en un tubo en U. La rama horizontal del tubo se rellenó con el hidrogel de gelatina. Las ramas verticales se rellenaron con disoluciones de $CaCl_2$ y de Na_2CO_3 (0,5 M en ambos casos). Los hidrogeles se prepararon disolviendo distintas cantidades de gelatina (2,5, 10 y 15 % en peso) en agua y en una disolución 0,01 M de $MgCl_2$. Todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado a una temperatura constante de 15º C.

Los experimentos de crecimiento se interrumpieron una semana después de detectarse los primeros cristales en el seno del hidrogel. Los cristales se recuperaron disolviendo el gel en agua a 60 ºC y se analizaron mediante distintas técnicas. Las fases minerales presentes en el precipitado se identificaron mediante difracción de rayos X (DRX) y microespectroscopia Raman. La morfología y composición química de los cristales se estudiaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido convencional con detector para análisis EDS (SEM), y de emisión de campo (FE-SEM). Con el fin de estudiar la relación existente entre el componente inorgánico y el entramado polimérico de gelatina ocluido en el mismo, se seleccionaron muestras representativas, se atacaron con un ácido débil (*etching*) y se estudiaron con FE-SEM. Finalmente, las características microtexturales de los cristales y agregados cristalinos se estudiaron mediante Difracción de Electrones retrodispersados (EBSD).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tanto el contenido de gelatina en el hidrogel como la presencia o ausencia de magnesio en el medio de crecimiento influyeron de forma significativa en la cristalización del carbonato cálcico. El componente mayoritario del precipitado fue siempre calcita, si bien esta fase fue la única observada en geles con una concentración de gelatina $\geq$ 10%, independientemente de que en el medio de cristalización estuviera presente el magnesio o no. Además, al aumentar la concentración de gelatina y/o en presencia de magnesio aumentó el tiempo de espera para la formación de los primeros cristales y se redujo el tamaño de los mismos.

La complejidad y variabilidad morfológica de los cristales y agregados cristalinos de calcita aumento con la concentración de gelatina en el gel y con la presencia de magnesio en el medio. Además, los análisis EDS realizados sobre la superficie de los agregados crecidos en presencia de magnesio evidenciaron un mayor contenido de este elemento en aquellos crecidos en geles más densos. Por otro lado, la morfología de los agregados se hizo más compleja al aumentar su contenido en magnesio. La figura 1 muestra un ejemplo de los tipos de agregados obtenidos en geles con una concentración de gelatina del 15% en peso en un medio libre de magnesio

palabras clave: Sistemas biomiméticos, Calcita, Biocomposites

key words: Biomimetic systems, Calcite, Biocomposites

* corresponding author: **jmastill@ucm.es**

(Figura 1a) y un medio con una concentración 0,01M de magnesio (Figura 1b,c,d). El contenido en magnesio de los agregados crecidos en geles con una concentración de 2,5 % en peso de gelatina se situó entre 0 y 9% molar. En el caso de los agregados crecidos en geles con ≥ 10% en peso de gelatina el contenido varió con la morfología, estando entre 0,2 y 0,5% molar en los agregados radiales (Figura 1b), entre 8 y 10% molar en los agregados tipo coliflor (Figura 1c) y entre 20 y 28% molar en los agregados esféricos (Figura 1d). Estos resultados apuntan a que el gel de gelatina juega un papel químicamente activo en la cristalización a través de sus grupos funcionales ácidos. Estos grupos facilitarían la deshidratación del ion Mg^{2+} y, como consecuencia, contrarrestarían su efecto inhibidor del crecimiento de calcita facilitando la incorporación en su estructura (Nindiyasari et al., 2014b). Este papel activo también explicaría en los precipitados formados en presencia de magnesio en geles con una concentración de gelatina ≥ 10% no se encuentre aragonito.

Los experimentos de *etching* revelaron una íntima relación entre el componente inorgánico y el hidrogel ocluido. Tanto la cantidad de hidrogel incorporado como las características de su distribución en el interior de los agregados variaron con la densidad del hidrogel y la presencia de magnesio en el medio. Así, los agregados crecidos en los hidrogeles más densos incorporaron mayores cantidades de entramado polimérico distribuido de forma menos homogénea. En el caso de los agregados crecidos en hidrogeles con magnesio se observó además la formación de membranas de gel separando subunidades cristalinas. Las características de la distribución de gel ocluido en el interior de los cristales se han interpretado como el resultado del balance entre la fuerza del gel y la presión de cristalización: la primera depende de la densidad el gel, mientras que la segunda depende de la velocidad de crecimiento y, por tanto, de la sobresaturación (Asenath-Smith et al., 2012).

El estudio mediante EBSD evidenció que la incorporación de magnesio en la estructura de la calcita y de matriz polimérica en el interior de los cristales ejerce una gran influencia sobre las características microtexturales de los agregados.

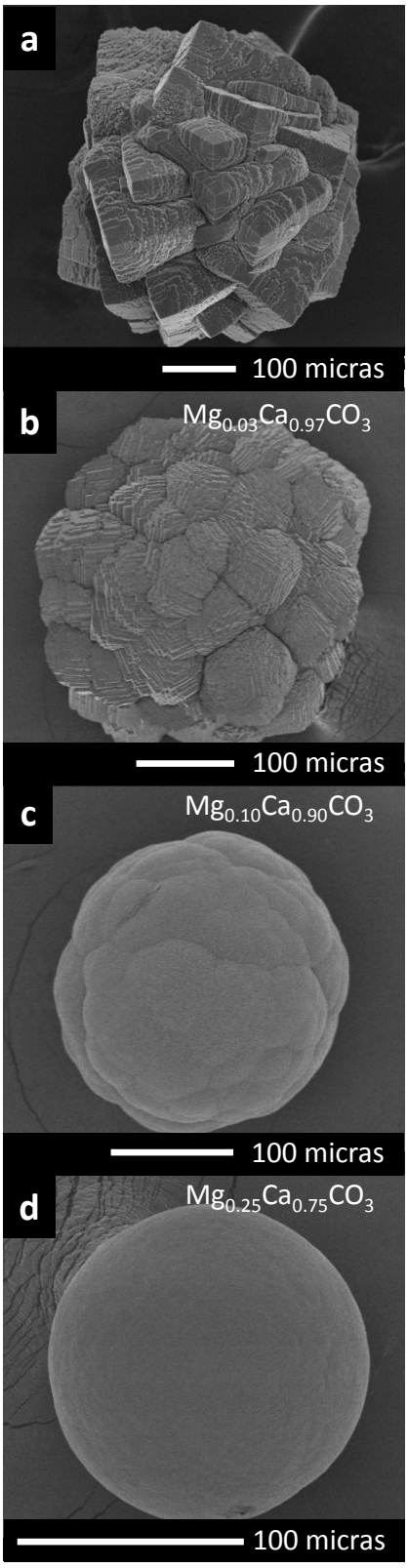


fig 1. *Evolución de los agregados de calcita crecidos en hidrogel con una concentración de gelatina de 15% en peso en un medio libre de magnesio (a) y en presencia de magnesio (b-d). El contenido de Mg de los agregados, medido mediante EDS sobre su superficie aumenta de (b) a (c).*

Los agregados cristalinos crecidos en geles más densos están formados por un número mayor de unidades, las cuales están a su vez constituidas por más subunidades que aparecen ligeramente desorientadas entre sí. El grado de desorientación dentro de los bloques de un agregado puede variar, lo que refleja una distribución no homogénea de la matriz polimérica ocluida. Además, los diagramas de coorientación cristalina permitieron establecer una correlación positiva entre el contenido en magnesio de los agregados y el desarrollo de bordes de bajo y de gran ángulo en el interior de las unidades que los forman. La progresiva desorientación entre subunidades que resulta de la acumulación de bordes conduce al desarrollo de texturas en abanico y de esferulitos. La formación de estos bordes se interpreta como el resultado de la generación de dislocaciones que relajan la deformación de la red asociada a la incorporación anisótropa de magnesio en escalones de crecimiento estructuralmente no equivalentes (Davis et al., 2004).

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por la Acción Integrada Hispano Alemana (AIB2010 DE-0008, DAAD-50749739) y de los proyectos CGL2010-20134-C02-01 y 2013-47988-C2-1-P. Se agradece el apoyo del Centro Nacional de Microscopia, del servicio central de difracción (UCM) y del laboratorio de Espectroscopia Raman (MNCN, CSIC).

REFERENCIAS

Asenath-Smith, E., Li, H., Keene, E. C., She, Z. W., Estroff, L. A. (2012): Crystal growth of calcium carbonate in hydrogels as a model of biomineralization. Adv. Funct. Mater. ***22****, 2891-2914.*

Davis, K. J., Dove, P. M., Wasylenki, L.E., De Yoreo, J. J. (2004): Morphological consequences of differential Mg^{2+} incorporation at structurally distinct steps on calcite. Am.Min., ***89****, 714–720.*

Nindiyasari, F., Fernández-Díaz, L., Griesshaber, E., Astilleros, J. M., Sánchez-Pastor, N., Schmahl, W. W. (2014a): The influence of gelatin hydrogel porosity on the crystallization of $CaCO_3$. Cryst. Growth Des., ***14****, 1531-1542.*

—, Griesshaber, E., Fernandez-Diaz, L., Astilleros, J.M., Sánchez-Pastor, N., Ziegler, A., Schmahl, W. W. (2014b): Effects of Mg and hydrogel solid content on the crystallization of calcium carbonate in biomimetic counter-diffusion systems. Crystal Growth Des., ***14****, 4790-4802.*

Análisis Arqueométrico del Mosaico Romanode la Villa dePuerta Oscura(Málaga)

/ ESTHER ONTIVEROS-ORTEGA (1), JOSÉ BELTRÁN-FORTES (2),M. LUISA LOZA AZUAGA (1),RUTH TAYLOR (2)*

(1) Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico, Junta de Andalucía. Avenida de los Descubrimientos Isla de la Cartuja S/N. 41092 Sevilla (España)
(2)Departamento de Prehistoria y Arqueología, Facultad de Geografía e Historia, Universidad de Sevilla, María de Padilla s/n, 41004 Sevilla (España)

INTRODUCCIÓN

El estudio arqueométricose ha centrado en tresfragmentos de un opus tessellatum (Fig. 1), fechado entre finales del s. IIIy principios del IV, de época constantinianao tetrarquía (*Serrano Ramos & Rodríguez Oliva,2009*).Fue descubierto en 1915, en una excavación arqueológica localizadaen los actuales jardines de Puerta Oscura (Málaga).

Ha sido objeto de este estudio la identificación petrográfica de las teselas policromadas, que componen el mosaico romano y que representa motivos de caza ligados al mito de Belleronfote, que da muerte a la *Quimera*(*Serrano Ramos & Rodríguez Oliva,2009*).

Identificar los litotipospétreosutilizados es de utilidadpara establecer el uso y comercialización de materiales pétreos en época antigua.El análisis de piezas arqueológicaspermite la identificación de nuevos litotipos,búsqueda de canteras y corroborar la existencia de talleres locales (*Beltrán et al. 2011*).El uso de materiales locales en la Baeticapara la elaboración de tessellae se documenta desde finales del s. II.



fig 1. *Fragmento delMosaico de Belleronfote.*

Este mosaico ligado al MunicipiumMalacitanum, puede aportar datos de interés en este sentido, ya que Malaca fue un punto de tránsito en la Vía Hercúlea que comunicaba con otras ciudades no solo de la Baetica sinotambién en el resto del mediterráneo (*Cortijo Cerezo, 2008*).

Estudios anteriores indican el uso de piedras localespara la elaboración de teselaslocalizadas en afloramientos del Maláguide, Alpujárride y Penibético de las Cordilleras Béticas en la ciudad romana de Cartima(*Taylor et al., 2012*).Estos afloramientos sehallan en las inmediaciones de Antequera (Málaga) asociadas a la Fm Torcal y Endrinal(*Martín Algara, 1987*),dondeBeltrán et al.(2012) han estudiado los materiales pétreos de cinco canteras localizadas en la Sª Tebas, Sª del Torcal y Sª de Las Cabras (Fig. 2).



fig 2. *Zona de despiece. Cantera Alto de las Pedrizas, Sª de las Cabras, Antequera (Málaga).*

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han seleccionado un total de 11 muestras correspondientes a teselas pétreas de diferentes variedades cromáticas: negra, marrón oscuro, blanca, gris translucida, rosa, amarillenta, blanco crema y roja.

Sobre ellas se ha llevado a cabo un estudio petrográfico y su posterior correlacióncon las canteras romanas localizadas en el Sector Penibético de Antequera (Málaga): Castillejos, Alto de las Pedrizas, Camorro de los Monteses y Enclave de Juan González (*Beltrán-Fortes et al. 2012*)y Sector Ossa-Morena, Almadén de la Plata (Sevilla): Covachos y Castillejos (*Ontiveros et al. 2012*).

La técnica utilizada para el análisis ha sido microscopia óptica de polarización (equipo Leica DMLP, con captura digital de imagen Leica DFC 280).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Lapetrografía de las teselas analizadas se muestra en la Tabla 1,junto con su probableárea de procedencia.

Teselas negras y marrón oscuro. Caliza microesparítica.Presenta cristales de mica blanca, superficies estiloriticasenriquecidas en óxidos de Fe y venas rellenas de calcita espática de color blanco.Mudstone(*Dunham, 1962*).En base a su microtextura se correlacionan con las calizas alabeadas del Complejo Maláguide (*Orueta, 1917*)que afloran en los Montes de Málaga.

Teselasmarmóreas. Mármol calcíticoblanco con vetas grises de textura granoblástica inequigranulary tamaño heterogéneo (1,20 mm-0,30-0,20 mm), con desarrollo de puntos triples y maclas de crecimiento. Lasvetas grisáceas presentan blastos de hábito prismático de mica blanca, flogopita o biotita cloritizada (0,2mm) y cuarzo subidioblástico. En base a las características petrográficasse correlacionan con los afloramientos marmóreos localizados en las canteras de los Covachos Castillejos,Almadén de la Plata, (Sevilla). Sector Ossa Morena, Sistema Ibérico.

Teselasmarrón claro. Caliza rica en oncolitos en algunos casos pisolitos y placasde equínidos, con cemento de microesparítico aesparítico. Grainstone (*Dunham, 1962*).En base a las características petrográficas se *correlacionan las canteras de los Castillejos*(Sª de Tebas) o Camorro de los Monteses(Sª del Torcal) ambas en Antequera, Málaga. Fm Endrinal, *Sector Penibético*.

Teselas rojas. Arenisca rica en cuarzo y

palabras clave:Mosaico romano, Teselas, MarmoraLocal, Opus Tessellatum, Petrografía .

key words: Roman Mosaic, Tesserae, Local Marmora, Opus Tesssellatum, Petrographic.

* corresponding author:esther.ontiveros@juntadeandalucia.es

feldespatos bien seleccionados y maduros, con escaso cemento de coloración rojiza rico en óxihidróxidos de Fe. Litarenita (*Folk, 1968*) o protocuarcita (*Pettijohn, 1957*).En base a sus características petrográficas, se correlacionan con la Fm Saladilla del Permotrias (*Geel, 1973*). Materiales que afloran también en los Montes de Málaga.

Tesela rosa. Calizas microcristalinas, rica en granos esqueletales de lamelibranquioscon contenidos importantes decemento esparítico de origen secundariorellenando porosde tamaño variable. Intra- bioesparita(Folk, 1968) o Grainstone, (*Dunhan,1962*).En base a sus características petrográficas se podría correlacionan con la Fm Endrinal,concretamente conunos niveles ricos en bioclastos de braquiópodos, lamelibranquios, equinodermos, entre otros.No existen referencias arqueológicas sobre la localización de la cantera de estelitotipomuy utilizado en la Bética romana, de aspecto muy parecido a la piedra de Sintra (Portugal), aunque menos cristalina (*Rodríguez-Gutiérrez et al. 2012*).

Tesela Blanco-crema. Caliza brechoide, constituida por fragmentos de caliza micritica pelágica con intraclastospeletoidales y abundantes cementos sinsedimentarios.En base a sus características petrográficas se atribuyen a unas brechas calcáreasasociada a los niveles superiores de la Fm Torcal:paleokarstsubaéreo, diques neptúnicos y hard-ground, (*Martín Algara, 1987*).No existen referencias analíticassobre canteras de extracción deeste litotipo, también muy utilizado en elementos arquitectónicos en época romana.

Tesela amarillas. Caliza rica en oolitos, placas de equínidos, gasterópodos, foraminíferos bentónicos;Ooesparita, Grainstone(*Dunham,1962*). En base a las características petrográficas se correlaciona con lascanteras romanas de los Castillejos (Sª Teba)o Alto de las Pedrizas,(Sª de las Cabras), asociados a los afloramientos de la Fm. Endrinal (Penibético).

CONCLUSIONES

El estudio realizado sobre el mosaico de Belleronfonte (Puerta Oscura)indicala explotaciónen época tardoantiguade las canteras romanaslocalizadas en las proximidades de Antequera (Málaga). Estainformaciónconfirma la existencia de talleres locales que trabajaban en las villae, probablemente de forma itinerante. (López Monteagudo, 2010),durante la elaboración de estos pavimentos musivos.

El uso del mármol de Almadén de la Plata, supone una novedad e indica su usoen el sector oriental de la Bética romana, así como su llegadavía marítima-fluvial o terrestre. Esto pone de manifiesto la llegada de este mármol en una zona con importantes recursos marmóreos, aunque en base a este estudio esto no implica su comercialización a gran escala y uso en soportes epigráficos y elementos arquitectónicos.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto de investigación *Marmora de la Hispania Meridional. Análisis de su explotación, comercio y uso en época romana* (HAR-2009-11438 del Plan Nacional de I+D+i 2008-2011), así como al Museo Arqueológico de Málaga.

REFERENCIAS

*Beltrán, J., Loza Azuaga, M.L., Ontiveros Ortega, E.,RodríguezGutiérrez, O., Taylor, R. (2011). La explotación y el empleo de marmora en la Bética. Un Proyecto de investigación de base arqueométrica. Itálica. Revista de Arqueología Clásica de Andalucía,**1**,51-75.*

Beltrán-Fortes, J., Ontiveros, E., Loza y L., Romero, M. (2012). Study and petrographic characterization of the limestonesused in roman times from the western region of the surcoIntrabético, in the present-day province of Málaga (Spain). Asmosia IX International Conference. Tarragona, 2009. *IX Asmosia. 2012. ISBN 978-84-939033-8-1, 500-510.*

*Cortijo Cerezo, M.L. (2008). Itinerario de Antonino y la provincia Baeticae. Habis**39**, 285-308.*

*Dunham, R. (1962). Classification of carbonate rocks according to depositional texture. Am. Ass. Petr. Mem. **1**, 108-121.*

Folk, R. (1968): Petrology of Sedimentary Rocks. Ed Hemphill´s, Austin, 170 pp.

*Geel, T. (1973).The geology of the Betic of Málaga, the Subbetic and the zone between these twounits in the Vélez-Rubio area (Southern, Sapin).GUA. Papers of Geology, **1-5**, 179 pp.*

López Monteagudo, G. (2010).Introducciónen León, Pilar, coordinación:Arte romano de laBética. Mosaico. Pintura. Manufacturas.Fundación Focus-Abengoa. Sevilla, 18-50.

Martín Algara, A.(1987): Evolución geológica alpina del contacto entre las Zonas Internas y las Zonas Externas de la Cordillera. Bética. Tesis doctoral. Universidad de Granada, 1171 pp.

Pettijohn, F.J. (1957): Sedimentary Rocks, 2nd ed. Ed. Harper, New York), 718 pp.

Ontiveros Ortega, E., Beltrán Fortes, J., Taylor, R., Rodríguez Gutiérrez, O., López Aldana (2012). Petrography and Elemental Geochemistry of theRomanQuarries of los Castillejos and los Covachos (Almadén de la Plata, Seville, Spain). Outcrops and Semi-Elaborated Products.Interdiciplinary Studies on Ancient Stone.IX AsmosiaConference. 2012. ISBN 978-84-939033-8-1, 407-418.

*Orueta D., (1917). Estudio geológico y petrográfico de la Serranía de Ronda. Mem. Inst. Geol. Min.España, **32**: 576.*

Rodríguez Gutiérrez, O., Mañas Romero, I.,Ontiveros Ortega, E. (2012): The opus sectile of the curia of Ilipa (Alcalá del Río, Seville). Considerations on the use of Stone in public architecture from Roman Baetica. Interdisciplinary Studies on Ancient Stone.Proceedings of the IX Asmosia Conference.*Tarragona, 127-135.*

Serrano Ramos, E.&Rodríguez Oliva, P. (2009). El mosaico de Bellerofonte de la villa de Puerta Oscura. Jabeca nº 100. Diputación de Málaga.

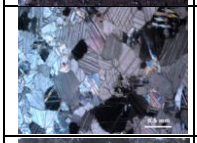
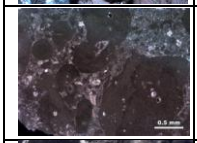
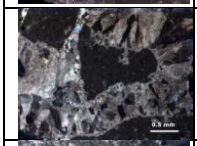
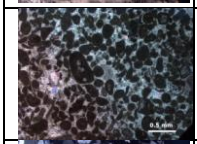
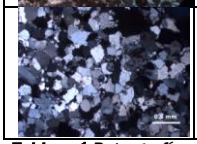
Microfotografía	*Localización*
	**Tesela negra**: Calizas Alabeadas Complejo MaláguideCordilleras Béticas
	**Teselamarmórea** Cantera Almadén de la Plata.Zona Ossa Morena.
	**Tesela.marrón claro**.Canteras Sª de Tebas y Torcal. Fm Endrinal, Penibético.
	**Teselablanco crema**. Fm. Torcal. Penibético.
	**Tesela rosa** Fm Endrinal. Penibético?
	**Tesela amarilla**. Canteras Sª Teba y Las Cabras. Fm. Endrinal. Penibético
	**Tesela roja.** Fm Saladilla o Permotrias rojo. ComplejoMaláguide.

Tabla 1.*Petrografía de las teselas,nicoles cruzados.*

Discovery of Native Vanadium, a New Mineral from the Colima Volcano, State of Colima (Mexico)

/MIKHAIL OSTROOUMOV (1), YURI TARAN (2)*

(1) Institute of Earth Sciences, University of Michoacan, Morelia, Michoacan, 58030 (México)
(2) National University of Mexico, Geophysical Institute, Mexico D.F., 04510 (Mexico)

INTRODUCTION

High-temperature volcanic gases transport metals as volatile salts, oxides and in a native state (Korzhinsky et al., 1996). Upon cooling, metals precipitate as minerals, which often have exotic compositions (Ostrooumov et al., 2009, and references therein). Native elements (Au, Pt, Al, and Si) in high-temperature volcanic gas precipitates have been observed at several volcanoes.

We have started to monitor the gas chemistry at Colima in January 1996, 1.5 yr after the previous 1994 eruption and almost 3 yr before the last one, which began on 20th November 1998. Colima volcano in 1996-1998 was a rare example of a flow of hot (above 800°C) volcanic gas. High temperatures gases from Colima volcano are quite typical for a subduction type calc-alkaline andesitic volcano in terms of water content and elemental ratios.

Despite a general similarity in the condensate chemistry of Colima condensates and condensates from other volcanoes, the set of mineral precipitated from the high-temperature volcanic gas at Colima differs significantly from that obtained at other volcanoes. The mineralogy of Colima precipitates differs, in particular, by the formation of the V-enriched mineral species (Taran et al., 2000, 2001). Among them, Ostrooumov et al. (2009) described a new V-bearing mineral named colimaite (K_3VS_4).

We report here the first occurrence of native vanadium in natural fumarolic incrustations and in the mineral assemblage precipitated in silica tubes inserted into high-temperature (750-830ºC) fumaroles of Colima volcano – the most active volcano of Mexico, and one of the most active in the Americas.

MINERAL NAME AND TYPE MATERIAL

Native vanadium is the second newly recognized mineral (after colimaite) that was found in both natural incrustations around high-temperature fumaroles, and in precipitated mineral assemblages in silica tubes inserted in an active fumarole within the Colima crater. Moreover, this is the second new mineral species that was discovered in Mexico after 1998 (Ostrooumov, 2011). The new mineral and its name ("vanadium") have been approved by the Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association (Williams et al., 2013; IMA # 2012-021a). The holotype material has been deposited in the Geological Museum of National Mexican University (New mineral collection of Mexican Mineralogical Society with cataloged under FIM 12/01).

GENERAL SETTING

Colima volcano (19°30'45''N, 103°37'W, 3855 m above sea level), the youngest and only active andesitic cone of the large Quaternary Colima volcanic complex, is located in the western portion of the Trans-Mexican Volcanic Belt, a continental arc related to the N-S convergence of the North American plate and the Cocos and Rivera plates. Historically, Colima has been the most active volcanoes in Mexico and one of the most active in the Americas with ongoing eruptions since 1998 (Taran et al., 2001 and references therein).

SAMPLING AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

Experiments with silica tubes inserted into vents to recover samples were conducted at Colima twice in 1996. The first sample was collected by the insertion of two 1 m long tubes into the high-temperature vent at site Z3. The first tube, Colima 1, with a diameter of 20 mm, was left for two weeks. The second one, Colima 2, with a diameter of 35 mm, remained in place for 80 days. The temperature gradient in the narrow tube was 780-350°C, and in the wide tube, 828-380°C. The temperature of the gas discharges at the sampling fumarolic field was in the range of 400-800°C. Some samples were also collected in the natural incrustations of the altered rocks that are close to these silica tubes.

In the laboratory, the tubes were cut into 10 pieces corresponding approximately to 10 temperatures zones (1-2:380-420°C; 3: 450°C; 4: 550°C; 5-6: 600°C; 7: 680°C; 8: 740°C; 9-10: 828°C) of each tube. The mineral precipitates that have been found in the tubes and in the natural incrustations were studied and analyzed by different analytical methods (Ostrooumov et al., 2009). Electron-microprobe, high-resolution SEM, Gandolfi technique and Glancing incidence angle X-ray diffraction (GIXD) experiments have been used to characterize the crystal chemical features of native vanadium. Quantitative elemental microanalyses were conducted with a JEOL JXA-8900R electron microprobe by wavelength-dispersion spectroscopy (WDS) operated at 20 kV, 20 nA, in a focused beam mode.

OCCURRENCE, APPEARANCE AND PHYSICAL PROPERTIES

Firstly, the native vanadium crystals precipitated in a narrow temperature interval 550-680°C (zones 4-7: see above). They were found in both silica tubes (Colima 1 and Colima 2) in the same temperature interval with two associated mineral phases: colimaite, K_3VS_4, and shcherbinaite, V_2O_5. These V

palabras clave: Vanadio, Nuevo Mineral, Volcán Colima, México.

key words: Vanadium, New Mineral, Colima Volcano, Mexico.

* corresponding author: **ostroum@umich.mx.**

compounds were associated with other minerals in the silica tube experiment: sulfates, oxides, chlorides, fluorides and native gold. Twenty-one phases have been identified in the Colima silica tubes. The main non-silicate phases are not halite and sylvite as at other volcanoes, but pure and mixed Na- and K-sulfates enriched in V, Cu and Zn. These sulfates are enriched in V between 400 and 600°C up to pure VO (SO_4) (Ostrooumov & Taran, 2001; Taran et al., 2001).

The particles of vanadium are found in silica tubes on a very thin layer on a glassy-like thicker support. Vanadium forms smooth, irregular to flattened crystals 5-20 µm in diameter. Smaller irregular crystals have also been observed in silica tubes.

Native vanadium has subsequently been found in the rock adjacent to the fumarole in the natural wall matrix (Fig. 1A-B). Native vanadium was found in these natural incrustations, where it is also associated with colimaite, K_3VS_4, and shcherbinaite, V_2O_5. The vanadium crystals in these mineralogical assemblages are close by morphology (irregular to flattened) to those crystals in silica tubes. At the same time, some vanadium crystals in the altered rocks reach larger sizes than the observed in the silica tubes.

ANALYTICAL RESULTS

Chemical Composition

The preliminary qualitative energy-dispersive analyses (EDS) in the zone of the particles with V-dominant alloy, showed that of the elements with Z > 4, only V, Fe, Al, and Ti were present with the predominance of first element (Fig. 1C). An EDS spectrum indicated the presence of theses elements and was identical to that of native vanadium crystals recovered on the silica tubes and in the adjacent rocks. Many EDS spectra were obtained and the EDS chemical mapping was performed not only on the vanadium particles but also on their environs. These maps also indicate the existence of V, Fe, Al, and Ti in the vanadium particles. Important to note is that the presence of Ca and S corresponds to the calcium sulfates from the silica tube matrix.

The obtained data give relevant information on the composition of vanadium particles although the element percentage presents some variations in these sites. Results of four electron-microprobe analyses were averaged to yield an empirical formula of vanadium. Four analyses of vanadium crystals by EPMA yield (wt%) V 87.03.29, Fe 10.24, Al 2.21, Ti 0.49, with total sum 99.97 (wt%). No other elements with atomic number > 4 were detected. The empirical formula is $V_{0.86}Fe_{0.09}Al_{0.04}Ti_{0.01}$. The simplified formula is V.

X-ray Crystallography

Single-crystal X-ray studies could not be carried out due to the size of the vanadium crystals. Vanadium was first recognized as a new mineral by its Gandolfi pattern, which does not match any natural phase in the JCPDF fil. X-ray powder-diffraction data are calculated by analogy with those of pure vanadium. Unit cell parameters refined from the powder data are as follows: space group Im3m, with a=3.022 (3), V=27.60 (5) $Å^3$, and Z=2. The five strongest calculated diffraction lines from this natural compound are [d spacings in Å, (I) (hkl)]: 2.1411 (100) (200), 1.5141 (12) (200), 1.2363 (19) (211), 0.9575 (8) (310), and 8.8091 (11) (321).

After glancing incidence angle X-ray diffraction experiments, an automatic peak search procedure (JADE 9.0 software of RIGAKU Ltd.) combined with the diffraction data from several structural and mineralogical digital databases have allowed also the identification of three V-enriched phases: native vanadium, colimaite and shcherbinaite. Thus, this diffraction method has confirmed the results that have been obtained by the Gandolfi-type X-ray diffraction.

CONCLUSIONS

Native vanadium has not been reported before our discovery in the mineralogical assemblages of the studied volcanic fumarolic zone. This paper reports the first finding of native vanadium in mineral precipitates from high-temperature (~800°C) volcanic vapors of the Colima volcano, Mexico. Smooth, irregular and flattened of native vanadium crystals 10-20 µm in dimension were found on the inner wall of a silica tube inserted into an 800°C fumarolic vent and in the natural incrustations of Colima volcano. Vanadium precipitates cover a narrow temperature range of 550-680°C, and occur in association with colimaite and shcherbinaite. The set of mineral precipitated from the high-temperature volcanic gas at Colima differs significantly from that obtained at other volcanoes. In contrast to other volcanoes with reduced volcanic gas very oxidized Colima gases do not precipitate halite, sylvite, molybdenite or greenockite, but precipitate V-minerals (colimaite, shcherbinaite and pauflerite), V-enriched phases (Na-K sulfates), and some native elements (vanadium and gold).

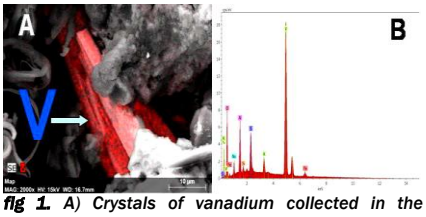


fig 1. *A) Crystals of vanadium collected in the natural incrustations that are observed using a JEOL JXA-8900R SEM (BSE image); B) EDS spectrum from a vanadium-particle.*

REFERENCES

Korzhinsky, M., Tkachenko, S., Bulgakov, R. Shmulovich, K. (1996): Condensate compositions and native metals in sublimates of high-temperature gas streams of Kudryavy Volcano, Iturup Island, Kuril Islands. Geochem. Inter., ***36****, 1175–1182.*

Ostrooumov, M. & Taran, Y. (2001): Paragénesis de las formaciones minerales recientes: minerales sublimados en el volcán Colima, México. Bol. Soc. Mex. Miner., ***14****, 38-39.*

Ostrooumov, M., Taran, Y., Arellano-Jimenez, M., Ponce, A., Reyes-Gasga, J. (2009): Colimaite a new potassium vanadium sulfide mineral from the Colima volcano, State of Colima (México). Rev. Mex. Cien. Geol., ***25****, 3, 600-609.*

Ostrooumov, M. (2011): Minerales holotipos mexicanos. http://www.mineralog.net/holotipos.htm

Taran, Y., Bernard, A., Gavilanes, J.C., Africano, F. (2000): Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, México. Appl. Geochem., ***15****, 337-346.*

Taran, Y., Bernard, A., Gavilanes, J.C. (2001): Chemistry and mineralogy of high-temperature gas discharges from Colima volcano, México. Implications for the magmatic gas-atmosphere interaction. J. Volcan. Geotherm. Res., ***108****, 245-264.*

Williams, P.A., Hatert, F., Pasero, M., Mills, S.J. (2013): New minerals and nomenclature approved in 2012 and 2013. Miner. Mag., ***77****, 1-12.*

Beams and Blocky Crystals: Another Challenge from the Naica Giant Gypsum Crystals

/ *FERMÍN OTÁLORA (1*), JOAQUÍN CRIADO (1), JUAN MANUEL GARCÍA RUIZ (1)*

(1) Laboratorio de Estudios Cristalográficos. IACT, CSIC/UGr. Av. Las Palmeras 4, Armilla 18100, Granada (España)

INTRODUCCIÓN

The giant gypsum crystals discovered in 2000 in Naica (Mexico) have been since them a source of deep fascination not only because of their look, but also due to the wealth of scientific information that the mineralogical/crystallographic community can get from them. The first report explaining the extremely unusual size of these crystals (García-Ruiz et al. 2007) showed that they are only compatible with very low nucleation and growth rates under extremely steady conditions very close to equilibrium. These results lead to a deeper understanding of the nucleation and growth processes at very low supersaturation and to the definition of geological settings where nucleation and growth of giant crystals is plausible. Further advances trying to understand the chemistry of solutions producing these crystals (Krüger et al. 2013) also improved the instrumentation and knowledge available to study fluid inclusions in minerals. The obvious next question for these extremely slow growing crystals was about their age, which promoted demanding studies of isotopic dating (Sanna et al. 2010) and growth rate at very low supersaturation (Van Driessche et al. 2011) at the frontier of currently available experimental techniques and basic knowledge. Even the state of the art of our knowledge concerning the equilibrium morphology of gypsum was challenged (Massaro et al. 2010) by these unique crystals growing in conditions very close to equilibrium, where no experiments can be performed in the laboratory.

After 14 years of study, (see Otálora and García-Ruiz, 2013 for a review) one question was still missing in this list of scientific advances triggered by the giant Naica crystals. The presence of two clearly distinct crystal habits for gypsum in Naica was reported, but left unexplained, from the first studies. Crystals in the Cave of Crystals are always huge, but they are either bulky crystals with a morphology close to the equilibrium one (Massaro et al. 2010) or much longer crystals, called "beams", up to 11 meters long. The coexistence of two habits so widely different can only arise from two distinct nucleation and growth events or from two different growth mechanisms. The first option is incompatible with the mechanisms proposed in García-Ruiz et al,. 2007, while the operation of two different growth mechanisms is very unlike in conditions that are extremely steady and close to equilibrium... Except if the source of growth steps is different in both types of crystals.

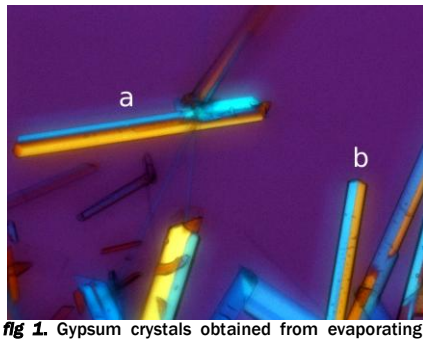


fig 1. Gypsum crystals obtained from evaporating seawater. Crystals labeled a and b are shown in figs 3-5.

LOW SUPERSATURATION GROWTH

The commonly assumed source of growth steps in crystals growing at low supersaturation are screw dislocations. These have been seldomly observed in the giant gypsum crystals, and always in the <010> directions, which are perpendicular to the elongation of beams so this mechanism is unlike to be the origin of elongation. Long gypsum crystals, even needles, have been reported in crystal growth experiments by chemical mixing or solution evaporation. An evaporating seawater experiment is shown in figure 1. All crystals in the picture are elongated and most of them are twinned (100 contact twin law). These twinned crystals are frequent in Naica, where virtually all beams (fig. 2a) display 100 contact twins (fig. 2b). Blocky crystals are single crystals (fig. 2c) showing a morphology close to the equilibrium one. The twinned crystals feature a reentrant angle where four {111} faces (two from each individual) meet. These reentrant angles are known to be a source of steps under some circumstances (Hartman, 1956). It is also known that reentrant twin angles often produce elongated morphologies at low supersaturation in crystals containing few or no screw dislocations, resulting in crystals that grow much larger than the coexisting single crystals (Kitamura et al. 1979). The reason for all these features, that giant beams display, is a growth rate enhancement because the surface at the atomic scale shows positions similar to growth steps in the reentrant corner. These positions operate as a source of growth steps additional to any other mechanism. This extraordinary source of steps changes the relative growth rate, accelerating the growth of the faces meeting at the reentrant angle and modifying the habit of the twinned crystal. To check for this mechanism as the origin of the elongation of gypsum beams we must check that the growth rate of the {111} faces at the convex and concave ends of the crystal is different.

TWINS AND GROWTH RATE

Figure 3 shows six consecutive stages during growth of the crystals labeled a and b in fig. 1. The twinned crystal is bound by {010} faces (parallel to the image), {120} faces (top and bottom of the images) and {111} faces (left and right ends). The twin produces a reentrant (concave) angle in the left side. The crystal grows mostly by elongation along the c axis by growth of

palabras clave: Crecimiento de cristales, Maclado, Cristales gigantes, Yeso, Mecanismos de crecimiento.

key words: Crystal growth, Twinning, Giant crystals, Gypsum, Growth mechanisms.

* corresponding author: **fermin@lec.csic.es**

the {111} faces and, more surprisingly, the growth rate of the left side is much larger than that of the right side. The enhanced growth rate of the side displaying a reentrant angle in more than one order of magnitude lager than the other, although the crystal faces shaping both ends are symmetrically equivalent. This proves the role of the reentrant twin angle as a source of steps controlling the overall kinetics of crystal growth.

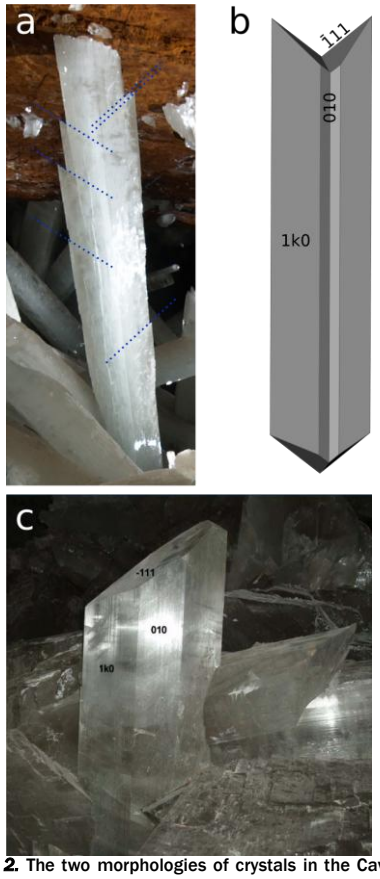


fig 2. The two morphologies of crystals in the Cave of Crystals in Naica. From top to bottom, blocky crystals, equilibrium habit of gypsum, a twinned beam and a sketch of the two individuals making the crystal.

Figure 4, shows a series of 915 profiles along the crystal in figure 3. Time is represented in the vertical axis. The time-series shows that, after the first third of the experiment, the growth rate of the left side starts to decrease and, after a transient period, it ends up being similar to that of the right side. This change of growth rate happens between pictures 3d and 3e, where a destabilization of the left growth front is evident and the reentrant angle disappear because the steps coming from the angle bunch giving rise to new {011} faces that end-up shaping the left side and filling the reentrant angle.

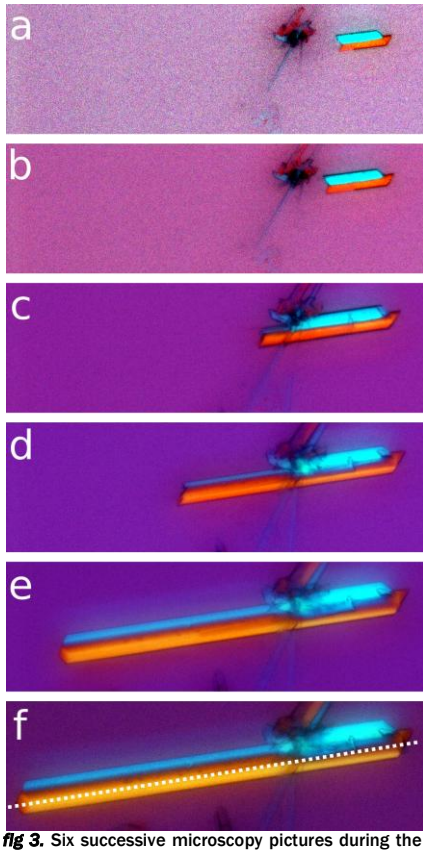


fig 3. Six successive microscopy pictures during the growth of crystal labeled a in figure 1. Picture f shows (dotted line) the profile used in figure 4 for growth rate measurement.

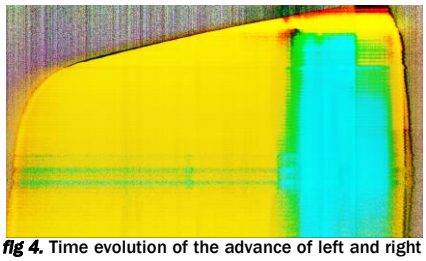


fig 4. Time evolution of the advance of left and right ends of the crystal shown in figure 3. The vertical axis is time (increasing from top to bottom). The x-axis is the distance along the line shown in figure 3f.

This process is quite frequent in these experiments. Most crystals in figure 1 are elongated twins repeating the same growth history. Figure 5 shows a detail of the destabilization of the reentrant angle in the crystal labeled b in figure 1.

This behavior of 100 contact twinned gypsum explains the two different crystal habits observed in the Cave of Crystals and let us conclude that the giant beams making so spectacular the site are the crystals that, among many others, developed 100 contact twins and happen to have the reentrant twin angle upwards. The destabilization process described is due to step bunching, so it should be much less important in the Naica crystals growing at very low supersaturation. Some morphological features of Naica Crystals can be attributed to this destabilization due to step bunching, but (fortunately) they were insufficient to stop the growth of the magnificent giant beams.

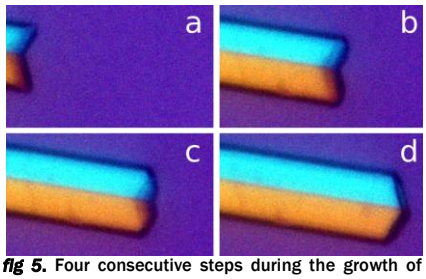


fig 5. Four consecutive steps during the growth of crystal labeled b in figure 1. The sequence shows the destabilization of the reentrant twin angle due to step bunching and the development of {011} faces.

REFERENCES

García-Ruiz, J.M., Villasuso, R., Ayora, C., Canals A. and Otálora, F. (2007): Formation of natural gypsum megacrystals in Naica, Mexico. Geology, ***35****, 327–330.*

Hartman, P. (1956): On the morphology of growth twins. Zeit. Krist. ***107****, 225–237.*

Kitamura, M., Hosoya, S. and Sunagawa, I. (1979): Re-investigation of the re-entrant corner effect in twinned crystals. J. Crystal Growth, ***47****, 93–99.*

Krüger, Y., García-Ruiz, J.M., Canals, A., Marti, D., Frenz, M. and Van Driessche, A.E.S. (2013): Determining gypsum growth temperatures using monophase fluid inclusions—Application to the giant gypsum crystals of Naica, Mexico. Geology ***41****, 119–122.*

Massaro, F.R., Rubbo, M. and Aquilano, D. (2010): Theoretical Equilibrium Morphology of Gypsum (CaSO4·2H2O). 1. A Syncretic Strategy to Calculate the Morphology of Crystals. Crystal Growth & Design, ***10****, 2870–2878.*

Otálora, F. and García-Ruiz, J.M. (2013): Nucleation and growth of the Naica giant gypsum crystals. Chem Soc Rev. ***43****, 2013-2026.*

Sanna, L., Saez, F., Simonsen, S., Constantin, S., Calaforra, J.M., Forti, P. and Lauritzen, S.E. (2010): Uranium-series dating of gypsum speleothems: methodology and examples. Int. J. of Speleology, ***39****, 35–46.*

Van Driessche, A.E.S., García-Ruiz, J.M., Tsukamoto, K., Patiño-López, L.D. and Satoh, H. (2011): Ultraslow growth rates of giant gypsum crystals. Proc. Nat. Acad. of Sciences, ***108****, 15721–15726.*

Interpretando la Mina Rica (Pulpi, Almería): Estructura, Mineralogía y Geoquímica

/ FERNANDO PALERO (1,2), ÀNGELS CANALS (3), ALEXANDER E.S. VAN DRIESSCHE (1,4), JUAN MANUEL GARCÍA-RUIZ (1)*

(1) Laboratorio de Estudios Cristalográficos, Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada, Granada (España)
(2) Geoalcali, Avenida Carlos III, 13, 1B, Pamplona (España)
(3) Dpt. Cristal.lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. Barcelona (España)
(4) Structural Biology Brussels, Vrije Universiteit Brussel, (Belgium)

INTRODUCCIÓN.

La geoda de yeso de la Mina Rica en Pulpí (Almería), junto con la Cueva de los Cristales (Naica, México) o El Teniente (Chile), es un lugar excepcional por la gran transparencia y belleza de los cristales gigantes que la forman (García-Ruiz et al., 2008; Palero et al., 2001; García-Guinea et al., 2002). Si bien para entender la formación de los cristales de Naica se disponía de la información que proporciona un sistema hidrotermal vivo, en el caso de la geoda de Mina Rica el reto es mayor porque la geoda estaba seca cuando se descubrió. Enmarcar la geoda en la compleja historia geológica de la zona ha sido el primer y necesario paso para comprender su formación.

En este trabajo se presenta la estructura, mineralogía y geoquímica de la Mina Rica, un excelente ejemplo de la metalogenia del SE peninsular. Para ello se ha realizado la cartografía geológica detallada de las galerías, el estudio petrográfico de las zonas mineralizadas y no mineralizadas y el análisis isotópico de los sulfatos y sufuros.

De acuerdo con Arribas y Tosdal (1994), la mineralización pertenece al grupo de mantos y filones de Pb-Zn-Fe-Ag-(Ba-Cu-Sn-Sb) encajados en rocas dolomitizadas de edad Triásica, a las que se atribuye una edad Miocena y se las relaciona con la actividad volcánica del SE de la Península Ibérica.

LA MINA RICA.

La Mina Rica, situada en el sector oriental de la Cordillera Bética, a los pies de la Sierra del Aguilón, tuvo actividad de manera discontinua desde finales del siglo XIX hasta 1970 (Palero et al., 2001). Primero benefició los óxidos de hierro en las zonas someras, después los carbonatos de hierro y finalmente los sulfuros para el plomo y la plata.

El yacimiento se localiza en una banda de cizalla NE-SW dextal, afectada por un sistema de fallas NNE-SSW pertenecientes al sistema de Cocón-Terreros, de componente sinestral. Silva et al., (1993) sitúa la falla de Cocón-Terreros como el límite oriental de la Banda de Cizalla de las Béticas Orientales, estructura fuente de gran parte de la sismicidad de la Península Ibérica.

En la Mina Rica las zonas mineralizadas aparecen en dos litones decamétricos, que vienen a coincidir con las antiguas minas Quien Tal Pensara y Por Si Acaso, rodeados por filitas estériles, limitados por cizallas dextras frágiles-dúctiles de traza arqueada de NNE-SSW a ENE-WSW, subverticales (Fig. 1). Dentro de los litones, se han diferenciado hasta 10 unidades litológicas que forman una alternancia replegada y fallada con orientación general NNE-SSW y fuerte buzamiento al W, con la excepción de zonas de charnela. La alternancia incluye calizas y dolomías, así como yesos y filitas.

En general, la mineralización aparece de forma irregular en cuerpos estratoligados que reemplazan la estructura plegada y cizallada de los litones. Si bien es posible diferenciar cuerpos de carbonatos de hierro, cuerpos brechoides con barita y celestina y cuerpos de aspecto terroso y forma irregular con sulfuros diseminados, en la mayoría de los casos existe una sobreimposición en el espacio de estas mineralizaciones. La disposición en el tiempo siempre sitúa los minerales sulfatados, barita y celestina, posteriores a los carbonatos de hierro y anteriores al yeso. Los sulfuros se dan en distintos momentos, algunos claramente son posteriores a la baritina y la celestina.

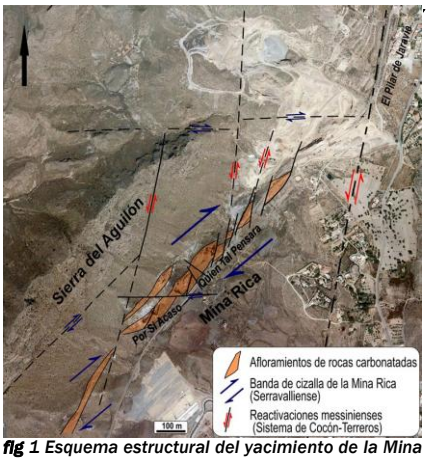


***fig 1** Esquema estructural del yacimiento de la Mina Rica.*

Los cristales y placas de yeso de tamaños variables, desde centimétricos a decimétricos se encuentran distribuidos en toda la Mina Rica y tienen un carácter tardío. Solo en estructuras que deben tener comunicación con la superficie, se han encontrado costras de limonitas y espeleotemas de calcita de edad U-Th de hasta 60.000 años, fosilizando los cristales de yeso. Durante la realización de la cartografía de las galerías se encontraron restos de otras grandes geodas de yeso, que la actividad minera seccionó. Es interesante destacar que todas ellas, incluida la gran geoda, tienen como roca de caja una unidad de dolomía ocre.
Como ya se ha indicado, entre las unidades litológicas de la Mina Rica, se ha diferenciado dos paquetes de yesos de orden métrico y aspecto sacaroideo, con tamaño de cristales milimétrico-submilimétrico. Estos paquetes son indiferenciables *a visu*, pero presentan diferencias a nivel microscópico y geoquímico ($\delta^{34}S$, $\delta^{18}O$).

EVOLUCION DE LA MINERALIZACION

Los cuerpos mineralizados se formaron

palabras clave: Zona de cizalla, Cordilleras Béticas, Estratoligado, Yeso, Geoquímica isotópica

key words: Shear zone, Betic chain, Stratabound, Gypsum, Isotope geochemistry.

* corresponding author: **angelscanals@ub.edu**

después de la deformación de las rocas encajantes, cuyo evento principal dio lugar a la banda de cizalla dextral atribuible a la tectónica Serravalliense (Sanz de Galdeano, 1990). La presencia de fallas NW-SE con rejuegos, que contienen brechas mineralizadas de siderita, así como la tendencia a mantener esa orientación los espacios abiertos con el carbonato de Fe, sugiere que la mineralización de hierro pudo darse a favor de la reactivación Tortoniense. El vulcanismo de la zona de Mazarrón y Vera de edad Tortoniense o inicio del Messiniense (Lustrino et al., 2011), hace que la mineralización sea compatible con un momento de gradiente geotérmico elevado en la región, al igual que ocurre con otras mineralizaciones del entorno (Morales Ruano et al., 1995; Dyja et al., 2015).

Si bien isotópicamente ($\delta^{34}S$, $\delta^{18}O$) los paquetes de yeso sacaroideo no son homogéneos y presentan valores intermedios entre los sulfatos marinos de edad Triásica y Terciaria (Utrilla et al., 1992), los dos paquetes diferenciados cartográficamente en la mina, presentan valores homogéneos y diferentes de $\delta^{34}S$ (17,7±0,1‰, n=6 y 19,0±0,1‰, n=6). Hay valores de $\delta^{34}S$ cercanos a los sulfatos triásicos y otros que podrían explicarse como resultado de la yesificación de la roca por la puesta en solución y precipitación de los sulfatos triásicos junto a un sulfato producto del reemplazamiento isovolumétrico de anhidrita por yeso en la mineralización carbonatada (Fig. 2A y B). Junto a los yesos que presentan valores cercanos al sulfato marino Triásico, se ha encontrado ocasionalmente anhidrita (Fig. 2C) con valores isotópicos similares.

La mineralización sulfatada de barita parece controlada por la misma estructura que la carbonatada, por lo que podría haberse formado en momentos posteriores a la reactivación Tortoniense. La reactivación Messiniense sin embargo, también haría jugar las mismas fracturas como tensionales controlando la mineralización. El hecho que la mineralización sulfatada se desarrolle después de un proceso de dedolomitización, está en acorde con una reactivación Messiniense, que variaría las condiciones P-T de la mineralización, haciéndola de baja temperatura. Además, a diferencia de los yesos sacaroideos, la composición isotópica del sulfato de la barita ($\delta^{34}S$= 20,3±0,9‰, $\delta^{18}O$= 15,5±0,8‰, n=7) y la celestina ($\delta^{34}S$= 20,1±0,2‰; $\delta^{18}O$= 16,5±0,9‰, n=7) es compatible con un sulfato precipitado a partir de un sulfato marino de cuencas marginales Mesinienses (Playà et al., 2000) Finalmente, hay evidencias de un episodio extensional de edad tardi-messiniense, Plioceno o incluso Pleistoceno, al que debe asociarse la formación del yeso de las geodas.

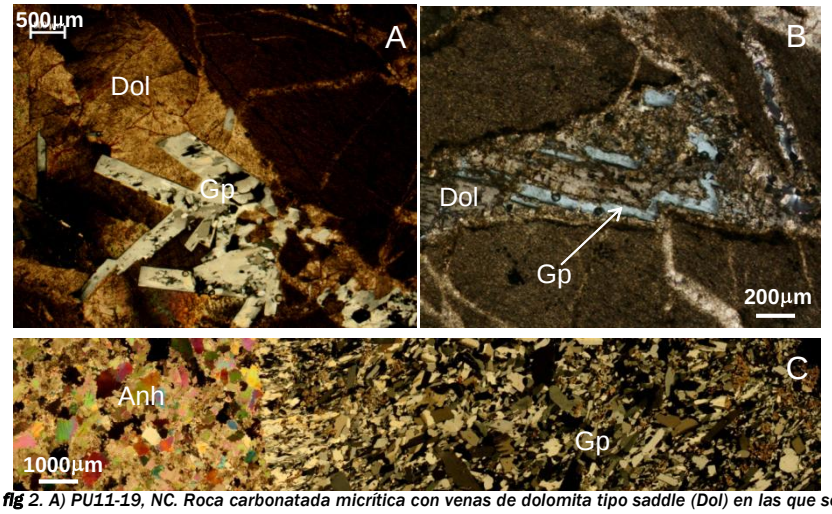


***fig** 2. A) PU11-19, NC. Roca carbonatada micrítica con venas de dolomita tipo saddle (Dol) en las que se observa yeso (Gp) microcristalino pseudomorfizando cristales de algunos centenares de micras de anhidrita. B) PU11-20, NC. Cristales de yeso (Gp) reemplazando una vena carbonatada con dolomita tipo saddle (Dol) en un carbonato de grano fino, micrítico., C) PU12-6, NC. Contacto entre anhidrita (Anh) y yeso (Gp) sacaroideo.*

Este estudio ha permitido situar la formación del yeso de las geodas de Mina Rica en el complejo contexto geológico de la zona. El detalle de la formación de las mismas, con datos de inclusiones fluidas e isotópicos, será objeto de otro trabajo.

AGRADECIMIENTOS.

Este estudio ha sido financiado por el proyecto CGL2010-16882 (MEC). Agradecemos a Magí Baselga el apoyo logístico durante el trabajo de campo.

REFERENCIAS.

*Arribas, A. & Tosdal R.M. (1994): Isotopic composition of Pb in ore-deposits of the Betic Cordillera, Spain origin and relationship to other European deposits. Econ. Geol., **89**, 1074-1093.*

Dyja, V., Hibsch, C., Tarantola, A., Cathelineau, M., Boiron, M. C., Marignac, C., Bartier, D., Carrillo-Rosúa, J., Morales-Ruano, S. and Boulvais, P. (2015): From deep to shallow fluid reservoirs: evolution of fluid sources during exhumation of the Sierra Almagrera, Betic Cordillera, Spain. Geofluids, doi: 10.1111/gfl.12139

*García-Guinea J., Morales S., Delgado A., Recio C. and Calaforra J.M. (2002). Formation of gigantic gypsum crystals. J. Geol. Soc. London, **159**, 347–350*

García-Ruiz, J.M., Canals, A. and Ayora, C. (2008): Gypsum Megacrystals. Mcgraw-Hill Yearbook of Science and Technology, 154–156.

*Lustrino, M., Duggen, S. and Rosenberg, C.L. (2011): The Central-Western Mediterranean: Anomalous igneous activity in an anomalous collisional tectonic setting. Earth Sci. Rev., **104**, 1-40.*

Morales Ruano, S., Both, R., and Fenoll Hach-Ali, P., (1995): Fluid evolution and mineral deposition in the Aguilas – Sierra Almagrera base metal ores, southeastern Spain. Mineral Deposits, 365-368.

*Palero, F.J., Gómez, F., Cuesta, J.M. (2001): Pilar de Jaravía. La Geoda Gigante de la Mina Rica. Bocamina, **6**, 54-67.*

*Playà, E., Ortí, F., Rosell, L. (2000): Marine to non-marine sedimentation in the upper Miocene evaporites of the Eastern Betics, SE Spain: sedimentological and geochemical evidence. Sediment. Geol., **133**, 135-166.*

*Sanz de Galdeano, C. (1990): Geologic evolution of the Betic Cordilleras in the Western Mediterranean, Miocene to the present. Tectonophysics, **172**, 107-119.*

*Silva, P.G., Goy, J.L., Somoza, L., Zazo, C. and Bardají, T. (1993): Landscape response to strike-slip faulting linked to collisional settings: Quaternary tectonics and basin formation in the Eastern Betics, southeastern Spain. Tectonophysics, **224**, 289-303.*

*Utrilla, R., Pierre, C., Ortí, F. and Pueyo, J.J. (1992): Oxygen and sulphur isotope compositions as indicators of the origin of Mesozoic and Cenozoic evaporites from Spain. Chem. Geol., **102**, 229–244.*

Movilidad de Isótopos de Radioelementos Naturales en Fosfoyeso

/ SILVIA M. PÉREZ–MORENO (1*), ELISA RODRÍGUEZ (1), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (2), MANUEL J. GÁZQUEZ (1), JUAN PEDRO BOLÍVAR (1)

(1) Departamento de Física aplicada, Universidad de Huelva. Campus "El Carmen" s/n, 21071, Huelva (España)
(2) Departamento de Geología, Universidad de Huelva. Campus "El Carmen" s/n, 21071, Huelva (España)

INTRODUCCIÓN

El *fosfoyeso* es el principal residuo generado en la producción de ácido fosfórico, principal materia prima de los fertilizantes fosfatados, y procede del tratamiento químico con ácido sulfúrico a que se somete la roca fosfatada ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$). Dicha materia prima contiene altas concentraciones de impurezas (Si, Al, Fe y Ti), elementos traza (Sr, Cr, V, Zn, Y, Ni, Ba) y radionucleidos naturales (^{210}Po, e isótopos de U y Th), que tras el proceso industrial quedan presentes en el fosfoyeso (Bolívar et al., 2009). Se estima que, aproximadamente, por cada tonelada de ácido fosfórico producido, se generan de 4.5 a 5.5 toneladas de fosfoyesos.

En España, concretamente en Huelva, la producción de ácido fosfórico, y por consiguiente la generación de fosfoyesos, se inició en 1965, y se mantuvo activa durante unos 45 años (hasta diciembre de 2010). A lo largo de este tiempo, los fosfoyesos han sido almacenados en pilas que alcanzan unos 5 m de altura y cubren una superficie de aproximadamente 1000 ha. Se estima que se han depositado más de 100 Mt de fosfoyesos. Dichos depósitos se encuentran localizados en la confluencia de los ríos Tinto y Odiel, una zona estuarina de marismas saladas con un alto valor ecológico, declarada una Reserva de la Biosfera por la Unesco en 1983, y conocida como Ría de Huelva.

Una de las mayores preocupaciones que envuelve a la balsa de fosfoyesos es su impacto radiológico. Varios estudios (Rentería-Villalobosa et al., 2010) determinaron que los fosfoyesos, compuestos principalmente por sulfato cálcico dihidratado ($CaSO_4{\cdot}2H_2O$), se encuentran enriquecidos en isótopos de la serie del uranio (^{210}Po, ^{238}U y ^{230}Th) procedentes de la roca fosfática usada como materia prima. La concentración típica de uranio de dicha roca varía entre 700 a 2600 Bq kg^{-1} (Mas et al., 2006), dependiendo de su origen, encontrándose en equilibrio secular con el resto de radioisótopos. Durante el proceso de producción del ácido fosfórico, dicho equilibrio se rompe, y cada radionúclido se distribuye de forma independiente atendiendo a su solubilidad. Se ha estimado que más del 95% del contenido total de ^{226}Ra y ^{210}Pb-^{210}Po contenido en la roca fosfatada es transferido a los fosfoyesos, mientras que el uranio es transferido de forma muy variable entre un 5-20% (Bolívar et al., 1996).

El motivo de preocupación procede de la capacidad de lixiviación de los fosfoyesos, y por tanto la contaminación de las aguas del entorno de las balsas. Dado que sobre el 50% de los depósitos se encuentran sin restaurar, y por tanto abiertos al medio ambiente, pueden ser afectados por las variaciones de marea y precipitaciones, que provocan la disolución de los elementos contenidos en los fosfoyesos, de modo que pueden ser transferidos a las aguas y, finalmente a los seres vivos.

Los potenciales riesgos radiológicos y químicos del material dependen directamente de su capacidad para liberar contaminantes. En las condiciones ambientales habituales en las que está expuesta la balsa de fosfoyesos, sólo una proporción del contenido total de los contaminantes serán movibles y/o biodisponibles. La movilidad y la toxicidad de elementos en el entorno dependen de la forma química a la que estén unidos a la fase sólida, es decir, a la especiación química de los residuos sólidos.

El propósito de este trabajo es aplicar el procedimiento optimizado de extracción secuencial "BCR" (Community Bureau of Reference), para evaluar la movilidad de los radioelementos naturales (Po, U y Th), contenidos en los fosfoyesos almacenados en los depósitos de Huelva.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para aplicar el procedimiento propuesto en este trabajo se ha seleccionado un punto de muestreo de la zona no restaurada, del que fueron tomadas 6 muestras en profundidad con una barrena hasta alcanzar el basamento de marisma, de 50 en 50 cm aproximadamente, siendo el espesor de cada muestra en torno a 5 cm, y unos 3 m el espesor del depósito en dicha zona.

El grado de movilidad de los radionucleidos en las muestras se estudió aplicando el procedimiento de extracción secuencial BCR (Sahuquillo et al., 1999), basado en tres etapas de

Fracción		*Extractante*	*Condiciones operación*
F1	Soluble en agua/ácido	40 mL de 0.11M CH3COOH	Agitación durante 16 h a TA (*).
F2	Reducible	40 mL de 0.5M NH2OH·HCl (pH 2)	Agitación durante 16 h a TA.
F3	Oxidable	10 mL de 8.8 M H2O2 (pH 2) + 10 mL de de 8.8 M H2O2 (pH 2), añadir 50 mL de 1M NH4OAc (pH 2)	Digestión durante 1h a TA (con agitación manual ocasionalmente). Digestión durante 1 h a 85 ºC; digestión durante 1 h a 85 ºC; y agitación durante 16 h a TA.
FR	Residual	10 mL de agua regia 3:1 (12M HCl + 15.8M HNO3)	Digestión durante 16h a TA; Digestión a TE (*) durante 2 h.

Tabla 1. *Extracción secuencial BCR. (TA(*): Temperatura ambiente. TE(*): Temperatura de ebullición).*

palabras clave: Fosfoyeso, Movilidad, Radionucleidos, BCR, Extracción secuencial.

key words: Phosphogypsum, Mobility, Radionuclide, BCR, Sequencial extraction.

* corresponding author: sylvipm@gmail.com

extracción (Tabla 1). Se ha tomado 1 g de cada muestra de fosfoyesos, seca y homogeneizada, para realizar las extracciones secuenciales de radionucleidos.

Cada una de las fracciones extraídas en el método de extracción secuencial (BCR modificado), ha sido sometida a un procedimiento radioquímico secuencial con tributilfosfato (TBP) y purificación con resina de intercambio iónico, donde se aislaron los isótopos de Po, U y Th. Tras el aislamiento, el U y Th fueron electrodepositados sobre discos de acero inoxidable, mientras que el Po fue auto-depositado en discos de plata. Posteriormente, utilizando detectores semiconductores (tipo PIPS) de Si de implantación iónica, EG & G Ortec, han sido medidas las concentraciones de actividad de los diferentes isótopos.

RESULTADOS

Las concentraciones totales de ^{210}Po (470-1000 mBq g^{-1}), ^{238}U (75-400 mBqg^{1}) y ^{230}Th (400-1000 mBq g^{-1}) obtenidas por digestión ácida directa de las distintas muestras varían, y no se observa tendencia alguna con la profundidad. Este resultado es esperable si se tiene en cuenta que la composición del fosfoyeso sólo depende del tipo de roca fosfatada (materia prima del proceso industrial), modificaciones en el proceso industrial y del tiempo almacenado en la balsa, lo que hace que, la composición y propiedades iniciales del fosfoyeso almacenado sea muy variable en profundidad, según los resultados obtenidos en este trabajo, así como en extensión según otros estudios realizados (Mas et al., 2006).

Los resultados obtenidos, tras aplicar el procedimiento BCR, se han representado en las Fig. 1-3. En ellas se representa la cantidad de ^{210}Po, ^{238}U y ^{230}Th extraídos para cada fracción, con respecto al total recuperado (F1+F2+F3+FR).

El polonio presenta una cierta dispersión entre los porcentajes extraídos dependiendo de la muestra, pero estos no dependen de la profundidad a la que fueron tomadas. Según el promedio de las fracciones extraídas, el mayor porcentaje de polonio se encuentra en la fracción residual (58 ± 4 %), constituyendo las fracciones móviles un 42%.

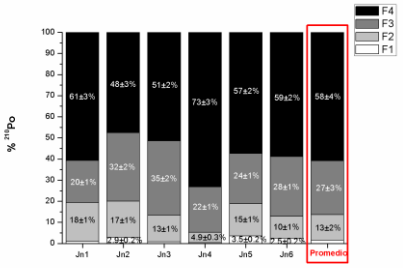


fig 1. Porcentajes de ^{210}Po extraídos en cada fase para las muestras de fosfoyesos.

Para el uranio, al igual que con el polonio, existe cierta dispersión entre los porcentajes extraídos dependiendo de la muestra, aunque dicho comportamiento no presenta ninguna tendencia con la profundidad. Se aprecia que el mayor porcentaje extraído de ^{238}U está contenido en la fracción 3 (45 ± 3 %), representando la fracción móvil (F1+F2+F3) aproximadamente un 72% de lo extraído. El resto (28 ± 4 %) queda en la fracción fija.

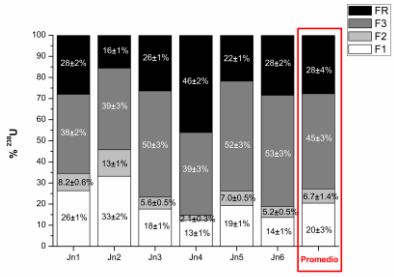


fig 2. *Porcentajes de ^{238}U extraídos en cada fase para las muestras de fosfoyesos.*

La distribución de torio en las fracciones es totalmente diferente al polonio y al uranio, tal y como se ha comentado antes. En este caso los resultados son muy uniformes para todas las muestras de fosfoyesos, pero tampoco presenta ninguna tendencia con la profundidad. Prácticamente la totalidad de ^{230}Th extraído queda en la fracción no móvil (98%), representando sólo el 2% la fracción móvil.

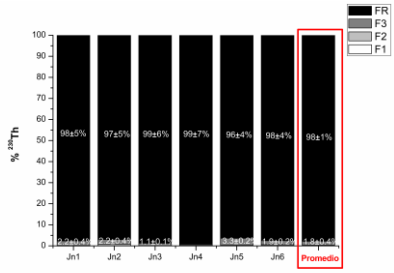


fig 3. *Porcentajes de ^{230}Th extraídos en cada fase para las muestras de fosfoyesos.*

CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes de este estudio indican que: (i) La movilidad del torio en fosfoyesos es muy baja. (ii) Por el contrario, el polonio y el uranio muestran una relativa movilidad. Por tanto, si se consideran las condiciones a las que están expuestas las balsas de fosfoyesos (inviernos lluviosos y veranos secos y cálidos), las fracciones más contaminantes para el medio ambiente son la intercambiable (F1) y la oxidable (F3), lo que implica que aproximadamente el 30% del contenido en Polonio y el 65% del contenido total de uranio podría liberarse al medio acuático en balsas sin restaurar. Si consideramos que en estos depósitos se almacenan sobre 1.2·10^{6} t de fosfoyeso, existen unos 3.0·10^{13} Bq de ^{210}Po y 2.6·10^{13} Bq de ^{238}U potencialmente móviles.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se ha financiado por un proyecto de excelencia de la Junta de Andalucía (P12-RNM-2260).

REFERENCIAS

*Bolívar J.P., Martın J.E., Garcıa-Tenorio R., Perez-Moreno J.P., Mas J.L. (2009): Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant. Appl. Radiat. Isot., **67**, 345–356.*

*Rentería-Villalobosa M., Vioquea I., Manteroa J., Manjóna G. (2010): Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain. J. Hazard. Mater., **181**, 193–203.*

*Bolívar J.P., García-Tenorio, R., García-Leon, M. (1996): On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method. J. Radioanal. Nucl. Chem., **214**, 77-88.*

*Sahuquillo A., Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Rauret G., Thomas R.P., Davidson C.M., Ure A.M. (1999): Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. Anal. Chim. Ac., **382**, 317-327.*

*Mas J.L., San Miguel E.G., Bolívar J.P., Vaca F., Pérez-Moreno J.P. (2006): An assay on the effect of preliminary restoration tasks applied to a large TENORM wastes disposal in the south-west of Spain. Sci. Total Environ., **364**, 55–66.*

Síntesis del Compuesto Homotipo de la Dolomita $PbMg(CO_3)_2$ a Temperatura Ambiente

/ CARLOS PIMENTEL (1,2), CARLOS M. PINA (1,2)*
(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid (España)
(2) Instituto de Geociencias (CSIC, UCM). C/ José Antonio Novais, 2. 28040 Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

La realización de experimentos de síntesis de carbonatos con estructura tipo dolomita se ha revelado como una interesante manera de estudiar los posibles procesos de formación de dolomita en la naturaleza, toda vez que este mineral se resiste a ser sintetizado en el laboratorioa temperatura ambiente (Lippmann, 1973, Hood et al., 1974; Morrow & Ricketts, 1986; Böttcher, 2000; Pimentel & Pina, 2014a,b).

Entre las fases con estructura análoga a la de la dolomita, la norsethita [$BaMg(CO_3)_2$] y el compuesto sintético $PbMg(CO_3)_2$ son especialmente interesantes por su relativa facilidad de síntesis. Estos dos compuestos cristalizan en el grupo espacial *R32*. Este grupo espacial tiene una simetría muy próxima a la del grupo espacial $R\bar{3}$ de la dolomita. Por ello, la norsethita [$BaMg(CO_3)_2$] y el $PbMg(CO_3)_2$fueron denominados por Lippmann (1966) *compuestos homotipos de la dolomita*.

En una primera serie de experimentos basados en el método de Hood et al., (1974) conseguimos sintetizar el mineral norsethita, así como identificar los precursores de esta fase (un gel amorfo, witherita ($BaCO_3$) y northupita [$Na_3Mg(CO_3)_2Cl$]) y las reacciones de disolución-cristalización que conducen a su formación (Pimentel & Pina 2014b). Sin embargo, la realización de experimentos análogos no nos permitió sintetizar el compuesto $PbMg(CO_3)_2$. Ello se debió, fundamentalmente,a que la relación Mg/Pb en el medio de cristalización no fue la adecuada para promover de manera efectiva las reacciones de disolución-cristalización que conducen a la formación de esta fase (Pimentel & Pina 2014a).

En este trabajo presentamos los primeros resultados de una nueva serie de experimentos a través de los cuales conseguimos por primera vez la síntesis de $PbMg(CO_3)_2$ por mezcla y maduración de soluciones acuosas a temperatura ambiente.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos de cristalización de $PbMg(CO_3)_2$ se llevaron a cabomediante la mezcla de 25 ml de las soluciones A y B: la solución A tenía una concentraciónde 0,1 mol/l de $Mg(NO_3)_2$ y 0,02 mol/l de $Pb(NO_3)_2$ y la solución B tenía una concentración de 0,5 mol/l de Na_2CO_3. Estas dos soluciones se mezclaron y se agitaron vigorosamente, dejándolas reaccionar a temperatura ambiente durante periodos de tiempo que variaron entre pocas horas y un año.

Los precipitados se extrajeron periódicamente, se filtraron y se secaron. Estos precipitados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X por método del polvo. Para ello se utilizó un difractómetro Siemens D-500 con fuente de radiación Cu Kα. Los precipitados también fueron estudiados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio JEOL JSM 6400 – 40 kV, y analizados químicamente mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al mezclar la solución A ($Mg(NO_3)_2$ y $Pb(NO_3)_2$) y la solución B (Na_2CO_3) se observó la formación instantánea de un gel compuesto por 3 fases: una fase amorfa, una fase sintética de plomo y sodio ($NaPb_2(CO_3)_2OH$) y nesquehonita ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$). A partir de las 24 horas de maduración de la solución, la fase amorfa desapareció, quedando únicamente $NaPb_2(CO_3)_2OH$ y nesquehonita. Transcurridos 13 días desde el inicio del experimento, el compuesto $NaPb_2(CO_3)_2OH$ desapareció casi en su totalidad y apareció la fase $PbMg(CO_3)_2$, estando presente la nesquehonita durante todo el proceso. El $PbMg(CO_3)_2$ muestra orden catiónico desde el primer momento en el que se identifica en los difractogramas, observándose los picos de superestructura característicos de esta fase (Fig. 1). La secuencia de fases observada indica que la formación de $PbMg(CO_3)_2$ se produce por el acoplamiento de reacciones de disolución y cristalización, siendo la nesquehonita y el compuesto $NaPb_2(CO_3)_2OH$ las principales fases precursoras, las cuales aportan Mg y Pb respectivamente.

Estos experimentos de cristalización de $PbMg(CO_3)_2$ por mezcla de soluciones son mucho más rápidos que los experimentos con fases precursoras en suspensión propuestos por Lippmann (1966, 1973). En el experimento de Lippmann (1973) con cerusita ($PbCO_3$) en suspensión, ésta se transforma en $PbMg(CO_3)_2$ vía disolución - cristalización tras varios meses de reacción. Morrow y Ricketts (1986) observaron esta misma transformación tras 155 días de reacción. Sin embargo, en nuestros experimentos el $PbMg(CO_3)_2$ apareció tan solo tras 2 semanas de reacción.

Al estudiarselos precipitados obtenidos en estos experimentos mediante SEM se observó en todos ellos grandes cristales de nesquehonita. En los precipitados correspondientes a los primeros 12 días se distinguen esferulitos, compuestos en su mayor parte por placas hexagonales de $NaPb_2(CO_3)_2OH$. En los precipitados posteriores a 13 días se observaron cristales de $PbMg(CO_3)_2$con morfologías pentadodecaédricas (Fig. 2). Estos cristales pentadodecaédricos presentan caras lisas y rugosas, perteneciendo las lisas a la familia de planos {104} (Song et al., 2009).

palabras clave: $PbMg(CO_3)_2$, Soluciones Acuosas, Fases Precursoras, Nesquehonita, $NaPb_2(CO_3)_2OH$.

key words: $PbMg(CO_3)_2$, Aqueous Solutions, Precursor Phases, Nesquehonite, $NaPb_2(CO_3)_2OH$.

* corresponding author: cpimentelguerra@geo.ucm.es

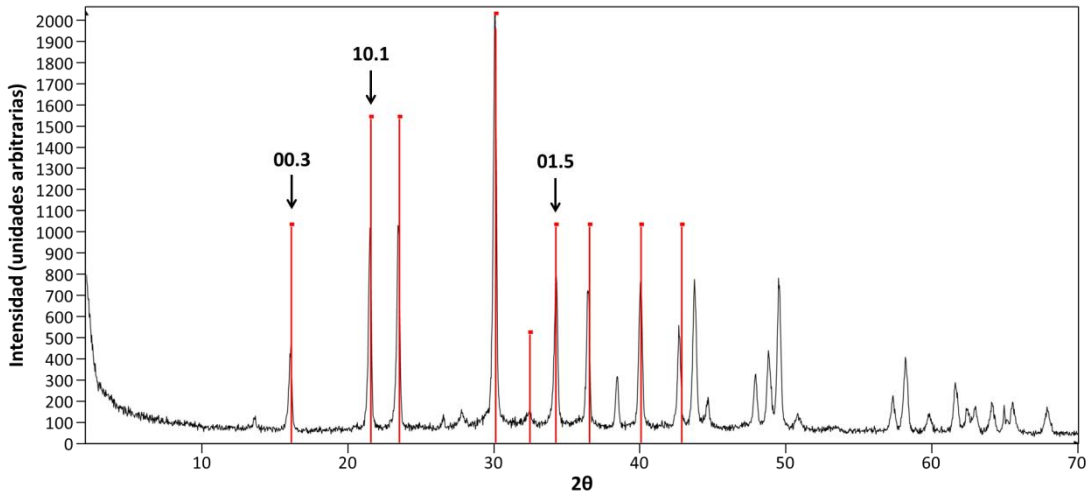


fig 1. *Difractograma de $PbMg(CO_3)_2$. El precipitado se obtuvo mediante la mezcla de las soluciones A ($Mg(NO_3)_2$ y $Pb(NO_3)_2$) y B (Na_2CO_3) tras 13 días de reacción. Los picos de superestructura del $PbMg(CO_3)_2$ se han señalado con flechas. Los picos de $PbMg(CO_3)_2$a partir de los 43° no están indexados en la ficha PDF 19-691 (líneas rojas verticales).*

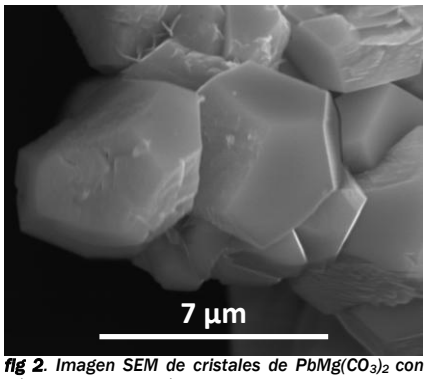


fig 2*. Imagen SEM de cristales de $PbMg(CO_3)_2$ con hábito pentadodecaédrico.*

La coexistencia de nesquehonita con $NaPb_2(CO_3)_2OH$ y de nesquehonita con $PbMg(CO_3)_2$ en los precipitados extraídos para distintos tiempos corresponde a distintas etapas del proceso de disolución-cristalización que conducen a la formación del homotipo de la dolomita $PbMg(CO_3)_2$.

CONCLUSIONES

1.- En este trabajo se demuestra que es posible sintetizar el compuesto $PbMg(CO_3)_2$ a partir de mezcla directa de solucionesa temperatura ambiente. Además, la síntesis de este compuesto es más rápida mediante la mezcla de soluciones aquí propuesta (13 días) que mediante el método experimental con fases precursoras en suspensión (155 días; Morrow y Ricketts, 1986).

2.- La secuencia de fases identificada indica que la formación de $PbMg(CO_3)_2$ ocurre mediante un mecanismo de disolución-cristalización en el que el $NaPb_2(CO_3)_2OH$ y la nesquehonita son las fases precursoras principales.

3.- Los cristales de $PbMg(CO_3)_2$ obtenidos muestran morfologías poliédricas y un alto grado de orden Pb-Mg desde los primeros momentos de su formación.

4.- Los resultados de nuestros experimentos demuestran que la cinética de las reacciones que dan lugar a la formación de $PbMg(CO_3)_2$ esaltamente dependiente de la estequiometría de las soluciones acuosas iniciales.

AGRADECIMIENTOS

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido y los análisis EDX se obtuvieron en el ICTS-Centro Nacional de Microscopia Electrónica. Los difractogramas fueron obtenidos por Belén Soutullo del Departamento de Cristalografía y Mineralogía (UCM).Carlos Pimentel agradece el disfrute de una beca FPU.

REFERENCIAS

Böttcher, M.E. (2000): Stable isotope fractionation during experimental formation of norsethite ($BaMg[CO_3]_2$): A mineral analogue of dolomite. Aquatic Geochemistry, ***6****, 201 – 212.*

Hood, W.C., Steidl, P.F., Tschopp, D.G. (1974): Precipitation of norsethite at room temperature. American Mineralogist, ***59****, 471 – 474*

*Lippmann, F. (1966): $PbMg(CO_3)_2$, einneuesrhomboedrischesDoppelcarbonat. Jg. Heft,****24****, 701.*

Lippmann, F. (1973): Sedimentary carbonate minerals. Springer, Berlin, 228 p.

Morrow, D.W. & Ricketts, B.D. (1986): Chemical controls on the precipitation of mineral analogues of dolomite: The sulfate enigma. Geology, ***14****, 408 – 410.*

Pimentel, C. & Pina, C.M. (2014a): Formación de minerales análogos a la dolomita. Macla, ***19****.*

Pimentel, C. & Pina, C.M. (2014b): The formation of the dolomite-analogue norsethite: Reaction pathway and cation ordering. Geochimica et Cosmochimica Acta, ***142****, 217 – 223.*

Song, R.Q., Xu, A.W., Antonietti, M., Cölfen, H. (2009): Calcite crystals with platonic shapes and minimal surfaces. Angewandte Chemie, ***48****, 395 – 399.*

Caracterización de Morteros del Castillo de Portilla (Álava) y Problemática Asociada a su Datación por ^{14}C

/ GRACIELA PONCE (1), LUIS ANGEL ORTEGA (1), MARIA CRUZ ZULUAGA (1), AINHOA ALONSO (1), XABIER MURELAGA (2), JOSE LUIS SOLAUN (3)*

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Fac. de Ciencia y Tecnología. UPV/EHU. Bº Sarriena s/n. 48940, Leioa, Vizcaya (España)
(2) Departamento de Estratigrafía y Paleontología. Fac. de Ciencia y Tecnología. UPV/EHU. Bº Sarriena s/n. 48940, Leioa, Vizcaya (España)
(3) Departamento de Geografía, Prehistoria y Arqueología, UPV/EHU, Paseo de la Universidad 5, E.01006 Vitoria-Gasteiz (España)

INTRODUCCIÓN

Los morteros arqueológicos son materiales artificiales compuestos por una mezcla de cal o yeso a modo de aglomerante y arenas, u otra variedad de aditivos orgánicos o inorgánicos, a modo de agregados.

A partir de finales de 1960 la datación de morteros por ^{14}C adquirió gran importancia en arqueología a fin de conocer el momento de construcción de los edificios históricos (Hale et al., 2003). Los morteros estudiados proceden del Castillo de Portilla (Álava), cuya escasa documentación histórica y la falta de correlación estratigráfica en el yacimiento hace que la datación de las fases constructivas aporte información hitórica relevante.

La base de la datación de los morteros de cal se fundamenta en los procesos de formación del mismo. El carbonato cálcico ($CaCO_3$) se disocia en óxido de cal (CaO) y dióxido de carbono (CO_2) durante la calcinación. Durante el fraguado del mortero reacciona con el dióxido de carbono atmosférico formándose de nuevo carbonato cálcico. Esta reacción registra la concentración de ^{14}C del CO_2 atmosférico en la calcita de neoformación (Nawrocka et al., 2005; Ortega et al., 2012).

El carbono de los morteros procede de diferentes reservorios: (1) del carbonato de los agregados, (2) de carbones de la madera empleada en la calcinación de la caliza, (3) de restos de carbonatos parcialmente calcinados y (4) del CO_2 atmosférico. Únicamente el C del CO_2 atmosférico es útil para la datación. Por tanto es imprescindible aislar una fracción pura del aglomerante sin ninguna contaminación de las otras fuentes de carbono. Numerosos estudios proponen diversas estrategias para obtener una fracción pura de aglomerante (Heinemeier et al., 1997; Sonninen y Jungner, 2001; Hale et al., 2003; Nawrocka et al., 2005; Lindroos et al., 2007).

CONTEXTO ARQUEOLÓGICO

El Castillo de Portilla constituye uno de los ejemplos mejor conservados de hábitat medieval fortificado de Álava. Situado en emplazamiento estratégico que durante los siglos XI y XII controló los avances del reino de Navarra hacia Álava y Castilla. Las actuaciones arqueológicas realizadas han constatado asentamientos en la zona desde el Bronce Final y Hierro, durante el período tardorromano y durante la Edad Media sin aparente continuidad entre ellos. De época medieval se conservan restos de varias estructuras constructivas (Fig. 1).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio petrográfico de los morteros evidencian que todas las muestras estudiadas presentan grumos que se individualizan del aglomerante de tamaño variable cuya presencia sugiere una mezcla heterogénea de aglomerante/árido durante la elaboración del mortero (Lindroos et al., 2007). La naturaleza de los áridos es la misma para todas las muestras y corresponde a cuarzo, bioclastos, fragmentos de roca carbonatada y restos de roca parcialmente calcinados (Fig. 3B). No obstante se observan algunas diferencias petrográficas significativas entre las unidades estratigráficas definidas lo que permite establecer una correlación estrátigráfica entre unidades.

Extracción y caracterización del aglomerante

El objetivo es aislar la calcita

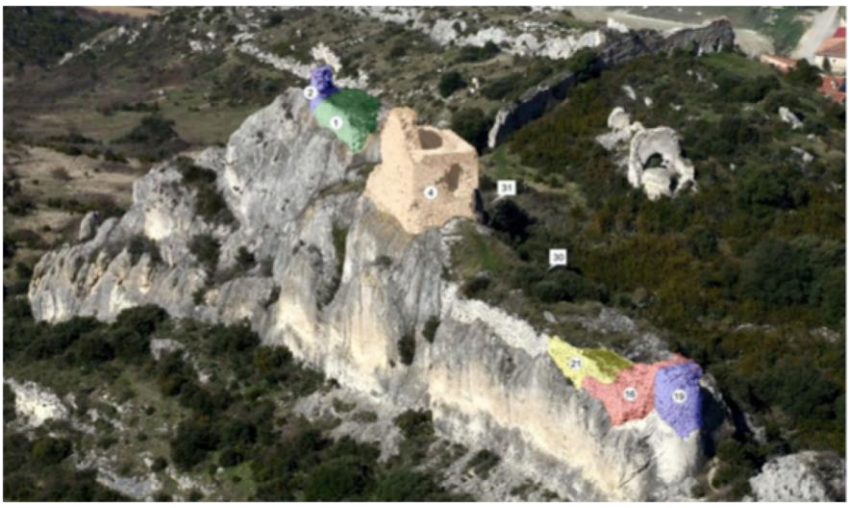


fig 1. *Detalle de las distintas unidades estratigráficas definidas en el Castillo de Portilla.*

palabras clave: Mortero, Datación , ^{14}C.

key words: Mortar, Dating, ^{14}C.

* corresponding author: gponce001@lkasle.ehu.es

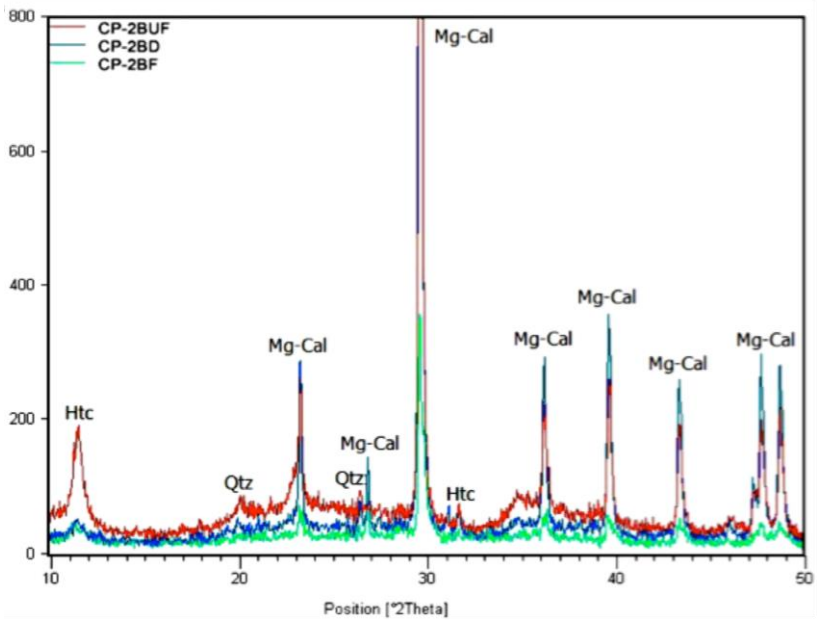


fig 2. Difractogramas para las diferentes fracciones de una muestra de mortero representativa. Htc: hidrotalcita; Mg-Cal: Calcita magnesiana; Qtz: Cuarzo; UF: Ultrafina; D: Datable, F:Fina.

neoformada del resto de carbonatos, para ello se ha realizado un procedimiento de sedimentación por centrifugación basada en la decantación diferencial de las partículas en un líquido (Laird & Dowdy, 1994; Soukup et al., 2008, Ortega et al., 2012). El procedimiento consta de diferentes etapas de fraccionación empleado agua ultrapura de pH = 8 que favorece una óptima disgregación de los cristales y evita que la calcita reaccione y se destruya (Warkentin & Maeda, 1980).

Las fracciones obtenidas en las diferentes étapas de extracción se han estudiado mediante difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimetrico (ATG) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los resultados de la difracción muestran presencia de calcita magnesiana, cuarzo e hidrotalcita en diferentes proporciones en función del tamaño de partícula de las fracciones extraídas. La presencia de hidrotalcita se atribuye al tipo de roca utilizado en la elaboración de la cal (i.e calcinación de dolomitas) que explicaría a su vez la presencia de calcita rica en Mg como aglomerante del mortero. En las fracciones más finas encontramos un aumento en la proporción de hidrotalcita al contrario de lo que cabría esperar (Fig 2). Esto es, las fracciones mas finas debieran estar constituidas exclusivamente por calcita neoformada.

El intervalo de edad obtenido mediante la datación por radiocarbono en la fracción fina (<1um) ha sido desde 1200±30 BP hasta 2180±40 BP, edades envejecidas con respecto a la edad arqueológica esperada (Fig. 3 superior). Estas edades envejecidas se atribuyen a la presencia de hidrotalcita en esta fracción.

Con el fin de lograr una datación fidedigna se ha refinado la fracción utilizable para la datación eliminando la fracción ultrafina (<0.05um) enriquecida en hidrotalcita (Fig. 2). En este caso las edades obtenidas son más razonables, pero la presencia de restos de hidrotalcita sugiere edades todavía envejecidas (Fig. 3 inferior).

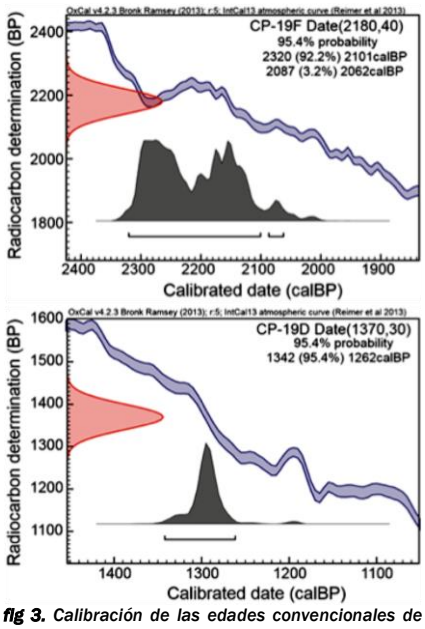


fig 3. Calibración de las edades convencionales de ^{14}C de diferentes fracciones de la muestra CP19.

CONCLUSIONES

Las edades ^{14}C de los morteros son más antiguas de lo esperado y se atribuye a la contaminación por áridos de carbonato y/o restos de roca sin calcinar. La presencia de hidrotacita podría explicar, en parte, la discordancia entre las edades obtenidas y las esperadas. De hecho, cuando mejora el proceso de refinado las edades radiométricas se aproximan a las edades históricas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto S-PE13UN146 del Gobierno Vasco.

REFERENCIAS

*Hale, J., Heinemeier, J., Lancaster, L., Lindroos, A., Ringbom, Å. (2003): Dating ancient mortar. American Scientist, **91**, 130-137.*

*Heinemeier, J., Jungner, H., Lindroos, A., Ringbom, A., Konow, T., Rud, N. (1997): AMS 14C dating of lime mortar. Nuclear Insttruments and Methods in Physics Research, **123**, 487-495.*

Laird, D.A., Dowdy, R.H. (1994): Preconcentration techniques in soil mineralogical analyses. In: Luxmoore R.J, (ed) Quantitative Methods. in Soil Mineralogy. Madison: Soil Science Society of America 236-66.

*Lindroos, A., Heinemeier, J., Ringbom, Å., Braskén, M, Sveinbjörnsdóttir, Á. (2007): Mortar dating using AMS 14C and sequential dissolution: examples from Medieval, non-hydraulic lime mortars from the Åland Is- lands, SW Finland. Radiocarbon, **49**, 47–67.*

*Nawrocka, D., Michniewicz, J., Pawlyta, J., Pazdur, A. (2005): Application of radiocarbon method for dating of lime mortars, Geochronometria, **24**, 109-115.*

*Ortega, L.A., Zuluaga, M.C., Alonso-Olazabal, A., Murelaga, X., Insausti, M., Ibañez-Etxeberria, A. (2012): Historic Lime-Mortar 14C Dating of Santa Maria la Real (Zarautz, Northern Spain): Extraction of Suitable Grain Size for Reliable 14C Dating. Radiocarbon, **54**, 23-36.*

*Sonninen, E. & Jungner, H. (2001): An improvement in preparation of mortar for radiocarbon dating. Radiocarbon, **43**, 271-273.*

Soukup, D.A., Buck, B.J, Harris, W. (2008): Preparing soils for mineralogical analyses. In: Ulery AL, Dres LR, (ed). Methods os Soils Analysis. Part 5-Mineralogical Methods. Madison: Soil Science Soiety of America 12-31.

Warkentin, B.P. & Maeda, T. (1980): Physical and mechanical characteristics of Andisols. In: Theng K.G., (ed) Soils with Variable Chage. Lower Hutt: New Zeland Society of Soil Science 281-302.

Estudio del Comportamiento Cromático de Anatasa (Blanco de Titanio) y Zincita (Blanco de Zinc) en Diversos Aglutinantes Orgánicos

/ JOSÉ RODRÍGUEZ GORDILLO (1), MARÍA-PAZ SÁEZ PÉREZ (2), JORGE DURÁN SUÁREZ (3)*

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias. Campus Fuentenueva. Universidad de Granada, 18071 Granada (España)
(2) Dpto. de Construcciones Arquitectónicas. E T.S Ingeniería de Edificación. Campus Fuentenueva. Univ. de Granada, 18071 Granada (España)
(3) Dpto. de Escultura .Facultad de Bellas Artes. Avda. de Andalucía s/n. Universidad de Granada 18014. Granada (España)

INTRODUCCIÓN

Tanto la anatasa (dióxido de titanio) como la zincita (dióxido de zinc) son compuestos profusamente empleados como pigmentos blancos (blanco de titanio, y blanco de zinc, respectivamente) tanto en usos netamente artísticos como industriales. La importancia y lo extendido de su uso es debido a su estabilidad y facilidad de manejo. Salvo ciertas características diferentes, presentan óptimas propiedades para ser mezclados con aglutinantes de tipo graso y magro. Son resistentes a disolventes y a álcalis, siendo apropiados para su uso en pinturas tanto en interiores como en exteriores.

Para su fijación es imprescindible la presencia de materiales aglutinantes generalmente de naturaleza orgánica. Los aglutinantes seleccionados para este estudio han sido productos clásicos naturales (aceite de adormidera, aceite de linaza crudo, y aceite de linaza polimerizado), así como otros productos nuevos, procedentes de procesos de síntesis (Mowilith DMC-25, Mowilith 35/73-F, Rhodorsil 4/125 y Moviol), (Tabla 1).

Mediante medidas de reflectometría espectral difusa se ha estudiado el comportamiento cromático de ambos pigmentos en los diferentes medios.

Las diferencias de color (Diferencia de color total, ΔE, luminosidad ΔL, tono, ΔH, y saturación ΔC) entre las diferentes preparaciones y los pigmentos puros permitirán conocer la mayor o menor idoneidad de cada uno de los medios ensayados para ambos pigmentos así como las variaciones o matices que cada medio incorpora.

MATERIALES Y MÉTODOS

En relación a los pigmentos inorgánicos estudiados: Blanco de Titanio; los resultados del análisis mediante XRD ponen de manifiesto que se trata del polimorfo, anatasa sintética, de composición química 0_2Ti, de gran pureza (Selected Podwer Difracction Data, 1974).

En cuanto al Blanco de Zinc, los resultados del análisis del mismo mediante XRD pone de manifiesto que se trata de zincita sintética ,de composición química 0Zn, igualmente de gran pureza (Selected Podwer Difracction Data, 1974).

Respecto a los diferentes medios aglutinantes, once fueron los seleccionados; en la Tabla 1 se recogen estos medios.

En cada caso, las preparaciones han respondido a las siguientes proporciones: 1 g de pigmento, 1 ml de disolvente y 1 ml de aglutinante.

La técnica seguida consistió en aplicar las preparaciones sobre plaquitas de escayola, de gran blancura, alta pureza y calidad.

Una vez preparadas las muestras, se procedió a medir su curva de reflectancia espectral difusa en el intervalo visible (375-750 nm) mediante un espectrofotómetro Ultra Scan de HunterLab. La medida se llevó a cabo muestreando cada 5 nm dentro del intervalo antes mencionado, sobre un área de la muestra de unos 2.5 cm de diámetro y observando una geometría iluminación/observación para cada muestra tipo difusa/8º, excluyendo la componente especular de la reflexión, según recomienda en estos casos la CIE (Judd et al., 1975). A partir de dichos valores de reflectancia, se calcularon las coordenadas de cromaticidad CIE-1931 bajo iluminante D65 (Ribera et al., 2009), así como los valores de diferencias de color total (ΔE),

Siglas	Aglutinante	Disolvente
AD	Aceite de adormidera	Esencia de trementina
LC	Aceite de linaza crudo	Esencia de trementina
LP	Aceite de linaza polimerizado.	Esencia de trementina
D	*Resina Dammar*	*Esencia de trementina*
LTV	*Aceite de linaza y trementina de Venecia*	*Esencia de trementina*
ALM	*Almáciga y trementina de Venecia*	*Esencia de trementina*
MWD	Mowilith DMC-2F (acetato de polivinilo en dispersión acuosa)	Agua
MWR	Mowilith 35/73 F (acetato de polivinilo en resina líquida)	Esencia de trementina
PAV	Rhodorsil4/125 ó Moviol (Alcohol de polivinilo)	Agua
EN	*Cera blanca*	*Esencia de trementina*
ENR	*Cera blanca y resina Dammar*	*Esencia de trementina*

Tabla 1*. Relación de medios ensayados con indicación del aglutinante, disolvente y técnica de aplicación.*

palabras clave: Blanco de Titanio, Blanco de Zinc, Reflectometría, Restauración

key words: White Titanium, White Zinc, Reflextrometry, Restoration.

* corresponding author: mpsaez@ugr.es

luminosidad (ΔL), saturación (ΔC) y tono (ΔH) según las fórmulas CMC (2:1) (AATCC, 2002), (Ribera et al., 2009) entre la mezcla y el pigmento puro en cada uno de los medios ensayados.

RESULTADOS

En la Tabla 2 se reúnen los valores de diferencias de color total (ΔE), luminosidad (ΔL), saturación (ΔC) y tono (ΔH) experimentados por el Blanco de Titanio y por el Blanco de Zinc en los diferentes medios ensayados tras la obtención de los valores de las coordenadas CIE 1931 de las diferentes preparaciones antes de los diferentes tratamientos.

Considerando que para una percepción visual las diferencias de color deben alcanzar valores de ΔE ≥ 3 (Judd et al., 1975), en la tabla se han destacado aquellos valores superiores a este umbral de perceptividad; los datos manifiestan una gran afección del Blanco de Titanio en LC y LP, y afecciones medias/ligeras en AD, D, LTV, ALM, EN y ENR, consistentes siempre en un aumento de saturación. El Blanco de Zinc es fuertemente afectado en LC y de manera algo menor en LP, básicamente por aumento de saturación. Ninguno de los dos pigmentos experimenta cambios apreciables de tono y luminosidad.

CONCLUSIONES

Por lo que respecta a la incidencia de los distintos medios sobre las características cromáticas de los pigmentos puros antes de los tratamientos, el único parámetro que se ve afectado de manera perceptible es la saturación, o intensidad del color, la cual generalmente se ve favorecida.

Esta incidencia es algo más extendida en el caso del blanco de titanio (8 de los 11 medios) que en el del zinc (3 de los 11 medios, y en menor intensidad). (Fig. 1).

Cabe destacar el efecto significativamente importante ejercido por el aceite de linaza crudo y polimerizado con ambos pigmentos. Ambos pigmentos mantienen su luminosidad y tono en todos los medios, indicativo de su estabilidad química. La naturaleza orgánica de los medios aglutinantes y su normalmente inestabilidad química con el paso del tiempo y acción de agentes ambientales hacen necesario un seguimiento de posibles cambios al respecto.

AGRADECIMIENTOS

La investigación efectuada en el presente trabajo forma parte del Proyecto MAT 2008-06799-C03-03 del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica (Ministerio de Ciencia e Innovación), y se ha desarrollado en el seno del Grupo de Investigación RNM 0179 de la Junta de Andalucía.

Muestra y medio	Blanco de Titanio				Blanco de Zinc			
	ΔE	ΔL	ΔC	ΔH	ΔE	ΔL	ΔC	ΔH
AD	**4.72**	-1.48	**4.19**	1.59	2.26	-2.17	-0.04	0.63
LC	**26.88**	-1.74	**26.76**	1.81	**11.65**	-2.49	**11.37**	-0.56
LP	**13.21**	-1.19	**13.03**	1.77	**7.00**	-2.10	**6.67**	-0.38
MWR	1.89	-1.22	-0.63	1.29	1.50	-1.47	-0.19	0.22
MWD	1.60	-0.63	1.13	0.95	**3.40**	-1.45	**3.03**	-0.55
D	**3.96**	-1.22	**3.52**	1.33	2.14	-1.96	0.80	-0.26
LTV	**7.93**	-1.33	**7.71**	1.28	2.00	-0.62	1.85	-0.46
ALM	**5.81**	-0.79	**5.56**	1.46	1.73	-1.62	0.61	0.06
PAV	0.62	0.03	-0.37	0.50	2.04	-1.07	1.67	-0.48
EN	**4.37**	-0.53	**4.24**	0.95	2.66	-0.40	2.62	-0.30
ENR	**4.38**	-0.31	**4.25**	1.02	1.45	-0.26	1.37	-0.39

Tabla 2. *Valores de diferencias de color total (ΔE), luminosidad (ΔL), saturación (ΔC) y tono (ΔH) entre pigmento puro, y sus valores en cada uno de los medios ensayados.*

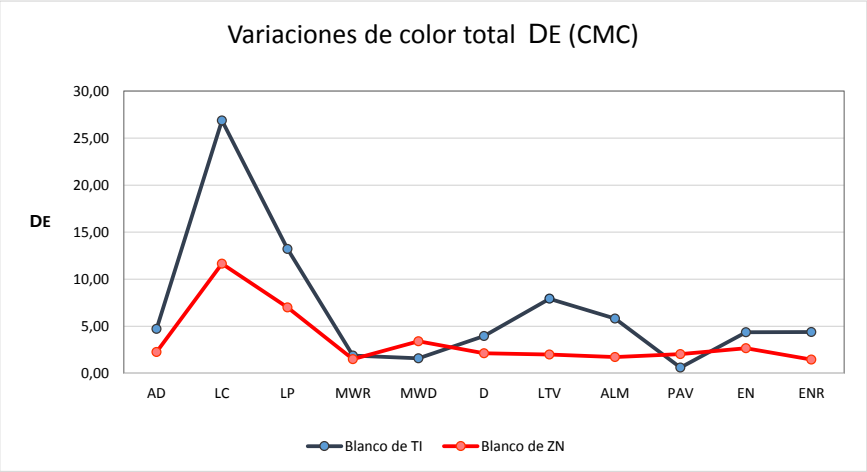


fig 1. *Representación gráfica de las diferencias de color total (ΔE_{CMC}) experimentadas por los pigmentos Blanco de Titanio y Blanco de Zinc respecto de los aglutinantes empleados.*

REFERENCIAS

AATCC. Test Method 173 CMC. (2002). Calculation of small differences for acceptability. In technical manual of the American Association of Textile Chemist and Colorist". Research Triangle Park, NC: American Association of Textile Chemist and Colorist. 311-313.

Judd, D.B., Wyszecki, G. (1975). Color in business, science and industry, 3rd ed., Wiley, New Cork.

Ribera Roget, A., Rodríguez Gordillo, J., Sáez Pérez, M-P. (2009). Programa de cálculo de parámetros de color CMC. Comunicación interna.

Selected powder difracction data for minerals. search manual (1974). Published by the Joint Committee on Powder Diffraction Standars. Pennsylvania, USA.

Estudio Químico y Mineralógico de un Conjunto de Vidrios de Castril (SS.XVII-XIX) (Granada)

/ JOSÉ FIDEL ROSILLO MARTÍNEZ (1), MARIA-ASUNCIÓN ALIAS LINARES (1), FRANCISCO GUILLÉN MONDÉJAR (1), ANTONIO SÁNCHEZ NAVARRO (2), LUIS ARRUFAT MILÁN (1)*

(1) Grupo de investigación de Geología. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Universidad de Murcia. *Campus de Espinardo. 30100 Murcia (España).*
(2) Grupo de investigación Ciencia y Tecnología de Suelos. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Universidad de Murcia. *Campus de Espinardo. 30100 Murcia (España).*

INTRODUCCIÓN

Los hornos vidrieros de Castril, aparecen en los documentos antiguos como algunos de los centros de producción de vidrio más importantes de Andalucía oriental desde la edad media hasta el siglo XIX. Fue Hernando de Zafra, secretario de los Reyes Católicos, el continuador después de la Reconquista, del más importante centro vidriero que hubo en Andalucía. Así se refleja en las memorias de los museos arqueológicos provinciales (Extractos de 1948-49) de 1950, donde además se puede leer: *"Los hornos vidrieros de Castril, Puebla de D. Fadrique, Pinar de la Vidriera, en la provincia de Granada, y de María, en la de Almería, muy famosos sobre todo en la época musulmana, continuaron sus trabajos hasta el siglo XIX, en que desaparecieron al industrializarse estas manufacturas"*. En estos vidrios destaca el color verde de distintas tonalidades, los de Castril también se fabricaron en tono acaramelado (Fig. 1).



fig 1*. Vidrios de tonos verdoso y acaramelado de Castril.*

Se instalaron hornos de vidrio en Castril y en Puebla de Don Fadrique en la provincia de Granada, dónde se fabricaban vidrios de claro estilo oriental, sin ninguna manifestación todavía del influjo veneciano. (Fernández Navarro, 2003). Se caracterizan por su color verde oscuro, el grosor de sus paredes y la presencia en los jarrones de cuello cónico o esférico (forma típica fabricada a partir del siglo XVI) con varias asas con abundancia de dobleces, relacionados con los vidrios sirios del siglo XIV, sobre todo con las conocidas como lámparas de mezquita (Frothingham, 1963).

Pinar de la Vidriera (Huéscar), Puebla de Don Fadrique y María (Almería), fueron centros que fabricaron piezas de vidrio cuya técnica, función y estética era similar, y su originalidad estaba bajo el sello corporativo de la industria castrileña. (Ginés Burgueño y Fernández Navarro, 2006) Son piezas artesanales, muchas de ellas relacionadas con el esparto: damajuanas, botes, garrafas, frascos, botellas, lenguas de vaca, etc. Destaca la conocida "jarrita castrileña" con decoración característica a base de filamentos, pellizcos, protuberancias, anillos, cordones, protuberancias etc. (Ginés Burgueño y Fernández Navarro, 2006) En el siglo XVIII además de Cataluña, se fabricaba vidrio en Castril, Puebla de Don Fadrique, y María (Ruiz Alcón, 1985).

En la actualidad, al igual que los centros de las Casas del Pinar de la Vidriera y Puebla de Don Fadrique (Granada) y María (Almería), el centro de producción de vidrio de Castril se encuentra en total abandono. Ha existido recientemente la intención de recuperar este oficio centenario en Castril mediante la creación del Centro Andaluz del Vidrio, un taller creado por iniciativa del Centro José Saramago y el apoyo del Ayuntamiento de Castril, y la Junta de Andalucía. Sin embargo, tras varios meses de actividad, el taller cerró en 2011.

El estudio geológico del lugar nos ha permitido localizar y muestrear la cantera de la Cueva de la Arena, donde se extraía arena silícea para la fabricación de vidrio en Castril. (Fig. 2) En esta cantera, excavada en la base de calizas bioclásticas, observamos las marcas de los trabajos de extracción de arena. En la actualidad la cantera está inactiva y se ha tapiado su entrada así como los diferentes frentes de explotación existentes en su interior.



fig 2*. Cueva de la arena. Antigua cantera de extracción de arena de sílice en Castril.*

A pesar de que los vidrios de Castril son conocidos en diferentes países y están presentes en numerosos museos de todo el mundo, en la localidad no encontramos una amplia colección de vidrios antiguos. Tan solo los que nos mostró D. José Juan López Ródenas en la Oficina de Información Turística de Castril, donde se exponen algunas piezas de vidrios antiguos y otras de nueva creación (Fig. 3).



fig 3*. Vidrios expuestos en la oficina de información turística de Castril.*

En este trabajo se presenta un estudio

palabras clave: Cueva, Hornos, Sílice, Vidrio, Arena.

key words: *Cave*, Ovens, Silica, Glass, Sand.

* corresponding author: **josefidel.rosillo@murciaeduca.es**

químico y mineralógico de las arenas silíceas de la Cueva de la Arena de Castril como fuente de materia prima del horno vidriero de Castril, así como de las piezas de vidrio antiguas de tonos verdosos existentes en la Oficina de Información Turística de Castril (Fig. 4).



fig 4. Detalle de vidrios de tonos verdosos.

ENTORNO GEOLÓGICO

La Cueva de la Arena se encuentra al sur del cerro de la Virgen, en el paraje de la Solana. Se encuentra excavada en la base de un nivel de brechas calcáreas y calizas bioclásticas del Serravalliense-Tortoniense aprovechando las fracturas existentes (Fig. 5). En profundidad, intercalado entre las calizas, aparece un importante estrato de calcarenitas de la misma edad con laminación paralela objeto de la antigua explotación.



fig 5. Vista parcial de la entrada de la Cueva de la arena en el paraje de la Solana, Castril.

METODOLOGÍA

El vidrio de Castril fue analizado con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X comercial (Bruker S4 Pioneer), equipado con un tubo de rayos X de ventana frontal con anticátodo de Rh (20–60 kV, 5–150 mA y potencia máxima de salida 4 kW), cinco cristales analizadores (LiF200, LiF220, Ge, PET y XS-55), detector de centelleo y contador proporcional de flujo de gas.

El estudio microscópico del vidrio se ha realizado utilizando un microscopio de Barrido JEOL-6100 y sistema de microanálisis por dispersión de Rayos X INCA de Oxford Instrument, que permite trabajar de 1 a 30 Kv de forma continua.

Con las muestras de arena, se han realizado ensayos de caracterización mineralógica con difractómetro de rayos X Philips PW1710, con monocromador y equipo automatizado para el control de las diversas variables instrumentales.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los análisis de fluorescencia de las piezas de vidrio de tono verdoso de Castril y de las arenas de la cueva ofrecieron los siguientes resultados (Concentraciones en %):

Elementos	Vidrio Castril	Arena Castril
SiO_2	*50,72*	*65,90*
Na_2O	*23,40*	*0,16*
CaO	*10,40*	*12,06*
MgO	*3,58*	*0,26*
Fe_2O_3	*3,42*	*0,33*
Al_2O_3	*2,56*	*2,41*
K_2O	*2,34*	*6,65*
Cl	*1,10*	*0,37*
MnO	*0,85*	*0,0043*
SrO	*0,63*	*0,01*
P_2O_5	*0,37*	*0,05*
SO_3	*0,29*	*0,76*
TiO_2	*0,27*	*0,08*
Cr_2O_3	*0,07*	*0,0041*
CO_2	n.d.	*10,14*
H_2O	n.d.	*0,78*
BaO	n.d.	*0,02*
ZrO_2	n.d.	*0,01*
Rb_2O	n.d.	*0,0053*
CuO	n.d.	*0,0035*
V_2O_5	n.d.	n.d.
NiO	n.d.	n.d.
ZnO	n.d.	n.d.
Nb_2O_5	n.d.	n.d.
Suma (%)	100,00	100,00

Los resultados que se obtuvieron en el estudio con microscopio de barrido corroboraron los obtenidos en fluorescencia. La Fig. 6 muestra una imagen del estudio microscópico.

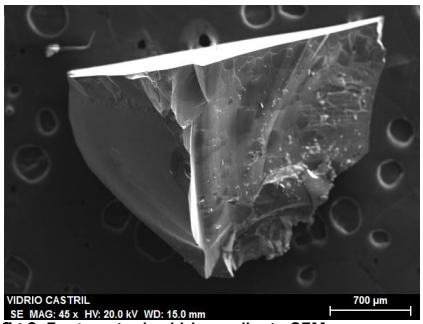


fig 6. Fragmento de vidrio mediante SEM.

En el estudio mediante difractómetro de rayos X sobre las arenas silíceas procedentes de la Cueva de la Arena de Castril se obtiene un 62% de cuarzo SiO_2, un 27% de calcita $CaCO_3$, un 3% de dolomita $CaMg(CO_3)_2$, un 6% de rutilo TiO_2 y un 2% de sales y yeso $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Fig. 7).

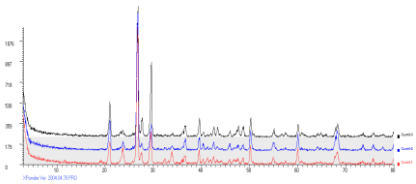


fig 7. Difractogramas de tres muestras de arena procedentes de la Cueva de la Arena en Castril.

CONCLUSIONES

Los vidrios analizados poseen un 50,72% de sílice, 23,4% de óxido de sodio, 10,40% de óxido de calcio, 3,58 % de óxido de magnesio y 2,56 % de óxido de aluminio. El color verde del vidrio se debe al contenido en hierro total, Fe_2O_3=3,42%. El alto porcentaje de Na_2O en los vidrios con respecto a la arena, indica la utilización de barrilla como agente fundente. La cal se incorporaba en el vidrio como parte de la arena, debido a la presencia considerable de calcita. Es de destacar el bajo porcentaje de dolomita que contiene la arena de la Cueva de Castril, con respecto a otras arenas de la comarca utilizadas para la fabricación de vidrio, ya que el óxido de magnesio refuerza el papel estabilizante del óxido de calcio. La Cueva de la Arena de Castril es un lugar de interés minero y debería incluirse en los inventarios del patrimonio geológico y minero.

AGRADECIMIENTOS

A D. José Juan López Ródenas, por la información y muestras facilitadas para este estudio.

REFERENCIAS

Fernández Navarro, J.M. (2003): El vidrio. Ministerio de Ciencia y Tecnología. CSIC.

Frothingham, A W. (1963): Spanish glass. Londres.

Ginés Burgueño, M.A. y Fernández Navarro, E. (2006): Castril, visiones de un paisaje. Ayuntamiento de Castril, pp.115-134.

IGME (2006): Mapa geológico E. 1:50.000 Huéscar.

Memorias de los museos arqueológicos provinciales (Extractos de 1948-49).

Rosillo Martínez et al. (2014): Estudio de Arenas de sílice y un conjunto de vidrios en Puebla de Don Fadrique. Macla nº 19.

Ruiz Alcón, M.T. (1985): Vidrio y Cristal de la Granja, CSIC, Madrid.

Mecanismos de Precipitación de $BaSO_4$ y el Efecto de Aditivos

/ CRISTINA RUIZ AGUDO (1*), CHRISTINE V. PUTNIS (1), ENCARNACIÓN RUIZ AGUDO (2), ANDREW PUTNIS (1,3)

(1) Institut für Mineralogie, University of Münster, Corrensstrasse 24, 48149 Münster (Germany)
(2) Department of Mineralogy and Petrology, University of Granada, Fuentenueva s/n 18071, Granada (Spain)
(3) The Institute for Geoscience Research (TIGeR), Curtin University, 6845 Perth (Australia)

INTRODUCCIÓN

La indeseada precipitación de minerales representa un gran problema en muchos procesos industriales como en la producción de petróleo, fabricación de papel o en la explotación de energía geotermal. En la extracción de petróleo, principalmente carbonatos y sulfatos se incrustan en tuberías de producción, válvulas, equipos, bombas e incluso en los poros de la formación reduciendo así la porosidad y permeabilidad del pozo.

En este estudio, presentamos nuevos resultados experimentales sobre el mecanismo de formación de barita ($BaSO_4$), mineral muy problemático en la industria petrolífera debido a su baja solubilidad (Ksp = -9.96, 25 °C) y rápida precipitación. Este mineral puede formar incrustaciones muy difíciles de eliminar y reducir significativamente la producción del pozo petrolífero.

La adición de aditivos orgánicos al agua de inyección es la estrategia más usada para mitigar o reducir la formación de precipitados de sulfato de bario. Estos aditivos retrasan la nucleación y, en la mayoría de los casos, modifican la morfología del cristal. Verch y colaboradores (Verch et al., 2011) han mostrado como diferentes co-polímeros orgánicos actúan en etapas distintas de la precipitación de las fases minerales (en su caso, carbonato de calcio), provocando por tanto diferentes efectos en el proceso de precipitación (p.ej. estabilización de nanopartículas o de fases precursoras).

Numerosos trabajos han estudiado la precipitación de sulfato de bario en presencia de aditivos orgánicos (p.ej. Qi et al., 2000), pero los detalles del mecanismo de formación de barita sin y con aditivos no están aún muy claros, especialmente en las etapas tempranas de formación. Entender el proceso de formación de barita sin aditivos es fundamental para comprender como los aditivos afectan a este proceso y para desarrollar nuevas estrategias de control de la formación indeseada de incrustaciones.

Nuestro estudio tiene como objetivo ampliar el conocimiento existente de las etapas iniciales de formación de barita y como éstas son modificadas cuando se añade una pequeña cantidad de co-polímero comercial usado en la extracción del petróleo (co-polímero de ácido maleico/ácido alil-sulfónico con grupos fosfonato). La mayoría de los aditivos comerciales para reducir la formación de incrustaciones contienen los mismos grupos funcionales (grupos carboxilatos, fosfonatos y sulfonatos) por lo que nuestros resultados pueden ayudar a entender el mecanismo por el que los co-polímeros orgánicos actúan o modifican los procesos de cristalización.

METODOLOGÍA

En este estudio, se ha utilizado Microscopía de Transmisión (TEM) para estudiar las etapas iniciales de la precipitación de barita. Para ello, se mezclaron soluciones de igual concentración de $BaCl_2$ y Na_2SO_4 y el proceso de precipitación fue parado a distintos tiempos mediante la adición de etanol o por liofilización a diferentes tiempos. Para estudiar el efecto del aditivo, Cuando se estudió el efecto del co-polímero comercial, se añadieron 50 ppm del aditivo a la solución de Na_2SO_4. También se complementó el estudio usando Microscopía de barrido (SEM).

RESULTADOS

Precipitación de $BaSO_4$ en Sistemas sin Aditivo

Nuestras observaciones mostraron como el proceso de precipitación del sulfato de bario se inicia probablemente con la separación de una fase líquida densa, con alta concentración de iones.

A partir de esta fase líquida precursora y tras la expulsión del agua, nuclean nanopartículas primarias (2-10 nm) en las que se observan espaciados consistentes con $BaSO_4$. Judat and Kind (2004) ya detectaron partículas de tamaño similar en su estudio de la precipitación de $BaSO_4$ y concluyeron con que esta partículas eran de naturaleza amorfa. Sin embargo, sus imágenes eran de baja resolución y no permiten discernir inequívocamente el carácter cristalino o no de esta fase. Nuestras imágenes de TEM de alta resolución indican el carácter cristalino de estas nanopartículas; sin embargo, el haz y el alto vacío de la cámara podrían haber inducido la cristalización de una hipotética fase amorfa. El complejo tema de la existencia o no de una fase amorfa como precursora a la cristalización de $BaSO_4$ merece por si solo un capítulo aparte y por ello no se aborda en este estudio.

En una etapa posterior se encontraron nanopartículas de mayor tamaño (nanopartículas secundarias, 20-100 nm) las cuales parecen haberse formado por la agregación orientada de las primarias. Estas nanopartículas secundarias parecen sufrir un segundo proceso de agregación orientada cristalográficamente. Tras esta nueva agregación, el contacto entre nanopartículas es eliminado debido a un proceso recristalización (posiblemente mediante disolución-precipitación) y como resultado se obtienen cristales único de barita.

También se observaron evidencias de que otros procesos de crecimiento por mecanismos clásicos como la adición de monómeros o procesos de maduración o envejecimiento, contribuyen al crecimiento de los cristales formados en las etapas más tardías del proceso, cuando la sobresaturación del sistema es más baja. Asimismo, se observó como los cristales de tamaño micrométrico de barita podrían también crecer por

palabras clave: Barita, Polímero, Nanopartículas, Agregación orientada

keywords: *Barite,* Polymer, Nanoparticles, Oriented aggregation.

* corresponding author: **c_ruiz02@uni-muenster.de**

agregación de nanopartículas.



fig 1*. Cristales de barita precipitados sin aditivos. Algunas nanopartículas se pueden distinguir en la superficie aún.*

Precipitación de $BaSO_4$ en Presencia de Co-polímero

En presencia del aditivo, cuando el proceso de precipitación se paró inmediatamente tras la mezcla de las soluciones de $BaCl_2$ y Na_2SO_4, se observaron áreas más oscuras que contrastaban con la rejilla de TEM (Fig. 2). Sólo dentro de estas áreas más oscuras encontramos nanopartículas (20-70 nm) cristalinas de barita, por lo que se llevó a cabo un mapa elemental (EDX) para caracterizar la naturaleza de éstas.

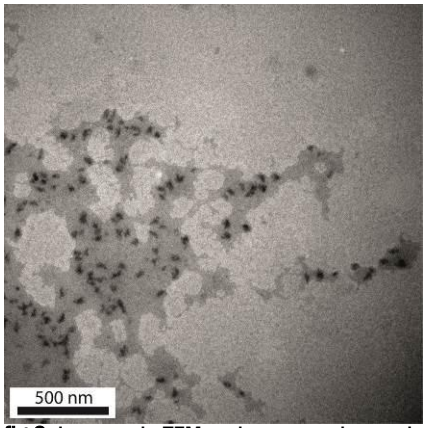


fig 2. Imagen de TEM en la que se observa lo que podrían ser los restos sólidos de un PILP (ver texto) y nanopartículas sólo en estas áreas.

De los mapas elementales se deduce que el co-polímero está concentrado las áreas más oscuras ya que el S y P están concentrados en ellas. Asimismo, el Ba y S están concentrados en las nanopartículas de barita pero también en las áreas oscuras que rodean a éstas en comparación con el resto de la rejilla.

Los mapas elementales confirmarían la formación de una fase liquida con alta concentración de iones previa a la formación de nanopartículas, cuyos remanentes sólidos son visibles en las rejillas. Es importante mencionar que el Cl estaba distribuido homogéneamente por toda la rejilla lo que lo que indicaría que esta áreas no son un artefacto consecuencia de la adición de etanol o del secado de las muestras. Aparentemente, el co-polímero actúa ayudando a estabilizar la fase líquida precursora, lo que se conoce como PILP (*Polymer Induced Liquid Precursor*) término que emplearon por primera vez Gower y colaboradores (Gower et al. (2000)). A partir de este PILP, las nanopartículas de $BaSO_4$ nuclean después de expulsar el agua.

En las muestras en las que la reacción fue detenida 6h después de la mezcla de las soluciones de $BaCl_2$ y Na_2SO_4, se encontró que las partículas presentaban morfologías distintas a las obtenidas sin co-polímero. Las partículas tenían formas redondeadas y eran de menor tamaño (100 nm a 1 µm), y estaban formadas por sub-unidades de ~10 nm. Se observó que una capa de co-polímero interconectaba estas partículas y que el polímero se había incorporado en las subunidades de barita.

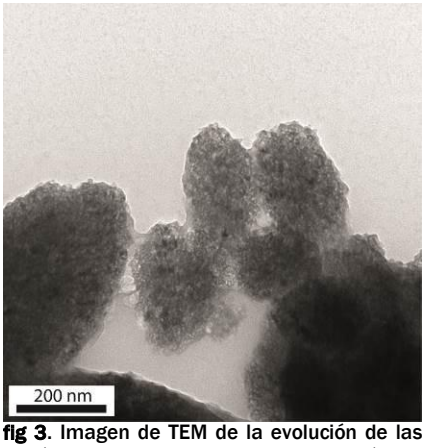


fig 3. Imagen de TEM de la evolución de las partículas en presencia del co-polímero después de 6h.

Los patrones de difracción de electrones de estas partículas son similares a los de cristales únicos pero ligeramente distorsionados (como se observa típicamente en mesocristales). Aparentemente, en presencia del co-polímero parece que las partículas permanecen como agregados orientados y la recristalización para dar un cristal único es retardada o impedida probablemente debido a la incorporación de co-polímero.

CONCLUSIONES

El proceso de formación de $BaSO_4$ parece comenzar con la formación de una fase líquida densa, con gran concentración de iones, en la cual nanopartículas primarias nuclearían. La agregación orientada de estas partículas primarias daría lugar a entidades más grandes (~100 nm). Estas partículas secundarias, mediante otro proceso de agregación cristalográficamente orientada, dan lugar a partículas de varias micras de tamaño que tras un proceso de recristalización originan los cristales únicos finalmente observados.

La presencia de 50 ppm de un co-polímero comercial no parece alterar el mecanismo de precipitación; aparentemente, la fase precursora líquida es estabilizada (PILP) por más tiempo. La incorporación de co-polímero en y entre las nanopartículas de barita retarda o impide el proceso de recristalización que conduce a la formación cristales únicos de tamaño micrométrico de barita.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido Financiada por la Comisión Europea (MINSC ITN 290040 Marie Curie). ER-A agradece la concesión de un contrato Ramón y Cajal, así como financiación por parte del grupo RNM-179 de la Junta de Andalucía y de los proyectos MAT2012-37584 y P11-RNM-7550 del Ministerio de Economía y Competitividad-fondos FEDER y la Junta de Andalucía. También agradecer al "Centro de Instrumentación Científica" (UGR) por su ayuda con los análisis de TEM y FESEM.

REFERENCIAS

Verch, A., Gebauer, D., Antonietti, M., Cölfen, H. (2011): How to control the scaling of CaCO3: a ''fingerprinting technique'' to classify additives. Phys. Chem. Chem. Phys., ***13****, 16811.*

Qi, L., Cölfen, H., Antonietti, M. (2000): Crystal Design of Barium Sulfate using Double-Hydrophilic Block Copolymers. Angew. Chem. Int. Ed., ***39****, 604.*

Judat, B., Kind, M. J. (2004): Morphology and internal structure of barium sulfate—derivation of a new growth mechanism. Colloid Interface Sci., ***269****, 341.*

Gower, L. B., Odom, D. J. J. (2000): Deposition of calcium carbonate films by a polymer-induced liquid-precursor (PILP) process. Cryst. Growth, ***210****, 719.*

Estimación del Daño a Calizas Porosas Debido a la Cristalización de Carbonato Sódico

/ ENCARNACION RUIZ-AGUDO (1), AURELIA IBAÑEZ-VELASCO (1), CARLOS RODRÍGUEZ-NAVARRO (1)*
(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 18071 Granada (Spain)

INTRODUCCIÓN

La cristalización de sales solubles es uno de los mecanismos de alteración más agresivos que afectan al patrimonio construido (Rodríguez-Navarro y Doehne, 1999). Hay distintas causas que pueden provocar la cristalización de las sales disueltas en el seno poroso de una roca como, por ejemplo, la bajada de temperatura durante la noche (en sales cuya solubilidad disminuye con la temperatura) o la evaporación del agua en que van disueltas (Coussy, 2006). Cuando esto ocurre, los sistemas salinos altamente solubles que presentan varias fases (hidratadas y anhidras), como es el caso del sulfato sódico, sulfato magnésico y carbonato sódico, son los más dañinos (p.ej., Ruiz-Agudo et al. 2007). Frecuentemente, se considera que los principales procesos por los que una sal puede provocar el deterioro de un material pétreo son de tipo físico. En concreto, la presión ejercida por un cristal cuando éste crece en un espacio confinado (poro) puede superar fácilmente la resistencia máxima de la mayoría de los materiales ornamentales (incluyendo piedra natural, morteros, y ladrillos) lo cual conduce a su disgregación y desmoronamiento (Winkler y Singer, 1972).

Aunque recientemente se ha producido un progreso significativo en el conocimiento de los mecanismos de daño provocado por sulfatos sódico y magnésico (Rodriguez-Navarro y Doehne, 1999; Ruiz-Agudo et al. 2007; Schiro et al. 2012), son sin embargo muy pocos los trabajos que han abordado el estudio de los mecanismos de cristalización de los carbonatos de sodio y los procesos de deterioro de materiales pétreos inducidos por estas sales. Esta sal se puede considerar un análogo al caso del sistema Na_2SO_4-H_2O, ya que ambos presentan tres fases distintas con igual grado de hidratación (monohidratada, y decahidratada, como fases estables y heptahidratada como metaestable, Steiger et al. 2011; Benavente et al 2015), por lo que su estudio puede ser interesante para determinar si las conclusiones alcanzadas en el caso del sulfato sódico relativas a los mecanismos de alteración por cristalización de sales son generales y válidas para otros sistemas hidratados. Es más, es previsible que la presencia de carbonato sódico en edificios históricos (p.ej., Gómez-Laserna et al. 2015), así como sus efectos negativos, aumenten significativamente en los años venideros, debido al uso durante procesos de restauración de cemento Portland, material que contiene cantidades importantes de álcalis y que es una de las fuentes principales de carbonatos de sodio. Por lo anteriormente expuesto, parece una necesidad fundamental acometer estudios que proporcionen información sobre los mecanismos de cristalización y transformación de fases en el sistema Na_2CO_3-H_2O, así como de los procesos de deterioro de materiales porosos inducidos por estas sales.

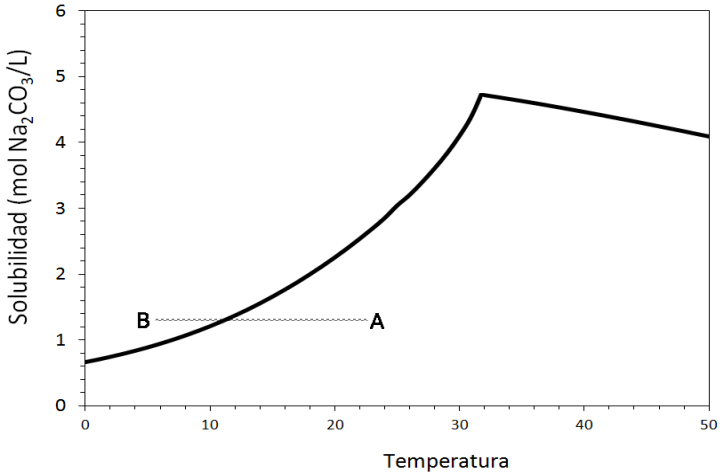


fig 1. *Diagrama de solubilidad del carbonato de sodio. La línea A-B representa la evolución del sistema en los experimentos de cristalización libre realizados mediante enfriamiento de la solución. (T en °C).*

METODOLOGÍA

Se realizaron experimentos de cristalización libre utilizando soluciones de carbonato de sodio al 12 % (1.28 mol L^{-1}). Las soluciones fueron preparadas utilizando agua Milli-Q® y carbonato de sodio (Sigma Aldrich, ReagentPlus). Se introdujeron 100 mL de la solución en un reactor de doble pared conectado a un baño para el control de la temperatura. La solución se agitó continuamente a una velocidad moderada durante el enfriamiento de la solución, según la línea A-B de la figura 1, registrando de forma continua la temperatura (*T*), el pH y la conductividad de la solución. Como la cristalización del natron (Na_2CO_3·$10H_2O$) es exotérmica, un aumento de *T* de la solución indica el inicio de la precipitación.

Se utilizó el código termodinámico PHREEQC para calcular el índice de saturación a partir de la *T* determinada experimentalmente (lo que permite calcular la presión de cristalización según la ecuación 1). Se usó la base de datos Pitzer para dichos cálculos. En cuanto a la dependencia de los productos de solubilidad con la *T*, PHREEQC utiliza la ecuación de Van't Hoff, con los parámetros de ajuste dados por Linke (1965).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Control Termodinámico sobre la Presión de Cristalización

palabras clave: Cristalización de sales, Carbonato de sodio, Materiales porosos

key words: Salt crystallization, Sodium carbonate, Porous materials

* corresponding author: **encarulz@ugr.es**

La presión de cristalización (Δp) ejercida por un cristal en un poro puede ser calculada mediante la expresión (Steiger y Asmussen 2008):

$$\Delta p = \frac{RT}{V_m}\ln\frac{IAP}{k_{sp}} - \gamma_{cl}\kappa_{cl} + \frac{\Delta V}{V_m}\gamma_{lv}\kappa_{lv}$$

Donde IAP es el producto de las actividades iónicas, k_{sp} es el producto de solubilidad, $\Delta V = \Sigma V_L - V_c$, $V_L = \Sigma V_i$ es la suma de los volúmenes molares iónicos, V_m es el volumen molar de la sal, κ_{cl} y κ_{lv} son las curvaturas de las interfases cristal-líquido y líquido-vapor, respectivamente, y γ_{cl} and γ_{lv} son las energías superficiales del cristal-solución y vapor-solución. El primer término muestra el control termodinámico sobre el proceso de cristalización, a través de la sobresaturación del sistema, que es la fuerza motriz para el daño por sales. El segundo y tercer términos son despreciables en materiales con poros de un tamaño >100 nm (Espinosa-Marzal y Scherer 2010). En este trabajo, la sobresaturación de la solución se consigue por enfriamiento rápido de la misma. En los ensayos de cristalización libre realizados, la precipitación de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (determinada por difracción de rayos X) a partir de una solución con una concentración de 1.28 mol kg^{-1} H_2O, tuvo lugar a 3.8 +- 0.7 ºC, por lo que la sobresaturación del sistema con respecto al natron en el momento de la cristalización sería 1.7 lo que supondría una presión de cristalización, de 5.9 MPa cuando ésta tuviese lugar en un medio poroso.

Análisis Poromecánico de la Tensión y Criterio de Daño

En la práctica, la presión de cristalización calculada en el apartado anterior no es exactamente igual a la tensión generada durante un evento de cristalización, puesto que ésta no se transmite de forma efectiva a la totalidad del cuerpo poroso. Considerando que la sal está homogéneamente distribuida por todo el medio poroso, y promediando la tensión sobre un elemento representativo del mismo, se puede estimar el esfuerzo macroscópico a tracción, σ*, como:

$$\sigma^* = \sigma_r b S_c$$

donde b es el coeficient de biot, S_c es la fracción volumétrica del espacio poroso relleno con sales y $\sigma_r \approx \Delta p$ es el esfuerzo a compresión radial. Para una caliza con una porosidad del 28 % se estima un coeficiente de Biott de 0.75. En un único ciclo de inmersión de dicha caliza en la solución de carbonato sódico anteriormente estudiada, y asumiendo que se consigue la saturación total del espacio poroso (ϕ=0.25), el esfuerzo a tracción generado por el natron al cristalizar sería de 1.1 MPa. Usando un criterio de energía de deformación, se estima que la resistencia máxima, σ_C^*, de un material viene dado por:

$$\sigma_C^* = \frac{\sigma_T}{\sqrt{3(1-2v)}}$$

donde v es el coeficiente de Poisson y σ_T es la resistencia a la tracción del material. La resistencia del material saturado de humedad sería hasta un 40 % menor de este valor. Para un material como la calcarenita de Santa Pudia con porosidad del 28 % y con σ_T=1.8 MPa (Schiro et al. 2012) y v=0.35 (Urosevic et al. 2011), la resistencia máxima sería de 1.9 MPa para el material seco y 1.1 MPa para el material húmedo. Por tanto, tras un solo ciclo de cristalización, es posible que la tensión efectiva no sea suficiente para causar la ruptura masiva del material. Sin embargo, es sabido que el daño a las piedras porosas por este mecanismo se origina como consecuencia de repetidos ciclos de cristalización de las sales solubles dentro de la matriz porosa de la piedra (Coussy, 2006). Efectivamente, con una nueva saturación del sistema poroso con solución de igual concentración, se alcanzaría una fracción mayor de poros rellenos de sal y, por tanto, se ejercería un esfuerzo efectivo superior la resistencia máxima del material de modo similar al caso del sulfato sódico (Flatt et al. 2014).

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada mediante el proyecto "Prevención del daño debido a la cristalización de carbonato sódico" del Campus de Excelencia Internacional en Patrimonio, PatrimoniUN10. ER-A agradece la financiación a través de un contrato Ramón y Cajal del Ministerio de Economía y Competitividad, así como financiación por parte del grupo RNM-179 de la Junta de Andalucía y de los proyectos MAT2012-37584 y P11-RNM-7550 del Ministerio de Economía y Competitividad-fondos FEDER y la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

Benavente, D., Brimblecombe, P., Grossi, C.M. (2015): Thermodynamic calculations for the salt crystallization damage in porous built heritage using PHREEQC. Environ. Earth Sci. DOI 10.1007/s12665-015-4221-1.

*Coussy, O. (2006): Deformation and stress from drying-induced crystallization of salts. J. Mech. Phys. Solids, **54**, 1517.*

*Espinosa-Marzal, R.M., Scherer, G.W. (2010): Advances in Understanding Damage by Salt Crystallization. Acc. Chem. Res., **43**, 897.*

*Flatt, R.J., Caruso, F., Aguilar Sanchez, A. M., Scherer, G.W. (2014): Chemomechanics of salt damage in stone. Nature Comm., **5**, 4823.*

Gómez-Laserna, O., Prieto-Taboada, N., Morillas, H., Arrizabalaga, I., Olazabal, A.A., Arana, G., Madariaga, J.M. (2015): Analytical study to evaluate the origin and severity of damage caused by salt weathering in a historical Palace House: the attack of infiltration water. DOI 10.1039/C4AY02632B.

Linke, W.F. (1965): Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds. Am. Chem. Soc. 1-2.

*Rodríguez-Navarro, C., Doehne, E. (1999): Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. Earth Surf. Proc. Land., **24**, 191.*

*Ruiz-Agudo, E., Mees, F., Jacobs, P., Rodriguez-Navarro, C. (2007): The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates. Env. Geol., **52**, 269.*

*Schiro, M., Ruiz-Agudo, E., Rodriguez-Navarro, C. (2012): Damage Mechanisms of Porous Materials due to In-Pore Salt Crystallization. Phys Rev Lett **109**, 265503.*

*Sebastián, E.M.; Rodríguez-Navarro, C. (1994): Alteración y conservación de materiales pétreos ornamentales: antecedentes y estado actual de conocimientos. Ingeniería Civil, **96**, 167.*

*Steiger, M., Asmussen, S. (2008): Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: the phase diagram Na_2SO_4–H_2O and the generation of stress. Geochim Cosmochim Acta **72**, 4291.*

Steiger, M., Charola, A.E., Sterflinger, K. (2011): Weathering and Deterioration. In: Siegesmund S, Snethlage R (eds) Stone in Architecture, 4th edn. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 227–316.

*Urosevic, M., Sebastián Pardo, E., Ruiz Agudo, E., Cardell, C. (2011): Evaluación de las propiedades físicas de dos rocas carbonáticas usadas como material de construcción actual e histórico en Andalucía Oriental, España. Mater. Cons. **61**, 93-114.*

*Winkler, E. M.; Singer, P. C. (1972): Crystallization pressure of salt in stone and concrete. Geol. Soc. Am. Bull., **83**, 3509.*

Geochemical Controls in an AMD Outflow by Strong Water-Rock Interactions

/ CARLOS RUIZ CÁNOVAS (1*), FRANCISCO MACÍAS (1) AND RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva, Fuerzas Armadas s/n, 21007 Huelva, (España)

INTRODUCTION

The Water Framework Directive (WFD) requires achieving a good ecological and chemical quality of all European waters by 2015, and demand EU members to adopt the necessary measures to reach this goal. Nevertheless, the WFD allows the extension of the deadline for reasons of technical feasibility, when improvements within the timescale would be disproportionately expensive and if natural conditions do not allow the timely improvement. These conditions are met in the Iberian Pyrite Belt (IPB) in SW of Iberian Peninsula, mined since prehistoric times, which is deeply affected by acid mine drainage (AMD) processes (e.g. Sarmiento et al., 2009).

The implementation of remediation measures is unreasonably expensive and particularly ineffective when hydrogeochemical processes of contaminant mobilization are not well known. A detailed knowledge of geochemical mechanisms of source and release of metals and acidity in these systems would provide management tools to regional and local authorities to face the challenge of metal pollution in areas affected by derelict mines. Thus, the main objectives of this work are to characterize geochemically a selected AMD discharge and identify the main geochemical processes governing metal mobilization and transport.

STUDY SITE

The studied area is the abandoned sulfide mine of Perrunal in the central sector of the IPB (UTM29: 688236X, 4175342Y). The area is characterized by a dry Mediterranean climate with average rainfalls around 700 mm, mainly accumulated between autumn and winter. The Perrunal mine is enclosed in materials belonging to the Culm Group; the sulfide deposit is hosted in igneous rocks in contact with Carboniferous shales by the south (Pinedo-Vara 1963).

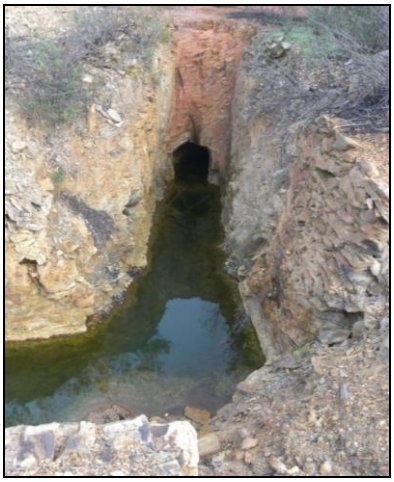


fig 1 Mine adit releasing AMD waters from the Perrunal Mine.

Although mining activity in Perrunal dates back to Tartessian and Roman times, intense exploitation of this deposit began around 1900, with a total pyrite production of 7.5 Mt until 1960. Mining activity finally ceased at the end of 1968 and underground galleries were progressively flooded promoting AMD generation that flows outside the gallery (Fig. 1) with an average flow of 0.5-1 L/s. The longevity of AMD will remain these processes to continue during hundreds or thousands years.

METHODS

Rainfall data from the meteorological station of La Zarza (1 km from Perrunal Mine) were used to study the hydrological response of the AMD outflows. Water samples were collected just at the gallery outlet (Fig. 1) at least twice a month from May 2012 to February 2013, obtaining a total of 22 samples. Discharge was monitored by the settlement of a V-notch weir. Samples were filtered immediately after collection through 0.1 µm Millipore filters, acidified to pH < 1 and stored at 4ºC until analysis. Temperature, electrical conductivity (EC), pH and redox potential (Eh) were measured using a portable multiparameter Crison® MM40+. Both ferrous and total Fe were determined in the field by colorimetry at 510 nm after complexation with 0.5% (w/w) 1.10-phenanthrolinium chloride solution to the filtered sample.

Concentrations of sulfur and dissolved metals were determined by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES; Jobin-Yvon Ultima2). Geochemical speciation and saturation indices (SI) calculations were performed by the PHREEQC code v.3.1 (Parkhurst and Apello, 1999).

RESULTS AND DISCUSSION

The rainfall observed in the studied period was 812 mm, accumulated between autumn and winter (Fig. 2) and had a direct response in the AMD flow rate. The flow is quite stable during the dry period (0.3 to 0.6 L/s) but almost is duplicated after the first rainy events (0.8 to 1.1 L/s) with a delay of around 40.5 ± 1.5 days between the rainfall and AMD flow peaks. This may be the residence time of the meteoric waters inside the galleries, which implies a high interaction of the water with fresh sulfide and enclosing host rocks.

The pH values of AMD flowing out the gallery remain almost constant (3.24-3.31) through the whole period with a slight decrease with the first rainfalls (Fig. 2) concomitant to an increase in EC values. The adit outflows showed high metal and sulfate concentrations (e.g. average of 2220 mg/L Fe, 6900 mg/L of sulfate, 239 mg/L of Al) due to strong

palabras clave: Sales solubles Evaporíticas, Procesos de lavado, Movilización de metales, Retención de metales.

key words: Evaporitic sulfate salts, Washout processes, Metal mobilization, Metal retention.

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

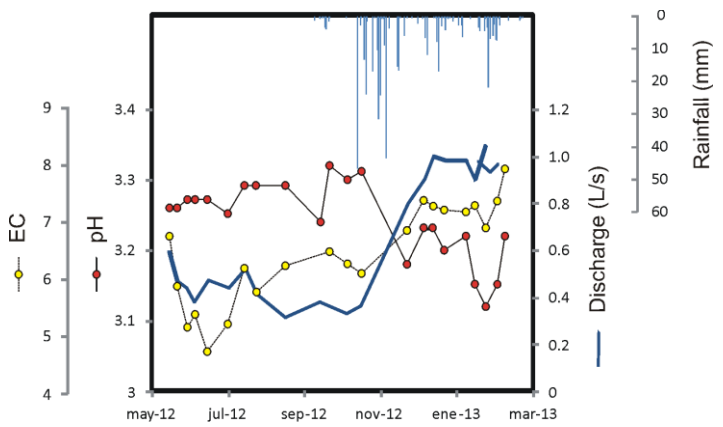


fig 2. *Distribution of rainfalls and evolution of discharge, pH, EC during the monitored period.*

interactions between infiltrating water, sulfides and enclosing rocks. Higher Fe/SO_4 ratios in the outflow than those theoretical of pyrite may be due to the existence of acidic leaching of Fe from silicates or Fe oxides or intense precipitation of non-Fe sulfate salts inside the gallery. Iron is mainly found as Fe(II) (97-99%) due to the low Eh/pH conditions observed in the galleries.

Most metals followed a similar trend than EC, with decreasing concentrations during the dry season and increasing during the first rainfalls (Fig. 3A). The concentration of Ca remains almost constant (Fig. 3A) due to its proximity to gypsum equilibrium (SI of -0.2). However, the use of metal ratios allows inferring a geochemical control inside the galleries. Considering the SI values provided by PHREEQC, no mineral phase was found to be in equilibrium with Mg. In the case of Fe and Al, waters were close to equilibrium with jarosite and alunite. However, the scarcity of Fe(III) present in waters and the similar trend followed by both elements dismiss a geochemical control exerted by these mineral phases.

We hypothesize that the metal solubility in the galleries is controlled by cycles of precipitation and redissolution of evaporitic sulfate-salts (Fig. 3B). During the first stage of the dry season, AMD outflows are impoverished in Mg in relation to Ca, Al and Fe (Fig. 3C-E-F) due to the predominant Mg efflorescent salts (e.g. epsomite) precipitation. As long as the dry season runs, the water table drops and evaporative conditions in the galleries became more extreme, enhancing the precipitation of Fe and Al sulfate salts over Mg and Ca (Fig. 3D-E-F).

The inverse tendency is observed with the first rainfalls which caused the redissolution of evaporitic salts formed during the dry season, commonly observed in AMD systems (e.g. Cánovas et al. 2008).

A higher increase of Al in relation to Fe was initially observed, due to the higher solubility of alunogen, the main Al-storing sulfate salt. Once the water table continues rising, metal ratios in AMD outflows are strongly linked to the different amount of evaporitic salts previously precipitated. In this case an increase in Fe with respect the rest of metals (Fig. 3F) is observed, suggesting melanterite as the main precipitating efflorescent salt in the gallery.

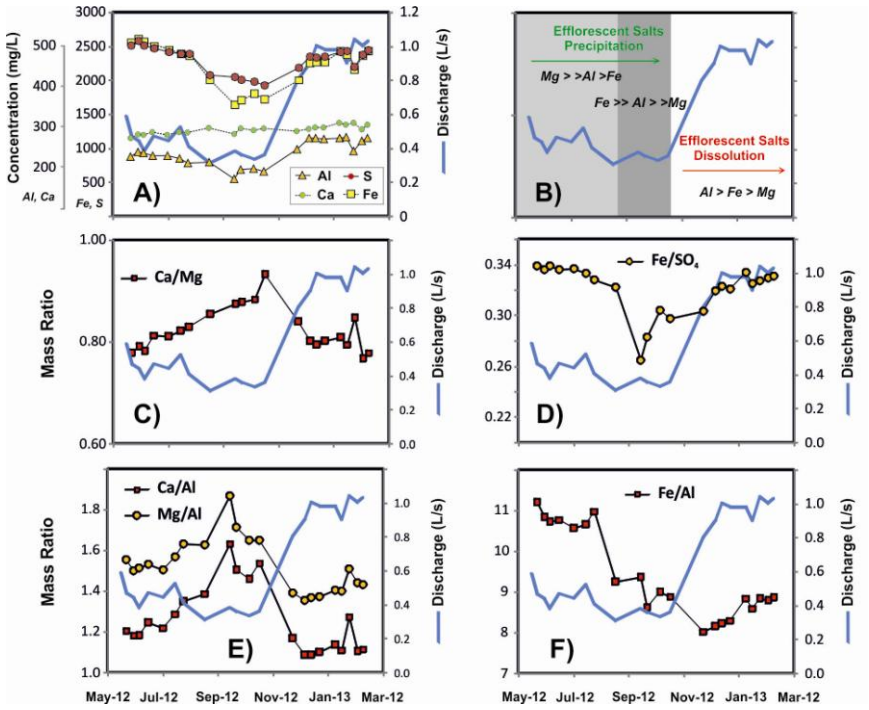


fig 3. *A) Concentration of sulfate and main metals in the AMD outflow, B) Diagram showing the predominance of geochemical processes controlling main metal solubility, B) and C-F) sulfate and metal ratios in the AMD outflow.*

REFERENCES

Cánovas C.R, Hubbard C.G, Olías M, Nieto J.M., Black S., M.L. Coleman (2008). Hydrochemical variations and contaminant load in the Rio Tinto (Spain) during flood events. J. Hydrol., ***350*** *(1-2), 24-40.*

Parkhurst D.L. and C.A.J. Appelo (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2). A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS water-resources investigations report 99-4259. Denver, Colorado.

Pinedo Vara I. (1963). Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento. Summa. Madrid, Spain. 1003 pp

Sarmiento A.M, Nieto J.M, Olías M., Cánovas C.R (2009). Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river basin (SW Spain). Appl. Geochem. ***24****, 697-714.*

Estudio de la Formación de Fases C-A-S-H como Consecuencia del Contacto Hormigón-Bentonita

/ ANA ISABEL RUIZ (1), RAÚL FERNÁNDEZ (1), JAIME CUEVAS (1)*

(1) Departamento de Geología y Geoquímica de la Facultad de Ciencias. Campus de Cantoblanco. Universidad Autónoma de Madrid. 28049, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

El hormigón en contacto con bentonita compactada se emplea como barrera de ingeniería en el contexto del Almacenamiento Geológico Profundo de residuos radioactivos de alta actividad. En este ambiente se produce la disolución de la montmorillonita acoplada con la formación, en la interfase con el hormigón, de geles C-(A)-S-H (silicato de (aluminio) calcio hidratado), brucita y/o arcillas magnésicas. Con el fin de poder conocer cómo se produce la formación de las fases C-A-S-H en la interfase de los dos materiales, hormigón y bentonita, se analizan tres experimentos de laboratorio a distinta escala.

MATERIALES Y MÉTODOS

El material empleado en los tres experimentos llevados a cabo es la bentonita FEBEX, procedente del depósito de Cortijo de Archidona (Almería) que contiene alrededor de un 90% de montmorillonita y cantidades variables de cuarzo, plagioclasas, feldespato potásico, calcita y cristobalita/tridimita (Enresa, 2006).

Descripción de los Experimentos

Celdas Medianas

Estos experimentos se llevaron a cabo en los proyectos europeos NF-PRO y PEBS (Turrero et al., 2011) y el objetivo era investigar la reactividad de la interfase hormigón-bentonita. Los materiales empleados fueron la bentonita FEBEX y el hormigón, sulfato-resistente, de tipo OPC CEM I-SR. En este estudio se analizaron dos columnas de bentonita FEBEX compactada y hormigón de alto pH, HB4 y HB5, durante 4.5 y 6.5 años, respectivamente. Ambas celdas incluían un bloque de hormigón en contacto directo con una columna de bentonita FEBEX compactada, insertados en celdas cilíndricas de Teflón. La celdas se calentaron por la parte de la bentonita (inferior) y, simultáneamente, se hidrataron por la parte del hormigón (superior), simulando así el calor emitido por los residuos radioactivos y la hidratación a la que están sometidos. La descripción detallada de estos experimentos y de los resultados obtenidos está publicada en Torres y col. (2009) y Cuevas y col. (2012).

Celdas Pequeñas

En estos experimentos, realizados en el proyecto europeo PEBS, se emplearon la bentonita FEBEX y una pretratada, obtenida a partir de la natural, empobrecida en Mg y enriquecida en K, Ca y Na, de acuerdo con predicciones de largo plazo en un hipotético contacto con hormigón, equilibrándola con una disolución 1M KCl-1M NaCl-0.5M $CaCl_2$. Otro material utilizado fue el mortero de cemento (arena de cuarzo:CaO 2:1). El mortero se preparó para simular una fuente de Ca y alcalinidad típica de la degradación del cemento a largo plazo. Estos ensayos fueron llevados a cabo en celdas cilíndricas de Teflón de forma simultánea. Una descripción más detallada de estos experimentos será publicada en Cuevas y col. (en preparación).

Experimentos batch

Estos experimentos fueron más sencillos que los anteriores y consistieron en dejar reaccionar durante aproximadamente dos meses una mezcla de bentonita FEBEX en polvo, molida a un tamaño de grano < 1 mm y la fracción < 2 µm (mayoritariamente montmorillonita), y portlandita, en reactores batch cerrados. Las mezclas realizadas se llevaron a cabo en las relaciones montmorillonita:portlandita 2:1 y 3:1 a 60 y 120ºC. Una vez finalizado el tiempo de reacción, los reactores se abrieron y se separaron las fases sólidas y líquidas. La descripción completa de los resultados obtenidos en estos experimentos se detalla en Fernández y col. (2014).

Técnicas Analíticas

La preparación de las muestras fue llevada a cabo en cámara de guantes o procesos de secado a vacío preparados para evitar reacciones de carbonatación. Cuando fue necesario, la rehidratación de los materiales arcillosos y de cemento se llevó a cabo en equilibrio durante 48 h, con una humedad controlada del 50% mediante una disolución saturada de $MgNO_3$ a 25ºC. La identificación, así como el estudio de la composición y morfología de estos geles, se ha llevado a cabo mediante análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de las muestras de los distintos experimentos.

El estudio mediante MEB fue llevado a cabo con un equipo PHILLIPS XL 30 acoplado a un analizador de Energía Dispersiva de rayos X (EDX).

La caracterización por DRX se realizó con un difractómetro PHILLIPS X-PERT PRO con un detector X-CELERATOR entre 3 y 70º 2θ, usando la radiación CuKα1 (λ = 1.54056 Å) y monocromador de Ge.

Los espectros de RMN de muestras en estado sólido de ^{27}Al y ^{29}Si CP/MAS se han realizado en un equipo Bruker AV-400-WB, equipado con una sonda de triple canal de 4mm, con rotores de ZrO y tapón de Kel-F a temperatura ambiente. La velocidad de giro es de 10 KHz en todos los casos. Los espectros de ^{29}Si (79,49 MHz) se registran con un pulso simple de π/2 a 50 KHz, un tiempo de relajación de 60s y una noche de acumulación. Se utiliza Caolín como referencia secundaria relativo a TMS como referencia primaria. Los espectros de ^{27}Al (104,26 MHz) se acumulan mediante irradiación directa con un

palabras clave: Bentonita, Hormigón, C-(A)-S-H.

key words: Bentonite, Concrete, C-(A)-S-H.

* corresponding author: anal.ruiz@uam.es

tiempo de relajación de 0.5 s y se utiliza un pulso π/24 de 0,8 µs. Se emplea $Al(SO_4)_2(NH_4).12H_2O$ como referencia secundaria con respecto a $Al(NO_3)_3$ 0,1M como referencia primaria.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La estructura y composición de los geles C-A-S-H define la evolución resistente de morteros y hormigones y su durabilidad frente a diferentes agresivos químicos (carbonatación, árido-álcali, etc.). Sin embargo, el estudio de estas fases no es sencillo debido a que se encuentran cubriendo la superficie de agregados de arcillas y no se pueden aislar.

Mediante MEB-EDX, en los experimentos de las celdas medianas se han identificado carbonatos (calcita y aragonito) en la zona de la bentonita, etringita, en la zona del hormigón, y en la interfase hormigón-bentonita se observan geles C-(A)-S-H con diferente relación Ca/Si y morfologías aciculares y fibrosas (Fig 1). En los experimentos en celdas pequeñas se produjeron menos poros en la interfase y, por tanto, las morfologías típicas de C-(A)-S-H no se observan. En los experimentos tipo batch, la formación de fases C-A-S-H con distintas morfologías predominan entre los productos de la reacción, especialmente con las relaciones bentonita o montmorillonita:portlandita 2:1, preferentemente asociadas con agregados arcillosos. Los valores más frecuentes de la relación Ca/Si en los C-A-S-H están entre 0.5 y 0.8, correspondientes a una estructura tipo tobermorita.

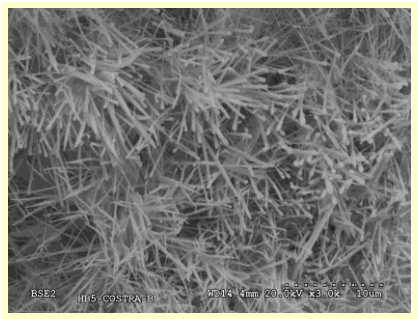


fig 1. *Morfología de las muestras de la celda HB5, observadas por SEM.*

La composición mineralógica de los materiales de los experimentos de las celdas medianas, en la interfase hormigón-bentonita, es compleja comparado con el resto de las muestras tomadas en la columna de bentonita. Las principales diferencias son debidas a la presencia de los carbonatos. En las interfases de las celdas pequeñas y en los experimentos tipo batch aparecen reflexiones a espaciados de 3.04 y 3.08 Å, pertenecientes a geles C-(A)-S-H con estructura tipo tobermorita. Por otro lado, en los difractogramas a 60 y 120ºC (ensayo batch), tanto de la bentonita como de la montmorillonita, se observa una reflexión ancha a ≈13.2 Å. Este espaciado es intermedio entre el de la montmorillonita cálcica (15 Å) y el de la tobermorita (11 Å) por lo que podría deberse a la intercalación de ambas. Para discriminar el efecto de la montmorillonita de las fases C-(A)-S-H en las muestras de ensayos batch, éstas se mezclaron con etilenglicol, formando una pasta. Comparando los difractogramas de las pastas glicoladas, se aprecia la desmezcla de los dos componentes, que reflejan anomalías en la expansión de la esmectita, lo que corroboraría la asociación de tobermorita y montmorillonita (Fig. 2).

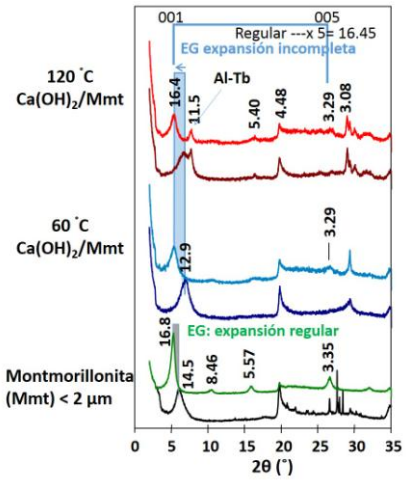


fig 2. *Diagramas de DRX de las muestras de ensayo batch.*

En RMN, se estudian los núcleos ^{29}Si y ^{27}Al. En el espectro de ^{29}Si de la bentonita FEBEX original se observa una única señal a un desplazamiento químico de aproximadamente 93 ppm, que corresponde al silicio de la montmorillonita. Estas mismas señales se observan en las muestras de las celdas medianas. En cambio, en las de las celdas pequeñas y de los experimentos batch aparecen señales adicionales (δ~-81 y 85 ppm) que ponen de manifiesto la presencia de unidades $Q^2(1Al)$ y $Q^2(0Al)$, pudiéndose asignar nuevamente a la presencia de geles C–S-H. El aluminio podría entrar en la cadena del gel, sustituyendo al silicio en posición de puente tetraédrico, dando lugar a las unidades $Q^2(1Al)$; así, las fases formadas en todos los casos serían C-A-S-H. En los espectros de ^{27}Al de la bentonita FEBEX y de las celdas medianas y experimentos batch aparece una señal a un desplazamiento químico ≈3.0 ppm, típica para el aluminio del filosilicato (Al VI), y una próxima a 57.0 ppm, asignada al aluminio tetraédrico (Al IV), correspondiente a una pequeña proporción de átomos de aluminio que sustituyen a los de silicio en la montmorillonita. En las muestras de las celdas pequeñas aparecen también señales a ≈70 ppm, que pueden relacionarse con la presencia de fases C-A-S-H.

Tanto los resultados de DRX como los de RMN de los materiales de interfase hormigón-bentonita son coherentes con la presencia de fases C-A-S-H con un grado de sustitución de Al por Si limitada (Al/(Si+Al)= 0.2-0.3).

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a M.J. Turrero, E. Torres, A. Escribano y, en general, al equipo de geoquímica y barreras de ingeniería por compartir los experimentos de celdas medianas y pequeñas durante el proyecto europeo PEBS. Parte de este estudio se ha realizado con la financiación recibida por parte del European Atomic Energy Community´s Seventh Framework Programme (FP7/2007-2011).

REFERENCIAS

ENRESA (2006): FEBEX Full-scale Engineered Barriers Experiment, Updated Final Report 1994-2004. Publicación Técnica ENRESA 05-0/200., Madrid, 590 pp.

Turrero, M.J., Villar, M.V., Torres, E., Escribano, A., Cuevas, J., Fernández, R., Ruiz, A.I., Vigil de la Villa, R. de Soto, I.S. (2011): Laboratory tests at the interfaces: First results on the dismantling of tests FB3 and HB4. Pp. 64. PEBS Deliverable D2.3-3-1.

Torres, E., Escribano, A., Turrero, M.J., Martín, P.L., Peña, J. Villar, M.V. (2009): Temporal evolution of the concrete-bentonite system under repository conditions. Proceedings of the Materials Research Society Symposium Proceedings, Boston, Massachusetts, U.S.A Materials Research Society, 295-300.

*Cuevas, J., Fernández, R., Ruiz, A.I., de Soto, I.S., Vigil de la Villa, R., Escribano, A., Torres, E., Villar, M.V. , Turrero, M.J. (2012): Mineral reaction front developed in a 4.5 years test for the study of concrete-bentonite interface. Macla, **16**, 128-129.*

Fernández, R., González, L., Ruiz, A.I., Cuevas, J. (2014): Nature of C-(A)-S-H phases formed in the reaction bentonite/portlandite. Journal of Geochemistry , 1-8.

Evaluación del Fondo Geoquímico y Contribución de Fuentes de PM10 en el Distrito Minero de Riotinto

/ ANA M. SÁNCHEZ DE LA CAMPA (1, 2), YOLANDA GONZÁLEZ CASTANEDO (1), ROCÍO FERNÁNDEZ CAMACHO (1,3), JUAN CARLOS FERNÁNDEZ CALIANI (1, 3), DANIEL A. SÁNCHEZ-RODAS (1), ANTONIO ROMERO (4), ISABEL GONZÁLEZ DÍEZ (4), JESÚS D. DE LA ROSA (1, 3)*

(1) CIQSO, Edificio Robert H Grubbs. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva.

(2) ETSI, Universidad de Huelva, Campus La Rábida. E21819 La Rábida.

(3) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva.

(4) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla Campus Reina Mercedes, Sevilla.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años y como consecuencia del incremento del precio del cobre y otros metales, se están desarrollando distintos proyectos de re-apertura de indicios mineros en la Faja Pirítica Ibérica, a los que hay que añadir otros activos en la actualidad (e.g. Minas Las Cruces y Aguas Teñidas).

Hoy en día, a diferencia de lo ocurrido entre los siglos XIX y XX, la actividad minera debe ajustarse a los principios de minería sostenible, los cuales incluyen un mejor uso del agua y energía, menor impacto en el medio ambiente y máxima explotación de los recursos. Por supuesto, no hay que olvidar la máxima rentabilidad social, no solamente durante el desarrollo de la explotación sino en el abandono de la misma.

Es evidente como durante los trabajos de extracción y tratamiento del mineral, se produce una importante emisión de partículas a la atmósfera, las cuales pueden impactar directamente en los núcleos poblacionales próximos, con el consabido empeoramiento de la calidad del aire.

En la Faja Pirítica, se han realizado distintos estudios sobre la geoquímica y contribución de fuentes tanto en PM10 (Sánchez de la Campa et al., 2011), como en partículas sedimentables (Castillo et al. 2013) y mineralogía de las mismas (Fernández Caliani et al. 2013). Recientemente, Sánchez de la Campa et al. (2015), en un estudio geoquímico de PM10 realizado entre los años 2012-2013 en Huelva Capital, Gerena y Nerva, se ha mostrado como la Metalurgia de Cu es la mayor fuente de elementos tóxicos, entre ellos As en comparación con las procedentes de la minería activa (Gerena, Mina Las Cruces) o resuspensión de residuos mineros (Nerva).

En este trabajo se presenta la evolución geoquímica y contribución de fuentes del material particulado atmosférico (MPA) menor a 10 µm (PM10) en el distrito minero de Riotinto (Faja Pirítica Ibérica), durante los años 2009 a 2013. A partir de este estudio se puede conocer el posible impacto del MPA procedente de los residuos mineros ú otras fuentes en la calidad del aire de esta región.

Además, el estudio permite definir el fondo geoquímico del MPA con objeto de compararlo con los resultados que se registren después de la apertura.

METODOLOGÍA

Durante los años 2009 a 2013, se ha realizado el muestreo de PM10 mediante un captador de alto volumen MCV ubicado en la azotea del Ayuntamiento del municipio de Nerva. El muestreo se ha realizado a razón de un filtro cada semana, obteniéndose un total de 292 filtros.

Los filtros de fibra de cuarzo fueron pesados con una balanza de plato ancho (SARTORIUS LA-130S-F) en condiciones estándares de temperatura y humedad relativa (T=20ºC y HR=50%), con objeto de obtener la concentración de partículas muestreadas (PM10).

Finalizada la pesada, se procedió al ataque químico y lixiviación de los filtros y posterior análisis instrumental mediante ICP-MS, ICP-OES, Cromatografía Iónica y Análisis Elemental de C. El tratamiento de las muestras seguido en este trabajo fue el descrito por Querol et al. (1996). Los elementos traza fueron analizados mediante un equipo ICP-MS AGILENT 7500. Los metales mayoritarios se determinaron con un equipo ICP-OES ULTIMA 2 Yobin Ybon, y los iones (Cl^-, NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-} y NH_4^+) se analizaron a través de Cromatografía Iónica con un instrumento DIONEX. Otros compuestos no analizados se obtuvieron indirectamente. Los contenidos de sílice y carbonato se calcularon estequiométricamente a partir de las concentraciones de Ca, Mg y Al, en base a ecuaciones experimentales obtenidas previamente ($3*Al_2O_3 = SiO_2$; $1.5*Ca + 2.5*Mg = CO_3^{2-}$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización Geoquímica

En la Tabla 1 se muestra la composición química promedio de PM10 y desviación Standard en el periodo de estudio. La concentración promedio de PM10 fue 27 µg/m³, en el rango alto de estaciones rurales de España y Andalucía (de la Rosa et al. 2010). Una agrupación simple de componentes químicos muestra que la mayor contribución de elementos y compuestos son de afinidad Crustal (42%), seguido por Compuestos Inorgánicos Secundarios (CIS, 25%), Ctotal (24%) y aerosol marino (9%). Dentro de los compuestos crustales destacan Al_2O_3 (1.1 µg/m³), seguido por Ca (0.6 µg/m³), Fe (0.4 µg/m³) y K (0.3 µg/m³). Los CIS llegan a alcanzar hasta 4.2 µg/m³ (sulfato: 2.3 µg/m³; nitrato: 1.4 µg/m³; y amonio: 0.5 µg/m³).

El aerosol marino está constituido por Na (0.8 µg/m³), Cl (0.6 µg/m³) y Mg (0.2 µg/m³). Finalmente, la concentración de Ctotal obtenido mediante un analizador elemental, alcanza hasta 4.1 µg/m³.

palabras clave: PM10, Geoquímica, Faja Pirítica,

key words: PM10, Geochemistry, Iberian Pyrite Belt.

* corresponding author: ana.sanchez@pl.uhu.es

Año	Promedio	SD
µg/m³		
Nº muestras	292	
PM10	27,2	10,8
Ctotal	4,1	1,8
Corg	3,8	1,8
Cnm	4,6	2,1
CO_3^{2-}	1,4	1,0
SiO_2	3,2	3,0
Al_2O_3	1,1	1,0
Ca	0,6	0,5
K	0,3	0,7
Na	0,8	0,7
Mg	0,2	0,1
Fe	0,4	0,4
PO_4^{3-}	0,1	0,0
SO_4^{2-}	2,3	2,1
NO_3^-	1,4	1,1
Cl^-	0,6	0,9
NH_4^+	0,5	0,5
ng/m³		
Li	0,39	0,42
Be	0,01	0,02
Sc	0,09	0,11
Ti	36,7	37,2
V	2,80	2,52
Cr	1,85	1,99
Mn	8,87	8,09
Co	0,19	0,17
Ni	1,73	1,46
Cu	6,39	4,64
Zn	23,6	16,6
Ga	0,54	0,96
Ge	0,05	0,10
As	1,13	1,11
Se	0,34	0,41
Rb	0,96	0,80
Sr	2,23	2,69
Y	0,19	0,21
Zr	1,59	2,20
Nb	0,11	0,12
Mo	2,42	10,8
Cd	0,15	0,19
Sn	0,62	0,39
Sb	0,37	0,28
Cs	0,05	0,05
Ba	13,4	17,3
REE	1,45	0,13
Hf	0,07	0,09
Ta	0,01	0,01
W	0,03	0,05
Tl	0,03	0,05
Pb	4,77	3,74
Bi	0,08	0,09
Th	0,08	0,09
U	0,04	0,04

Tabla 1. *Composición Química de PM10 (años 2009-2013) en Nerva*

De entre los elementos tóxicos se destaca las altas concentraciones relativas en V (2.8 ng/m³), Ni (1.73 ng/m³), Cu (6.39 ng/m³), Zn (23.6 ng/m³), As (1.13 ng/m³), Zr (1.59 ng/m³), REE (1.45 ng/m³) y Pb (4.77 ng/m³). En ningún caso se supera los niveles objetivos de metales y As, según 2004/107/CE para Ni, Cd y As (20 ng/m³, 5 ng/m³, y 6 ng/m³ respectivamente), y 2008/50/CE para Pb (500 ng/m³).

Desde un punto de vista estacional, las máximas concentraciones de elementos con afinidad crustal coinciden con el verano, debido a la mayor resuspensión de suelos por sequedad y entrada de masas de aire norteafricanas, las cuales pueden suponer hasta un 30% de los días al año en la zona de estudio (de la Rosa et al., 2010). El aerosol marino se destaca sobre todo en el periodo invernal a partir del paso de frentes atlánticos, generalmente acompañados con lluvias.

Contribución de Fuentes

Se ha realizado un estudio de contribución de fuentes según Thurston y Spengler (1985), previo análisis de componentes principales y regresión multilineal, con objeto de cuantificar la contribución de las principales fuentes que participan en el material particulado atmosférico en la Faja Pirítica Ibérica. Los resultados totales se encuentran en la Fig. 1.

La mayor contribución viene definida por la resuspensión de residuos mineros antiguos y transporte a larga distancia de centros metalúrgicos próximos como por ejemplo el situado en el Estuario de los ríos Tinto y Odiel, próximos a Huelva capital (9.2 µg/m³ y 34%).

Aunque la presencia de elementos tóxicos en las escombreras mineras de la Faja Pirítica Ibérica es alta, la principal contribución al PM10 de estos elementos procedería también a partir del transporte a larga distancia desde la Metalurgia de Cu localizada en Huelva capital (Sánchez de la Campa et al., 2015).

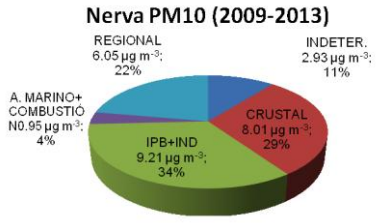


fig 1. *Contribución de fuentes de PM210 (2009-2013) en Nerva.*

Otra fuente principal es la crustal, formada por compuestos y elementos afines a silicatos, contribuyendo 8 µg/m³ y 29% del total de la concentración. Le sigue la fuente regional, compuesta por CIS (sulfato, nitrato y amonio, 6 µg/m³ y 22%). Finalmente, el aerosol marino y combustión de biomasa contribuye 0.95 µg/m³ y 4%.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado entre los años 2009-2011 por el Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto CGL-2008-0270-C02/CLI y entre 2012-2013 por la Consejería de Medio Ambiente e Innovación, Ciencia y Empresas de la Junta de Andalucía (proyecto 10/2013/PC/00 y 2011 RNM 7800). Agradecemos al Ayuntamiento de Nerva y especialmente a Pedro Corbero y Esther Serrano por el apoyo técnico en el mantenimiento del muestreo de PM10 durante estos años.

REFERENCIAS

Castillo S, de la Rosa J.D., Sánchez de la Campa A.M., González-Castanedo Y., Fernández.-Caliani J.C., Fernández-Camacho R., González I., Romero A. (2013): Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). Sci. Total Environ., ***449****, 363-372.*

De la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., González Castanedo, Y., Fernández Camacho, R., Stein, A.F. (2010): Using geochemical maps in PM10 defining the atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain). Atmos. Environ., ***44****, 4595-4605.*

Fernández Caliani J.C., de la Rosa J.D., Sánchez de la Campa A.M., González Castanedo Y., Castillo S. (2013): Mineral composition of atmospheric fallout impacting the Rio Tinto mining area (Spain) during episodes of high metal deposition. Mineral. Mag., ***77****, 2793-2810*

Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Mantilla, E., and Plana, F. (1996): Mineral composition of atmospheric particulares around a large coal-fired power station. Atmos. Environ., ***30****, 3557-72.*

Sánchez de la Campa AM, de la Rosa JD, Fernández Caliani JC, Gonzalez-Castanedo Y. (2011): Impact of abandoned mine wastes on atmospheric respirable particulate matter in the historic mining district of Rio Tinto (Iberian Pyrite Belt). Environ. Res., ***111****, 1018-1023.*

—, Sánchez-Rodas D., González Castanedo Y., de la Rosa J.D. (2015): Geochemical anomalies of toxic elements and arsenic speciation in airborne particles from Cu mining and smelting activities: influence on air quality, J. Haz. Mat., ***291****, 18-27.*

Thurston, G.D. & Spengler, J.D. (1985): A quantitative assessment of source contribution to inhalabla particulate matter pollution in Metropolitan Boston. Atmos. Environ., ***19****, 9-25.*

Estudio Experimental del Efecto de la Presión en la Depolimerización de los Silicatos y la Formación de Circón

/ ANTONIO SÁNCHEZ NAVAS (1), CARMEN RODRÍGUEZ (2*), ANTONIO CASTRO (2)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada UGR, 18071. Granada. (España)
(2) Unidad Asociada de Petrología Experimental, C.S.I.C. Universidad de Huelva. Campus del Carmen. E-21007. Huelva. (España)

INTRODUCCIÓN

Los tetraedros SiO_4 de los silicatos pueden unirse entre sí de manera que comparten uno, dos, tres o cuatro oxígenos (polimerización) formando un esqueleto Si-O-Si que es responsable del carácter ácido de los silicatos. Por su parte, los otros elementos que entran en la estructura del silicato suelen tener un número de coordinación superior a 4 (salvo Al, Ti y Fe^{3+}) y aportan un carácter básico al mismo. Los elementos alcalinos afectan a la red Si-O-Si y favorecen la formación de estructuras menos polimerizadas. El efecto de estos cationes monovalentes y de la presión en la depolimerización ha sido monitorizado por el coeficiente de actividad del SiO_2 por Hirschmann et al. (1998) en un análisis termodinámico de líquidos saturados en lerzolita para el sistema NCMAS; de modo que el coeficiente de actividad vale 1 para líquidos muy polimerizados, y decrece a medida que aumenta el contenido en Na en el líquido, y en particular, con el aumento de la presión.

La depolimerización de la estructura Si-O-Si por parte de los metales (M) puede expresarse por una reacción ácido-base del tipo Si-O-Si + M-O-M = 2Si-O-M.

En este trabajo se ha investigado experimentalmente el efecto de la presión sobre la reacción cuarzo + badeleyita = circón. Esta reacción conlleva la disolución de una estructura completamente polimerizada como es la del cuarzo y la formación de circón que es un nesosilicato con una estructura donde los tetraedros están aislados.

EXPERIMENTAL

La reacción de cuarzo y badeleyita para formar circón se ha realizado a alta presión mediante un sistema experimental de tipo pistón-cilindro. En lo que se refiere al material de partida, la preparación específica de las cápsulas y el diseño de los experimentos hay que indicar que en unos casos se introdujeron en las cápsulas experimentales partículas esféricas de cuarzo con un milímetro de diámetro, que se rodearon de polvo de badeleyita, y luego se incluyeron en una matriz compuesta por polvo de basanita (experimentos de tipo I). En otros casos, las partículas de cuarzo se englobaron en una matriz de basanita a la que se le añadió un 2 % of ZrO_2 (experimentos de tipo II). En ambos tipos de experimentos se añadió un 10 % de agua, la temperatura fue fija (1000ºC) y se ensayaron dos presiones diferentes: 0.3 y 2 GPa. El tiempo que duraron ambos tipos de experimentos fue de 48 horas. El notable tamaño de las partículas de cuarzo empleadas en estos experimentos garantiza un lento suministro de sílice a la reacción, y por tanto favorece la formación de cristales más grandes. Además, ello ha permitido observar claramente al microscopio electrónico de barrido el frente de reacción durante el proceso de fusión que afectó al cuarzo. El empleo de una matriz formada por basanita favoreció la fusión de la robusta red tridimensional del cuarzo, ya que aporta en elementos alcalinos al sistema. Además permite una fácil disolución del ZrO_2 en el líquido ya que aporta muy poca sílice al fundido. El agua se añadió para producir fundidos depolimerizados ricos en agua, que fuesen fluidos y permitiesen un rápido transporte de los elementos químicos, y así mejorar el crecimiento de los cristales de circón.

Las cápsulas empleadas fueron de oro-paladio (Au70Pd30) de 3 mm de diámetro y 0.15 mm de espesor, que tras rellenarse, como se ha indicado anteriormente, se sellaron a presión con un doblez, y se introdujeron en una celdilla de MgO. La temperatura se midió y controló con un termopar Pt100-Pt87Rh13. La presión del aceite se midió mediante un transmisor de presión DRUCK PTX 1400 conectado a un controlador OMRON E5CK. La presión se corrigió manualmente y se mantuvo dentro de un estrecho rango de ± 5 bar de presión de aceite, equivalente a ± 250 bar en la muestra. El calentamiento de la muestra se llevó a cabo a la mayor velocidad que permitía el sistema (100 K/minuto). Pasadas las 48 horas que duraron los experimentos, las cápsulas se enfriaron a una velocidad de unos 100 K/s.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Si bien el efecto de factores como la temperatura, el contenido en agua y la composición del sistema no se ha investigado en detalle en este trabajo, todas estas variables se trataron de optimizar con objeto de que se formaran buenos cristales de circón por reacción del cuarzo con la badeleyita.

Las imágenes de electrones retrodispersados obtenidas a partir de secciones pulidas de las cápsulas de los experimentos muestran que el crecimiento de circón no tuvo lugar en los experimentos realizados a P=0.3 GPa (Fig. 1a), mientras numerosos circones se formaron a P=2 GPa en el borde de las partículas de cuarzo recubiertos con el polvo de badeleyita (Fig. 1b). La fusión del cuarzo a P=2 GPa estuvo favorecida por la difusión de elementos químicos desde la basanita a través del recubrimiento de badeleyita hasta las partículas de cuarzo; los cuales aparecen incorporados al fundido que se localiza en el lugar ocupado inicialmente por las partículas de cuarzo en la cápsula. Cristales idiomorfos de hornblenda y titanita se formaron junto con los de circón en el contacto entre fundido y la matriz. Así pues, en los

palabras clave: Depolimerización, cristalización de circón, cilindro-pistón.

key words: Depolymerization, zircon crystallization, piston-cylinder.

* corresponding author: carmen.rodriguez@dgeo.uhu.es

experimentos a alta presión (P=2GPa) tuvo lugar un importante progreso de la reacción en el borde entre el cuarzo y la badeleyita (experimento de tipo I) y la basanita (experimentos de tipo II). Esas zonas donde se forma titanita y circón fueron un importante sumidero de

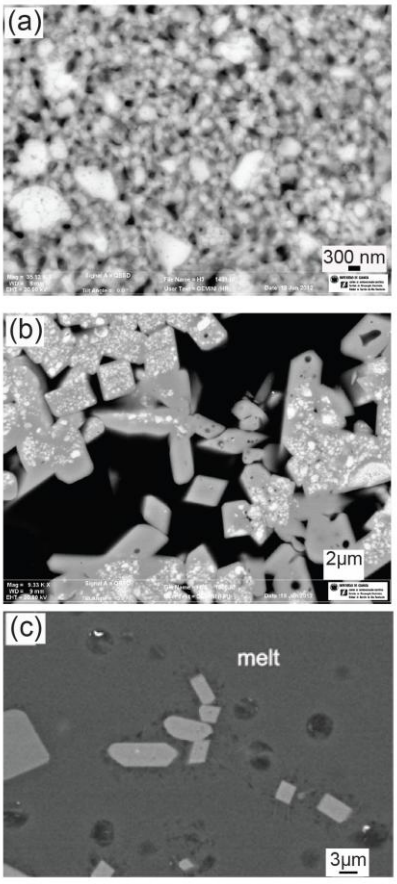


fig 1. *a) Imagen de electrones retrodispersados de badeleyita (b d y) rodeada por escaso vidrio (P=0.3 GPa; experimento de tipo I). b) Cristales de circón que incluyen restos de badeleyita (P=2GPa, experimento de tipo I). c) Cristales de circón formados dentro del fundido (P=2 GPa; experimento de tipo II).*

de especies químicas como ZrO_2 y TiO_2, que aparecen en cantidades muy bajas en el líquido residual. Por el contrario, a baja presión (P=0.3 GPa) no tiene lugar la fusión de cuarzo y por tanto no se forma circón. En el caso de los experimentos a P=2 GPa donde las partículas de cuarzo se englobaron directamente en la matriz de polvo de basanita, el circón creció del fundido formado dentro de los espacios ocupados por las partículas previas de cuarzo (Fig. 1c). Cristales esqueletales de circón se formaron también dentro de la matriz de la basanita a P=2 GPa. Altos contenidos de ZrO_2 (alrededor de 0.5 por ciento en peso) se obtuvieron para los líquidos formados a partir de fusión las partículas de cuarzo por reacción con la basanita de la matriz en los experimentos a P=0.3 GPa en donde aquellas no se rodearon de polvo de badeleyita. Sin embargo, el circón sólo precipitó a alta presión (P=2 GPa) cuando se formó una gran cantidad de líquido de composición más básica; mientras que en el escaso líquido rico en sílice formado a baja presión no se observa circón. De este modo, la existencia de cristales de circón a alta presión parece estar relacionado con un incremento de la cantidad y la basicidad del fundido y el hecho de que la disolución de las partículas de cuarzo se ve favorecida con la presión.

Los resultados experimentales obtenidos indican un incremento notable del progreso de la reacción con el aumento de la presión en todos los dos tipos de experimentos ensayados. Desde un punto de vista cinético, la disolución de las partículas de cuarzo es el proceso que controla la formación de fundido y la precipitación de circón. Los resultados experimentales indican que a alta presión las partículas de cuarzo funden completamente y cristaliza circón. Por el contrario, en los experimentos realizados a baja presión, las partículas de cuarzo no se disuelven, y en el poco fundido que se forma no se observan cristales de circón. La existencia de abundantes grumos de badeleyita que no han reaccionado con la sílice en los experimentos a 0. 3 GPa (Fig. 1a) indica que el aporte de sílice a estas zonas fue muy escaso. Igualmente las cantidades de fundido que se forman son muy bajas y el fundido se limita a un estrecho borde alrededor de las partículas de cuarzo. Cristales de hornblenda, plagioclasa, ilmenita, magnetita y ortopiroxeno se observan en relación con este escaso fundido que se forma a 0.3 GPa. Sin embargo, no se observan cristales de circón en relación con este fundido. Este escaso fundido formado a 0.3 GPa se caracteriza por tener menores cantidades de ZrO_2, NaO_2, CaO and H_2O y mayores de SiO_2 que el abundante fundido que formado a 2 GPa. Esto último está de acuerdo con otros resultados obtenidos a diferentes presiones en experimentos de fusión para sistemas relativamente simples saturados en agua (e.g. cuarzo-albita-ortoclasa; Johannes y Holtz, 1996, pág. 21). Estos trabajos indican que: 1) La composición obtenida para los fundidos saturados en agua muestra un descenso del contenido de cuarzo normativo con el aumento de la presión en los experimentos. 2) La temperatura del sólidus saturado en agua decrece considerablemente con el contenido en agua, y por tanto la cantidad de fundido incrementa con la presión.

Para evaluar el efecto de la presión en la reacción $SiO_2 + ZrO_2 = SiO_4Zr$, se ha calculado la variación de su energía de Gibbs a temperatura constante (1000 ºC) para diversas temperaturas mediante el software de Connolly (1990). La energía de Gibbs energy es más negativa, y por tanto la reacción progresa más, a medida que aumenta la presión. La dependencia de la energía de Gibbs de la presión se explica por el cambio de volumen de la reacción, y en particular por el fuerte cambio del volumen molar del cuarzo con el incremento de la presión. Esta observación está de acuerdo con el hecho bien conocido de que la solubilidad de la sílice aumenta con la profundidad para gradientes geotérmicos comunes (Spear, 1994, pág. 661); y con el hecho de que la estructura del cuarzo es fácil de comprimir, puesto que es muy abierta. Esto último se debe a que está basada en anillos de seis tetraedros donde los ángulos Si-O-Si y O-Si-O presentan valores muy próximos a los 180º y 109º respectivamente, lo que favorece la existencia de numerosos y fuertes enlaces Si-O.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto CGL2012-32169.

REFERENCIAS

Connolly, J. A. D. (1990): Multivariate phase diagrams: an algorithm based on generalized thermodynamics. Am. J. Sci., ***290****, 666–718.*

Hirschmann, M. M., Baker, Stolper, E. M., (1998): The effect of alkalis on the silica content of mantle-derived melts. Geochim. Cosmochim. Acta, ***62,*** *883–902.*

Johannes, W. & Holtz, F. (1996): Petrogenesis and Experimental Petrology of Granitic Rocks. Berlin. Springer, 335 pp.

Spear, F. S. (1993): Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths: Mineralogical Society of America Monograph 1: Washington, D.C., 799 p

Influencia de la Mineralogía en el Comportamiento Mecánico de las Fallas: El Caso de la Falla de Alhama de Murcia

/CATALINA SÁNCHEZ (1), ISABEL ABAD (1), JUAN JIMÉNEZ-MILLÁN (1), FERNANDO NIETO (2), DANIEL FAULKNER (3).*

(1) Departamento de Geología y CEACTierra, Unidad Asociada IACT (CSIC-UGR) Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas s/n 23071, Jaén (España)
(2) Departamento de Mineralogía y Petrología e IACT (CSIC-UGR), Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuentenueva s/n 18002, Granada (España)
(3) Rock Deformation Laboratory, Department of Earth and Oceanic Sciences, University of Liverpool, 4 Brownlow Street, L69 3GP (UK)

INTRODUCCIÓN

Las fallas de la corteza terrestre son zonas de cizalla intrínsecamente más débiles que la roca intacta circundante (Sibson 2002). La presencia en las rocas de falla de materiales con coeficientes de fricción inferiores a 0,6 se ha sugerido como una posible causa del debilitamiento de las zonas de falla en la corteza media y superior (Moore y Lockner, 2004). Los filosilicatos presentan un comportamiento débil y con bajos coeficientes de fricción (μ) ante esfuerzos de cizalla (Moore y Lockner, 2004). La mayoría de los coeficientes de fricción de los filosilicatos se encuentra en el intervalo de μ=0,2-0,5 (Behnsen y Faulkner, 2012). Por tanto, la caracterización mineralógica del protolito y de las rocas de falla, con especial énfasis en los minerales de la arcilla, puede proporcionar información relevante para analizar el comportamiento mecánico de una falla.

El sur de la Península Ibérica es un área tectónicamente activa como consecuencia de la colisión entre la placa tectónica europea y la africana. En la zona, son numerosas las fallas activas. Este es el caso de la falla de Alhama de Murcia, responsable de la nucleación del terremoto de Lorca en Mayo de 2011. Este terremoto, de magnitud 5,1 (Martínez-Díaz et al., 2012), causó daños significativos en la provincia de Murcia y un total de 9 víctimas mortales y cientos de heridos.

El objetivo de este estudio es identificar las posibles diferencias en el contenido en filosilicatos entre el protolito y las rocas afectadas por la falla de Alhama de Murcia y evaluar los posibles efectos sobre la actividad sísmica de la falla.

CONTEXTO GEOLÓGICO y MATERIALES

La falla de Alhama de Murcia, es una falla de salto en dirección, de orientación NE-SW, ubicada en la parte oriental de la Cordillera Bética, desde la depresión de Huercal-Overa hasta los alrededores de Murcia (Masana et al. 2004) con unos 100 km de longitud.

El muestreo se ha realizado en el segmento Lorca-Totana, que es el que presenta la máxima concentración de actividad sísmica (Masana et al. 2004). Se tomaron un total de 27 rocas de falla en tres afloramientos distintos, uno de ellos una trinchera abierta tras el terremoto de 2011.

La falla de Alhama de Murcia corta rocas de las Zonas Internas de la Cordillera Bética, concretamente, del Complejo Alpujárride (esquistos y filitas), que son los materiales que han sido objeto de muestreo y también afecta a las formaciones margosas del Neógeno tardío de la cuenca de Lorca (Silva, 2014). La mineralogía del protolito alpujárride fue descrita en el área de Sierra Espuña por Abad et al. (2003).

CARACTERIZACIÓN MINERAL

Las resultados obtenidos por difracción de rayos X (XRD), de la fracción total y la <2 μm, indican que todas las muestras están formadas mayoritariamente por micas dioctaédricas potásicas y sódicas, además de cuarzo. También se ha identificado en todas ellas caolinita. Sin embargo, sólo se han identificado ocasionalmente clorita, esmectita, feldespato potásico, carbonatos y hematites.

El estudio llevado a cabo mediante láminas delgado-pulidas en el microscopio electrónico de barrido (SEM/BSE) ha permitido reconocer dos tipos principales de texturas: el primero es una filita con foliación bien desarrollada y alternancia de bandas de cristales de filosilicatos orientados con bandas de cristales de cuarzo, carbonatos y hematites de aspecto microbrechoide; el segundo tipo de roca es una roca de falla de aspecto milonítico en la que se observan bandas deformadas (aunque conservando su foliación original) con los minerales muy fracturados formando una mezcla casi homogénea de pequeños cristales de dolomita, óxidos de hierro, óxidos ferromagnesianos (ferropericlasa) y micas dioctaédricas (Fig. 1).

Las micas de las rocas estudiadas tienen composiciones variables (entre fengita y mica sódico-potásica) que coexisten dentro de la misma roca pero en cristales separados.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La mineralogía descrita en las rocas metamórficas afectadas por la falla es similar a la del protolito alpujárride (Abad et al., 2003) salvo en dos aspectos, la presencia de esmectita en las filitas alpujárrides de Sierra Espuña, practicamente ausente en las rocas de falla y la presencia en estas de caolinita, mineral descrito en la totalidad de las rocas de falla muestreadas, que sin embargo no se ha identificado en el protolito. Desde el punto de vista textural, las diferencias observadas a escala micrométrica son notables, ya que mientras que en las rocas de falla la deformación frágil es evidente, las filitas protolíticas presentan una foliación muy bien desarrollada con micas y cloritas preferencialmente orientadas y alternando con granos de cuarzo

palabras clave: Caolinita, Falla de Lorca, Minerales de la Arcilla, SEM/BSE, Sismicidad.

key words: Clay minerals, Kaolinite, Lorca fault, Seismicity, SEM/BSE.

* corresponding author: **mlabad@ujaen.es**

alargados y agregados de carbonatos y óxidos (Abad et al., 2003 Fig. 3a).

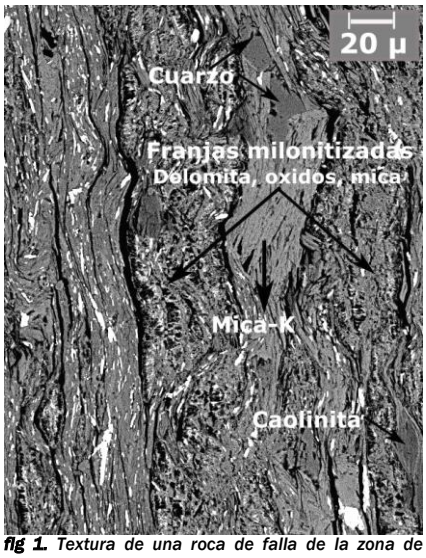


fig 1. *Textura de una roca de falla de la zona de Lorca, milonitizada.*

La presencia de caolinita autigénica debe de estar probablemente relacionada con una alteración de los feldespatos de la roca original ligada a procesos hidrotermales. La identificación de la misma llenando espacios de distensión que siguen una orientación preferencial concordante con la foliación original en las rocas de falla puede tener consecuencias muy importantes durante los procesos de fricción sobre el plano de falla. Según Benhsen y Faulkner (2012), la caolinita tiene un coeficiente de fricción de 0,40 en seco y 0,29 en húmedo mientras que Moore y Lockner (2004), indican que su coeficiente de fricción puede llegar a 0,84 en seco y 0,51 en húmedo. En cualquier caso, el coeficiente de fricción de la caolinita es alto si se compara con el de las arcillas expansivas: 0,39 en seco y 0,12 en húmedo (Benhsen y Faulkner, 2012) Según observaciones de Cooke et al. (2012), la caolinita puede producir un comportamiento inestable a mayores velocidades de desplazamiento. Esta inestabilidad ha sido relacionada con la nucleación de terremotos y la propagación de ondas sísmicas (Fagereng et al., 2014).

La casi total ausencia de arcillas expansivas en las rocas del plano de falla contribuye a que la mecánica de la falla de Alhama de Murcia en el segmento estudiado esté controlada en gran parte por mecanismos frágiles más que por mecanismos de deformación plástica. La presencia de minerales con mayores coeficientes de fricción como cuarzo, micas y caolinita que, a su vez, presentan comportamientos inestables de acuerdo con las leyes de fricción descritas por Dieterich (1972) y Ruina (1983) podría desencadenar una liberación más explosiva de la energía elástica (Fagereng et al., 2014) que en otros segmentos de la falla y de esta forma concentrar la mayor actividad sísmica en el segmento de Lorca-Totana.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a J.A. López Martín su disponibilidad y asesoramiento en el muestreo. Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos de Investigación CGL2011-30153-C02-01 y CGL2011-30153-C02-02 y la beca FPI BES-2012-052 562 del Ministerio de Economía y Competitividad de España.

REFERENCIAS

Abad, I., Nieto, F., Peacor, D.R. y Velilla N. (2003): Prograde and retrograde diagenetic and metamorphic evolution in metapelitic rocks of Sierra Espuña (Spain). Clay Minerals ***38****, 1-23.*

Behnsen, J. & Faulkner D.R. (2012): The effect of mineralogy and effective normal stress on frictional strength of sheet silicates. Journal of Structural Geology, ***42****, 49-61.*

Cooke, M.L. & van der Elst N.J. (2012): Rheologic testing of wet kaolin reveals frictional and bi-viscous behavior typical of crustal materials, Geophys. Res. Lett., ***39****, L01308.*

Dieterich, J.H. (1972): Time-dependence of rock friction. Journal of Geophysical Research, ***77****, 3690–3679.*

Fagereng, A., Toy, V.G., Rowland, J.V. (2011): (eds) Geology of the Earthquake Source: A Volume in Honour of Rick Sibson. Geological Society, London, Special Publications, ***359****, 1–16. DOI: 10.1144/SP359.1*

Martínez-Díaz, J.J., Ivarez-Gómez, J.A., García-Mayordomo, J., Insua-Arévalo, J.M., Martín-González, F., Rodríguez-Peces, M.J. (2012): Interpretación tectónica de la fuente del terremoto de Lorca de 2011 (MW 5,2) y sus efectos superficiales. Boletín Geológico y Minero, ***123,*** *4, 441-458. ISSN: 0366-0176.*

Masana, E., Martínez-Díaz, J.J., Hernández-Enrile, J.L. y Santanach, P. (2004): The Alhama de Murcia fault (SE Spain), a seismogenic fault in a diffuse plate boundary: Seismotectonic implications for the Ibero-Magrebian region, J. Geophys. Res., ***109****, B01301. DOI:10.1029/2002JB002359.*

Moore, D. & Lockner, D. (2004): Crystallographic controls on the frictional behavior of dry and water-saturated sheet structure minerals. Journal of Geophysical Research ***109****, B03401.*

Ruina, A. (1983): Slip instability and state variable friction laws. Journal of Geophysical Research, ***88****, 10 359–10 370.*

Sibson, R.H. (2011): The scope of earthquake geology. In: Fagereng, A° ., Toy, V. G. & Rowland, J. V. (eds) Geology of the Earthquake Source: A Volume in Honour of Rick Sibson. Geological Society, London, Special Publications, ***359****, 319–332.*

Silva, P.G. (2014): The Guadalentín Tectonic Depression, Betic Cordillera, Murcia. F. Gutiérrez and M. Gutiérrez (eds.), Landscapes and Landforms of Spain, World Geomorphological Landscapes. DOI: 10.1007/978-94-017-8628-7_2.

Efecto del pH en la Movilidad de Metales en un Estuario Afectado por Drenajes Ácidos de Mina

/ AGUASANTA M. SARMIENTO (1), KARINA LECOMTE (2), JOSÉ MIGUEL NIETO (3), JOSÉ BORREGO (3)*

(1) Dpto. Geodinámica y Paleontología. Campus de El Carmen. Universidad de Huelva. 21071, Huelva (España)
(2) CONICET-Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba (Argentina)
(3) Dpto. Geología. Campus de El Carmen. Universidad de Huelva. 21071, Huelva (España)

INTRODUCCIÓN

Los estuarios de los ríos Tinto y Odiel se localizan en el sector central de la costa de Huelva en el noroeste del Golfo de Cádiz. Estos ríos se encuentran fuertemente afectados por los drenajes ácidos (Sarmiento et al., 2009a) de las minas que han sido explotadas para el aprovechamiento de la pirita durante siglos en la Faja Pirítica Ibérica (SO de la Península Ibérica). Ambos ríos descargan grandes cantidades de metales y metaloides al Océano Atlántico, con valores estimados de 7900 toneladas/año de Fe, 5800 tn/año de Al, 3500 tn/año de Zn, 1700 tn/año de Cu, y menores cantidades de otros elementos (Olías et al., 2006).

Cuando las aguas ácidas y ricas en metales de los ríos Tinto y Odiel se mezclan con las aguas salinas de los estuarios, se producen gran cantidad de procesos químicos y fisicoquímicos que controlan las características de las fracciones disueltas y particuladas. Las elevadas concentraciones de hierro, aluminio y sulfato y los valores de pH son los que, principalmente, van a determinar la composición química y mineralógica del agua y de los sedimentos del estuario.

Son muchos los estudios realizados en esta zona con diversos objetivos (Carro et al., 2007; López-González et al., 2012; Asta et al., 2015), no obstante el interés que presenta la movilidad de los elementos tóxicos entre la interacción agua/sedimento promueve un nuevo estudio.

El objetivo de este trabajo es evaluar y cuantificar, mediante experiencias de laboratorio, la movilidad de algunos elementos durante el proceso de mezcla entre un lixiviado minero y agua de mar.

Con el fin de intentar obtener mayores registros de los elementos estudiados tanto en la fase acuosa como precipitada, se ha utilizado una muestra de drenaje ácido con una elevada concentración de elementos disueltos y un bajo pH, eligiendo para ello las aguas de la cabecera del río Tinto, cuya conductividad eléctrica supera los 20 mS/cm todo el año (Sarmiento et al., 2009b).

METODOLOGÍA

La muestra del río Tinto fue tomada en la zona llamada Nacimiento del Río Tinto (37° 7' 58" N) y la muestra de agua de mar en la playa del Espigón de Huelva (6° 51' 43" W). Los parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad eléctrica y potencial rédox) fueron medidas in situ. Se tomaron muestras filtradas a 0.22 µm de tamaño de poro para el análisis de aniones, y además, aciduladas con HNO_3 suprapur para el análisis de cationes.

La determinación de los ratios de mezcla necesarios para conseguir el pH deseado tuvo que realizarse a pie de playa, debido a los enormes volúmenes de agua de mar necesitados. Una vez calculados, se continuó con la experiencia en los laboratorios del Departamento de Geología de la Universidad de Huelva.

Se realizaron 6 experiencias mezclando diferentes proporciones de agua de mar y del río Tinto hasta conseguir los pH de 3, 3.5, 4, 5, 6 y 7. De cada mezcla se recogieron muestras del precipitado obtenido y del agua resultante. El precipitado fue tratado con una disolución de HNO_3/HCl a 70°C hasta casi sequedad y extraído con agua MilliQ. Los cationes y aniones disueltos tanto en agua como en los líquidos extractantes fueron analizados mediante ICP-MS y cromatografía iónica, respectivamente.

RESULTADOS

El río Tinto en su nacimiento presenta un pH de 1,7 y una conductividad eléctrica de 25,8 mS/cm, mientras que el agua de mar exhibe valores de 7,9 y 55,2 mS/cm, respectivamente.

Los resultados obtenidos en el ensayo de mezclas indicaron que los volúmenes de agua de mar necesarios para alcanzar los diferentes valores de pH fueron enormes: por cada litro de agua del río Tinto se necesitaron hasta 320 litros de agua del mar para alcanzar un pH de 4 (Fig. 1); de los cuales, aproximadamente 200 litros se consumieron durante el proceso buffer ejercido por la precipitación de Fe (pH entre 2.8 y 3.5).

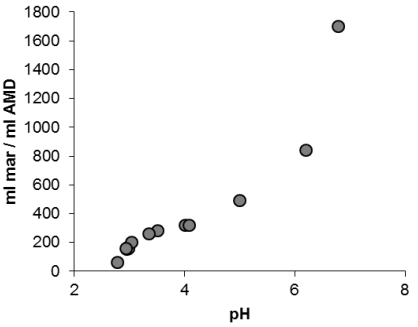


fig 1. *Relación entre los volúmenes de agua de mar y río Tinto en función del pH de mezcla.*

La Tabla 1 muestra la concentración de algunos elementos analizados tanto en las muestra originales (Río Tinto y agua de mar) como en las fases acuosas y precipitadas de las mezclas realizadas.

Las concentraciones presentes en agua frente al sedimento disminuyen exponencialmente en función del pH para todos los elementos (coeficiente de correlación entre 0.7 - 0.9) excepto para el As que aumenta dicha relación.

palabras clave: Movilidad de Metales, Mezcla Estuarina, Drenaje Ácido de Minas

key words: Metal Mobility, Estuarine Mixing, Acid Mine Drainage

* corresponding author: **aguasanta.miguel@dgeo.uhu.es**

	Al	Fe	Cr	Co	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
Tinto	2844140	21042180	350	20351	15314	16092	7590	150	453	<ld	68437	1091
Mar	<ld	<ld	<ld	0.45	2.73	16.2	3.03	0.35	<ld	19496	4955	1426
					µg/L en agua							
pH 3	16650	12850	2.08	142	94.9	94.3	0.91	0.89	2.74	19275	4435	1366
pH 3.5	9890	940	0.42	78.1	60.4	70.8	0.57	0.65	1.56	19287	4136	1301
pH 4	8250	505	<ld	70.8	51.4	63.8	0.59	0.67	1.04	19403	4071	1425
pH 5	873	177	<ld	49.5	23.6	47.3	0.53	0.49	0.52	19424	3948	1249
pH 6	<ld	<ld	<ld	26.5	5.20	24.2	0.62	0.38	0.07	19500	3781	1160
pH 7	<ld	<ld	<ld	13.0	0.80	11.6	0.78	0.30	1.18	19677	2984	1226
					mg/Kg en precipitado							
pH 3	1924	427178	5.98	1.52	10.8	20.0	205	0.01	4.84	3784	107	4374
pH 3.5	3259	440815	10.9	1.70	17.7	25.0	204	0.02	8.34	1902	917	10279
pH 4	6853	411673	12.0	1.79	31.2	30.4	184	0.02	11.1	1755	781	2521
pH 5	38162	342166	11.1	2.62	131	48.0	156	0.04	15.0	1320	813	7260
pH 6	50652	320043	13.9	11.8	282	275	170	0.10	26.7	1165	779	10898
pH 7	43106	258777	15.8	21.3	327	489	166	0.24	41.0	295	784	22670

Tabla 1. *Concentraciones obtenidas en las fracciones disueltas y precipitadas después de las mezclas realizadas a los diferentes pHs estudiados. Para las muestras de agua se presentan los valores en µg/l, mientras que para las muestras de precipitados los valore son en mg/Kg. (<ld: por debajo del límite de detección).*

De los resultados se obtiene que, para alcanzar un pH de 3, se necesitaron 170 litros de agua de mar por cada litro de agua del río Tinto. En estas condiciones la mayoría de los elementos analizados se encuentran en disolución, excepto el Fe que pasa a la fase precipitada en un 89.6%, y el arsénico en un 98%. Para que la mezcla de aguas tuviese un pH de 3.5 se necesitó un total de 280 litros de agua de mar por cada litro de río Tinto. La disolución resultante analizada indica que el 98.7% del Fe inicial precipita, junto con el 66% de Cr, 3.5% de Pb y 2.6% de Al. A pH 4 menos del 1% de Fe y Cr quedan en disolución, estando casi en su totalidad en la fase precipitada, junto con el 7.2% del Al y el 27% del Pb inicial. Un total de 492 litros de agua de mar por cada litro de río se necesitan para que la disolución resulte en un pH de 5. En ella, casi el 85% del Al inicial ha desaparecido de la fase acuosa, junto con el 24% y el 43% de Cu y Pb, respectivamente. Para alcanzar un pH de 6 se utilizó un total de 840 litros de agua de mar. A este pH, el 97% del Al inicial ha precipitado, junto con el 72% de Cu y el 87% de Pb.

Finalmente se necesitaron hasta 1700 litros de agua salina para conseguir una disolución de pH 6.8. En estas condiciones casi neutras, elementos como Fe, Al, Cu, Cr se encuentran en muy baja concentración en la fase acuosa. La Fig. 2 muestra la cantidad (en gramos) que queda en disolución después de las mezclas a diferentes pH. Como se puede observar, elementos como Co y Zn se mantienen en disolución durante todo el rango de pH, aumentando incluso su movilidad a pH 5. Otros elementos como As y Cd presentan mayor movilidad a mayores valores de pH y el Pb a partir de pH 6.

Con respecto a los aniones, se observa un aumento en la cantidad de sulfatos y nitratos que precipita en función del pH (del 16 al 40% del sulfato y del 4 al 14% del nitrato), mientras que prácticamente todo el cloruro se mantiene en la fase acuosa.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto METODICA (CGL2010-21956-C02) del Ministerio de Ciencia e Innovación. AM sarmiento ha sido financiada a través del Programa de Fortalecimiento de las Capacidades en I+D+I de la Universidad de Huelva.

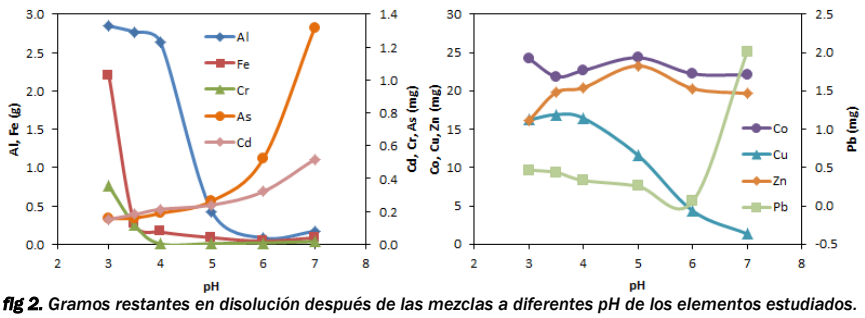


fig 2. *Gramos restantes en disolución después de las mezclas a diferentes pH de los elementos estudiados.*

REFERENCIAS

Asta, M.P., Calleja, M., Pérez-López, R., Auqué, L. (2015): Major hydrogeochemical processes in an Acid Mine Drainage affected estuary. Mar. Pollut. Bull., ***91****, 295-305.*

Carro, B., Borrego, J., López-González, N. (2007): Comportamiento del FE y otros metales en el agua de un sistema fluviomarino afectado por procesos de mezcla ácida (Ría de Huelva, España). Geogaceta, ***43****, 71-74.*

López-González, N., Borrego, J., Carro, B., Grande, J.A., De la Torre, M.L. & Valente, T. (2012). Rare-earth-element fractionation patterns in estuarine sediments as a consequence of acid mine drainage: A case study in SW Spain. Boletín Geológico y Minero, ***123****, 55-64.*

Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M. (2006). Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). Appl. Geochem., ***21****, 1733-1749.*

Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías, M., Cánovas, C.R. (2009a). Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain). Appl. Geochem., ***24****, 967-714.*

Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Casiot, C., Elbaz-Poulichet, F., Egal, M. (2009b). Inorganic arsenic speciation at river basin scales: The Tinto and Odiel Rivers in the Iberian Pyrite Belt, SW Spain. Environ. Pollut., ***157****, 1202-1209.*

Caracterización Química Mediante ESEM de Polvo Doméstico en Zonas Urbanas Próximas a Polígonos Industriales

/ RAQUEL TORRES-SÁNCHEZ (1), ANA Mª SÁNCHEZ DE LA CAMPA (1), MARÍA BELTRÁN MUNIZ (1), DANIEL SÁNCHEZ RODAS (1), JESÚS D. DE LA ROSA (1)*

(1) Unidad Asociada CSIC-Universidad de Huelva "Contaminación Atmosférica", CIQSO, Campus El Carmen, 21071 Huelva (Spain)

INTRODUCCIÓN

Gran parte de nuestra vida, un 90% (US EPA, 1997) estamos expuestos al polvo doméstico. Su composición está determinada por dos grandes factores: las condiciones medioambientales de la región y las actividades que se practiquen en el hogar. Una gran cantidad de fuentes generadoras de polvo doméstico se han identificado, desde fuentes externas (tráfico, demoliciones de edificio e industria) hasta internas (calefacción, cocina, fumar y pinturas).

El polvo doméstico está constituido por partículas de diferente tamaño que pueden ser ingeridas o inhaladas, incrementando la toxicidad del mismo. Los metales generalmente no son degradables y pueden acumularse en tejidos grasos afectando negativamente al Sistema Nervioso Central y al funcionamiento de órganos internos, lo que favorece la aparición de cáncer entre otras enfermedades (Dockery and Pop, 1996; Nriagu, 1998). La exposición a elementos tóxicos es de principal interés para los niños debido a su comportamiento mano-boca y su debilidad fisiológica.

En este trabajo se ha realizado una caracterización química del polvo doméstico de la ciudad de Huelva. Se trata de una ciudad situada en el extremo SO de la Península Ibérica que ha experimentado un proceso de industrialización relevante desde la segunda mitad del siglo XX, destacando dos polígonos industriales en su cercanía que incluyen la segunda fundición de cobre más importante de Europa y una refinería de petróleo, además de almacenamiento en superficie de residuos de fosfoyesos producidos por la industria de fertilizantes.

La caracterización química de muestras de polvo doméstico de viviendas de Huelva, se ha realizado mediante Microscopía de Barrido Ambiental con Espectrómetro de Dispersión de Energía (ESEM-EDS), con objeto de conocer la posible influencia de la actividad industrial y urbana en la composición del mismo. También se ha realizado un estudio de las partículas derivadas de la degradación de pinturas de pared del interior de viviendas, con objeto de conocer su influencia en la composición del polvo doméstico.

METODOLOGÍA

En este estudio se han empleado 9 muestras de polvo doméstico en la ciudad de Huelva y una más de una población próxima (Aljaraque), esta última alejada de los centros industriales y de la misma ciudad. También se analizaron 8 muestras de fragmentos de pared pintada. El muestreo se realizó en octubre de 2013. Las muestras fueron seleccionadas a partir de un centenar correspondiente a un estudio geoquímico previo realizado en la misma zona, en el cual se determinó el contenido de metales mediante ICPOES e ICPMS (Torres-Sánchez et al., 2014).

El muestreo se realizó en la parte superior de estanterías o muebles, alejadas de puntos de combustión (cocina o humo de tabaco). La forma, tamaño y composicion química de las particulas se analizaron mediante Microspcopía de Barrido Ambiental con Espectrómetro de Dispersión de Energía (ESEM-EDS) con un equipo FEI-QUANTA 20 de la Universidad de Huelva.

	Polvo doméstico	Pared pintada
Arcilla±Ca±K±Fe	XX	
Barita	XX	XX
Barita±Fe±K±Cu±P±Pb±As	X	X
Ba	XX	XXX
Yeso±Fe±Pb±As		XXX
Fe+S±Cu	XX	XX
Fe±Si±Cr	X	X
Ce+La±Fe	XXX	X
Cu±As±Zn±Pb±S	X	XX
Cu	XXX	XX
Pb±As	X	XX
Bi	X	
Sn	X	
Celestina	XX	
Zn+S	XX	
Ti	X	XXX
Zr	X	
Fe+Zn	XX	
Fe+Cr+Ni+Mn	X	
Leyenda		
Presente	X	
Abundante	XX	
Muy abundante	XXX	

Tabla 1. Composición de las partículas presentes en polvo doméstico y derivadas de la degradación de pinturas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se resumen los tipos composicionales principales observados en las partículas de polvo doméstico, los cuales se caracterizan por un conjunto de fibras y partículas de arcillas y barita. Además se encuentran partículas constituidas por S+Zn, Fe+Zn, Fe+Cr+Ni+Mn, Bi, Sn, Zr, Ba, Cu, Pb+As y Ti (fig 1). Gran parte de estos elementos están relacionados con los suelos contaminados que rodean los polígonos industriales próximos a la ciudad de Huelva, caracterizados por altas concentraciones de metales (Guillén et al., 2011), los cuales han sido acumulados durante décadas a partir de

palabras clave: *Polvo doméstico, Metales, Pintura, Suelo contaminado.*

keywords: *Household dust, Paints, Metals, Polluted soil.*

* *corresponding author:* ***rttorsan@gmail.com***

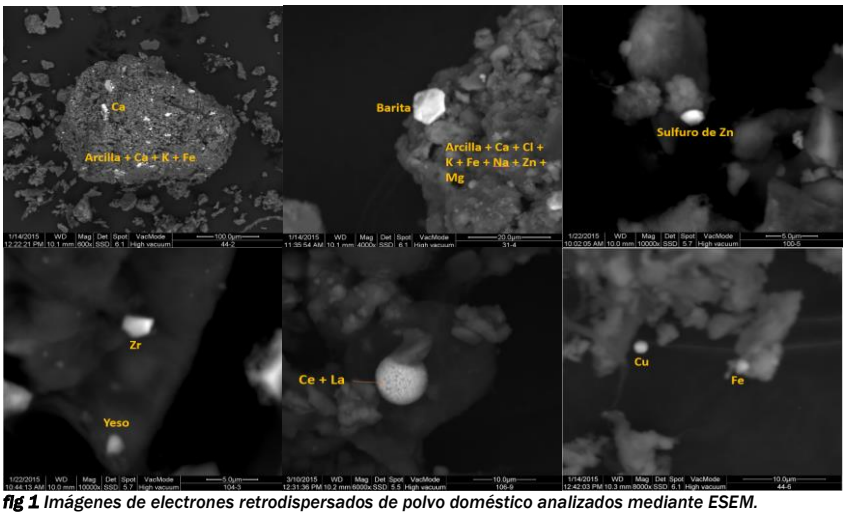


fig 1 *Imágenes de electrones retrodispersados de polvo doméstico analizados mediante ESEM.*

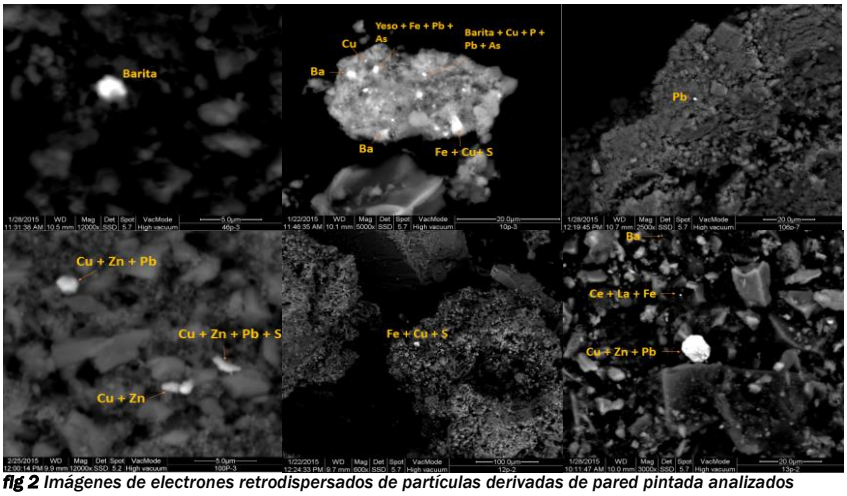


fig 2 *Imágenes de electrones retrodispersados de partículas derivadas de pared pintada analizados mediante ESEM.*

residuos mineros e industriales.

Con objeto de conocer la contribución en metales derivados de la descomposición de pintura de pared a las muestras de polvo doméstico, también se ha realizado una caracterización mediante ESEM de fragmentos de paredes, destacándose la presencia de barita, yeso y partículas de Cu y Ti, principalmente (fig 2). La pintura ha sido identificada previamente como fuente en el polvo doméstico de Mn, Cu, Cd, Pb y Zn (Tong and Lam, 2000), añadiendo a partir de este estudio los elementos Ba, As, Cr, K y Sr. Este catálogo de metales está muy relacionado con el color de las mismas: el color verde indica la presencia de Cr y Cu mientras que las paredes de color amarillo o beige presentan una mayor concentración de Sr. Las tonalidades naranjas u ocres están relacionadas con pigmentos de óxidos de hierro, por lo que suponen un aporte extra de Fe al polvo doméstico.

CONCLUSIÓN

En este estudio se ha realizado un estudio mediante ESEM de polvo doméstico muestreado en zonas urbanas de Huelva, destacándose la presencia de arcillas, barita y partículas compuestas por S+Zn, Fe+Zn, Fe+Cr+Ni+Mn, Bi, Sn, Zr, Ba, Cu, Pb+As y Ti, muy relacionadas con la composición química de suelos contaminados próximos a la ciudad de Huelva. En el caso de barita, yeso y Cu+Ti, el origen de estos contaminantes puede estar relacionado además con la degradación de pinturas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto CGL-2014-5463-P) y por las Conserjerías de Medio Ambiente (Proyecto 10/2013/PC/00) e Economía, Innovación Ciencia y Empleo (2011 RNM 7800).

REFERENCIAS

Dockery D. & Pope A. (1996): Epidemiology of acute health effects: summary of time series studies, In: Wilson, Spengler, editors. Particles in our air. Concentration and health effects. Cambridge, MA, USA: Harvard University Press, 123-147.

Guillén, M.T., Delgado, J., Albanese, S., Nieto, J.M., Lima, A., De Vivo, B. (2011): Environmental geochemical mapping of Huelva municipality soils (SW Spain) as a tool to determine background and baseline values. J Geoch Expl 109: 59-69.

Nriagu J.O. (1998): A silent epidemic of environmental metal poisoning? Environ Pollut 50, 139-161.

*Tong S.T.Y., Lam K.C. (2000): Home sweet home? A case study of household dust contamination in Hong Kong. Sci Total Environ **256**: 115-123*

Torres-Sánchez R., Sánchez de la Campa A.M., Beltrán Muniz M., Sánchez-Rodas D., de la Rosa J. (2014): Chemical composition o.f household dust as air quality tracer of the city of Huelva. 2nd Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology RICTA 2014. Proceedings Book: 164.

US EPA (1997): Exposure factors handbook. EPA/600/P-95/002Fa-c. Washington, DC: U.S. EPA National Center for Environmental Assesment Office of Research and Development.

Ore Mineralogy of Bimodal-mafic VMS Deposits Hosted in Early Cretaceous Greater Antilles Island-arc Tholeiite Series

/ LISARD TORRÓ (1), JOAQUÍN A. PROENZA (1), JOAN CARLES MELGAREJO (1), PURA ALFONSO (2)*

(1) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona (UB), Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona (Spain)
(2) Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals, Universitat Politècnica de Catalunya. Av. Bases de Manresa 61-73, 08240 Manresa, Catalonia (Spain)

INTRODUCTION

VMS deposits in the Greater Antilles are described throughout the Dominican Republic and Cuba, genetically linked to two main episodes of the island-arc tectonic and magmatic evolution: 1) bimodal mafic type deposits, formed during the earliest stages of island-arc volcanism and 2) mafic (Cyprus) type, formed in mature back-arc basins (Nelson et al., 2011). Bimodal-mafic VMS deposits are in the main hosted in tholeiitic volcanic rocks of Early Cretaceous age of the Maimón and Amina Formations in Cordillera Central of the Dominican Republic and in Los Pasos Formation and Purial Complex in central and eastern Cuba respectively.

The Dominican Cerro de Maimón Cu-Zn-Au-Ag deposit, hosted in the Maimón Fm., is located 70 km northwest of the Santo Domingo capital city and 7 km east of the Maimón town. Operated by Perilya, it is the only VMS deposit currently under production in the Caribbean realm. The Cuban San Fernando and Antonio VMS deposits are hosted in the Los Pasos Formation, in the Manicaragua municipality in the Villa Clara province, about 20 km south of Santa Clara city and 290 km east of the Havana capital city.

Lithochemistry of the volcanic sequences of the Maimón and Los Pasos Formations turned out to represent an exceptional record of the very first magmatic expressions connected to the onset of an intraoceanic subduction case (Rojas-Agramonte, 2011; Torró et al., 2015). The study of the VMS mineralizations that these two Formations host is, hence, an extraordinary opportunity to describe and understand VMS mineralizing systems linked to the most primitive arc volcanism. Here we present a summary on the ore mineralogy and textures of the Cerro de Maimón, San Fernando and Antonio stratiform primary ores.

GEOLOGICAL SETTING

The geology of the islands of Hispaniola (Haiti and the Dominican Republic) and Cuba resulted largely from the Cretaceous-Tertiary oblique convergence and underthrusting of the North American (Proto-Caribbean) Plate beneath the Caribbean island-arc since ca. 135 Ma (Rojas-Agramonte et al., 2011). The Greater Antilles island arc hosts a wide record of subduction-related volcanism which comprises boninitic and island-arc tholeiitic (IAT) series of dominant Lower Cretaceous age, commonly referred to as Primitive Island Arc (PIA/IAT) that graded to calc-alkaline (CA) and high-K calc-alkaline (K-CA) series during the Upper Cretaceous-Eocene time.

The Lower Cretaceous Maimón and Los Pasos Formations are part of the oldest and chemically most primitive island-arc volcanism in the Caribbean region. On the basis of lithogeochemical data, Torró et al. (2015) classified the basalts of the Maimón Formation as FAB (Fore Arc Basalts), boninites and less abundant low-Ti IAT (LOTI), and those of the Los Pasos Formation as LOTI and normal IAT. Felsic volcanics from the two Formations are geochemically analogous and present M-type, boninitic and tholeiitic signatures, classifying as FIV-type and reflecting typical compositions of post-Archaean VMS-bearing juvenile volcanic suites.

Rocks of the Maimón Formation are metamorphosed to greenschist facies. Draper et al. (1996) suggested that the obduction of the Loma Caribe peridotite, tectonically emplaced over the Maimón Formation, resulted in deformation and metamorphism of the Maimón Formation, particularly in the Ozama shear zone, in which the Cerro de Maimón deposit is located. In contrast, the Los Pasos Formation is only locally deformed by folding. The intrusion of the Manicaragua Batholith granitoids at ca. 83 to 89 Ma (Rojas-Agramonte et al., 2011) resulted in local development of low-grade contact metamorphism.

ORE MINERALOGY AND TEXTURES

Pyrite, chalcopyrite, sphalerite and less abundant tennantite are the major (>99 % in volume) ore components in the three studied deposits; a variety of trace minerals such as galena, sulfosalts, arsenides, tellurides, etc. complete the list and depict three relatively complex although largely analogous paragenetic sequences and formation/recovery/deformation histories. Chalcopyrite, sphalerite and tennantite occur in the main as matrix of pyrite grains and show evidences of plastic deformation and recovery/recrystallization at lower temperature than pyrite. Pyrite, in contrast, displays a conspicuous variety of textures outlining an increasing metamorphic/deformation grade from Antonio to Cerro de Maimón throughout San Fernando deposits (in the knowledge that the nature of metamorphism was different in the Cuban and the Dominican cases). Increase in metamorphic grade resulted in a progressive pyrite average grain-size augmentation and obliteration of original sedimentary-diagenetic growths and syn-sedimentary hydrothermal replacements (i.e. zone refining). Relicts of the first were only preserved in Antonio ores in the form of local framboidal and colloform growths and microcrystallite textures. Spongy texture is the dominant one in this deposit whereas it is sparse in San Fernando

palabras clave: VMS, Arco-isla Caribeño, Inicio de subducción, Geoquímica de sulfuros.

key words: VMS, Caribbean island-arc, Subduction initiation, Sulfide geochemistry.

* corresponding author: lisardtorro@hotmail.com

and nonexistent in Cerro de Maimón; along with spongy textures, free or impingement overgrowths of euhedral and subhedral pyrite crystals with spongy cores and inclusions- and/or porosity-free rims are representative of syn-depositional hydrothermal replacements. Is in Cerro de Maimón where the effects of deformation and metamorphism on sulfides reached greater magnitude; annealment or foam textures with triple junctions at 120º in metablastic pyrite alternate with intense microfracturing and blow-apart and porphyroclastic textures locally developing adjacent pressure shadows.

In Cerro de Maimón ores, the coexistence of cataclastic and annealment textures in pyrites even over short distances is observed to correlate with the abundance and composition of matrix phases within pyrite grains. Porphyroblastesis of pyrite in soft sulfide matrix (i.e. chalcopyrite and sphalerite) enhanced pyrite grain growths whereas where pyrite grains impinged upon one another (i.e. little or inexistent matrix), significant fracturing occurs. By means of orientation contrast (OC) imaging and electron backscatter diffraction (EBSD), Barrie et al. (2010) concluded that the preservation of annealment textures in greenschist metamorphosed Norwegian Caledonides massive sulfides potentially represented surface-driven processes (re-arrangement by a dissolution/ syntaxial overgrowth) during the metamorphism; this conclusion contrasts with the classical assumption that foam textures results from recrystallization. The very limited gold mobilization during metamorphic upgrading observed may be a likely consequence.

Syn-metamorphic (including pre-, syn- and post-metamorphic peak) sulfide recovery/recrystallization led to the metamorphic remobilization and local redistribution of trace elements, including base and precious metals. Subsequently, discrete minerals such as galena, Bi-, Ag- and Pb-tellurides, tetrahedrite, arsenopyrite/löllingite, Ag-sulfosalts (the last two only in San Fernando), electrum and (Ag,Hg) amalgams formed. These phases commonly concentrate along sulfide contacts and voids and show textural evidences of both equilibrium and non-equilibrium along the three deposits indicating that their crystallization also extended to the whole metamorphic history.

ORE MINERAL GEOCHEMISTRY

Sphalerite from the three deposits returned remarkably low Fe/Zn ratios (<0.12) and low to intermediate S contents (30.81 to 34.27 wt. %). Copper contents in analyzed sphalerites are as much as 1.16 wt. % and hence are below the 2 wt. % threshold suggested by many authors as indicator of preservation of primary compositions and minor impact of remobilization or chalcopyrite disease. The low Fe/Zn ratios and low to moderate S is typical of sphalerite precipitated in a sediment-starved setting (Keith et al., 2014). Keith et al. (2014) proposed a formula for the calculation of venting fluid temperatures from $Fe/Zn_{sphalerite}$ (sphalerites precipitated in sediment starved environments, and not affected by metamorphism of higher grade than greenschist facies); estimated minimum venting fluid temperatures were of 250 ºC for Cerro de Maimón and Antonio, and would have increased from about 250 ºC during the deposition of the lower section to 300 ºC in the upper section in San Fernando.

Fahlores analyzed in the three deposits resulted to be largely tennantite (As>Sb), and only traces of tetrahedrite, crystallized during pre- and post-metamorphic peak low temperature replacements, were detected in San Fernando. Concentration of Ag-tellurides in the borders of recovered/ recrystallized tennantite suggests that this mineral would have been an important contributor of this metal for the subsequent crystallization of late (metamorphic) Ag phases. Antimony concentration in tennantite from the three deposits is remarkably low, as typically occurs in VMS mineralizations formed in juvenile intraoceanic island-arc settings (e.g. Seal & Piatak, 2012). Nonetheless, a fair trend towards Sb enrichment in the stratiform mineralizations from Cerro de Maimón (av.: 0.27 at. %, Sb/(Sb+As)=0.02) throughout Antonio (av.: 0.61 at. %, Sb/(Sb+As)=0.04) to San Fernando (av.: 1.39 at. %, Sb/(Sb+As)=0.10) deposits is evident. Galena returned higher Se contents in Cerro de Maimón (to 3.83 wt. %) than in San Fernando (of 0.22 wt. %). Tellurium and Ag concentrations are higher in San Fernando (to 0.43 and 0.40 wt. %) than in Cerro de Maimón (to 0.25 wt. % and <d.l., respectively). Antimony and Bi (to 0.11 and 0.71 wt. %) were only detected in galena from San Fernando.

FINAL REMARKS

Mild though decided trend toward Sb enrichment in tennantite from stratiform ores in the San Fernando and Antonio deposits with respect to Cerro de Maimón parallel lower values of Se and As and higher contents in the more incompatibles Sb, Te and Bi in galena. These nuances in ore geochemistry support a slightly more primitive setting of formation of VMS mineralization in the Maimón Formation denoted by the lithogeochemistry of the hosting volcanic units (Torró et al., 2015).

ACKNOWLEDGMENTS

This research has been financially supported by the Spanish projects BTE2001-3308, CGL2012-36263, the Catalan project 2014-SGR-1661 and the Dominican 2014-FONDOCyT funds.

REFERENCES

*Barrie, C.D., Boyle, A.P., Cook, N.J., Prior, D.J. (2010): Pyrite deformation textures in the massive sulfide ore deposits of the Norwegian Caledonides. Tectonophysics, **483**, 269-286.*

*Draper, G., Gutiérrez, G., Lewis, J.F. (1996): Thrust emplacement of the Hispaniola peridotite belt: orogenic expression of the mid Cretaceous Caribbean arc polarity reversal? Geology, **24**, 1143-1146.*

*Keith, M., Haase, K.M., Schwarz-Schampera, U., Klemd, R., Petersen, S., Bach, W. (2014): Effect of temperature, sulfur and oxygen fugacity on the composition of sphalerite from submarine hydrothermal vents. Geology, **42**, 699-702.*

*Nelson, C.E., Proenza, J.A., Lewis, J.F., López-Kramer, J. (2011): The metalogenic evolution of the Greater Antilles. Geol. Ac., **9**, 229-264.*

*Rojas-Agramonte, Y., Kröner, A., García-Casco, A., Somin, M., Iturralde-Vinent, M.A., Mattinson, J.M., Millán Trujillo, G., Sukar, K., Pérez Rodríguez, M., Carrasquilla, S., Wingate, M.T.D., Liu, D.Y. (2011): Timing and Evolution of Cretaceous Island Arc Magmatism in Central Cuba: Implications for the History of Arc System in the NW Caribbean. J. Geol., **119**, 619-640.*

Seal, R.R. & Piatak, N. (2012): Geo-environmental features in volcanogenic massive sulfide occurrence model, in: Shanks III, W.C. and Thurston, R. (Eds.), VMS occurrence model, U.S. Geological Survey Scientific Investigation Report 2010-5070-C, Reston, 319-339.

Torró, L., Proenza, J.A., García-Casco, A., Farré de Pablo, J., del Carpio, R., León, P., Chávez, C., Domínguez, H., Brower, S., Espaillat, J., Nelson, C.E., Lewis, J.F. (2015): La geoquímica de la Formación Maimón (Cordillera Central, República Dominicana) revisada. Bol. Geol. Min. (submitted).

Preparation and Characterization of Materials Obtained from Concrete and Paval Wastes

/ JULIO JAVIER VARA RODRÍGUEZ (1,2), ASCENSIÓN MURCIEGO MURCIEGO (1), NATIVIDAD ANTÓN IGLESIAS (2), JUAN DIEGO FERNÁNDEZ SILVA (2)*

(1) Área de Cristalografía y Mineralogía. Escuela Politécnica Superior de Zamora (USAL), Avda. Cardenal Cisneros, 34, 49022 Zamora (Spain)
(2) Área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Escuela Politécnica Superior de Zamora, Universidad de Salamanca, Avda. Cardenal Cisneros, 34, 49022 Zamora (Spain)

INTRODUCTION

In recent years, waste from industrial activity and those generated in the construction and demolition have been intended for landfilling, creating a serious environmental problem due to contamination of soils and aquifers in uncontrolled landfills and to the landscape impact. Recycling is an economical and environmentally friendly way to handle some types of hazardous wastes, reducing or eliminating the amounts disposed in landfills. This is the case of aluminium and concrete residues (Shinzato & Hypolito, 2005, Tsakiridis, 2012).

The main objective of this study is the preparation and the chemical, mineralogical and microstructural characterization of green and sintered aggregates obtained from concrete and paval wastes, in order to investigate their possibilities of recycling.

MATERIALS AND METHODS

Green aggregates from paval (50%wt.) and concrete (50%wt.) mixtures were made for this study. Concrete is made from Portland cement CEM II / BV 32.5 R (Portland clinker + 65-79 % 21-35 % siliceous fly ash). Paval (also named non-metallic product, NMP), a waste of high aluminum oxide content, is produced in the recycling process of salt slag obtained in aluminum fusion. It was supplied by Befesa (Valladolid). Firstly, the process to produce aggregates involves crushing, grinding, and sieving raw materials to obtain fine size particles (<63 μm). These powders were then mixed with distilled water and rice starch as a binder, giving to green aggregates the necessary consistency for handling. Afterwards, cylindrical Teflon mold was filled with the mixture and brought to a drying oven to remove the mixing water and to consolidate the piece. Green aggregates were then sintered at 1300 ºC in a muffle furnace. Green and sintered aggregates (GA and SA, respectively) were weighed and measured in order to calculate their volume and density. A portion of each aggregate was finely ground to be analysed by X-ray diffraction using a Bruker D8-Advance diffractometer at University of Salamanca.

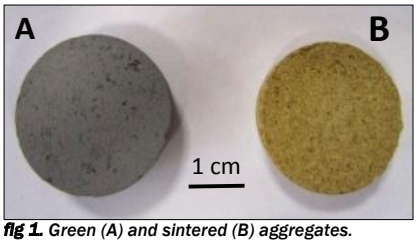


fig 1. *Green (A) and sintered (B) aggregates.*

Polished microslides of GA and SA were obtained and studied by polarizing microscopy (PM). Selected areas by PM were analysed using an electron probe microanalyzer (EMPA) JEOL SuperProbe JXA-8900M at the CNME (Madrid). The analysed elements were O, Mn, K, Si, Na, Fe, Ca, S, Mg, Al, P, F, Ti, Cu, Cr and Cl.

RESULTS AND DISCUSSION

Volume and density

The average values of volume and density were 7.97 cm^3 and 1.05 g/cm^3, respectively, for GA, and 5.93 cm^3 and 1.06 g/cm^3 for SA. The sintering process has involved not only a volume decrease, due to the removal of binder, but also changes in color and texture of the samples (Fig. 1).

X-ray diffraction

Identified crystalline phases in GA were (Fig. 2A): quartz, the most abundant, calcite, microcline, bayerite, gehlenite, corundum and spinel. In SA (Fig. 2B) a new crystalline phase appears, anorthite (generated by the reaction between silica, alumina and calcium

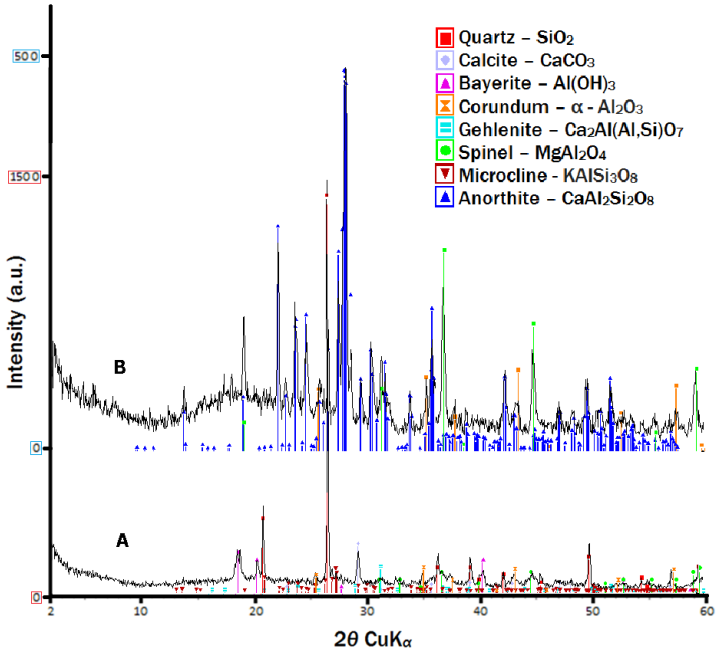


fig 2. *X-ray diffraction patterns of green (A) and sintered (B) aggregates.*

palabras clave: Muestras verde y sinterizada, Hormigón, Paval, Reciclaje

key words: Green and sintered samples, Concrete, Paval, Recycling

* corresponding author: **murciego@usal.es**

compounds), along with spinel and corundum. The number of phases has decreased with the increasing temperature and their degree of crystallinity is higher. The background hump between 15º and 30º in the X-ray diffractogram provides additional evidence of the presence of an amorphous phase (probably SiO_2).

Polarizing microscopy

Quartz, calcite, feldspar, corundum and spinel were identified in GA but none phase were recognized in SA. In both samples some opaque phases were found.

Electron microprobe analysis

Backscattered electron images (BSE, Fig. 3) revealed that in GA particles are simply agglomerates, whereas in SA the microstructure has changed totally with a homogeneous distribution of phases due to the sintering process. The gases produced during this process have generated a high degree of porosity, mostly interconnected.

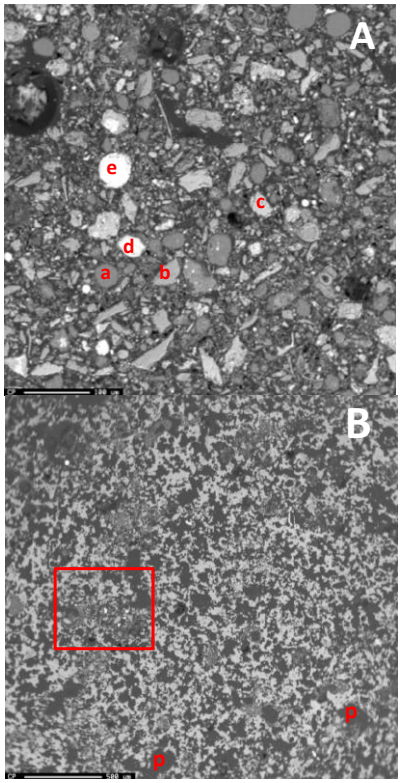


fig 3. *BSE images of green (A) and sintered (B) aggregates. a: corundum, b: quartz, c: K-feldspar, d: calcium silicate, e: Si-Fe-Al-O phase; p: pore. Red zone in B is showed in fig 4.*

Fifty microprobe punctual analyses carried out on different grains in GA revealed the presence of quartz, calcite, alite (C_3S), belite (C_2S), K and Na-feldspars, corundum, Al-Mg and Al-Si spinel phases and metallic phases of Al-Fe-Si (Fig. 3A). Twenty EMPA punctual analyses were carried out on different grey tonalities in SA, corresponding to corundum, anorthite phase of variable composition (CaO: 10-17%wt., SiO_2: 43-49%wt., Al_2O_3: 29-36%wt., Na_2O and K_2O up to 4 and 3%wt., and FeO and MgO up to 2 and 1%wt., respectively), Al-Si spinel phase, considered as a precursor of mullite (Chakraborty, 2005), Al-Mg and Al-Mg-Si-(Fe-Ca) spinel phases.

X-ray elemental distribution maps in sintered aggregates (Fig. 4) show the close association of Al-Si-(Ca)-(Mg)-O (anorthite and spinel phases) and Al-O (corundum). Metallic phases of Fe-Si-(Al) appear in minor amount. Zones with the highest Si contents seem to correspond to SiC used in microslide fabrication.

CONCLUSIONS

The sintered sample at 1300ºC based on concrete and paval, as reapplied waste material, could be a promising thermal-insulation and high temperature resistant material which could be used as refractory. Its constituent phases are quite resistant and corrosion inert, as well as very stable at high temperatures. The determination of its mechanical properties will allow to meet the potential uses. Moreover, the use of paval and concrete to produce new materials can reduce the amount of discarded wastes, contributing to environmental preservation.

ACKNOWLEDGEMENTS

Special thanks to Francisca Sanz González, José Manuel Compaña Prieto and Alfredo Fernández Larios for their contribution.

REFERENCES

Chakraborty, A.Kr. (2005): Reinvestigation of Al–Si Spinel Phase in Diphasic Al_2O_3–SiO_2 Gel. J. Am. Ceram. Soc., ***88 [1]****, 134-140.*

Shinzato, M.C., R. Hypolito, R. (2005): Solid waste from aluminium recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. Waste Manage., ***25****, 37–46.*

Tsakiridis, P.E. (2012): Aluminium salt slag characterization and utilization – A review. J. Hazard. Mater., ***217– 218****, 1– 10.*

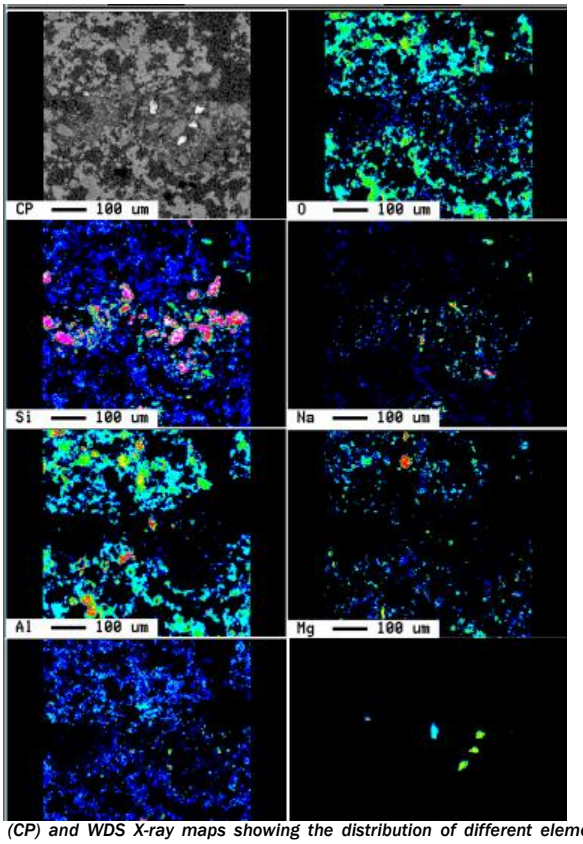


fig 4*. BSE image (CP) and WDS X-ray maps showing the distribution of different elements. Color scale indicates the relative number of X-ray counts per pixel (low: blue, med: green-yellow, high: red-pink).*

Preparation and Characterization of Materials Obtained from NMP and Brick Wastes

/JULIO JAVIER VARA RODRÍGUEZ (1,2), ASCENSIÓN MURCIEGO MURCIEGO (1), NATIVIDAD ANTÓN IGLESIAS (2), JUAN DIEGO FERNÁNDEZ SILVA (2). ESTHER ÁLVAREZ AYUSO (3)*

(1) Área de Cristalografía y Mineralogía. Escuela Politécnica Superior de Zamora (USAL). Avda. Cardenal Cisneros, 34. 49022 Zamora (Spain)

(2) Área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Escuela Politécnica Superior de Zamora. Universidad de Salamanca. Avda. Cardenal Cisneros, 34. 49022 Zamora (Spain)

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

INTRODUCTION

Nowadays wastes from industrial, construction and demolition activities, represent an important environmental problem and the recycling of them should be a priority not only because of environmental problems such as pollution of soil, water and air around areas, but also for better utilization of resources. The recycling rate in the case of brick wastes is around 70-85%, and must be free of any kind of impurity. At present, brick wastes are mostly used as part of mortar and concrete mixes (Kesegic et al., 2008). Meanwhile, salt slag (a typical residue produced by the secondary aluminum industry and generated during aluminum scrap/dross melting) is a conglomerate of crystallized salt, metal beads and non-metallic product (NMP). These latter are composed mainly of α-Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, α-$Al(OH)_3$ and impurities (SiO_2, AlN, etc.) (Gil, 2005). Construction and demolition waste are mostly considered non-hazardous, while salt slag not have that qualification.

The purpose of this work is the preparation and the chemical, mineralogical and microstructural characterization of green and sintered aggregates obtained from NMP and brick wastes, in order to investigate their possibilities of recycling for production of several useful commercial products.

MATERIALS AND METHODS

Green aggregates from NMP (75%wt.) and brick (25%wt.) mixtures were made for this study. Bricks come from building wastes *and* NMP was supplied by Befesa (Valladolid). Firstly, the process to produce aggregates involves crushing, grinding, and sieving raw materials to obtain fine size particles (<63 μm). These powders were then mixed with distilled water and rice starch as a binder, giving to green aggregates the necessary consistency for handling. Afterwards, cylindrical Teflon mold was filled with the mixture and brought to a drying oven to remove the mixing water and to consolidate the piece. Green aggregates were then sintered at 1300 ºC in a muffle furnace. Green and sintered aggregates (GA and SA, respectively) were weighed and measured in order to calculate their volume and density. A portion of each aggregate was finely ground to be analysed by X-ray diffraction using a Bruker D8-Advance diffractometer at University of Salamanca. Polished microslides of GA and SA were obtained and studied by polarizing microscopy (PM).

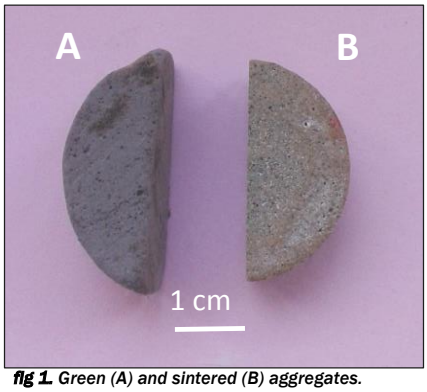


fig 1. *Green (A) and sintered (B) aggregates.*

Selected areas by PM were analysed using an electron probe microanalyzer (EMPA) JEOL SuperProbe JXA-8900M at the CNME (Madrid). The analysed elements were O, Mn, K, Si, Na, Fe, Ca, S, Mg, Al, P, F, Ti, Cu, Cr and Cl.

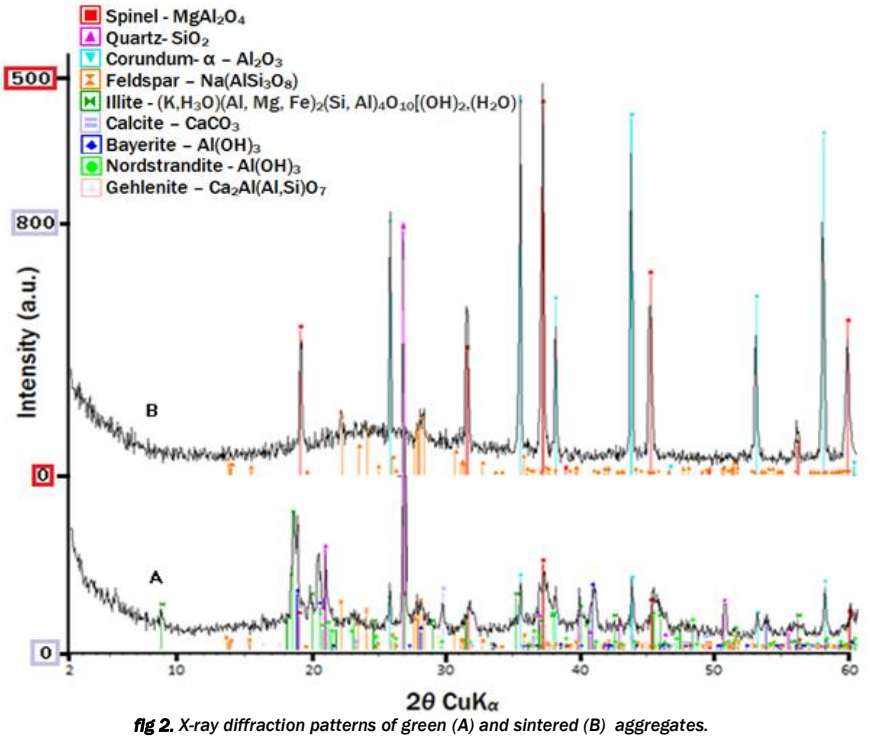


fig 2. *X-ray diffraction patterns of green (A) and sintered (B) aggregates.*

palabras clave: Muestras verde y sinterizada, Paval, Ladrillo, Reciclaje

key words: Green and sintered samples, NMP, Brick, Recycling

* corresponding author: **vararjj@usal.es**

RESULTS AND DISCUSSION

Volume and density

The average values of volume and density were 7.11 cm^3 and 1.12 g/cm^3, respectively, for GA, and 4,07 cm^3 and 1,69 g/cm^3 for SA. Shrinkage and densification of the sintered aggregate show the existence of a liquid phase during the sintering process. This also involves changes in color and texture of the samples (Fig. 1).

X-ray diffraction

Identified crystalline phases in GA were (Fig. 2A): quartz, the most abundant, feldspar, illite, spinel, corundum, calcite, bayerite, nordstrandite and gehlenite. In SA (Fig. 2B) only three crystalline phases appear: spinel, corundum and, in minor amount, feldspar. The number of phases has decreased strongly with the increasing temperature and their degree of crystallinity is very high. Bayerite and nordstrandite disappear, turning to α-alumina, produced from the dehydroxylation of these. The background hump between 15º and 30º in the X-ray diffractogram provides additional evidence of the presence of an amorphous phase (probably SiO_2).

Polarizing microscopy

Quartz, calcite, feldspar, phyllosilicates, corundum and spinel were identified in GA but none could be recognized in SA. In both samples some opaque phases were found.

Electron microprobe analysis

Backscattered electron images (BSE, Fig. 3) show that in GA there is a conglomerate of particles physically attached. However in SA the microstructure has changed totally, with a homogeneous distribution of phases due to the diffusion process. The interconnected porosity may be related to the production of gases during sintering. Rounded holes, probably due to pull out during polishing, are frequent (Fig.4). Forty five punctual analyses carried out on different grains in GA (Fig. 3A) revealed the presence of quartz, calcite, Al hydroxides, K feldspars, Al-Mg and Al-Mg-Si oxides (spinel phase) phyllosilicates, corundum, and metallic phases (alloys) of different chemical composition: some consisting of Al (53-60%wt.)-Fe(25-37%wt.)-Si-(6-18%wt.) with Cr, Mn and Cu up to 2, 3 and 4%, respectively, and others constituted by Fe(74%)-Al(20%)-Si(4%) and Al(44%)-Fe(25%)-Mn(15%)-Si(13%), both with traces of Cu and Cr.

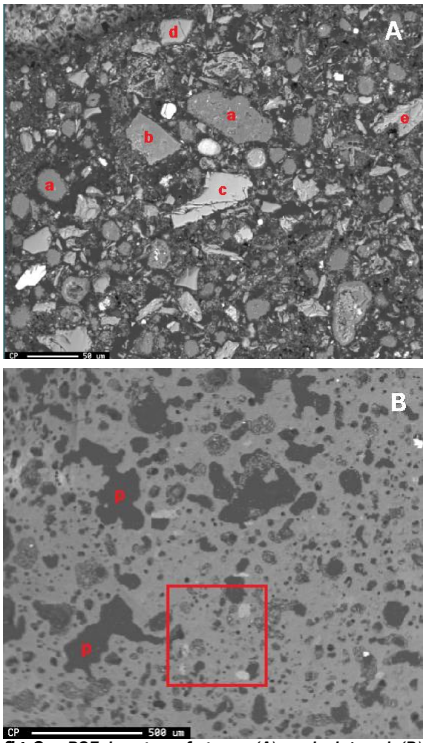


fig 3. BSE images of green (A) and sintered (B) aggregates. a: corundum, b: bayerite/nordstrandite, c: K-feldspar, d: quartz, e: phyllosilicates, p: pore. Red square is showed in fig.4.

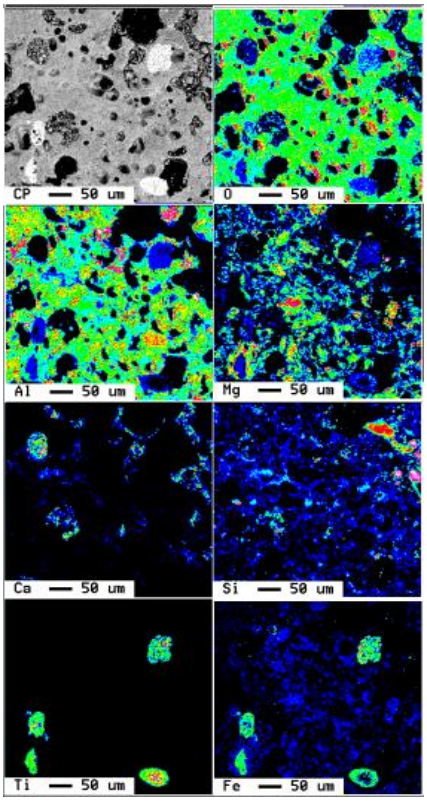


fig 4. BSE image (CP) and WDS X-ray maps showing the distribution of different elements. Color scale indicates the relative number of X-ray counts per pixel (low: blue, med: green-yellow, high: red-pink).

Thirty punctual analyses were carried out on grey and white tonalities in BSE images of SA (Fig. 3B and 4). The first ones corresponding to Al-Si-Mg-O phases (Al_2O_3: 47-65, SiO_2: 22-29 and MgO: 5-14%wt.), the most abundant, and the second ones, to Ti-Al-Fe-Mg-O phases (TiO_2: 35-40, Al_2O_3: 20-34, FeO: 11-17 and MgO: 4.5-8%wt.), corresponding probably to spinel phases (Hashishin et al. 2004, Mohajer et al., 2014). Feldspars of variable composition (CaO up to 8, Na_2O up to 4 and K_2O and MgO up to 2%wt.) and SiO_2 phases were present in minor quantity. Corundum grains were also identified. Metallic phases of Fe (65-69%wt.))-Si (23-33%wt.), Fe(36)-Si(35)-Mn(27%wt.) and Fe(65)-Si(6)-Cu(12)-Cr(8%wt.) appeared in minor amount. Elemental distribution showed in X-ray map (Fig. 4) reveals the diffusion process related to sintering. Zones with the highest Si contents seem to correspond to SiC used in microslide fabrication.

CONCLUSIONS

The reuse of NMP and bricks will reduce the cost of disposal and will also lead to less environmental problems. Furthermore, the SA could be used in a variety of applications, such as the production of cements or in refractory applications. The presence of spinel and corundum in sintered aggregate is important because they are thermally stable, and it allows the use at high temperatures. The determination of its mechanical properties will allow to propose other potential uses.

ACKNOWLEDGEMENTS

Special thanks to Francisca Sanz González, José Manuel Compaña Prieto and Alfredo Fernández Larios.

REFERENCES

Gil A. (2005): Management of the Salt Cake from Secondary Aluminum Fusion Processes. Ind. Eng. Chem., ***44****, 8852-8857.*

Hashishin T., Kodera Y., Yamamoto T., Ohyanagi M., Munir Z. (2004): Synthesis of (Mg,Si)Al_2O_4 Spinel from Aluminum Dross. Comunications of the American Ceramic Society, ***87 [3]****, 496-499*

Kesegic I., Netinger I., Bjegovic D. (2008): Recycled Clay Brick as an Aggregate for concrete: overview. Technical Gazette, ***15 [3]****, 35-40.*

Mohajer A.S., Ghanbarnezhad S., Sharifi L., Mirhosseini H., Irvani Y.M. (2014): The Effect of TiO2 on Sinterability and the Formation of Spinels Phases on MgO - Al2O3 - TiO2 Systems. International Journal of Research Science & Management, ***1 [1]****, 13-20.*

Ni-Enrichment Processes Revealed by TEM Imaging on Garnierites

/ CRISTINA VILLANOVA-DE-BENAVENT (1), CECILIA VITI (2), JOAQUÍN A. PROENZA (1), SALVADOR GALÍ (1), FERNANDO NIETO (3)*

(1) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona (UB), Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona (Spain)

(2) Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente. Università degli Studi di Siena. Via Laterina, 8. 53100 Siena (Italy)

(3) Departamento de Mineralogía y Petrología and IACT, Universidad de Granada, CSIC, Av. Fuentenueva 18071 Granada (Spain)

INTRODUCTION

Ni-phyllosilicates, commonly grouped under the name of "garnierites", are significant nickel ores found in hydrous silicate-type Ni-laterite deposits worldwide. They usually occur as vein infillings in the lower parts of laterite profiles, and consist of fine-grained, often intimately mixed, nickel-magnesium phyllosilicates, including serpentine, talc, sepiolite, smectite and chlorite (e.g. Brindley & Maksimović, 1974).

In the Falcondo Ni-laterite deposit (Dominican Republic), garnierites are composed of: i) mixtures between serpentine and hydrated talc-like phases (kerolite-pimelite), and ii) sepiolite-falcondoite, according to previous XRD, optical microscopy, SEM and EMPA (e.g. Villanova-de-Benavent et al., 2014). These results show that garnierite mixtures with large amounts of talc-like (kerolite-pimelite) have in general higher Ni contents than serpentine-dominant garnierites. This is coherent with earlier studies reporting that Ni concentrated mainly in the talc-like phases (Soler et al., 2008; Galí et al., 2012).

They often occur as poorly crystalline, micron-scale mixtures, so data obtained by conventional methods may not be conclusive. Transmission Electron Microscopy (TEM) is revealed as a useful technique to unravel the relationships among the mineral assemblages at the nano scale in garnierites. However, very few detailed TEM works on Ni-bearing Mg-phyllosilicates exist up to the present (e.g. Uyeda et al., 1973; Pelletier, 1983; Suárez et al., 2011), and high resolution imaging and electron diffraction studies are in general scarce. Furthermore, most of these publications are based on crushed and dispersed material onto TEM grids, and therefore the textural information of the assemblages is lost.
This study presents further information of the features involving serpentine and talc-like particles in garnierite mixtures from samples preserving the original textures. The aim of this work is to shed some light in the formation of garnierites, and to unravel the Ni-enrichment processes occurring in the Ni-laterite profile.

MATERIALS AND METHODS

Two samples were examined under TEM for this study, corresponding to the types I and II described and analysed in detail in Villanova-de-Benavent et al. (2014). The samples, labelled 09GAR-2 and LC-100AB, consist of serpentine- dominant garnierite mixtures with talc-like (kerolite-pimelite) particles.

The samples were prepared as polished thin sections with a thermo-fusible resin. Representative areas containing garnierites to be studied by TEM were selected under the optical microscope. A copper grid including the area of interest was glued on the thin section, cut and subsequently detached. Finally, the grids were ion milled, using a Gatan 600 Duo Mill, and carbon coated. The instrument used was a Jeol JEM 2010 operating at 200 kV, equipped with an EDX spectrometer, from the Università degli Studi di Siena.

RESULTS AND DISCUSSION

Serpentine-dominant garnierite mixtures are formed by cylindrical and/or polygonal serpentines, with well defined ~7 Å spacings, in a matrix of talc-like (kerolite-pimelite) particles, displaying characteristic ~10 Å lattice fringes.

The sample LC100AB is composed by 15-sectored, well-developed polygonal serpentines with diameters around 6000 Å and tiny hollow cores, and other cylindrical serpentines with sizes over 2000 Å, large cores and incipient sectoring, surrounded by kerolite-pimelite (Fig. 1a). Looking in further detail into the serpentines, kerolite-pimelite fibres fill the large cores and are observed to emerge from the outer borders of the cylinders (Fig. 1b). The sample 09GAR-2 consists of large polygonal serpentines (up to 20.000 Å in diameter), coexisting with smaller cylindrical serpentines (between 500 and 2000 Å in diameter) in a matrix of kerolite-pimelite thin, short fibres (Fig. 1c).

These textural features observed under TEM altogether may suggest that talc-like fibres form after the serpentine particles, taking advantage of borders (outer rims, inner walls of cores), and discontinuities (contact between sectors). It is worth noting that there is a characteristic porosity inside the sectors of the polygonal serpentine, possibly linked to the formation of kerolite-pimelite wavy fibres from serpentine (Fig. 1c-d).

In general, serpentine-dominant garnierite mixtures, with talc fractions between 0.14 and 0.31 (calculated according to Brindley & Hang, 1973), have systematically low Ni contents (below 1.0 apfu Ni) when compared to garnierites with remarkable amounts of kerolite-pimelite (0.89–3.44 apfu Ni, calculated on the basis of 11 oxygens), as indicated by EMPA point analyses (Villanova-de-Benavent et al., 2014). Furthermore, the individual serpentine particles analysed by TEM-AEM yield up to 0.6 apfu Ni, whereas Ni in kerolite-pimelite fibres coexisting with them range from 0.7 to 2.1 apfu.

On one hand, these TEM-AEM results are coherent with the previous information obtained by means of XRD and EMPA, which indicated that Ni is predominantly concentrated in the talc-like phases instead of in the serpentine particles. Actually, the Ni-dominant serpentine (népouite or pecoraite) has not been reported in the Falcondo Ni-laterite, but the occurrence of népouite has been

palabras clave: Garnierita, Filosilicatos de Níquel, Serpentina Poligonal, Kerolita-Pimelita, MET, República Dominicana.

key words: Garnierite, Ni-Phyllosilicates, Polygonal Serpentine, Kerolite-Pimelite, TEM, Dominican Republic.

* corresponding author: cvillanovadb@ub.edu

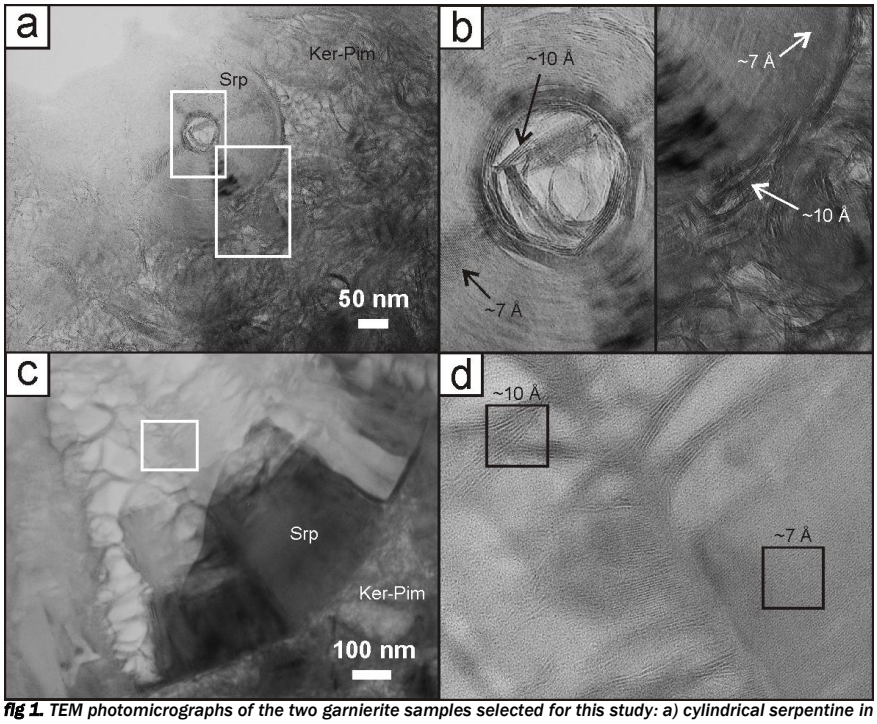


fig 1. *TEM photomicrographs of the two garnierite samples selected for this study: a) cylindrical serpentine in a talc-like matrix in specimen LC-100AB; b) high resolution images of the areas included in white rectangles in "a)"; c) polygonal serpentine surrounded by talc-like fibres in specimen 09GAR-2; d) detailed view of the area in the white rectangle in "c)". Legend: Srp (serpentine), Ker-Pim (kerolite-pimelite).*

extensively documented in some deposits of New Caledonia (e.g. Brindley & Wan, 1975). The difference between Falcondo and New Caledonian Ni-laterites may be explained by the lithology of the primary ultramafic rocks. In New Caledonia, the protolith is mainly harzburgite and dunite (e.g. Pelletier, 1983), whereas in the Dominican Republic it is mostly clinopyroxene-rich harzburgite and lherzolite (e.g. Marchesi et al., 2012). The higher content in pyroxene may indicate higher activity of silica in the Dominican than in the New Caledonian Ni-laterites, leading to the preferential formation of talc-like phases rather than serpentine during weathering.

On the other hand, the later formation of kerolite-pimelite from serpentine particles is in accordance to the garnierite precipitation model proposed by Galí et al. (2012). This model is based on that in an Al-free system such as the Falcondo laterite profile, the stability of serpentine, kerolite–pimelite or sepiolite–falcondoite is mainly controlled by the silica activity. As a result, the ideal formation of the Ni ore occurs as a successive precipitation of mineral phases progressively enriched in Ni and Si, because silica activity increases with time and through the profile. Thus, the first garnierite-forming phase to precipitate is serpentine (lizardite–népouite), followed by kerolite–pimelite, sepiolite–falcondoite and Ni-free sepiolite with quartz (Galí et al., 2012).

FINAL REMARKS

In conclusion, the results obtained on garnierites from the Falcondo Ni-laterite presented in this contribution indicate that Ni-enriched kerolite-pimelite fibres replace Ni-poor serpentine particles. These observations are coherent with previous mineralogical, textural, geochemical and thermodynamical studies, and may explain the process of progressive Ni-enrichment within garnierites.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research has been financially supported by the Spanish projects CGL2009-10924 and CGL2012-36263, a FPU-PhD grant and a "Estancias breves" scholarship to CVdB from the Ministerio de Educación (Spain). The help and hospitality extended by the staff at Falcondo Xtrata mine are sincerely acknowledged. The authors are also grateful to the sample preparation personnel at the Universidad de Granada and the Università degli Studi di Siena.

REFERENCES

Brindley, G.W. & Hang, P.T. (1973): The nature of garnierite: I. Structure, chemical compositions and color characteristics. Clay. Clay Miner., ***21****, 27-40.*

Brindley, G.W. & Maksimović, Z. (1974): The nature and nomenclature of hydrous nickel-containing silicates. Clay Miner., ***10****, 271-277.*

Brindley, G.W. & Wan, H.-M. (1975): Compositions, structures and thermal behaviour of nickel-containing minerals in the lizardite–népouite series. Am. Mineral. ***60****, 863–871.*

Galí, S., Soler, J.M., Proenza, J.A., Lewis, J.F., Cama, J., Tauler, E., (2012): Ni-enrichment and stability of Al-free garnierite solid-solutions: a thermodynamic approach. Clay Clay Miner. 60, 121–135.

Marchesi, C., Garrido, C..J., Proenza, J.A., Konc, Z., Hidas, K., Lewis, J.F., Lidiak, E., (2012): Mineral and whole rock compositions of peridotites from Loma Caribe (Dominican Republic): insights into the evolution of the oceanic mantle in the Caribbean region. Geophys. Res. Abstr. ***14****, EGU2012–EGU12161.*

Pelletier, B. (1983): Localisation du nickel dans les minerais "garniéritiques" de Nouvelle-Calédonie. In: Nahon, D. (ed.), Int. Congress on Alteration Petrology, CNRS (Paris, France). Sci. Géol. Mém., ***73****, 173-183.*

Soler, J.M., Cama, J., Galí, S., Meléndez, W., Ramírez, A., Estanga, J. (2008): Composition and dissolution kinetics of garnierite from the Loma de Hierro Ni-laterite deposit, Venezuela. Chem. Geol. ***249****, 191–202.*

Suárez, S., Nieto, F., Velasco, F., Martín, F.J. (2011): Serpentine and chlorite as effective Ni-Cu sinks during weathering of the Aguablanca sulphide deposit (SW Spain). TEM evidence for metal-retention mechanisms in sheet silicates. Eur. J. Mineral., ***23****, 179 – 196.*

Uyeda, N., Hang, P.T., Brindley, G.W. (1973): The nature of garnierites: II. Electron-optical study. Clay. Clay Miner., ***21****, 41-50.*

Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A., Galí, S., García-Casco, A., Tauler, E., Lewis, J.F., Longo, F. (2014): Garnierites and garnierites: Textures, mineralogy and geochemistry of garnierites in the Falcondo Ni-laterite deposit, Dominican Republic. Ore Geol. Rev., ***58****, 91-109.*

Estudio mediante Catodoluminiscencia de la Calcita de las Carbonatitas Volcánicas de Catanda (Angola)

/ JINGYAO XU (1), ESPERANÇA TAULER (1), MARC CAMPENY (1), JOAN CARLES MELGAREJO (1)*

(1) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franquès s/n 08028 Barcelona

INTRODUCCIÓN

En el área de Catanda (Angola) se localiza un conjunto de pequeños edificios volcánicos de composición carbonatítica relacionados con el cinturón de Lucapa, una estructura extensional de orientación NE-SO desarrollada durante el Cretácico inferior y relacionada con la apertura del océano Atlántico (Sykes, 1978; De Boorder, 1982). Es en relación a esta estructura extensional donde se concentran la mayor parte de las carbonatitas y kimberlitas de Angola (Issa Filho et al. 1991).

Los edificios volcánicos de la zona de Catanda afloran en el interior de un graben de 55 km² delimitado por tres sistemas de fallas (ENE-OSO, NNO-SSE, ONO-ESE) y que se encuentra encajado en granitos del Arcaico.

Los afloramientos de carbonatita están formados por series volcánicas de hasta 100 m de potencia, donde predominan los niveles de rocas piroclásticas (tobas y tobas lapíllicas) con intercalación de niveles muy minoritarios formados por lavas carbonatíticas (Campeny et al., 2014).

La actividad eruptiva de la zonase estima que se desarrolló durante el Cretácico inferior (92±7 Ma, Silva y Pereira, 1973).

El presente trabajo se centra en el estudio de los carbonatos (predominantemente calcita) presentes en las rocas piroclásticas de Catanda. El objetivo es determinar las diferentes generaciones y orígenes de la calcita a partir de su estudio textural, composicional y las imágenes de catodoluminiscencia (CL).

METODOLOGÍA

El estudio de las muestras se ha realizado mediante el uso de un equipo de catodoluminiscencia (CL) CL8200 Mk-5-1 acoplado a un microscopio óptico de luz reflejada. Las condiciones de análisis fueron de 18 kV para obtener una intensidad de corriente de ~400 µA. La composición de la calcita se analizó con una microsonda electrónica JEOL JXA-8230 en los Centres Científics i Tecnològics de Universitat de Barcelona (CCiTUB)

DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Rocas Piroclásticas

Las rocas piroclásticas de las carbonatitas de Catanda están formadas por fragmentos juveniles de composición carbonatítica, xenocristales carbonatíticos, xenocristales graníticos y fragmentos líticos.

Los minerales de origen carbonatítico, que forman los fragmentos juveniles y pueden aparecer también como xenocristales son principalmente calcita, fluorapatito, magnetita titanífera, pirocloro, baddeleyita y flogopita, mientras que los minerales procedentes de los granitos encajantes son cuarzo, microclina, plagioclasa y biotita. También se pueden encontrar minerales secundarios de origen hidrotermal como vermiculita, fosfatos de tierras raras, zeolitas y calcita micrítica y esparítica.

Los fragmentos piroclásticos se encuentran englobados en una matriz formada principalmente por calcita que, en muchas zonas, ha sufrido procesos de recristalización generando calcita esparítica (Fig. 1A1). Además los filosilicatos magmáticos como la flogopita también han sufrido procesos de alteración, en forma de expansión a través de los planos de exfoliación (Fig. 1B1). El espacio generado por esta expansión se encuentra rellenado por calcita que, en algunos casos, puede llegar a reemplazar por completo el filosilicato (Fig. 1C1).

Texturas de la Calcita

A partir de su estudio textural mediante el microscopio petrográfico se han distinguido hasta 6 tipos diferentes de calcita en las rocas piroclásticas: 1) fragmentos policristalinos de calcita granular de hasta 1000 µm (Fig. 1A1); 2) fenocristales de calcita de hábito tabular de tamaño aproximado de 100 µm en el interior de los fragmentos juveniles (Fig. 1A1); 3) calcita micrítica formando la mayor parte de la matriz de los fragmentos juveniles; 4) calcita rellenando espacio entre los planos de exfoliación de los filosilicatos (Fig. 1B1); 5) calcita de grano fino reemplazando filosilicatos muy expandidos con textura de acordeón (Fig. 1C1); 6) cemento de calcita esparítica que rellena espacios intersticiales y vesiculares (Fig. 1A1).

RESULTADOS DE CL

Las imágenes de CL (Fig. 1) reflejan que generalmente los fenocristales de calcita tipo 2 (Fig. 1A2) y los fragmentos de calcita granular tipo 1 (Fig. 1A2) muestran una elevada respuesta a la CL, especialmente la de tipo 1. Otro aspecto destacable es que los cristales tabulares de calcita tipo 2 presentan zonación. También es débilmente catodoluminiscente la calcita micrítica de la matriz tipo 3 (Fig. 1B2).

Los demás tipos de calcita descritos anteriormente tipo 4, 5 y 6 no presentan generalmente CL (Fig. 1A2, 1B2, 1C2) aunque en algunas muestras puede llegar a verse excepcionalmente.

DISCUSIÓN

Los principales elementos activadores de CL en los carbonatos son Mn^{2+}, Sm^{3+},

palabras clave: Carbonatitas volcánicas, Calcita, Catodoluminiscencia, Catanda, Angola

key words: Volcanic carbonatites, Cathodoluminiscence, Calcite, Catanda, Angola

* corresponding author: molraxjy@hotmail.com

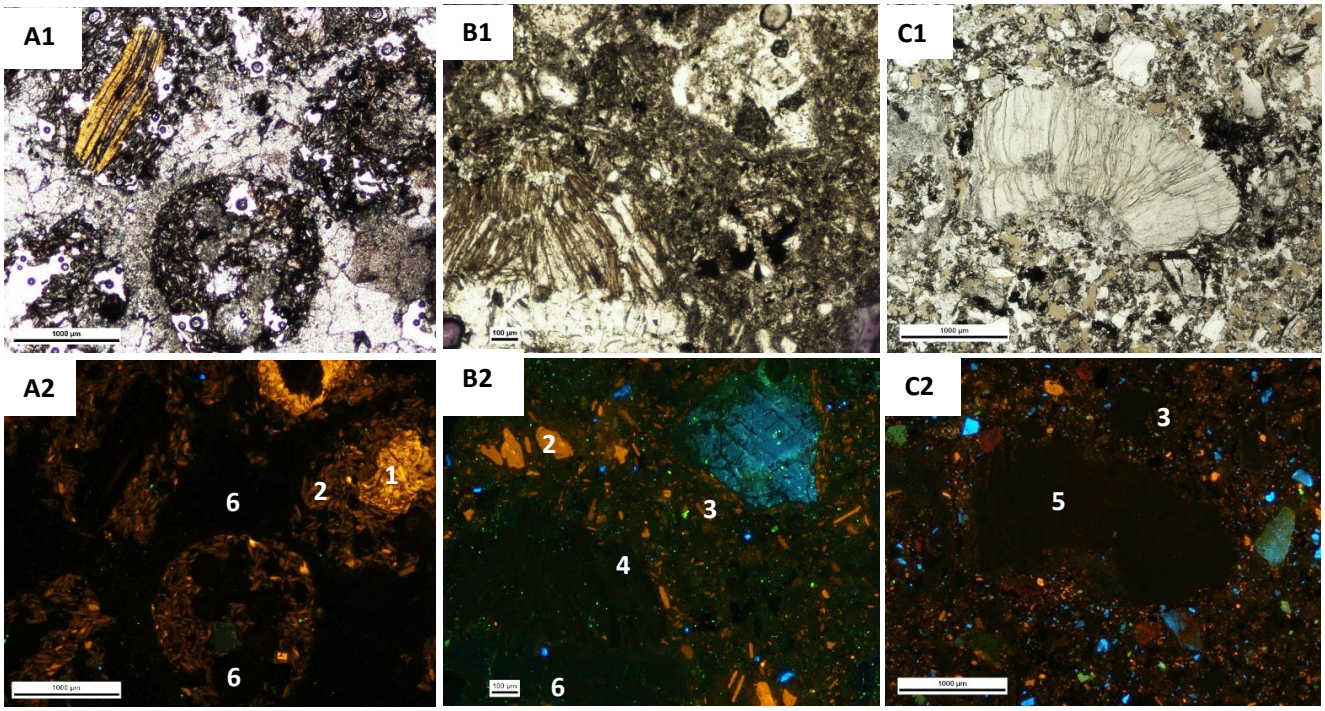


fig 1. *Imágenes de microscopía óptica de luz transmitida con luz polarizada (A1, B1, C1), con sus respectivas imágenes de CL (A2, B2, C2). 1- fragmentos policristalinos de calcita granular; 2- fenocristales de calcita en el interior de fragmentos juveniles; 3- calcita de la matriz de los fragmentos juveniles; 4- calcita rellenando espacio entre los planos de exfoliación de los filosilicatos; 5- calcita reemplazando filosilicatos; 6- cemento de calcita esparítica.*

Tb^{3+}, Dy^{3+}, Eu^{2+} y Eu^{3+}, mientras que los principales atenuantes son Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} y Co^{2+} (Machel, 2000). Los carbonatos magmáticos presentan un elevado contenido de SrO, BaO y muy elevado de MnO, además de una relación elevada de MnO/FeO (Sokolov, 1984), por esa razón los carbonatos magmáticos puede tener mayor CL debido a su elevado contenido de MnO y mayor relación MnO/FeO.

En la figura 2 se presenta la relación MnO/FeO de la calcita de Catanda en función de sus diferentes tipos texturales. Esta relación composicional es más elevada en los tipos texturales de calcita con una CL más intensa.

Los fragmentos de calcita granular tipo 1 y los fenocristales tipo 2 del interior de los fragmentos juveniles presentan una relación MnO/FeO elevada, además de una intensa CL y a pesar de que la calcita puede estar más o menos alterada, ambas texturas pueden considerarse de origen magmático.

Las calcitas tipo 4, 5 y 6 con una relación MnO/FeO más baja (Fig. 2) y una intensidad de CL muy débil o inexistente, podrían ser consideradas como de origen hidrotermal.

CONCLUSIONES

El estudio de la calcita de las rocas piroclásticas de Catanda ha permitido determinar, como mínimo, 6 generaciones texturales de calcita diferentes. Estas texturas se han podido relacionar mediante el estudio composicional y de CL con 2 orígenes diferentes de la calcita: magmático e hidrotermal.

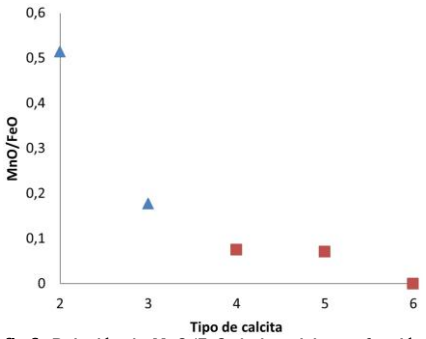


fig 2. *Relación de MnO/FeO de la calcita en función de los 6 diferentes tipos texturales de calcita. Los triángulos azules son los que están interpretados de origen magmático, los cuadrados rojos de origen hidrotermal. Nota: falta análisis del tipo 1.*

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Anna Travé del GPPG y a Xavier Llobet de los CCiT de la Universitat de Barcelona por su apoyo en la realización de las diferentes pruebas analíticas. Este trabajo está apoyado por el proyecto SGR 444 de la GENCAT.

REFERENCIAS

Campeny, M., Mangas, J., Melgarejo, J.C., Bambi, A., Alfonso, P., Gernon, T., Manuel, J. (2014): The Catanda extrusive carbonatites (Kwanza Sul, Angola): an example of explosive carbonatitic volcanism. B. Volcanol., ***76****, 818.*

De Boorder, H. (1982): Deep-reaching fracture zones in the crystalline basement surrounding the West Congo System and their control of mineralization in Angola and Gabon. Geoexploration, ***20****, 259–273.*

Issa Filho, A. Dos Santos, A.B.R.M.D., Riffel B.F., Lapido-Loureiro, F.E.V., McReath, I. (1991): Aspects of the geology, petrology and chemistry of some Angolan carbonatites. J. Geochem. Explor., ***40****, 205-216.*

Machel, H.G. (2000): Application of cathodoluminescence to carbonate diagenesis [In:] Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., Ohnenstetter, D. eds. Cathodoluminescence in Geoscience, Springer, New York, pp. 271–301.

Silva, M.V.S., Pereira, E. (1973): Estrutura Vulcánico-Carbonatítica da Catanda (Angola). Boletim dos Serviços de Geologia e Minas de Angola, ***24****, 5-14.*

Sokolov S.V. (1984): Carbonates in ultramafic alkali-rock and carbonatite intrusions. Geochem. Internat., ***22****, 150-166.*

Sykes, L. (1978): Intraplate seismicity, reactivation of pre-existing zones of weakness, alkaline magmatism, and other tectonism postdating continental fragmentation. Rev. Geophys., ***16****, 621.*

Crystallization of Monohydrocalcite in Silica-rich Alkaline Solution at Different Temperatures

/ GAN ZHANG, JUAN MORALES, CRISTÓBAL VERDUGO-ESCAMILLA, JUAN MANUEL GARCÍA-RUIZ (*)

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

INTRODUCTION

The so-called "biomorphs" are a fascinating and beautiful group of polycrystalline, self-assembled silica-alkaline carbonate composite materials, which are usually obtained by crystallization process of carbonates with the presence of silica in alkaline environments. They are characterized by the hierarchy of their structures in addition to complex and curved morphologies which resemble the morphologies of crystallization under the control of living organisms. The first work related to biomorphs was reported in the 1980s, in which barium carbonate was slowly crystallized in alkaline silica gel by counterdiffusion method and biomorphic barium carbonate with non-crystallographic twisted ribbon was formed (Garcia-Ruiz, 1985).

However, up to now, the formation of silica carbonate biomorphs is only well studied for witherite and strontianite ($BaCO_3$ and $SrCO_3$, respectively) which are both orthorhombic crystals. Unlike the isomorphic minerals of barium carbonate and strontium carbonate, the formation of silica calcium carbonate is more complicated, since calcium carbonate is a polymorphic compound which contains different crystalline phases and lattices and only aragonite is confirmed to be able to produce silica carbonate biomorphs until now (Voinescu et al., 2008; Bitarello et al.,2010). Related to the morphologies found in biominerals, which are mainly attributable to the effect of organic molecules (Park and Meldrum, 2002), the crystallization of silica-carbonate biomorphs is a pure inorganic process without the presence of any organic matter.

Compared to calcite and aragonite, the stable anhydrous crystalline calcium carbonate under ambient conditions, monohydrocalcite ($CaCO_3{\cdot}H_2O$) is metastable and barely found in nature. This mineral was first reported in 1930 and its formation is normally related to the presence of magnesium in the crystallization media magnesium (Neumann and Epple, 2007), or during the dehydration of ikaite. However, previous studies have reported that monohydrocalcite with a hemispherical multi-layered structure could be steadily formed in $CaCO_3$ pure silica-rich alkaline solution without the presence of magnesium (Zhang et al., 2013), and the experimental conditions are similar to the environment where silica-carbonate biomorphs are formed, although the concentrations of reactant (carbonate anion and calcium cation) are more restrictive.

Here, we present the morphological study of the silica-calcium monohydrocalcite biomorphs obtained at different temperatures.

EXPERIMENTAL METHODS

Monohydrocalcite crystals (MHC) were prepared by diffusion in silica gel in a lab made crystallization cell. The setup consisted in a glass cassette where the bottom corresponded to the silica gel doped with sodium carbonate (0.05 M) while the upper part was occupied by the calcium chloride (0.05 M). The silica gel was prepared at room temperature and the final pH value was 10.5 ± 0.1. The carbonate contained gel precursor was injected into the cassette for gelling. The resulting carbonate contained silica gel was stored in a thermostatic oven to control the temperature. The injection of calcium chloride was considered the time zero of the crystallization time scale, and the crystallization process normally took 2 or 3 weeks. The experimental temperatures in the oven were set at 45 and 60 °C, respectively. Morphological characterization was monitored by using a Nikon AZ100 optical microscope. X-ray diffraction (XRD) and Raman microspectroscopy techniques were used to determine the nature of the crystalline phases.

At different stages of crystallization, crystals were extracted from the cell and cleaned in water and ethanol. After dried, they were coated by carbon and examined by a field emission scanning electron microscope (FESEM) with an AURIGA (Carl Zeiss SMT) system, equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

RESULTS AND DISCUSSION

After two weeks crystallization, micron-sized crystals were obtained in both liquid zone and liquid-gel interface. Biomorphic phases obtained either at 45 and 60 °C were confirmed to be monohydrocalcite by XRD (Fig. 1).

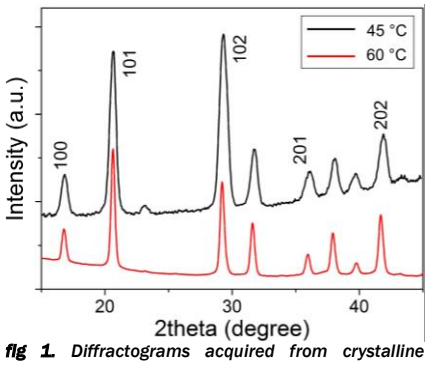


fig 1. *Diffractograms acquired from crystalline biomorphs obtained at 45 (black line) and 60 °C (red line).*

The results showed a strong morphological control of MHC by temperature. Compared to the hemispherical aggregates crystallized at room temperature by the same method (Zhang et al., 2013; 2015), several types of aggregates without the restriction of crystallographic symmetry were formed

palabras clave: Biomorfos, Monohidrocalcita, Cristalización auto-organizada

key words: Biomorphs, Monohydrocalcite, Self-assembled crystallization

* corresponding author: juanmanuel.garcia@csic.es

at higher temperatures. At 45°C, wood mushroom-like and twisted ribbon-like aggregates were observed (Fig. 2a). Similarly, coral-like aggregates were observed to form at 60 °C (Fig. 2b).

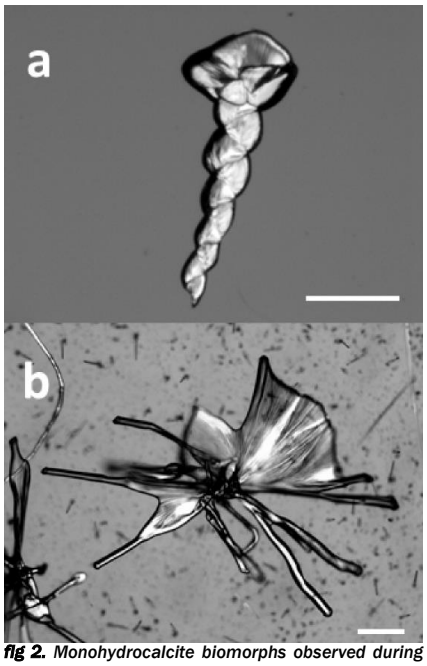


fig 2. *Monohydrocalcite biomorphs observed during crystallization experiment carried out at (a) 45 °C and (b) 60 °C. Image captured with a Nikon AZ100 microscope. (Scale bar: 200 µm)*

Textural analyses of the laminar and curvilinear sheets of wood mushroom-like MHC studied by FESEM confirmed that the growth was discontinuous during the crystallization process, and the aggregates exhibited a multilayered structure. The observation of the cross section of laminar sheets formed at 45 °C clearly showed a disruption between the sheets due to the discontinuous growth (Fig. 3). Similar behaviors of discontinuous growth were also observed at 60 °C.

FESEM images show that MHC was composed of nanocrystallites, co-arranged along the growth directions (marked by black arrows in Fig, 3), thus forming micron-scale rod-like subunits. The aggregates of the rod-like subunits were covered by an outer thin silica skin and therefore exhibited the multilayered structure (Fig. 3). Zhang et al. (2015) explained a growth mechanism as a coupled interaction between the reverse solubility of silica and carbonate versus local pH during crystallization of MHC at room temperature. This mechanism could also explain the growth behavior of MHC biomorph aggregates. The precipitation of calcium carbonate decreased the local pH leading to the increase of the supersaturation with respect to silica close to the growing front. This promoted the co-precipitation of silica as a skin and inhibited further growth of the calcium carbonate.

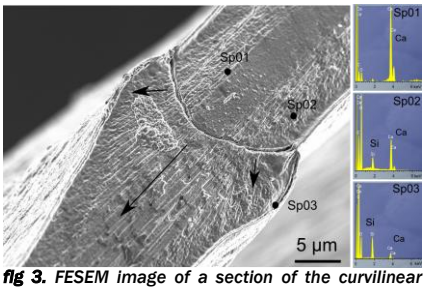


fig 3. *FESEM image of a section of the curvilinear sheet of MHC biomorph crystalized at 45°C. Some EDX spectra were collected at different positions (marked by black dots).*

EDX analyses carried out on the aggregates also indicated the changes of calcium and silica coupling between different parts of the sheet. The Ca peak was the only signal in the center part of the sheet (Fig. 3 Sp01), whereas Si peak could be observed as well as Ca peak in the part close to the outer thin skin (Fig. 3 Sp02). On the outer thin skin, Si was the major component (Fig. 3 Sp03). This corroborates the coupled interaction between carbonate and silica precipitation as well as the formation of a silica skin.

In situ Raman microspectroscopy was used to follow the crystallization process by time-lapse (12, 24 and 48 hours) measurements. All the spectra collected from the aggregates at 45 (Fig. 4) exhibited clear bands at 1067, 699 and 720 cm^{-1}, which are well documented as the symmetric stretching and the in-plane bending modes of carbonate group in MHC (Tlili et al., 2002).

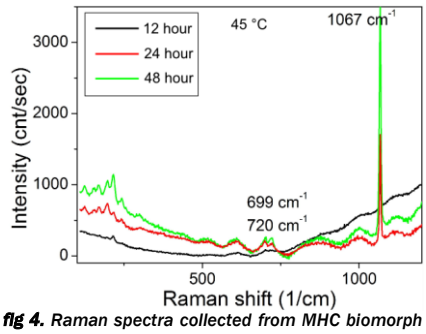


fig 4. *Raman spectra collected from MHC biomorph crystallized at 45°C and at different crystallization times: 12 hours (black), 24 hours (red) and 48 hours (green).*

These results confirmed that the crystallization of MHC was not the result of phase transition, but the result of nucleation.

In conclusion, biomorphs of MHC were crystallized in alkaline silica-rich conditions at different temperatures (45 and 60 °C). It is the first time that silica-carbonate biomorphs are reported to form without the aragonite-type lattice, demonstrating that the formation of biomorphs is not restricted to orthorhombic structure.

ACKNOWLEDGEMENTS

The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) ERC grant agreement nº 340863 / JAE-PRE program.

REFERENCES

Bittarello E., Roberto Massaro F., Aquilano D. (2010): The epitaxial role of silica groups in promoting the formation of silica/carbonate biomorphs: A first hypothesis. J. Cryst. Growth ***312****, 402-412.*

García-Ruiz, J. M. (1985): On the formation of induced morphology crystal aggregates. J. Cryst. Growth ***73****, 251-262.*

Neumann M. and Epple M. (2007): Monohydrocalcite and its relationship to hydrated amorphous calcium carbonate in biominerals. Eur. J. Inorg. Chem. 1953-1957.

Park R. J. & Meldrum F. C. (2002): Synthesis of Single Crystals of Calcite with Complex Morphologies. Adv. Mater. 14, 1167-1169.

Tlili M. M., Amor M. B., Gabrielli C., Joiret S., Maurin G., Rousseau P. (2002): Characterization of $CaCO_3$ hydrates by micro-Raman spectroscopy. J. Raman Spectrosc. ***33****, 10-16).*

Voinescu A. E., Kellermeier M., Bartel B., Carnerup A. M., Larsson A.-K., Touraud D., Kunz W., Kienle L., Pfitzner A., Hyde S. T. (2008): Inorganic self-organized silica aragonite biomorphic composites. Cryst. Growth Des. ***8****, 1515-1521.*

Zhang G., Delgado-López J. M., Choquesillo-Lazarte D., García-Ruiz J. M. (2013): Crystallization of monohydrocalcite in a silica-rich alkaline solution. Cryst. Eng. Comm, 6526-6532.

—, —, —, — (2015): Growth Behavior of Monohydrocalcite ($CaCO_3$·H_2O) in silica-rich alkaline solution. Cryst. Growth Des. ***15****, 564-572.*

Índice de Autores

nombre/name página/page

(A)
Abad, I. 77, 137
Abel Jiménez, F. 75
Aiglsperger, T. 19
Alcobé, X. 47
Alfonso, P. 143
Alguacil, F. J. 57
Alías Linares, M. A. 23
Alonso, A. 69, 119
Alsioufi, L. 21
Álvarez Ayuso, E. 147
Antón Iglesias, N. 145, 147
Arroyo Rey, X. 33
Arrufat Milán, L. 23, 123
Astilleros, J. M. 105
Asunción Alias Linares, M. 123
Ayora, C. 59, 83, 103

(B)
Bacedoni Morales, M. 25, 29, 97
Bayona, M. R. 73
Beltrán Fortes, J. 107
Beltrán Muniz, M. 141
Benavente, D. 55
Bolívar, J. P. 57, 63, 115
Bonnail, E. 27
Bontoiu, C. 29
Borrego, J. 139

(C)
Calaforra, J. M. 65
Campeny, M. 151
Campos Quispe, L. A. 101
Canals, À. 49, 113
Cardellach, E. 101
Carrera, J. 11
Carrero, S. 31, 93
Casas, J. M. 49
Castillo, J. 83
Castro, A. 99, 135
Chinchilla Benavides, D. 33
Cires, J. 49
Corbella, M. 101
Coto, L. 43
Crespi, A. 35
Crespo, Á. 37
Criado, J. 111
Cruz Hernández, P. 39, 93
Cruz Zuluaga, M. 69, 119
Cuevas, J. 131
Cultrone, G. 95

(D)
Daniele, L. 101
de la Rosa, J. 41, 133, 141
De Leeuw, N. 67
De Waele, J. 65
Del Valls, T. Á. 27
Delgado Lopez, J. M. 81
Domènech, C. 43
Durán Suárez, J. 121

(F)
Faulkner, D. 137
Fernández Caliani, J. C. 133
Fernández Caliani, J. C. 25, 41, 45, 97

nombre/name página/page

Fernández Camacho, R. 21, 133
Fernández Díaz, L. 105
Fernández Fernández, A. 91
Fernández González, Á. 67
Fernandez Martinez, A. 31
Fernández Martínez, H. 47
Fernández Silva, J. D. 145, 147
Fernández, R. 131
Fonseca, H. A. M. 49
Forti, P. 65

(G)
Galé Bornao, C. 87, 89
Galí, S. 19, 149
Galván, L. 51
García Alcaraz, M. 59
García de Madinabeitita, S. 53
García del Cura, M. Á. 55
García Díaz, I. 57
García Gil, A. 59
García Ríos, M. 11
García Ruiz, J. M. 61, 111, 113, 153
García Tenorio, R. 63
Garrido, C. J. 79
Gázquez, F. 65
Gázquez, M. J. 57, 63, 115
Gil Ibarguchi, J. I. 53
Gil Imaz, A. 87, 89
Giráldez, M. I. 45
Gomez Arias, A. 83
Gómez Gras, D. 47, 101
Gómez Pugnaire, M. T. 79
González Castanedo, Y. 133
González Díez, I. 133
González Jiménez, J. M. 19
González López, J. 67
Gouze, P. 11
Grau Crespo, R. 67
Griera, A. 101
Griesshaber, E. 105
Griffin, W. L. 19
Guede, I. 69
Guillén Mondéjar, F. 23, 123

(H)
Hernández Puentes, P. 77
Huertas, F. J. 81

(I)
Ibañez Velasco, A. 71, 127
Inácio, N. 73

(J)
Javier Gutierrez, F. 69
Jiménez Blas, F. 29
Jiménez Espinosa, R. 77
Jiménez Millán, J. 77, 137
Jiménez, A. 67
Jiménez, F. 25, 29, 97

(L)
Laborda López, C. 79
Lago San José, M. 87, 89
Lamarca Irisarri, D. 81
Larrea Márquez, P. 87, 89
Lecomte, K. 139

nombre/name página/page

Lindsay, M. B. J. . . . 39
Longo, F. . . . 19
López Sánchez Vizcaíno, V. . . . 79
López, F. A. . . . 57
Loza Azuaga, M. L. . . . 107
Lozano, A. . . . 83
Lunar Hernandez, R. . . . 33
Luquot, L. . . . 11

(M)
Macías Suárez, F. . . . 83, 85, 103, 129
Majarena Serrano, U. . . . 87, 89
Marchesi, C. . . . 79
Martínez Bofill, J. . . . 43
Medina, J. . . . 65
Melgarejo, J. C. . . . 143, 151
Miguel Sarmiento, A. . . . 27, 139
Mihaylova Grantcharova, M. . . . 91
Millán, R. . . . 93
Molina Piernas, E. . . . 95
Morales, J. . . . 153
Moreno Ventas Bravo, I. . . . 25, 29, 97
Muñoz, R. . . . 99
Murciego Murciego, A. . . . 145, 147
Murelaga, X. . . . 69, 119

(N)
Navarro Ciurana, D. . . . 101
Nieto Garcia, F. . . . 33
Nieto Liñán, J. M. . . . 27, 31, 39, 73, 83, 103, 139
Nieto, F. . . . 137, 149
Nindiyasari, F. . . . 105
Nocete, F. . . . 73

(O)
O'Reilly, S. Y. . . . 19
Olías, M. . . . 51
Ontiveros Ortega, E. . . . 107
Ordóñez, S. . . . 55
Ortega Menor, L. . . . 33
Ortega, L. A. . . . 69, 119
Ostrooumov, M. . . . 109
Otálora, F. . . . 111
Otero, N. . . . 43

(P)
Palero, F. . . . 113
Parviainen, A. . . . 39
Paz Sáez Pérez, M. . . . 121
Pérez López, R. . . . 31, 39, 41, 85, 93, 115, 129
Pérez Moreno, S. M. . . . 115
Pimentel, C. . . . 37, 117
Pina, C. M. . . . 37, 117
Pina, M. . . . 69
Piña Garcia, R. . . . 33
Playà, E. . . . 47
Ponce, G. . . . 119
Proenza, J. A. . . . 3, 19, 143, 149
Pueyo, J. J. . . . 47
Putnis, A. . . . 125
Putnis, C. V. . . . 125

(Q)
Querol, X. . . . 41

(R)
Rios Ransanz, G. . . . 25, 29, 97
Rius, J. . . . 35
Rivera, M. B. . . . 45
Rodríguez Gordillo, J. . . . 121

nombre/name página/page

Rodríguez Navarro, C. . . . 71, 127
Rodríguez, C. . . . 75, 135
Rodríguez, E. . . . 115
Rodriguez, O. . . . 11
Roetting, T. . . . 11
Romero, A. . . . 133
Rosillo Martínez, J. F. . . . 23, 123
Rueda Quero, L. . . . 95
Ruiz Agudo, C. . . . 125
Ruiz Agudo, E. . . . 71, 95, 125, 127
Ruiz Cánovas, C. . . . 85, 129
Ruiz Hernández, S. . . . 67
Ruiz Oria, I. . . . 25, 29, 97
Ruiz, A. I. . . . 131
Rull, F. . . . 65

(S)
Sánchez de la Campa, A. M. . . . 21, 41, 133, 141
Sánchez Lorda, M. E. . . . 53
Sánchez Navarro, A. . . . 123
Sánchez Navas, A. . . . 135
Sánchez Pastor, N. . . . 105
Sánchez Rodas, D. A. . . . 21, 41, 133, 141
Sánchez, C. . . . 137
Sanz Arranz, A. . . . 65
Sanz Montero, M. E. . . . 55
Schmahl, W. W. . . . 105
Solaun, J. L. . . . 119
Soler, A. . . . 43
Soler, J. . . . 43

(T)
Taran, Y. . . . 109
Tauler, E. . . . 43, 47, 151
Taylor, R. . . . 107
Torres Sánchez, R. . . . 141
Torró, L. . . . 143

(U)
Ubide Garralda, T. . . . 87, 89

(V)
Vaca, F. . . . 63
Van Driessche, A. E. S. . . . 81, 113
Van Heerden, E. . . . 83
Vara Rodríguez, J. J. . . . 145, 147
Vazquez, E. . . . 59
Verdugo Escamilla, C. . . . 153
Villanova De Benavent, C. . . . 149
Vindel, E. . . . 101
Viti, C. . . . 149

(X)
Xu, J. . . . 151

(Z)
Zhang, G. . . . 153
Ziegler, A. . . . 105

depósito legal: M-38920-2004 • ISSN: 1885-7264