

Título: El skarn de scheelita de Los Santos (Salamanca). Química mineral, inclusiones fluidas e isótopos estables (The Los Santos (Salamanca) scheelite skarn deposit. Mineral chemistry, fluid inclusions and stable isotopes

Autor: Susana María Timón Sánchez

Directores: Dra. Candelas Moro Benito

Centro: Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, Salamanca

Fecha de lectura: 25 Junio 2007

Tribunal: Carmelo Prieto Colorado (Presidente), María Luisa Cembranos Pérez (Secretaría), Jordi Delgado Martín, Salvador Morales Ruano, Mariano Yenes Ortega

Calificación: Sobresaliente "Cum laude"

El Skarn de Scheelita de los Santos (Salamanca). Química Mineral, Inclusiones Fluidas e Isótopos Estables

/ SUSANA TIMÓN SÁNCHEZ

RESUMEN

El skarn cálcico y reducido de scheelita de Los Santos es el resultado de la alteración metasomática de los metasedimentos del Cámbrico Inferior (Formación Calizas de Tamames) y las granodioritas - monzogranitos del extremo occidental del Batolito de Ávila por la acción de soluciones hidrotermales durante la época tardivarisca.

La intrusión de los granitoides originó un metamorfismo de contacto acompañado de un metasomatismo sin mineralización. Como consecuencia se desarrollaron mármoles dolomíticos con diópsido-forsterita-flogopita ($\pm$ clintonita $\pm$ pargasita) y, localmente, asociaciones con forsterita-norbergita y/o condrodita-espinelamagnetita; mármoles cálcicos con diópsido, grosularia, vesubiana $\pm$ wollastonita; y corneanas en las que se desarrolló una blastesis de cordierita, feldespato potásico, andalucita y, puntualmente, sillimanita. Estas asociaciones minerales han permitido acotar las condiciones termobarométricas de este evento entre 2 y 2,5 kb y entre 630 y 640°C, reflejando un ambiente mesozonal para el inicio de la formación del depósito.

En el skarn mineralizado se reconoce un endoskarn de plagioclasa cálcica-clinopiroxeno-granate desarrollado sobre un granito aplítico cuya edad de emplazamiento se ha estimado en $\sim 307 \pm 20$ Ma. El exoskarn asociado está formado por una potente masa casi monomineralica de hedembergita acompañada de grosularia y por la primera generación de scheelita rica

en Mo. Para el primer estadio se han obtenido edades entre 270 y 287 ± 20 Ma. Si bien las condiciones de P y T bajo las cuales se inicia la formación de este depósito reflejan un ambiente mesozonal, la formación de fases minerales hidratadas y las evidencias de fracturación hidráulica, que afectan tanto al endo- como al exoskarn, implican un descenso de la presión de fluidos ligado a la retrogradación del skarn (250 ± 20 Ma).

Probablemente, el responsable de la apertura del sistema con la formación del stockscheider y desarrollo del segundo estadio de mineralización es un granito no aflorante, cuyas manifestaciones más superficiales estarían representadas por los frentes metasomáticos ricos en scheelita (con contenidos de W de hasta 1020 ppm) que se desarrollan en las facies graníticas heterogéneas de la mina.

La retrogradación del skarn se caracteriza por la formación de una compleja paragénesis que se divide a su vez en dos subestadios. En el primero de ellos se desarrollan un granate subcálcico, asociado a la lixiviación de la scheelita precoz y reprecipitación de una nueva scheelita pobre en Mo, vesubiana, ferroactinolita y cantidades importantes de anortita, zoisita, apatito, titanita y cuarzo. En el endoskarn, la formación de anortita es tan importante que puede llegar a constituir verdaderas rocas anortosíticas. Además, durante este subestadio se produce la precipitación masiva de pirrotina acompañada de arsenopirita, calcopirita, cubanita, esfalerita, galena, bismuto nativo y bismutinita.

Probablemente, la precipitación masiva de los sulfuros es la consecuencia de los fenómenos de ebullición e inmiscibilidad que refleja el estudio de las inclusiones fluidas de los minerales desarrollados durante la alteración retrógrada del skarn.

La presión de fluidos durante dichos procesos se sitúa entre 1 y 0,5 kb y la temperatura entre 439 y 410°C. Por último, el segundo subestadio se caracteriza por la formación de clinozoisita, prehnita, cuarzo, calcita, chamosita, clinocloro, celadonita, bismuto nativo, bismutinita, sulfosales de Ag y Bi y electrum. En la alteración hidrotermal tardía del endoskarn se identifican además wairakita y analcima.

El desarrollo del skarn representa la evolución de un sistema magmático-hidrotermal. En este modelo, los fluidos acuosos-carbónicos fueron exsolutos del complejo plutónico durante su emplazamiento y cristalización. La progresiva interacción de estos fluidos a altas temperaturas con las pizarras grafitosas del Complejo Esquisto-grauváquico contribuyó a aumentar el contenido en gases como el CH_4 constituyendo así el fluido mineralizador que formaría el skarn de scheelita. La composición del fluido acuoso salino que caracteriza el estadio más tardío de la retrogradación del skarn y la composición isotópica δD y $\delta^{18}\text{O}$ de sus minerales ponen en evidencia la clara participación de fluidos meteóricos durante la fase más tardía de formación de dicho depósito.

Título: *Cristalización Secuencial de Sulfatos y Carbonatos de Bario y Estroncio a partir de Soluciones Acuosas: Relaciones entre Morfología Cristalina, Composición Química y Fenómenos de Superficie a Escala Molecular*
(Crystallization of Barium and Strontium Sulfates from Aqueous Solutions: Relationships among Crystal Morphology, Chemical Composition and Surface Phenomena at the Molecular Scale)

Autor: Nuria Sánchez Pastor

Directores: Lurdes Fernández Díaz y Carlos M. Pina Martínez.

Centro: Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, Madrid

Tribunal: Rosario Lunar (Presidenta), Victoria López Acevedo (Secretaria), Guntram Jordan, Manuel Prieto Rubio y María Ángeles Fernández González.

Fecha de Lectura de la Tesis: 13 Abril 2007

Calificación: Sobresaliente "Cum Laude". Doctorado Europeo.

Cristalización Secuencial de Sulfatos y Carbonatos de Bario y Estroncio a partir de Soluciones Acuosas: Relaciones entre Morfología Cristalina, Composición Química y Fenómenos de Superficie a Escala Molecular

/ NURIA SÁNCHEZ PASTOR

RESUMEN

La mayoría de los minerales presentan sustituciones isomórficas en mayor o menor grado, formando lo que se conoce como soluciones sólidas. Dichas sustituciones pueden ser comunes a varias series de soluciones sólidas (por ejemplo, la sustitución Fe-Mg es común a olivinos y piroxenos). El estudio en detalle de las relaciones composicionales entre dos o más soluciones sólidas que incorporan iones comunes y que se encuentran genéticamente relacionadas puede ser útil para inferir las condiciones fisicoquímicas de los medios de cristalización naturales, tanto actuales como fósiles, en los que dichas soluciones sólidas se originan. En este trabajo se han abordado algunos aspectos de la conducta de nucleación y crecimiento de dos sistemas: Ba-Sr-SO₄-H₂O y Ba-Sr-SO₄-CO₃-H₂O en los que han cristalizado las soluciones sólidas barita-celestina (Ba_xSr_{1-x}SO₄) y estroncianita-witherita (Ba_xSr_{1-x}CO₃). Se ha dedicado especial atención a aspectos específicos como las relaciones de composición entre los distintos minerales que cristalizan en el sistema Ba-Sr-SO₄-CO₃-H₂O, a la relación entre composición y hábito de los cristales y a los procesos de reemplazamiento que pueden afectar a distintas fases de este sistema.

METODOLOGÍA

Para realizar este trabajo se han empleado distintos métodos experimentales. En primer lugar se han realizado experimentos de crecimiento cristallino en medio gel. Mediante la técnica de crecimiento en gel por contradifusión se pueden hacer cristalizar secuencialmente las dos soluciones sólidas objeto de estudio bajo condiciones experimentales controladas. Se trata además de sistemas con "historia", en los que las concentraciones y niveles de sobresaturación evolucionan continuamente en el tiempo y el espacio de forma análoga a como ocurre en medios exógenos naturales. Así, la evolución fisicoquímica del sistema de crecimiento condiciona no sólo la secuencia de nucleación sino la posterior evolución morfológica de los cristales. Estas características convierten a esta técnica en una herramienta muy adecuada para reproducir fenómenos de no-equilibrio, como pueden ser el desarrollo de zonación sectorial, progresiva u oscilatoria en soluciones sólidas.

Puesto que el fenómeno de crecimiento cristallino es un fenómeno de superficie, resulta de gran interés estudiar la nanotopografía de las caras cristallinas durante su crecimiento a partir de soluciones acuosas. Con este fin, se han llevado a cabo una serie de experimentos de crecimiento cristallino a escala molecular empleando la microscopía de

fuerza atómica. El microscopio de fuerza atómica (AFM) posee una ventaja fundamental frente a otros que, como el microscopio electrónico de barrido, permiten estudiar superficies ya que no precisa operar en vacío. Esta característica permite utilizar el AFM para observar superficies minerales en contacto con distintas atmósferas o líquidos y, en consecuencia, seguir in situ los procesos de disolución y crecimiento que se pueden desarrollar sobre las mismas en tiempo real.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sistema Ba-Sr-SO₄-H₂O

Las relaciones entre composición y velocidad de crecimiento de las caras de los cristales de Ba_xSr_{1-x}SO₄ se han estudiado mediante la realización de experimentos en medio gel. La secuencia morfológica observada en el espacio también tiene lugar en el tiempo y queda registrada en las morfologías internas de los cristales. Así, para altos contenidos en Sr, correspondientes a los primeros estadios del crecimiento, los cristales presentan una característica morfológica en "flecha" definida por la combinación de las formas {210}, {001} y {011}. Sin embargo, a medida que los cristales se enriquecen en bario la morfología se aproxima a la típica morfolología tabular de la barita dominada por las caras {001} y {210}. Esta

evolución morfológica se relaciona con variaciones en los coeficientes de distribución Ba/Sr de las distintas caras.

Con el fin de comprender mejor la relación existente entre las variaciones en la morfología de los cristales de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ y su composición se han realizado una serie de experimentos de crecimiento cristalino en un microscopio de fuerza atómica (AFM). Concretamente, se ha estudiado el comportamiento de crecimiento de la cara (001) de cristales de barita en contacto con soluciones de SrSO_4 con sobresaturaciones crecientes con respecto a celestina. Sobre las imágenes de AFM obtenidas se han tomado medidas de altura a lo largo de la dirección [001]. Se ha observado que: (i) para sobresaturaciones por debajo de 15 no se produce crecimiento, (ii) para sobresaturaciones por encima de 15 se produce la formación de islas bidimensionales, fundamentalmente sobre los escalones de exfoliación y (iii) a partir de este valor de sobresaturación la velocidad de crecimiento aumenta exponencialmente. Este comportamiento es consistente con el modelo de crecimiento por nucleación bidimensional. Finalmente, es interesante destacar que tanto la evolución de la nanotopografía de las superficies (001) de barita observada con el AFM como las velocidades de crecimiento medidas a lo largo de las distintas direcciones sobre dichas superficies ($V_{[001]} > V_{[010]} > V_{[100]}$) permiten explicar, al menos desde el punto de vista cualitativo, la evolución morfológica de los cristales de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ cuando aumenta el grado de incorporación de Sr. Esta evolución consiste, fundamentalmente en el aumento de velocidad de crecimiento de la dirección [001], con lo que esta cara tiende a desaparecer, la estabilización de las caras {210} y {010} y la aparición de las caras {011} como caras vecinales.

Sistema $\text{Ba-Sr-SO}_4\text{-CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Se ha determinado la secuencia de nucleación de sulfatos y carbonatos de bario y estroncio a lo largo de la columna de difusión bajo distintas condiciones iniciales. Dichas secuencias se han interpretado como una consecuencia de la evolución fisicoquímica del sistema, de forma que se ha realizado la correlación entre los perfiles de distribución de las especies, la distribución de la sobresaturación y la velocidad de nucleación a lo largo de la columna de gel con la posición de los precipitados para establecer criterios espacio-temporales que permitan explicar el motivo por el cual la nucle-

ación ocurre en un determinado momento y lugar del sistema. Esta correlación ha permitido concluir que: (i) Las secuencias de cristalización obtenidas en los experimentos realizados dependen de las solubilidades de las fases que nuclean en cada uno de ellos, siendo las fases más insolubles las que cristalizan en primer lugar y (ii) La sobresaturación no es criterio suficiente para justificar la localización de los primeros núcleos, ya que la zona más sobresaturada de la columna de difusión no coincide exactamente con la zona de aparición del primer precipitado. El criterio de cristalización fundamental para justificar la posición del primer precipitado es el "rango de igualdad".

Se ha realizado un estudio morfológico de los cristales obtenidos en los distintos experimentos. Se ha observado que las formas dominantes en los cristales son el resultado de fenómenos de "split growth" o crecimiento cuarteado que da lugar a la formación de morfologías en rosa y esferulitos. De forma especialmente detallada se ha estudiado la evolución morfológica de los cristales de barita cuando crecen en un medio con carbonato. Estos cristales presentan una morfología en "rosa del desierto" que puede considerarse como "patológica" en la que los planos cristalinos presentan ligeras desorientaciones sucesivas que a escala macroscópica conducen al desarrollo de crecimiento cuarteado. La nucleación desorientada de la cara (001) de los cristales indica que las capas de crecimiento que han incorporado carbonato presentan diferencias estructurales con respecto a la barita pura. El estudio de rayos X de los cristales ha permitido detectar una disminución en los parámetros de red de la barita cuando esta crece en presencia de carbonato, lo que efectivamente confirma la incorporación de este anión en su estructura. Esta reducción es coherente con el menor tamaño del grupo aniónico CO_3^{2-} con respecto al del grupo SO_4^{2-} .

Con el fin de comprender mejor el efecto del CO_3^{2-} sobre el crecimiento de la barita se ha empleado un AFM para observar el crecimiento de las caras (001) y (210) de la barita a partir de soluciones moderadamente sobresaturadas con respecto a BaSO_4 y con crecientes cantidades de CO_3^{2-} . Estas observaciones muestran como, una vez superado cierto umbral de concentración de CO_3^{2-} , el avance de escalones monomoleculares se ve fuertemente inhibido. Esta inhibición no tiene lugar para la primera monocapa, que crece

en todos los casos a velocidades similares, independientemente de la cantidad de CO_3^{2-} en la solución. Sin embargo, las siguientes monocapas reducen su velocidad de avance. Esta reducción depende fuertemente de la concentración de CO_3^{2-} en la solución. La recuperación del crecimiento (salida de lo que se denomina "zona muerta") requiere aumentar considerablemente la sobresaturación de la solución con respecto a barita en los experimentos realizados en la cara (001). Sin embargo, la recuperación del crecimiento de la cara (210) se produce con el tiempo sin aumentar la sobresaturación de la solución. La inhibición del crecimiento puede interpretarse como una consecuencia de la incorporación del grupo carbonato en la estructura de la barita (lo que es consistente con un desplazamiento de los picos de difracción de rayos X observado en cristales de barita crecidos en presencia de carbonato). La modificación morfológica de la barita, que conduce a la formación de la "rosa del desierto", se ha interpretado como consecuencia de la inhibición del crecimiento que se observa en los experimentos de crecimiento cristalino a escala molecular y a la generación de defectos al incorporarse carbonato en la estructura.

Fenómenos de Reemplazamiento

En los experimentos en medio gel se ha estudiado la evolución del reemplazamiento total o parcial de los cristales de la solución sólida $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ por la solución sólida $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$. Tanto la evolución fisicoquímica del sistema como la morfología de los cristales obtenidos en esta serie de experimentos son muy similares a las descritas en los experimentos del sistema $\text{Ba-Sr-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Las condiciones de partida de los experimentos difieren exclusivamente en que en este caso se ha añadido carbonato al depósito fuente B. Por lo tanto, los grupos de cristales obtenidos, la posición de estos grupos en la columna de gel y el tiempo para la aparición de dichos cristales son los mismos que en el caso de los experimentos del sistema $\text{Ba-Sr-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ con la diferencia de que ahora hay un cuarto evento de nucleación (carbonatos), con otra posición en la columna de gel y un tiempo de espera superior al de los eventos anteriores. Para estudiar los fenómenos de reemplazamiento se han realizado análisis semicuantitativos mediante EDAX de la superficie de los cristales obtenidos, así como de secciones pulidas y de cristales que se han partido

durante la separación del gel. En los experimentos con elevadas XBa^{2+} se observa un núcleo muy rico en Ba, después una zona muy rica en Sr y finalmente un borde muy rico en Ba. Este zonado es prácticamente igual al que encontramos en los cristales de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ y puesto que los análisis realizados sobre las muestras indican que su contenido en S es cero, mientras que si presentan C, se puede concluir que inicialmente se trataba de cristales de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ con zonado oscilatorio, que han sido reemplazados por carbonato casi en su totalidad preservándose el zonado. La situación es distinta para el reemplazamiento de sulfato por carbonato en los cristales de los experimentos ricos en Sr (bajas fracciones molares de Ba). En este caso sólo se han encontrado cristales que originalmente correspondían a la solución sólida $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ muy ricos en estroncio (casi celestina pura) parcialmente sustituidos por pequeñas placas pseudohexagonales de estroncianita. No se descarta la posibilidad de que con un mayor tiempo de interacción de los cristales con la solución con carbonato, se produzca el reemplazamiento total de los cristales de celestina por carbonato.

También se han estudiado las primeras etapas del reemplazamiento de la superficie (001) de celestina por estroncianita mediante AFM. La superficie (001) de celestina, tras un periodo de tiempo en contacto con soluciones acuosas que contienen CO_3^{2-} , comienza a disolverse. El tiempo de espera para que se inicie la disolución aumenta al disminuir la concentración de CO_3^{2-} en el medio. El proceso de disolución tiene lugar a través del retroceso de los escalones de exfoliación y del crecimiento de pozos de disolución. Estos pozos tienen forma alargada según la dirección [010]. Tras un periodo de tiempo en el que sólo se observa disolución del sustrato, tiene lugar la formación de núcleos bidimensionales. El tiempo de espera para la aparición de los núcleos depende, una vez más, de la concentración inicial de CO_3^{2-} . Así, cuanto mayor es la concentración de CO_3^{2-} en la solución menor es el tiempo de espera para la formación de núcleos. Estos núcleos o islas bidimensionales inicialmente presentan un crecimiento muy rápido en altura, hasta alcanzar valores de entre 2,5 y 3 nm. Posteriormente, las islas avanzan lateralmente, coalesciendo hasta cubrir casi por completo la superficie de

celestina y formando una capa bastante homogénea. Una vez formada esta capa, el crecimiento progresa por la formación sobre la misma de monocapas con una altura de 2,9 Å, las cuales se extienden lateralmente. Esta altura coincide con la mitad del espaciado del plano (001) de la estroncianita.

Las observaciones realizadas muestran que la interacción entre la superficie (001) de la celestina y soluciones acuosas que contienen CO_3^{2-} conduce al desarrollo de un proceso de disolución-cristalización que se puede describir como una transformación vía-solvente. Durante dicho proceso, la disolución de la superficie de celestina aporta Sr^{2+} a la solución acuosa. Esto da lugar a un progresivo aumento de la sobresaturación con respecto a estroncianita. Una vez superada la sobresaturación crítica, se produce la nucleación de islas bidimensionales de estroncianita sobre el sustrato de celestina. El crecimiento de estas islas implica el consumo de Sr^{2+} de la solución acuosa, lo que se traduce en el incremento del grado de subsaturación con respecto a celestina. Esto asegura un mecanismo de retroalimentación positiva que permite el avance de la transformación vía-solvente.

[Anuncio. Publicidad]

Seminario sobre las Perspectivas para la Enseñanza de la Mineralogía y Ciencias Afines en el Siglo XXI

El 11 de junio de 2008 se celebrará en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid el seminario "Perspectivas para la Enseñanza de la Mineralogía y Ciencias Afines en el Siglo XXI". En el acto, auspiciado por la Sociedad Española de Mineralogía y organizado por el Departamento de Cristalografía y Mineralogía, se debatirán aspectos relacionados con el papel que la mineralogía y sus ciencias relacionadas deben jugar en la formación universitaria de geólogos y otros profesionales. De acuerdo con los organizadores: "Durante las dos últimas décadas, simultáneamente a la progresiva especialización de los investigadores, se ha producido una convergencia de intereses entre disciplinas que tradicionalmente se han considerado alejadas. Muchos de los avances que se están produciendo en distintas ramas de la Ciencia resultan de combinar escalas de observación diversas y proyectar las conclusiones que se obtienen a campos que habitualmente se han considerado ajenos (el medioambiente, distintas áreas de la biología e incluso a la medicina). La confluencia de interés de varias disciplinas sobre un objeto de estudio concreto es, en gran medida, consecuencia del desarrollo de técnicas y metodologías comunes y, sobre todo, del auge de movimientos sociales que han puesto en un primer plano la viabilidad del planeta y cómo ésta se ve afectada por la actividad humana. La transferencia de este nuevo enfoque al ámbito de la docencia universitaria aún está pendiente en gran medida. El proceso de convergencia con Europa constituye una oportunidad excelente para que los profesores e investigadores especialistas en Mineralogía y disciplinas afines como la Petrología y la Geoquímica reflexionemos sobre las perspectivas de futuro de la enseñanza de nuestras disciplinas y sobre el papel que debemos jugar para que los avances más recientes se incorporen de forma coherente al cuerpo de doctrina que se transmite en la Universidad".

El seminario, que se plantea con una estructura abierta, facilitará el intercambio de opiniones entre los participantes. Se desarrollará a lo largo del día 11 de junio de 2008 en la Facultad de Ciencias Geológicas de la UCM. Si bien no es necesario abonar una cuota de inscripción, sí lo es expresar el interés en participar rellenando un boletín de inscripción con el fin de poner a punto la logística oportuna. Puede obtenerse más información contactando con José Fernández Barrenechea (barrene@geo.ucm.es) o Lurdes Fernández Díaz (lfdzia@geo.ucm.es).

*Título: Meteorización de Sulfuros y Atenuación Natural de Aguas Ácidas de Mina
(Weathering of sulfides and natural attenuation of acid mine waters)*

Autor: Patricia Acero Salazar

Directores: Dr. Carlos Ayora Ibáñez y Dr. Jesús Carrera Ramírez

*Centro: Departamento de Ingeniería del Terreno, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona
Instituto Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" - CSIC, Barcelona*

Fecha de lectura: 8 Junio 2007

*Tribunal: Pierfranco Lattanzi (Presidente), Maarten W. Saaltink (Secretario), Bernhard Dold, Maria José Gimeno Serrano,
Josep Maria Soler Matamala*

Calificación: Sobresaliente "Cum laude"

Meteorización de Sulfuros y Atenuación Natural de Aguas Ácidas de Mina

/ PATRICIA ACERO SALAZAR

RESUMEN

La meteorización de sulfuros en residuos mineros es un importante problema medioambiental. Como consecuencia de su exposición subaérea, estos residuos pueden generar aguas ácidas (*pH típicamente entre 2 y 4*) con altas concentraciones de sulfato, hierro y otros elementos potencialmente contaminantes (*Drenaje Ácido de Minas*). El tratamiento sostenible del Drenaje Ácido de Minas requiere el conocimiento y cuantificación de los procesos de meteorización y de las complejas interacciones entre los mismos. Algunos de estos procesos e interacciones son tratados en esta tesis.

El principal proceso generador de drenajes ácidos metálicos es la disolución de sulfuros. En la primera parte de esta tesis se estudia la cinética de disolución de tres de estos sulfuros (esfalerita; ZnS , calcopirita; CuFeS_2 , y galena, PbS) mediante experimentos de flujo continuo de larga duración y se examina la influencia del pH, la temperatura y el oxígeno disuelto. Los tres sulfuros muestran muy distinta dependencia del pH. Al contrario que en el caso de la pirita (FeS_2), las velocidades de disolución de la esfalerita y la calcopirita son independientes del oxígeno disuelto y la disolución de la galena solo depende de este factor a pH superior a 2. Para estos sulfuros se proponen además leyes de disolución que pueden ser incorporadas en los modelos de transporte reactivo para realizar cálculos y predicciones más realistas.

La disolución de muchos sulfuros es oxidativa y la disponibilidad de oxígeno es un factor clave en la genera-

ción de drenajes ácidos. La disponibilidad de oxígeno es muy alta en la zona no saturada de balsas mineras y suelos contaminados. Para estudiar los procesos geoquímicos y termohidráulicos que se dan en esta zona, en la segunda parte de esta tesis se realizaron experimentos en columnas no saturadas de residuos mineros. Las columnas fueron secadas por calentamiento y se estudió la evolución temporal, a distintas profundidades, del contenido de agua, de la temperatura, de la hidroquímica de las aguas de poro y de las fases sólidas. El ascenso capilar de líquido transporta los solutos a la parte superior de la columna, donde precipitan y reducen la porosidad, la permeabilidad y la difusividad. Esto inhibe la evaporación y favorece el flujo descendente de vapor y su condensación en la base de las columnas, produciendo una dilución en las concentraciones de las aguas de poro de esta zona. Para entender y cuantificar estos importantes procesos en balsas mineras y suelos contaminados, se ha desarrollado un modelo de flujo multifase y transporte reactivo plenamente acoplados.

El impacto medioambiental del Drenaje Ácido de Minas también depende de la atenuación natural. Uno de los principales procesos de atenuación natural en estos ambientes es la precipitación de fases de Fe(III) , que pueden actuar como sumideros para los elementos traza presentes en las aguas de poro de balsas mineras o en drenajes ácidos. La schwertmanita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) es una de las fases de Fe(III) más frecuentes en estos sistemas. En la última parte de esta tesis se estudia la evolución de elementos traza durante la precipitación y envejecimiento de

la schwertmanita a escala de campo y de laboratorio. Se ha observado que, aunque la precipitación de schwertmanita es responsable de la retirada de más de la mitad del arsénico en solución a escala de campo, las concentraciones de metales traza divalentes (Zn , Cu , Pb , Cd , Co , Ni) apenas resultan afectadas. Durante los primeros estadios de envejecimiento, la schwertmanita se transforma en goethita (FeOOH) y H_3O -jarosita ($(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y, posteriormente, únicamente en goethita. Algunos de los elementos traza (Al , Cu , Pb , As) son eliminados de la solución durante la primera etapa. Por el contrario, la transformación de schwertmanita únicamente en goethita libera Al , Cu y As .

Título: Estudio Experimental de la Atenuación de la Oxidación de un Lodo Pirítico Mediante la Adición de Cenizas Volantes
(Experimental study on the oxidation attenuation of pyrite-rich sludge through the addition of fly ash)

Autor: Rafael Pérez López

Directores: José Miguel Nieto Liñán y Gabriel Ruiz de Almodóvar Sel

Centro: Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Huelva

Fecha de lectura: 24 Octubre 2006

Tribunal: Carlos Ayora Ibáñez (Presidente), Manuel Olías Álvarez (Secretario), Juan Carlos Fernández Caliani, Pierfranco Lattanzi, Jordi Delgado Martín

Calificación: Sobresaliente "Cum laude". Doctorado Europeo.

Estudio Experimental de la Atenuación de la Oxidación de un Lodo Pirítico Mediante la Adición de Cenizas Volantes

/ RAFAEL PÉREZ LÓPEZ

RESUMEN

El desarrollo social y económico del suroeste de la Península Ibérica (principalmente Huelva) ha estado fuertemente asociado a la intensa actividad minera en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), la cual se remonta al periodo calcolítico (Nocete *et al.*, 2005). En la actualidad las labores mineras prácticamente han censado, sin embargo, existe un enorme volumen de residuos sulfurosos que no están sujetos a legislación alguna. La producción de drenaje ácido de mina (AMD) derivada de la oxidación de estos residuos ha causado la contaminación de los sistemas fluviales de la región (ríos Tinto y Odiel), los cuales portan su extremada carga contaminante hasta el Estuario de Huelva, donde una gran parte precipita y el resto es distribuido a lo largo del Golfo de Cádiz. Olías *et al.* (2006) calcularon la contribución fluvial de metales al Estuario de Huelva para el periodo de 1995 a 2003 y obtuvieron una descarga media de contaminantes de 7900, 5800, 3500, 1700 y 1600 t/a de Fe, Al, Zn, Cu y Mn, respectivamente. Esto ha provocado la extinción de la vida acuática en los ríos (excepto determinados microorganismos acidófilos) y está produciendo graves trastornos biológicos en los peces y moluscos del ambiente estuarino (Funes *et al.*, 2006).

OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es demostrar como la adición de cenizas volantes a los residuos mineros de la FPI puede suponer la neutralización de la acidez, la retención de metales en solución, y por tanto, la mejora de la calidad de los lixiviados producidos. Con este propósito, se presenta un

estudio preliminar de laboratorio antes de un futuro tratamiento en campo.

La adición de caliza como sustancia alcalina, aunque es el tratamiento más comúnmente usado, no es el más eficaz debido a que algunas especies carbonatadas aumentan la velocidad de oxidación abiótica de los sulfuros a pH alcalino (Evangelou *et al.*, 1998). Además, el uso de caliza implica normalmente un elevado coste económico y ambiental porque la caliza es un recurso y no un residuo. Sin embargo, las cenizas volantes reúnen todos requisitos como aditivo de tratamiento: (1) su carácter potencialmente neutralizador de acidez ha sido demostrado en numerosos trabajos de investigación (ejemplo, Potgieter-Vermaak *et al.*, 2006); (2) es un producto residual de la combustión del carbón en las centrales térmicas, lo cual supone una aliante adicional ya que se utilizará un residuo para neutralizar otro residuo; (3) las cenizas proceden de la central de Los Barrios (Cádiz), localizada relativamente cerca de la FPI, lo cual disminuye el coste de transporte de este aditivo alcalino; y (4) las cenizas volantes se consideran una puzolana artificial con alta capacidad de cementación.

MATERIALES

En los experimentos que se presentan en este estudio, el residuo minero responsable de producir AMD es un lodo pirítico procedente de la balsa de Cueva de la Mora (Monte Romero, FPI). El lodo es el producto residual de los procesos de flotación de sulfuros masivos y se caracteriza porque está constituido fundamentalmente por pirita (72 wt.%) y otros sulfuros

metálicos como calcopirita (0,2 wt.%), galena (0,9 wt.%), arsenopirita (0,2 wt.%) y esfalerita (0,2 wt.%). El tamaño medio de partícula es 25 μm y la superficie específica es $1,44 \pm 0,035 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La presencia mayoritaria de pirita y otros sulfuros inestables en superficie es la razón que explica el elevado potencial de producción de AMD de este residuo.

Las cenizas volantes de la central térmica de Los Barrios están constituidas por partículas que presentan un tamaño medio de grano de 40 μm y una morfología esférica. Este residuo contiene algunos minerales cuya disolución o no interviene en los procesos de neutralización (1,3 wt% de anhidrita y 0,5 wt% de magnetita) o juega un papel poco determinante en dichos procesos (20,8 wt% de mullita, 4,5 wt% de cuarzo y 2,5 wt% de feldespato potásico). Sin embargo, el elevado potencial de neutralización radica en la presencia de cal (4,1 wt%) y principalmente de una fase vítrea calco-aluminosilicatada (66,4 wt%).

DISEÑO EXPERIMENTAL

Experimentos de Flujo Continuo

La cinética de disolución del lodo pirítico se calculó mediante experimentos de flujo continuo. El diseño experimental consistió en hacer circular una solución de entrada desde un reservorio, con una velocidad de flujo constante controlada mediante una bomba peristáltica, a través de 1 g de lodo pirítico situado en un reactor de metacrilato de 40 cm^3 de volumen. Las soluciones de salida se recogieron aproximadamente cada 24 h para su análisis después de atravesar un filtro Millipore

Durapore de 0,45 μm .

La adición de cenizas volantes al lodo pirítico va a condicionar que el residuo minero se oxide a pH alcalino. Por tanto, para simular la oxidación del lodo pirítico a pH básico la solución de entrada se preparó con un pH de 9 con agua Millipore MQ (18,2 M Ω), tetraborato sódico decahidratado y ácido clorhídrico. Se realizaron dos ensayos: con agitación magnética y sin agitación. En estos experimentos, la velocidad de disolución del lodo pirítico, R (mol m⁻² s⁻¹), se calculó en base a la liberación de S en el estado estacionario y según la expresión propuesta por Nagy et al. (1991).

Columnas No Saturadas

Las escombreras productoras de AMD en los distritos mineros de la FPI son medios altamente porosos y no saturados en los que existe una continua renovación de oxígeno atmosférico. Para reproducir estas condiciones en el laboratorio, el lodo pirítico se mezcló con arena silícea inerte en proporciones 1:10 y fue lixiviado en columnas no saturadas. El diseño experimental consistió en verter 100 mL de agua Millipore MQ (18,2 M Ω) sobre los residuos situados en una columna de polietileno de 20 cm de longitud y 8 cm de diámetro. El agua es vertida desde la parte superior de la columna una vez por semana para simular periodos de precipitación y periodos de evaporación (*entre dos riegos*). La duración del experimento fue de 30 semanas.

Tres columnas no saturadas fueron diseñadas. La columna 1 se rellenó con 872 g de la mezcla de lodo pirítico – arena silícea (1:10). La columna 2 se rellenó con 721 g de la mezcla de lodo pirítico – arena silícea (1:10) y con un nivel continuo constituido por 121 g de cenizas volantes situado en la parte superior de la columna. Y por último, la columna 3 se rellenó con una mezcla homogénea constituida por 794 g de lodo pirítico – arena silícea (1:10) y 53 g de cenizas volantes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Experimentos de Flujo Continuo

La variación temporal de la concentración de azufre en los experimentos de flujo continuo se observa en la *Figura 1a*. En el experimento con agitación, la concentración de S en el estado estacionario es de 245 μM y la velocidad de

oxidación calculada es de $9,2 \times 10^{-11}$ mol m⁻² s⁻¹. En cambio, en el reactor no agitado, la concentración de S en el estado estacionario está por debajo del límite de detección del ICP-OES, siendo la disolución del lodo prácticamente nula.

La oxidación de pirita a pH alcalino favorece la precipitación del hierro liberado como ferrihidrita. En el experimento sin agitación, estos precipitados con el tiempo encapsulan a los granos de pirita y previenen el contacto entre el mineral y los agentes oxidantes, y por ello, la velocidad de disolución obtenida es prácticamente nula. Este proceso se conoce como microencapsulación de pirita (*fig. 1b*). Sin embargo, en el experimento agitado aunque el Fe también precipita como ferrihidrita, la agitación favorece que ésta se desprenda de la superficie de los granos de pirita y la oxidación no se interrumpe.

Columnas No Saturadas

Los lixiviados de la columna 1 (lodo pirítico) presentan un pH ácido (≈ 2) altos valores de conductividad (de 2 a

4 mS cm⁻¹) y concentraciones relativamente elevadas de la mayor parte de los elementos analizados: por ejemplo, 1200 mg L⁻¹ de SO₄²⁻, 550 mg L⁻¹ de Fe, 1 mg L⁻¹ de Cu, 35 mg L⁻¹ de Pb, 2 mg L⁻¹ de As y 0,4 mg L⁻¹ de Mn, en el estado estacionario. Estos valores muestran que el proceso de oxidación de pirita y otros sulfuros metálicos se está produciendo favorablemente en un medio poroso no saturado. De hecho, estos lixiviados son químicamente similares a las descargas ácidas de los distritos mineros de la FPI. De acuerdo con los requisitos establecidos por la legislación Europea (*Directiva 98/83/CE, DOCE L N° 330 del 5 de Diciembre de 1998*), los lixiviados presentan concentraciones aprox. 5, 2500, 1000, 200 y 7,5 veces más elevadas que las que debería tener un agua pre-potable de consumo humano para SO₄²⁻, Fe, Pb, As y Mn respectivamente (*fig. 2*).

Los valores extremadamente contaminantes de los lixiviados de la columna 1 contrastan con los de las columnas 2 y 3 (lodo pirítico y cenizas volantes). A pesar de que ambas columnas tienen un contenido similar de lodo pirítico, la

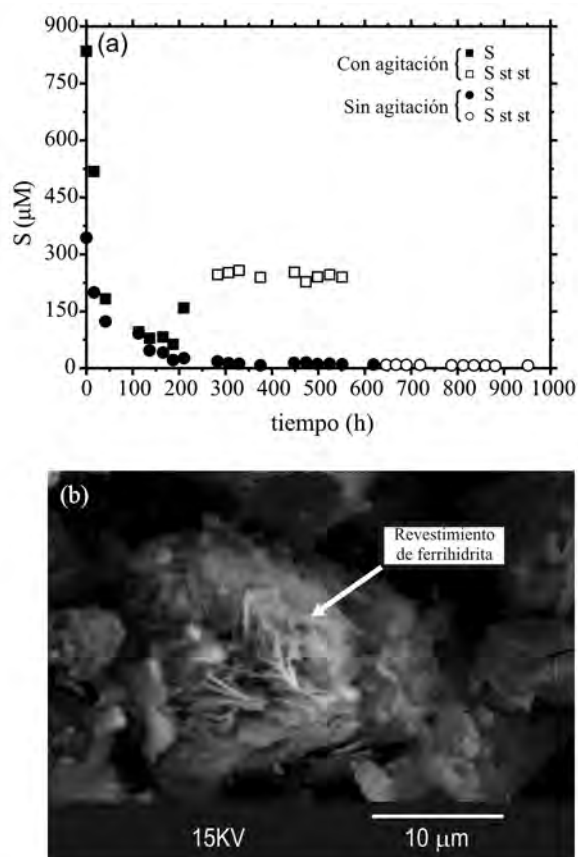


fig. 1. (a) Variación temporal de las concentraciones de S en las soluciones de salida de los experimentos de flujo continuo. (b) Fotografía de SEM del proceso de microencapsulación de pirita en el experimento de flujo continuo sin agitación. En (a) los símbolos abiertos indican los valores de S usados para calcular la media en el estado estacionario.

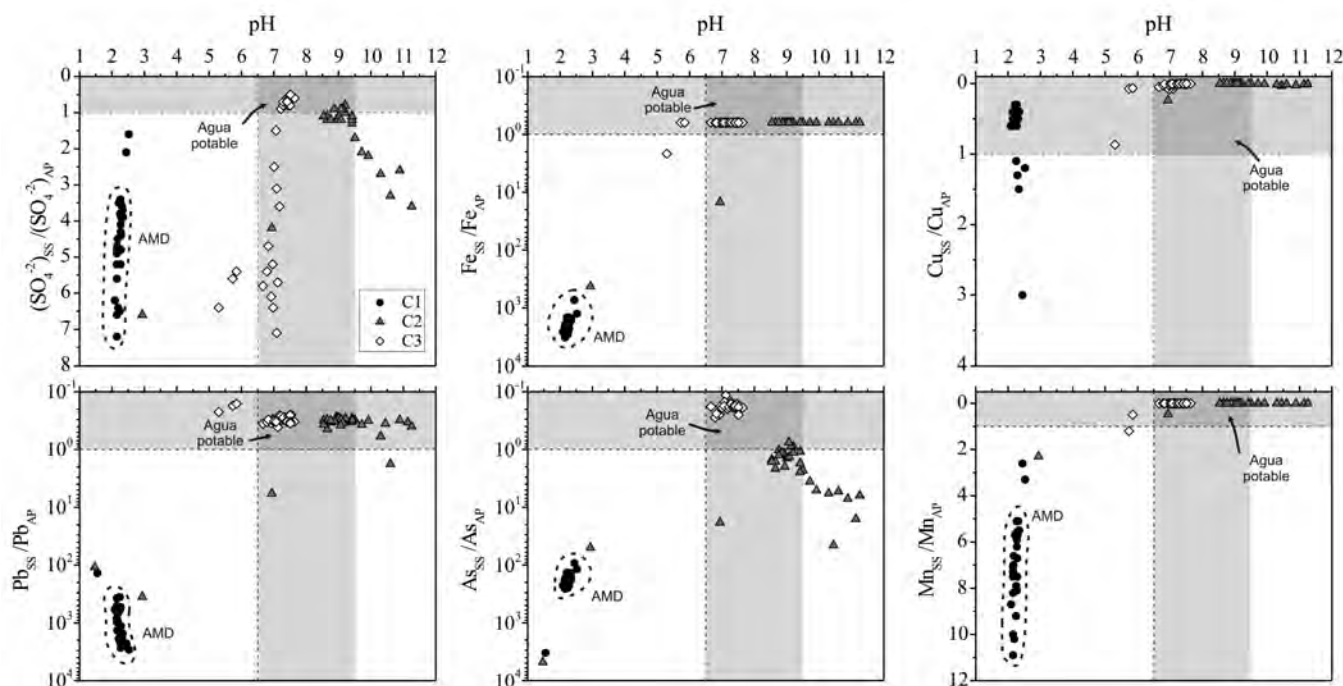


fig 2. Variación de las concentraciones de sulfato, hierro, cobre, plomo, arsénico y manganeso con respecto al pH en los lixiviados de la columna 1 (C1), columna 2 (C2) y columna 3 (C3). Los valores de las soluciones de salidas (SS) fueron normalizados con respecto a los parámetros del agua potable (AP). Fe_{SS} , Cu_{SS} y Mn_{SS} corresponden con el valor del límite de detección del ICP-OES.

adición de cenizas volantes implica una mejora significativa de la calidad de los lixiviados. En la columna 2, los lixiviados presentan un pH de aprox. 9, una conductividad de $380 \mu S cm^{-1}$ y concentraciones de SO_4^{2-} , Cu, Pb y As de $265 mg L^{-1}$, 2, 8 y $10 \mu g L^{-1}$, respectivamente en el estado estacionario. Mientras que en la columna 3, los lixiviados presentan un pH de 7,5, una conductividad de $300 \mu S cm^{-1}$ y concentraciones de SO_4^{2-} , Cu, Pb y As de $167 mg L^{-1}$, 7, 8 y $10 \mu g L^{-1}$, respectivamente en el estado estacionario. Los contenidos de Fe y Mn están por debajo del límite de detección del ICP-OES en los lixiviados de ambas columnas. Por tanto, el proceso de oxidación es neutralizado satisfactoriamente y los lixiviados no presentan la composición típica del AMD; más bien ésta se ajusta a los requisitos de pre-potabilidad de aguas para consumo humano (fig. 2).

En el interior de las columnas 2 y 3, la disolución oxidativa de piritita a elevado pH (consecuencia de la lixiviación de las cenizas volantes) favoreció la precipitación de metales (principalmente Fe), el revestimiento de los granos de piritita y la atenuación de la oxidación, como en el experimento de flujo continuo sin agitación. En la columna 2, además de ferrihidrita, la precipitación de yeso y jarosita en la interfase entre el residuo pirítico y las

cenizas volantes favoreció el desarrollo de un hardpan, que contribuyó al aislamiento del residuo minero de los procesos de meteorización, ayudado por la cementación de las cenizas volantes debido a la precipitación de aragonito.

CONCLUSIONES

Definitivamente, la adición de cenizas volantes al lodo pirítico mostró una mejora en la calidad de los drenajes ácidos y el desarrollo de mecanismos (revestimientos férricos y formación de un hardpan) que pueden prevenir la producción de AMD a largo plazo. La extrapolación de estos experimentos al campo puede suponer la recuperación de numerosos focos de contaminación y la disminución del aporte de contaminantes que se transportan a través de los sistemas fluviales de la región hasta el Océano Atlántico.

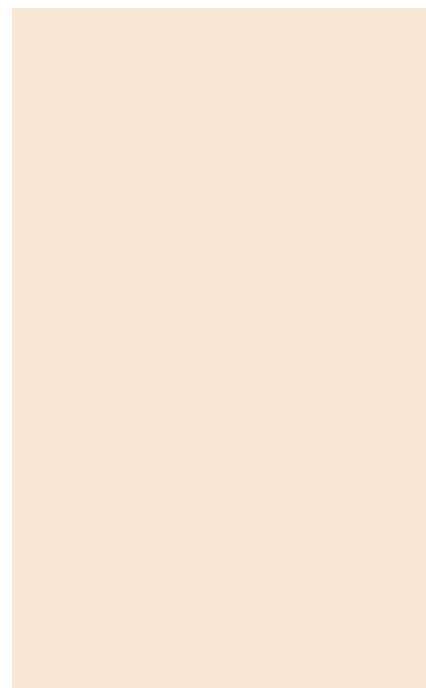
REFERENCIAS

- Evangelou, V.P., Seta, A.K. & Holt, A. (1998). *Environ. Sci. Technol.* 32, 2084-2091.
- Funes, V., Alhama, J., Navas, J.I., López-Barea, J. & Peinado, J. (2006). *Environ. Pollut.* 139, 214-223.
- Nagy K.L., Blum A.E. & Lasaga A.C. (1991). *Am. J. Sci.* 291, 649-686.

Nocete, F., Álex, E., Nieto, J.M., Sáez, R. & Bayona, M.R. (2005). *J. Archaeol. Sci.* 32, 1566-1576.

Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M. & Sarmiento, A.M. (2006). *Appl. Geochem.* 21, 1733-1749.

Potgieter-Vermaak, S.S., Potgieter, J.H., Monama, P. & Van Grieken, R. (2006). *Miner. Eng.* 19, 454-462.



Título: Las Mineralizaciones Hidrotermales de Au-As (Sb, Zn, Cu-Ni-Co, Hg, U) del Distrito Minero de Salamón (NE León)
(The Au-As (Sb, Zn, Cu-Ni-Co, Hg, U) hydrothermal mineralizations of the Salamón (NE León) mining District)

Autor: Oscar Fadón Loro

Directores: Candelas Moro Benito y Andrés Paniagua Condado

Centro: Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, Salamanca

Fecha de lectura: 26 Junio 2007

Tribunal: Carmelo Prieto Colorado (Presidente), Agustina Fernández Fernández (Secretaria), Salvador Morales Ruano, Ignacio Subías Pérez, Pedro Barba Regidor

Calificación: Sobresaliente "Cum laude"

Las Mineralizaciones Hidrotermales de Au-As (Sb, Zn, Cu-Ni-Co, Hg, U) del Distrito Minero de Salamón (NE León)

/ OSCAR FADÓN LORO

RESUMEN

Son mineralizaciones epitermales polimetálicas, que presentan un fuerte control estructural definido por zonas de cizalla frágiles tardihercínicas, y litológico, determinado por la presencia de rocas terrígenas carbonatadas y muy carbonosas del Carbonífero medio-superior.

Están relacionadas con intensos procesos de alteración hidrotermal, desarrollándose descarbonatación, dolomitización, silicificación y argilitización en las etapas más precoces y nuevos procesos de carbonatación y silicificación en las tardías.

La paragénesis mineral es muy compleja. En las zonas más internas del sistema se desarrolla una asociación mineral As-Au, posteriormente una

asociación Cu-Ni-Co±U y tras esta una con Cu-(Zn-Pb). Con carácter más tardío y en zonas cada vez más distales, someras y frías, es posible encontrar asociaciones de Zn-Pb-As, Sb-(Pb-As) y finalmente de Hg-Se. Además hay una completa paragénesis supergénica.

Son mineralizaciones de "oro invisible" en menas refractarias. El Au está incluido en pirita arsenical y arsenopirita precoces supuestamente en solución sólida y fue transportado en forma de complejos bisulfurados.

Están relacionadas con la fase de relajación tectónica tardiorogénica de la Cordillera Hercínica, habiéndose datado por diversos métodos en 269±5 Ma (Pérmico).

El Au, As, S y Si, y en menor medida Pb, Ag o Hg, parecen derivar de la lix-

viación de la pila sedimentaria. El Cu, Ni, Co, Zn y U tienen relación con la actividad ígnea tardihercínica.

En los niveles mineralizados más profundos los fluidos eran acuosocarbónicos, de origen principalmente magmático y con temperaturas entre 200 y 340°C. En los niveles intermedios los fluidos ya son acuososalinos, con un importante aporte de aguas connatas y quedaron atrapados a unos 200°C. En los niveles más superficiales los fluidos eran hipersalinos, densos, más oxidantes y con una participación importante de aguas meteóricas. Las temperaturas evolucionan de ~130°C para las asociaciones Cu-Ni-Co±U y Cu-(Zn-Pb), a ~100°C para las asociaciones Zn-Pb-As, Sb-(Pb-As) y Hg-Se.

[Anuncio. Publicidad]

Tarifas Publicitarias 2008

Disponemos de la nueva tarifa publicitaria vigente para el año 2008:

Formatos Anuncios:

- | | |
|---|--------------|
| - Página Completa (Color). Tamaño (210 mm x 297 mm): | 450,00 Euros |
| - Página Completa (2 tintas o grises). Tamaño (210 mm x 297 mm): | 300,00 Euros |
| - 1/2 Página (Color). Tamaño (210 mm x 148,5 mm): | 200,00 Euros |
| - 1/2 Página (2 tintas o grises). Tamaño (210 mm x 148,5 mm): | 150,00 Euros |

Si tiene interés en dar a conocer actividades, reuniones, publicaciones, cursos, libros, software o material educativo y/o científico, etc. a través de nuestra revista, contacte con nosotros.

Título: Nuevas Estrategias para Sintetizar y Caracterizar Zeolitas: Monocristales Milimétricos y Membranas Micrométricas.
(New strategies for zeolite synthesis and characterization: Millimetric monocystals and micrometric membranes).

Autor: Esther Mateo González

Directores: Joaquín Coronas Ceresuela y Andrés Paniagua Condado

Departamento: Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza, Zaragoza

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente.

Tribunal: Jesús Marcos Santamaría Ramiro (Presidente), Blanca Bauluz Lázaro (Secretaria), Isabel Carretero Díaz,

Miguel Ángel Cambor Fernández, M^a Ángeles Fernández González

Fecha de lectura: 2 Marzo 2007

Calificación: Sobresaliente "Cum laude"

Nuevas Estrategias para Sintetizar y Caracterizar Zeolitas: Monocristales Milimétricos y Membranas Micrométricas.

/ ESTHER MATEO GONZÁLEZ

RESUMEN

La investigación motivo de este trabajo forma parte de una línea de trabajo que se viene desarrollando desde hace unos años en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza sobre la síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales zeolíticos. Dicho trabajo se ha realizado en colaboración con el Área de Cristalografía y Mineralogía del Departamento de Ciencias de la Tierra también de la Universidad de Zaragoza, produciendo una sinergia de la que se ha enriquecido la presente tesis doctoral. Cabe decir también que en algunos capítulos se contó con la colaboración del grupo de Procesado de Materiales por Láser del Instituto de Ciencias de Materiales de Aragón (CSIC), lo que también ha sido positivo para el desarrollo de la investigación.

Las zeolitas son tectosilicatos microporosos con una densidad estructural entre 12,5 y 20,2 que pueden presentar hasta 167 topologías diferentes. Las posibilidades de diseño de las zeolitas sintéticas y su carácter de compuestos químicamente puros hacen que el uso de éstas aumente progresivamente con respecto al de las naturales para una gran variedad de aplicaciones industriales pero también a otras, ahora emergentes, como las relacionadas con la electrónica y la medicina.

En las síntesis en el laboratorio no es factible llegar a las dimensiones de cristales de zeolita encontrados en la naturaleza, ya que el tiempo de síntesis está muy limitado con respecto a las condiciones naturales. Sin embargo, al

sintetizar monocristales zeolíticos de tamaños milimétricos es posible conocer de manera más precisa los procesos de cristalización. Además el control del tamaño de los cristales abre nuevas posibilidades en diferentes campos, ya que se trata de un parámetro influyente en muchas de las áreas de aplicación de las zeolitas, tales como procesos de separación y catálisis. En este trabajo se han sintetizado monocristales milimétricos de silicalita-1 y de analcima, estudiando diferentes variables que afectan a la calidad y pureza de los monocristales sintetizados. También se han examinado varias condiciones para eliminar el agente estructurante localizado en el interior de los poros de las zeolitas sin provocar el deterioro de los cristales de grandes dimensiones.

Durante la última década del siglo XX comenzó el desarrollo de técnicas de preparación de zeolitas como membranas inorgánicas microporosas, conjugando las características de selectividad molecular de las zeolitas en polvo y las de las membranas inorgánicas. A partir de entonces, el crecimiento de la investigación en este tema ha sido exponencial. Las aplicaciones para estos materiales se encuadran principalmente en tres campos: en separación de mezclas, reactores catalíticos de membrana y microsistemas (microreactores, sensores, etc.). Algunas de estas aplicaciones no implicarían grandes cantidades de material zeolítico, por lo que el uso de una micromembrana zeolítica estaría justificado. En este trabajo se han preparado micromembranas autosoportadas de silicalita-1, analcima y zeolita A utilizando soportes de acero inoxidable de espesor micrométrico. Estos soportes se han micro-

perforado por la acción de un láser Nd:YAG. Se estudiaron las variables que influyen en la morfología y estructura de las micromembranas sintetizadas y en la distribución del material zeolítico sobre el soporte. Estas micromembranas poseen una alta relación área/volumen lo que les reporta importantes ventajas desde el punto de vista de la intensificación de procesos y presentan valores altos de flujo de gas o líquido permeado y factores de separación equiparables a las membranas convencionales.

Aunque, de manera general, se han preparado por síntesis hidrotermal "ex situ" o por crecimiento secundario, se ha desarrollado también un nuevo método de síntesis de micromembranas zeolíticas donde el soporte se utiliza como barrera para separar en dos disoluciones los reactantes necesarios para la formación de las zeolitas, y de esta manera poder controlar el espesor, distribución, orientación y tamaño de los cristales sintetizados. Esta estrategia de síntesis puede ser una vía abierta para el desarrollo de otros tipos de zeolitas.

Este trabajo tiene como objetivo fundamental contribuir al desarrollo del conocimiento en la cristalización de zeolitas y en la síntesis de monocristales o de agregados cristalinos formando membranas. También contribuir a entender las etapas principales involucradas en el crecimiento cristalino de las zeolitas y desarrollar nuevos métodos de síntesis. Para ello, se han realizado los siguientes estudios:

- Preparación de monocristales zeolíticos de tamaños milimétricos donde

se observa la influencia de los factores que afectan tanto a la calidad como al tamaño de los cristales. Además, para futuras aplicaciones, se estudiará la eliminación del agente estructurante que obstruye los poros de las zeolitas sin provocar el deterioro de dichos cristales.

- Cristalización de zeolitas en el interior de las microperforaciones producidas sobre un soporte laminar de acero formando micromembranas zeolíticas examinando los posibles huecos intercristalinos y/o defectos.
- Desarrollar una nueva estrategia de síntesis de separación de reactivos para preparar micromembranas zeolíticas donde los nutrientes precursores se separan en dos disoluciones a través de la lámina soporte microperforada. De esta manera, se controlará la formación de cristales únicamente donde los reactivos se reúnan. Se estudiará la influencia del

grado de separación de los reactivos y de las condiciones de síntesis en el proceso de formación de las micromembranas.

Los cristales y capas zeolíticas obtenidas se han caracterizado por difracción de rayos X (XRD), estereomicroscopía, microscopía óptica compuesta, microscopía óptica de fluorescencia confocal (FCOM), perfilometría confocal, microscopía electrónica (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y análisis textural (BET). Así se han obtenido datos de identificación de la zeolita obtenida, caracterización de su estructura, tamaño y morfología, cristalinidad y pureza de la zeolita, determinación de las distancias interatómicas, tamaño de poros y superficie total del material, distinción de posibles orientaciones e incluso delimitación de posibles defectos cristalinos y/o huecos intercristalinos a lo largo del eje z de las capas sintetizadas

lo que también da información acerca de los mecanismos de crecimiento cristalino. Además para determinar la relación y distribución de los principales elementos constituyentes de las zeolitas sintetizadas se ha utilizado microanálisis por rayos X (EDAX) y microanálisis por sonda electrónica (EPMA). La eliminación del agente estructurante en el interior de los poros de los monocristales de silicalita-1 se ha estudiado mediante termogravimetría (TGA-DTA). Por otra parte, por espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP) se ha analizado la composición de los geles precursores tras los procesos hidrotermales, y así se ha determinado la cantidad de nutrientes disponible para el crecimiento cristalino de las zeolitas. También se ha examinado la calidad de las micromembranas sintetizadas en términos de factor de separación de mezclas N_2/C_3H_8 y $H_2O/Etanol$.

Título: Estudio de la Contaminación por Drenajes Ácidos de Mina de las Aguas Superficiales en la Cuenca del Río Odiel (SW España)
(Study on the surface water contamination associated to acid drainage in the Odiel river (SW Spain) watershed)

Autor: Aguasanta Miguel Sarmiento

Directores: José Miguel Nieto Liñán y Manuel Olías Álvarez

Centro: Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Huelva

Fecha de lectura: 26 Abril 2007

Tribunal: Antonio Pulido Bosch (Presidente), Juan Carlos Cerón García (Secretario), Albert Soler i Gil, María Manuela Abreu, Corinne Casiot

Calificación: Sobresaliente "Cum laude". Doctorado Europeo

Estudio de la Contaminación por Drenajes Ácidos de Mina de las Aguas Superficiales en la Cuenca del Río Odiel (SW España)

/ AGUASANTA MIGUEL SARMIENTO

RESUMEN

El drenaje ácido de minas (AMD) representa uno de los principales problemas medioambientales asociado a zonas donde se explotan yacimientos con presencia de sulfuros. En la provincia de Huelva (*SO de España*) la contaminación producida por las explotaciones de sulfuros polimetálicos lleva siendo una constante desde tiempos muy remotos. Esta contaminación se origina debido a la existencia de la llamada Faja Pirítica Ibérica (FPI) considerada como una de las más importantes regiones metalogénicas y con unas reservas originales de 1700 millones de toneladas de sulfuros masivos. Esta masa forma una franja de 230 km de largo por 50 km de ancho,

que se extiende desde el norte de la provincia de Sevilla hasta el sur de Lisboa (*Portugal*).

La FPI contiene más de 80 depósitos de sulfuros explotados destacando las grandes masas de Riotinto, Tharsis, Sotiel, etc. Como consecuencia de la oxidación de los sulfuros expuestos en superficie, se produce un lixiviado ácido con elevadas concentraciones de sulfatos, metales y metaloides en solución. Estos lixiviados son responsables de la contaminación de gran parte de la cuenca del río Odiel (*figura 1*), la mayor red de drenaje de la provincia de Huelva con una extensión de 2333 km² de superficie y una longitud de cursos de más de 1000 km. El río Odiel nace en el Parque Natural de la Sierra de

Aracena y desemboca, junto con el río Tinto, en el Golfo de Cádiz a través de un complejo estuario que forman las Marismas del Odiel, declaradas en 1983 Reserva de la Biosfera dentro del Programa MAB de la UNESCO.

OBJETIVOS

La contaminación por metales pesados que sufre la mayor parte de la cuenca del Odiel constituye un serio problema debido a la alta toxicidad de los mismos. La necesidad de una urgente actuación de recuperación obliga a una serie de actuaciones preliminares. Entre ellas, posiblemente la más importante es la de obtener la máxima información sobre la magnitud del problema a

escala de cuenca.

Los objetivos propuestos en este trabajo se pueden resumir en los siguientes:

- Caracterizar y cuantificar los contaminantes que afectan a la red hidrológica de la cuenca del Odiel.
- Analizar las variaciones estacionales de la contaminación.
- Conocer los procesos de atenuación natural de la contaminación que experimentan los embalses de la cuenca afectados.
- Estudiar las variaciones cíclicas diarias de los parámetros analizados.

METODOLOGÍA

Entre los años 2002 y 2006 se realizó un estudio del estado de la contaminación por AMD en la cuenca del Odiel. Se tomaron muestras de aguas superficiales en una red constituida por 91 puntos. Por otro lado, se realizaron seis muestreos durante los años 2004 y 2005 en dos de los embalses de la cuenca afectados por AMD, donde se estudiaron los parámetros fisicoquímicos de los perfiles verticales, se tomaron muestras de agua a diferentes profundidades y muestras de sedimentos del fondo de los embalses.

Para el estudio de las variaciones cíclicas diarias de los parámetros analizados se realizaron muestreos sistemáticos cada 6 y 12 horas en un mismo punto.

Se determinaron *in situ* los parámetros fisicoquímicos (pH, temperatura, conductividad eléctrica, potencial redox y oxígeno disuelto) mediante electrodos selectivos. Los caudales fueron medidos usando un molinete digital.

Las muestras de agua fueron filtradas en campo a través de filtros de 0,22 µm de tamaño de poro. Para la estabilización de los cationes disueltos se aciduló la muestra al 2% con ácido nítrico de calidad suprapur. La conservación de las especies de Fe se realizó mediante la adición de 1,10-cloruro de fenantrolina (Rodier, 1996). La estabilización de las especies de As se llevó a cabo mediante dos protocolos diferentes: la adición de ácido etilendiamino tetracético (McCleskey et al., 2004) y el uso de una resina intercambiadora de cationes (Oliveira et al., 2006).

Los aniones se determinaron por cromatografía iónica y la alcalinidad mediante valoración ácido base. Mediante ICP-OES se determinaron los cationes. El Fe²⁺ se analizó por fotometría a 510 nm y las especies de As³⁺ y As⁵⁺ se determinaron mediante HPLC-HG-AFS.

El estudio de los sedimentos del fondo de los embalses consistió en la realización de una extracción secuencial selectiva basada en el método CBR (Rauret et al., 1999), la determinación de especies reducidas de azufre (azufre elemental, SE; azufre volátiles en ácidos, SVA y azufre pirítico, SP) (Duan et al., 1997) y una caracterización mineralógica mediante MEB.

La modelación termodinámica ha sido realizada a través del programa informático PHREEQC usando las bases de datos MINTEQA2 y WATEQ4F.

RESULTADOS

Las aguas no afectadas por AMD de la cuenca del Odiel poseen valores medios de pH de 7,2, conductividad eléctrica 260 µS/cm, sulfatos 30 mg/L, bicarbonatos 90 mg/L y concentraciones medias de Al, Cu, Fe, Mn y Zn menores de 0.2 mg/L.

Los arroyos afectados por drenajes ácidos de mina muestran una gran variabilidad en cuanto a la composición y propiedades físico-químicas se refiere como el pH (2-8,6), conductividad eléctrica (0,16-18,5 mS/cm), potencial redox (210-813 mV) y contenido en oxígeno disuelto (1,5-13,4 mg/L). La composición química presenta valores extremos de hasta 36 g/L de sulfatos, 4,3 g/L de Fe, 2 g/L de Al, 374 mg/L de Mn, 860 mg/L de Zn, 321 mg/L de Cu, 7,5 mg/L de As, 2,2 mg/L de Cd, 31 mg/L de Co, 14,4 mg/L de Ni, 5,9 mg/L de Pb, etc. También se observa una gran variabilidad con respecto a la concentración de las especies de Fe y As, con máximos de Fe²⁺ de hasta 4 g/L, 1,7 g/L de Fe³⁺, 0,6 mg/L de As³⁺ y 2,8 mg/L de As⁵⁺.

Se puede observar una tendencia cíclica diaria en todos los parámetros medidos, mostrando coeficientes de variación del 28% la temperatura, 30% el oxígeno disuelto 0.6% el potencial redox, 3,6% la conductividad eléctrica y 1,5% el pH. La composición química también muestra

variaciones a lo largo del día, especialmente los contenidos en Fe y As. Las concentraciones de As³⁺ variaron entre 144-72 µg/L y las de As⁵⁺ entre 239-268 µg/L. La concentración de Fe²⁺ varió entre 273-325 mg/L y el Fe³⁺ entre 50-1 mg/L.

Del estudio de los sedimentos tomados en el fondo de los embalses afectados por AMD indican que los elementos más abundantes son el Fe (4,5%), Al (2%), S (0,5%) y Zn (0,3%). En menor cantidad destaca el Cu, Mn, Pb y As. Otros elementos tóxicos son también componentes de estos sedimentos, tales como Cd (3,4 mg/kg), Co (22 mg/kg), Cr (35 mg/kg), Hg (5 mg/kg), etc. Los contenidos de especies reducidas de azufre son altas encontrándose máximos de hasta 3,6 g/kg de SP, 0,3 g/kg de SE y 0,3 g/kg de SVA.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La cuenca del río Odiel se encuentra intensamente degradada por drenajes ácidos de mina de manera que de un total de 1149 km de cursos fluviales estudiados, el 37% están contaminados (figura 1). Los lixiviados más contaminantes de la cuenca del Odiel proceden de las instalaciones mineras de Riotinto, La Lapilla, Tharsis y San Telmo.

Se diferencian tres tipos de arroyos no afectados por AMD: los arroyos de la parte más septentrional de la cuenca (zona Ossa-Morena) poseen aguas bicarbonatadas mixtas y un pH superior a 7,5; los arroyos situados en la parte media y baja de la cuenca (zona Sudportuguesa) caracterizados por poseer aguas más sulfatadas y magnésicas y valores de pH inferiores a 7,5; los arroyos pertenecientes a la zona sur-occidental de la cuenca poseen aguas más cloruradas y sódicas debido a la influencia de aerosoles marinos procedentes del Atlántico.

En función del nivel de contaminación se pueden diferenciar cuatro tipos de muestras: 1) Lixiviados cercanos a las instalaciones mineras: son aguas muy ácidas con elevado contenido metálico, altas ratios Fe²⁺/Fe, bajos contenidos en oxígeno disuelto y sobresaturadas en jarosita. 2) Aguas que se generan por la circulación en los cauces de los lixiviados del grupo anterior: la concentración de oxígeno disuelto y el potencial redox son elevados. Se produce la precipitación de oxihidróxidos de Fe con lo que la con-

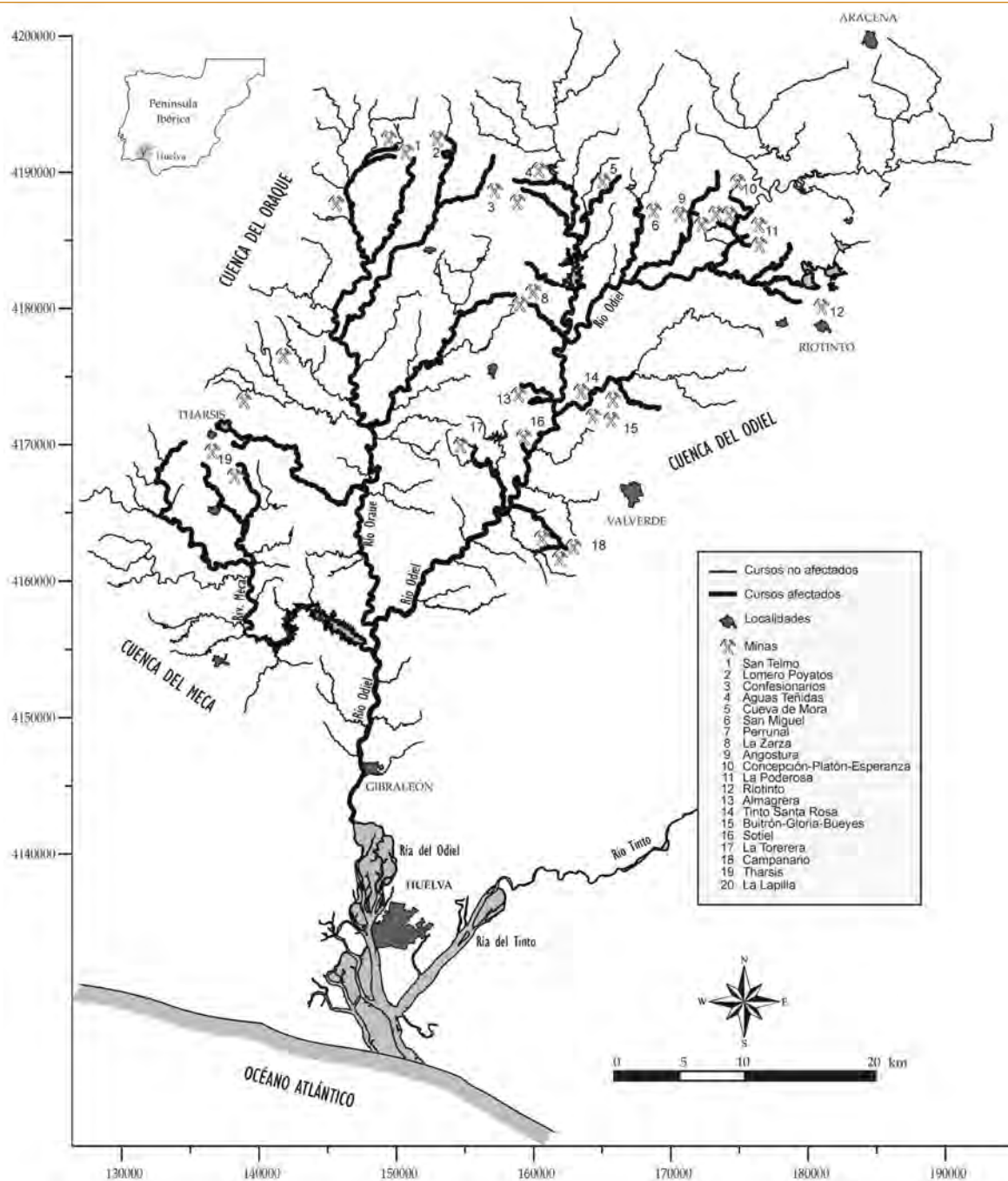


fig 1. Mapa esquemático de la cuenca del río Odiel y principales minas. En línea gruesa se muestran los cursos de agua afectados por drenajes ácidos de mina.

ductividad eléctrica disminuye. Estas muestras están saturadas en schwertmannita y jarosita. 3) Lixiviados que han sufrido un proceso de dilución: aumenta levemente el pH y disminuye la conductividad eléctrica. Este tipo de aguas suelen estar sobresaturadas en schwertmannita. 4) Arroyos en los que los lixiviados ácidos han sufrido fuertes procesos de dilución y precipitación: el contenido en Fe es bajo, poseen un pH próximo a neutro, y conductividad eléctrica

baja. Estas aguas están sobresaturadas en ferrihidrita y minerales de aluminio como basaluminita, alunita e hidróxidos de aluminio amorfo.

La composición química de los arroyos afectados por AMD de la cuenca del Odiel está fuertemente influida por las variaciones estacionales. La contaminación disminuye en época húmeda mientras que aumenta a lo largo del estiaje y en las primeras lluvias después del verano debido al

lavado de sales solubles evaporíticas formadas durante el estiaje.

Los mayores aportes contaminantes que recibe la cuenca del Odiel proceden de los Distritos Mineros de Riotinto y Tharsis, las balsas de Almagrera y la mina de San Telmo. En conjunto se estima que la cuenca del río Odiel recibe anualmente 8700 t de Fe, 7500 t de Al, 2500 t de Zn, 1500 t de Mn, 1200 t de Cu y cantidades menores de otros elementos

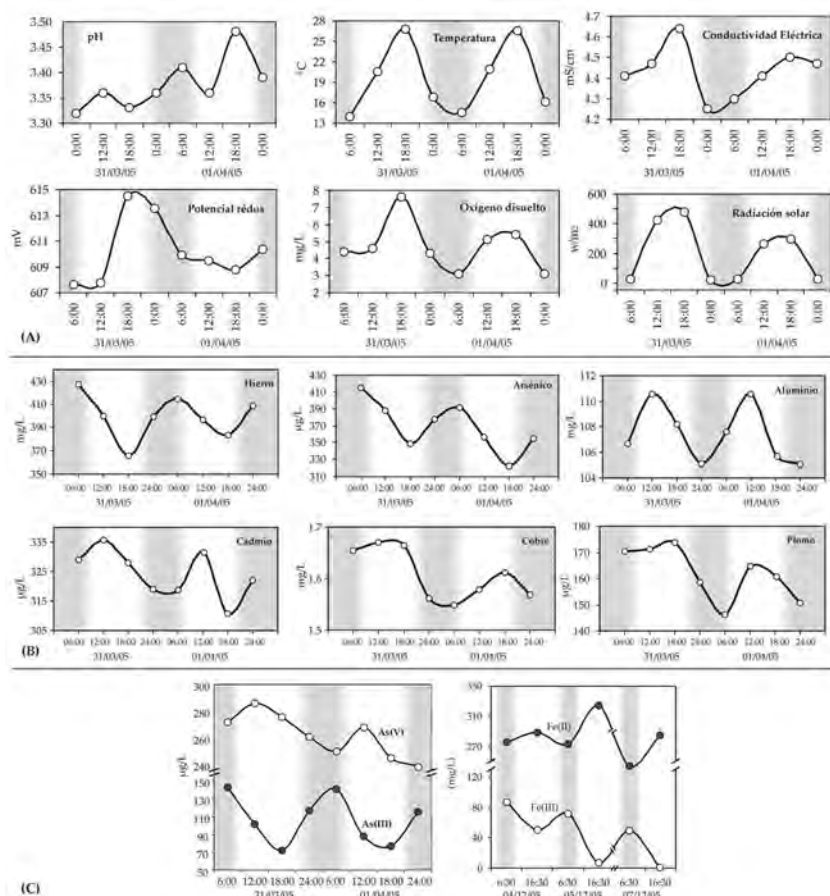


fig 2. Variaciones cíclicas diarias de los parámetros medidos en drenajes ácidos de mina

tóxicos.

La especie de arsénico más abundante en la cuenca del Odiel es el As^{5+} , no obstante el As^{3+} representa un 9% del total. Las mayores concentraciones de As se encuentran en los cursos de agua más cercanos a las instalaciones mineras, no obstante la relación $\text{As}^{3+}/^{5+}$ aumenta a medida que las aguas se alejan de los focos contaminantes y en los periodos más húmedos.

Existe una tendencia cíclica diaria de las propiedades físico-químicas y composición del agua (figura 2a): el pH es mayor durante las horas nocturnas mientras que el resto de los parámetros fisicoquímicos presenta sus mayores valores durante las horas diurnas. La concentración de la mayoría de los elementos aumenta en las horas diurnas, excepto Fe y As que incrementan durante la noche (figura 2b). Durante el día la concentración de As^{3+} y Fe^{3+} disminuye y la de As^{5+} y Fe^{2+} aumenta de manera

que la concentración de As^{3+} durante las horas nocturnas es el doble que durante las horas diurnas (figura 2c). Esta ciclicidad es debida a los procesos fotoquímicos y a un incremento de la actividad bacteriana y fotosintética durante el día así como una mayor precipitación de Fe.

Los embalses estudiados actúan como sumideros de contaminantes, produciendo una atenuación natural de la contaminación basada fundamentalmente en la precipitación de sulfuros metálicos en las zonas anóxicas en donde se han podido observar la existencia de piritas framboidales. No obstante, estos sedimentos poseen una gran cantidad de elementos altamente tóxicos, como Hg, Zn, Co o Cd, que podrían mobilizarse con pequeñas variaciones de pH.

REFERENCIAS

Duan W. M., Coleman M. L. & Pye K. (1997) Determination of reduced sulphur species in sediments - an evaluation and

modified technique. *Chemical Geology*, 141, 185-194.

McCleskey R. B., Nordstrom D. K. & Maest A. S. (2004) Preservation of water samples for arsenic (III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. *Applied Geochemistry*, 19, 995-1009.

Oliveira V., Sarmiento A. M., Gómez-Ariza J. L., Nieto J. M. & Sánchez-Rodas D. (2006) New preservation method for inorganic arsenic speciation in acid mine drainage samples. *Talanta*, 69, 1182-1189.

Rauret G., López-Sánchez J. F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C. I., Ure A. & Quevauviller P. (1999) Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 54-61.

Rodier J. (1996) *L'analyse de l'eau*. Ed. Dunod, 8. Paris.

Título: Metodología de estudio y análisis de diferentes tipos de obras de arte pertenecientes a la escuela sevillana de los siglos XVII y XVIII
(Methodology for the study and analysis of different types of art works pertaining to the XVII and XVIII centuries of the sevilian school)

Autor: Adrián Durán Benito

Directores: Angel Justo Erbez y José Luis Pérez Rodríguez

Centro: Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Sevilla

Fecha de lectura: 31 Marzo 2006

Tribunal: Ignacio Carrizosa Esquivel (Presidente), Adela Muñoz Páez (Secretaria), Jacques Castaing, Teresa Espejo Arias, Adolfo Iñigo

Calificación: Sobresaliente "Cum laude"

Metodología de Estudio y Análisis de Diferentes Tipos de Obras de Arte Pertenecientes a la Escuela Sevillana de los Siglos XVII y XVIII

/ ADRIÁN DURÁN BENITO

RESUMEN

Hasta mediados del siglo XX, los diferentes estudios o datos de los que disponía un restaurador sobre la obra de arte que tenía que intervenir tomaban como referencia aspectos puramente empíricos. La aportación de la instrumentación científica y los métodos aplicados a la investigación de la obra de arte, han favorecido todos estos estudios debido a la garantía y fiabilidad de los resultados obtenidos, conformando una aproximación bastante ajustada acerca de la naturaleza de la obra en cuestión, en cuanto a caracterización principalmente de pigmentos, aglutinantes y soportes, identificación de los materiales presentes, tanto los originales como los añadidos, así como las alteraciones de los mismos, la datación absoluta y relativa de las obras, así como autentificaciones en función de los materiales empleados, el efecto del medio ambiente y de los factores de deterioro¹.

Este trabajo pretende acercarse a las posibilidades que la ciencia ofrece en este campo. En este sentido, se estudian las diferentes posibilidades de estudio y los distintos métodos y técnicas a emplear, en función del tipo de obra que se vaya a estudiar. La sistematización y la imposición de una metodología de estudio adecuada, aspecto en el que este trabajo abunda, resultará de una gran utilidad para el conservador, restaurador, historiador, químico o físico, que se acerque al estudio de una obra de arte, pues le permitirá ahorrar esfuerzos y disponibilidades. Un segundo objetivo global de este trabajo es el estudio integral de una serie de obras, enmarcadas en la Sevilla del Barroco, que aún no habían sido estudiadas de una forma y

metodología científicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

En escultura policromada, se eligió por su importancia al escultor Juan Martínez Montañés, y sus obras "Inmaculada Concepción" ("La Cieguecita") –expuesta al culto en la Catedral de Sevilla-, "San Pascual Bailón" y "San Francisco de Asís" –estas últimas expuestas en la Iglesia Parroquial de Santa María la Mayor Coronada en Medina Sidonia (Cádiz)-. En lienzo, se han estudiado las obras de Murillo, "Virgen con el Niño", "San José y el Niño" y "San Juan Bautista", todas pertenecientes al Museo de Bellas Artes de Sevilla, la obra de Valdés Leal, "Bautismo de San Jerónimo" y la obra de José de Ribera, "Santa Teresa de Jesús". En lo referente a pintura mural, se hizo una

selección de obras en fresco y de obras en seco, incluyendo muestras pertenecientes a la Iglesia Colegial del Divino Salvador –columnas del Púlpito y del Altar Mayor, Camarín de Nuestra Señora de las Aguas- y al Monasterio de Santa María de las Cuevas de la Cartuja.

Parte de las muestras extraídas de las diferentes obras de arte se estudiaron, tras realizar con ellas secciones estratigráficas, mediante microscopía óptica (microscopio Nikon HOPTIPHOT con objetivos x25, x50, x100 y x200, cámara analógica Nikon FX-35DX, y cámara digital Nikon COOLPIX 4500), microscopía electrónica de barrido con analizador elemental por energía dispersiva de rayos X incorporado (microscopio JEOL JSM 5400), espectroscopía de infrarrojos (modo reflexión, espectrómetro Nicolet 510, con fuente: Globar y

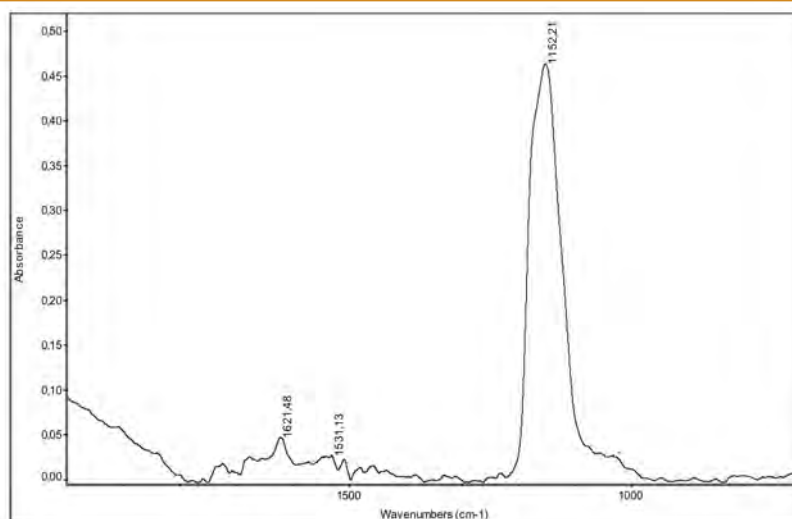


fig 1. Muestra la presencia de bandas de sulfatos, 1152 cm⁻¹, y cola animal, 1621 cm⁻¹, y 1531 cm⁻¹ en el estrato de preparación de la muestra 1 de "San Francisco de Asís" y los diagramas de difracción de rayos X de la muestra completa, en los que la fase yeso –acompañada o no de anhidrita y basanita- es mayoritaria.

detector: DTGS/KBr) y Raman (espectrómetro RENISHAW RG22 Y30D00, con láseres de 785 nm y 514 nm y detector CCD). Con otra parte de las muestras extraídas se hicieron las experiencias mediante difracción de rayos X (difractómetro Siemens D5000), espectroscopia de infrarrojos (modo transmisión, con KBr) y fluorescencia de rayos X (espectrómetro Siemenes SRS-3000).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Esculturas en Madera Policromada

El estudio morfológico (microscopía óptica y electrónica) de las maderas de las esculturas indicó que eran de cedro (zonas originales) y pino (zonas reconstruidas). En la mayoría de las muestras estudiadas, la capa preparatoria sobre la madera está formada por yeso y cola animal. La presencia de yeso resulta evidente a partir de los análisis elementales por energías dispersivas de rayos X (presencia de azufre, calcio, carbono y oxígeno), los espectros de infrarrojos de dichos estratos (*figura 1*). La mayoría de ellos tienen un origen natural (yeso, blanco de cal, blanco de huesos, azurita, lapislázuli, azul orgánico, malaquita, tierra verde, bermellón, bol rojo, ocre rojo, cochinilla, tierra siena,...) y su empleo se remonta a tiempos prehistóricos o las primeras civilizaciones, si bien algunos como cochinilla o bol rojo empezaron a usarse unos siglos más tarde, Edad Media o Renacimiento. Se tienen distintas clases de pigmentos empleados, algo muy normal en la época en las que se fechan las obras. Son pigmentos artificiales o de origen sintético el blanco de zinc, blanco de titanio, blanco fijo, verde de cromo, blanco de plomo, minio, negro de humo y negro de huesos. Los citados en primer lugar, tienen un origen muy posterior, a partir del siglo XIX (ZnO, blanco de zinc, es conocido desde 1782, pero empezó a comercializarse como pigmento a partir de la mitad del siglo XIX), (TiO₂, blanco de titanio, es un pigmento disponible desde 1920), (Cr₂O₃, verde de cromo, empleado desde la mitad del siglo XIX), lo que refleja los distintos repintes que las obras han sufrido en los siglos posteriores a su ejecución primigenia.

Lienzos

El estudio de las fibras componentes de los lienzos se llevó a cabo por métodos morfológicos y espectroscópicos; los resultados indicaron que se trataba de lino. La capa de preparación en las muestras de la obra de Valdés Leal está formada por yeso y cola animal. La de la obra de José de Ribera es similar a las tres obras de Murillo analizadas, es decir, en su composición se tienen como componentes

básicos las tierras, a las que se añade puntualmente calcita y yeso. Tomamos como ejemplo el análisis por DRX de la muestra 11 completa del cuadro "San José y el Niño", que indica la presencia de cuarzo, calcita y albayalde, componentes mayoritarios de su capa de preparación e imprimación (*figura 2*).

Aunque no sea una técnica mayoritaria, a veces los pintores empleaban una capa de imprimación entre la capa preparatoria y la pictórica para intentar conseguir algún tipo de efecto cromático. Ejemplo claro de ellos lo tenemos en obras de Murillo con estratos azulados a base de calcita, albayalde y esmalte o en la de Valdés Leal, donde es evidente el uso de una capa de color negro a base de carbón (*figuras no mostradas*), consiguiendo la sensación de oscuridad propia de las obras de este autor.

Tenemos distintas clases de pigmentos empleados (*Tabla 1*), algo muy normal en la época en las que se fechan las obras. En el caso de Murillo, los azules son a base de esmalte. La presencia de esmalte como pigmento azul ha sido muy frecuente en los siglos XVII y XVIII. Es muy estable, transparente, con poco poder cubriente y por ello se utiliza en polvo grueso para que no pierda intensidad. La fabricación del esmalte se basa en la reacción de silicato potásico con carbonato de cobalto u óxido de cobalto². Hay una variante que emplea el glaucodot (sulfoarseniuro de cobalto) como fuente de dicho catión cobalto y que ha sido detectada en las obras de Murillo. El análisis elemental del estrato pictórico de la muestra 2 del lienzo "Virgen con Niño" indica la presencia de esmalte (Si, O, K, Co y As) y otros componentes como albayalde, calcita u óxidos de hierro.

De forma similar al estudio realizado en las esculturas, se puede concluir que la

técnica pictórica empleada es óleo, el aglutinante que se emplea es aceite, y ello se refleja en algunas de las bandas de la mayoría de los espectros infrarrojos correspondientes a los estratos donde se deposita la capa pictórica. Dada la complejidad en la interpretación de los espectros, por la gran cantidad de compuestos que constituyen cada uno de los mismos, se ha tomado como referencia para la identificación del aglutinante oleoso (aceite de linaza en la mayoría de los casos) las bandas a 1744 cm⁻¹ (enlace éster C=O), 1653 cm⁻¹ (doble enlace en ácido graso C=C), y 1460 cm⁻¹ (ácido graso CH₃, CH₂⁻³).

Pinturas Murales

Para pintar sobre muro hay varias técnicas. Dentro de éstas, la más característica es al fresco ("buen fresco" o "buon fresco"). Todas las demás técnicas de pintura mural se denominan como pintura "al seco" o "fresco secco".

La pintura al fresco consiste en mezclar los pigmentos con agua y aplicarlos sobre una superficie de cal húmeda, con lo que se provoca un proceso de carbonatación por reacción de hidróxido cálcico (cal húmeda) con el dióxido de carbono del aire, produciendo carbonato cálcico. En las muestras de las pinturas murales de la Cartuja apenas se observan restos de aglutinantes, salvo en algunos de los estratos más superficiales, y se observa calcita en todos los estratos, por lo que se concluye que en su realización se ha empleado una técnica al "buen fresco" (*figuras no mostradas*). Los pigmentos usados en muestras con técnicas al fresco son, normalmente, de origen mineral, ya que deben resistir la acción cáustica de la cal. Se detectó mediante análisis elemental, microespectroscopia Raman y difracción de rayos X, la presencia de cina-

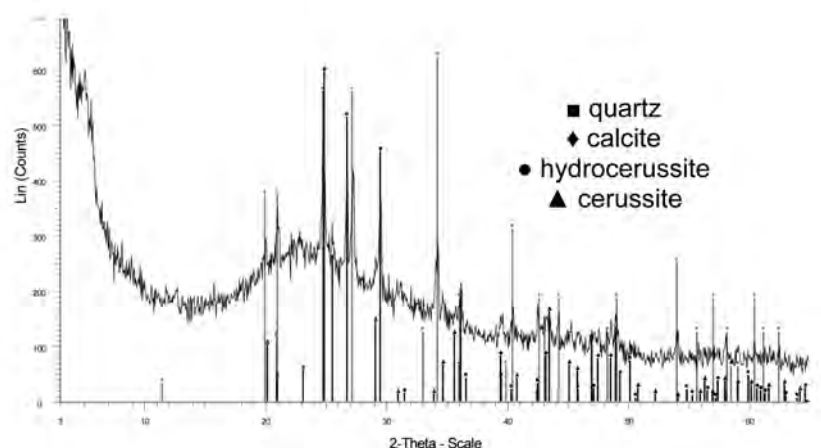


fig. 2. Análisis por DRX de la muestra 11 completa del cuadro "San José y el Niño", que indica la presencia de cuarzo, calcita y albayalde, componentes mayoritarios de su capa de preparación e imprimación

Tabla 1

Colores	“Virgen con Niño”	“San José y el Niño”	“San Juan Bautista”	“Bautismo de San Jerónimo”	“Santa Teresa de Jesús”
VERDES		malaquita	tierra verde	malaquita	
ROJOS ROJOS	cinabrio, tierras (silicoaluminatos con óxidos de hierro)	tierras (silicoaluminatos de hierro), carmín-cochinilla, minio	cinabrio, tierras (silicoaluminatos con óxidos de hierro)	cinabrio, tierra roja	cinabrio, tierra roja
AZULES	esmalte	esmalte	esmalte	azurita	
BLANCOS	albayaalde	albayaalde, calcita	albayaalde	albayaalde	
NEGROS Y MARRONES OSCUROS	negro de huesos	negro de huesos, carbón vegetal	negro de huesos, tierra siena	carbón vegetal	carbón vegetal, tierra siena

brio, ocre rojo, malaquita, carbón vegetal y oro en las muestras procedentes del Monasterio de la Cartuja (*figuras no mostradas*).

La necesidad de realizar retoques en la pintura mural al fresco obliga a que estas rectificaciones se hagan una vez seco el fresco. Puede decirse que mientras el “buen fresco” se caracteriza por la resistencia, puesto que los colores han sido absorbidos por el propio muro, adquiriendo una dureza y brillantez peculiares, los retoques y acabados en seco quedan, en cambio, deteriorados e incluso desaparecen. La utilización de otras técnicas de pintura mural (al temple, a la goma, al óleo, etc.) se deben al deseo de obtener sobre el muro resultados

similares a los conseguidos sobre tela o escultura, especialmente en lo referente a la variedad e intensidad de los tonos⁴. De esta forma, la mayoría de las muestras de la Iglesia de El Salvador, se trata de policromías realizadas con técnicas “en seco”; la apariencia en algunas de las estratigrafías es completamente similar a la que se podría obtener de un lienzo o una escultura en madera policromada, y se ha detectado la presencia de aglutinantes oleosos (técnicas al óleo) y de una mayor variedad de pigmentos: ocre amarillo, cinabrio, tierra roja, hematites, cochinilla, bol, azul ultramar, verde de París (aceto-arsenito de cobre), carbón vegetal, tierra siena, litopón, barita y oro (*figuras no mostradas*).

REFERENCIAS

Espejo, T. *Importancia de la analítica en la conservación y restauración del Patrimonio Histórico. Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los bienes inmuebles*, 7-11, 1996.

Gettens, R.J. y Stout, G.L. *Painting materials*. Dover Publications, Inc., New York, 333 pp, 1966.

Mills, J.S. y White, R. *The Organic Chemistry of Museum Objects*, 2nd Edic. London, Butterworth-Heinemann, 196 pp, 1994.

Mora, L. y Phillipot, P. *Conservation of wall paintings*. Butterworths-Focall Press, London, 305 pp, 1984.

Título: Estudio de Inclusiones Fluidas e Isótopos de Sr y Nd en Fluoritas de Yacimientos de Asturias Oriental
(Fluid inclusions and Sr-Nd isotope study in fluorites from Eastern Asturias (Spain))

Autor: Virginia Sánchez Pérez-Cejuela

Directora: Elena Vindel Catena.

Centro: Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.

Tribunal: Antonio Goy Goy, José Ángel López García y Javier de Pedraza Gilsanz.

Fecha de Lectura: Julio 2006

Calificación: Sobresaliente

Estudio de Inclusiones Fluidas e Isótopos de Sr y Nd en Fluoritas de Yacimientos de Asturias Oriental

/ VIRGINIA SÁNCHEZ PÉREZ-CEJUELA

RESUMEN

En Asturias existe un grupo importante de depósitos de fluorita, barita y calcita (*especialmente en la zona central-oriental*), y también, aunque de menor entidad, de sulfuros de Zn-Pb, en la región más oriental. Las mineralizaciones de fluorita más importantes se encuentran en los distritos de Caravia-Berbes, Villabona-Arlós y La Collada. Se trata de mineralizaciones en forma filones

asociados a fracturas en el basamento paleozoico y, mayormente, en forma de capas y mantos relacionados con la discordancia entre este basamento y la cobertera permotriásica. Los datos disponibles hasta el momento (salinidad y temperatura de los fluidos) indican que las mineralizaciones de F-Ba y Zn-Pb asturianas pertenecen a la tipología *Mississippi Valley (MVT)* y que se formaron a partir de la circulación de salmueras de cuenca aparentemente similares

tanto en temperatura como en salinidad (*García Iglesias y Loredó, 1994*). Existen mineralizaciones similares aunque preferentemente filonianas en el NE de la Península Ibérica (*Pirineos y Cordilleras Costeras Catalanas*) y, cuya edad ha sido estimada dentro del período comprendido entre el Triásico superior y Jurásico medio (*Canals y Cardellach, 1993*).

Han sido identificados numerosos

eventos hidrotermales de edad Pérmica en el Sistema Central por Tornos et al. (2000) y Martín Crespo et al. (2004). Así, el período comprendido entre el Permotriásico y el Jurásico parece ser especialmente importante en la movilización de fluidos hidrotermales y generación de depósitos de F-Ba-Zn-Pb. Si bien las condiciones de formación de los depósitos de F-Ba de la zona oriental asturiana son conocidas (García Iglesias y Loredó, 1994; González Laguna, 1996), la edad de las mismas continúa siendo uno de los problemas más importantes a resolver. En base a la posible relación entre hidrocarburos atrapados en inclusiones fluidas y los indicios de hidrocarburos en materiales de edad Mesozoica, García Iglesias y Loredó (1994) sugieren una posible edad liásica para dichos depósitos. De acuerdo con estos autores, los fluidos mineralizantes lixiviaran el F de las rocas volcánicas de edad Pérmica y depositaron la fluorita a temperaturas entre 120 y 150°C durante un proceso de mezcla entre soluciones de salinidades contrastadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas ha permitido distinguir dos tipos de fluidos: (i) un fluido acuoso H_2O -NaCl de baja salinidad (0 - 8,5% eq. NaCl) y una Th entre 75 y 170°C y (ii) un fluido acuoso H_2O -NaCl- CaCl_2 de alta salinidad (9 - 26% eq. NaCl), caracterizado por temperaturas eutécticas bajas (alrededor de -50°C) y una Th entre 80 y 140°C. Ambos fluidos han sido encontrados en inclusiones de los tres distritos estudiados, Caravia-Berbes, Villabona-Arlós y La Collada. Gracias al estudio microtermométrico del fluido H_2O -NaCl- CaCl_2 se han podido diferenciar dos fluidos: uno, H_2O -NaCl- CaCl_2 (1) con un contenido en CaCl_2 entre 0 y 6% y otro, H_2O -NaCl- CaCl_2 (2) con un contenido en CaCl_2 más elevado, entre 11 y 15%. El primero podría representar el resultado de una mezcla entre el fluido H_2O -NaCl de baja salinidad con un fluido más rico en calcio y de temperatura algo menor. La mezcla de fluidos tuvo lugar en un intervalo de temperaturas que oscila entre 100 y 160°C y pudo ser uno de los mecanismos clave para la formación de estos depósitos.

El análisis de isótopos radiogénicos de Sr en fluoritas, calcitas y baritas

de los tres distritos estudiados, permite trazar el origen y evolución de los fluidos en la cuenca, así como con la obtención de isocronas fiables mediante el método Sm-Nd es posible la datación de las fluoritas. Las concentraciones de Sm y Nd varían entre 1,68 y 2,09 ppm para el Sm, y entre 4,70 y 8,90 ppm para el Nd. A partir de las relaciones Sm/Nd se ha podido obtener una isocrona que determina una edad de 185 ± 29 Ma con una relación inicial de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de $0,511911 \pm 0,000055$, edad que corresponde al límite entre el Jurásico Inferior y Medio.

Los datos obtenidos de las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ muestran una gran variabilidad (0,7080 a 0,7096) en el distrito de Caravia-Berbes y en La Collada (0,7088 a 0,7071). Por el contrario, en el distrito de Villabona-Arlós los resultados obtenidos son mucho más homogéneos (0,7083 a 0,7088). De este modo se pone de manifiesto que las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ son mayores y ofrecen datos más dispersos en los depósitos más orientales, Caravia-Berbes y La Collada, respecto a los más occidentales. Los valores muy constantes en Villabona-Arlós serían compatibles con la ausencia de claros fenómenos de mezcla de fluidos en este depósito y sugeriría una única fuente de Sr con relaciones isotópicas parecidas a las atribuidas a la de las aguas oceánicas durante el Jurásico Inferior (Koepnick et al., 1990). Por el contrario, los rangos observados en La Collada y Caravia-Berbes confirmarían la presencia de dos fluidos con relaciones en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ distintas. Uno de ellos podría ser el mismo que se ha descrito para Villabona-Arlós, mientras que el otro, más radiogénico, resultaría de la interacción con los materiales, tanto del basamento Paleozoico como del Pérmico (especialmente rocas volcánicas). No se reconocen diferencias, ni particularidades en las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de los distintos minerales, fluorita, calcita o barita.

La edad obtenida mediante Sm-Nd (185 ± 29 Ma) para las fluoritas del distrito de Villabona-Arlós (Jurásico Inferior) apoya la teoría de la contribución del agua marina en la mezcla de fluidos, que es similar a los eventos hidrotermales que tuvieron lugar en la Península Ibérica y Europa durante este período. El registro sedimentario del Jurásico en Asturias indica que tuvo lugar en un

ambiente marino.

La coexistencia en la fluorita de inclusiones acuosas e inclusiones con materia orgánica sólida, así como la presencia constante de hidrocarburos líquidos en inclusiones primarias en los cuarzos tardíos (Q3) del distrito de Caravia-Berbes, sugieren una relación de esta mineralización con los materiales del Jurásico Inferior que se consideran como roca madre de petróleo.

La maduración de la materia orgánica, presente en los niveles de brecha calcárea permotriásica encajante de la mineralización de Caravia-Berbes, por mezcla con fluidos salinos ricos en CaCl_2 , que probablemente transportaron la fluorita, habría contribuido al proceso mineralizador.

Título: Estudio Geoquímico e Isotópico (Sm-Nd) de las Formaciones Neoproterozoicas de las Zonas Ossa Morena y Centroibérica (Geochemical and isotopic (Sm-Nd) study of the Neoproterozoic formations from the Ossa Morena and Centroiberian zones)

Autor: Rafael López Guijarro (IGME)

Directores: Cecilio Quesada Ochoa (IGME), Javier Fernández-Suárez (UCM) y Félix Bellido Mulas (IGME)

Departamento: Petrología y Geoquímica de la Universidad Complutense de Madrid, Madrid

Tribunal: Antonio Goy Goy, Javier de Pedraza Gilsanz y José Ángel López

Fecha de lectura: Julio 2006

Calificación: Sobresaliente

Estudio Geoquímico e Isotópico (Sm-Nd) de las Formaciones Neoproterozoicas de las Zonas Ossa Morena y Centroibérica

/ RAFAEL LÓPEZ GUIJARRO

RESUMEN

El conocimiento de la geología de la Península Ibérica ha sufrido un importante avance en los últimos años. En concreto, para el Macizo Ibérico o Hespérico durante el Neoproterozoico y el Paleozoico se ha reconocido la existencia de diversas unidades acrecionadas en distintos momentos a un núcleo central, el cuál parece haber pertenecido al margen de Gondwana durante toda la existencia premesozoica de este paleocontinente. La procedencia de los fragmentos acrecionados durante las orogéncias Cadomiense y Varisca es objeto de debate. El segmento de cadena Varisca expuesto en el SW Ibérico contiene como elementos paleotectónicos más significativos, las suturas entre tres bloques continentales diferentes, correspondientes al cierre de antiguos océanos. Al norte, la Zona de cizalla Badajoz-Córdoba constituye la sutura entre la Zona Centroibérica y la Zona de Ossa Morena, que corresponde a un arco magmático exótico. Al sur, la Zona Pulo do Lobo, junto con la ofiolita de Beja-Acebuches, representa la sutura Varisca entre la Zona Ossa-Morena, cuya pertenencia al margen continental de Gondwana durante el Paleozoico está bien establecida de acuerdo con su estratigrafía, y la zona Surportuguesa, de correlación problemática a causa del escaso registro estratigráfico aflorante (Devónico superior y Carbonífero).

Una metodología que recientemente se ha desarrollado con el fin de caracterizar la litosfera de bloques continentales y proceder a su comparación y eventual correlación, utiliza el estudio de sistemas isotópicos radiogénicos inestables bien conocidos, como son los basados en la descomposición radiactiva de Sm en Nd y de U en Pb, en minerales y rocas

adecuadas generadas y/o residentes en la litosfera correspondiente. Mediante muestreos representativos en rocas de edad conocida se puede llegar a reconstruir y datar la historia de eventos tectonotérmicos que ha sufrido un determinado bloque litosférico, así como la historia de exhumación del mismo, registrada en los sedimentos detríticos correspondientes a cada edad. Igualmente se pueden caracterizar las fuentes profundas de las rocas ígneas estudiadas, lo que contribuye a comprender y datar las diferentes etapas de crecimiento de la corteza y la evolución térmica de la misma. Con todo ello se puede reconstruir la historia tectonotérmica tridimensional del bloque continental en estudio.

OBJETIVOS

El objetivo fundamental de este trabajo de investigación es el estudio de la evolución de las unidades metasedimentarias neoproterozoicas de la Zona de Ossa Morena y su comparación con sus equivalentes temporales en la Zona Centroibérica. Con este objetivo se han realizado tareas tendentes tanto a la caracterización de los ambientes geodinámicos en que fueron depositadas las rocas metasedimentarias de ambas zonas, como a la identificación de las respectivas áreas fuente de esos sedimentos.

Este objetivo principal se ha abordado mediante:

- Estudio bibliográfico exhaustivo de las publicaciones con referencias a la zona de estudio.
- Reconocimiento de las diversas litologías y unidades geológicas en el campo, así como el diseño de una estrategia de muestreo para que éste fuera lo más representativo posible.

- Estudio petrográfico y geoquímico de las rocas metasedimentarias para poder discriminar entre diferentes ambientes geodinámicos.
- Estudio isotópico Sm-Nd de las rocas metasedimentarias de la Zona de Ossa Morena y de la Zona Centroibérica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las rocas de la Zona Ossa Morena como de la Zona Centroibérica, se proyectan en la categoría de orógenos reciclados en el diagrama modificado de Dickinson (1985, 1986). Por lo tanto, las áreas fuente que generaron estos sedimentos pudieron ser rocas sedimentológicamente maduras. Las rocas de la "Serie Negra" y el Complejo Vulcanosedimentario las que presentan una composición mineralógica más madura, es decir, se puede inferir de una forma general que su área fuente era más madura que la de las rocas del Complejo Esquisto-Grauváquico o que las rocas que fueron la fuente del CXG sufrieron un evento térmico importante que "rejuveneció" la edad modelo de estas rocas. Los diagramas de discriminación de ambiente geodinámico basados en la geoquímica realizados a las rocas de grano fino (pizarras) muestran firmas de arco magmático para todas las muestras estudiadas. En el caso de las rocas del Grupo Sierra Albarrana existe una afinidad de éstas con el CXG. Independientemente del tipo de arco magmático en el que se generaron estos sedimentos, es importante destacar que con estos datos se pueden encuadrar dentro de un ambiente geodinámico particular, como es el del arco magmático, muy similar en las áreas fuente de las rocas neoproterozoicas tanto de la Zona Centroibérica como de la Zona Ossa Morena.

Discordante sobre ambas formaciones nos encontramos en la Zona de Ossa Morena la Fm. Malcocinado donde las relaciones La/Th y Th/U reflejan una mezcla de sedimentos tanto de arcos continentales como de oceánicos, con relaciones La/Th y Th/U de 2.936 y 3.666 respectivamente. Esto ocurre también con la muestra recogida del Complejo Esquisto Grauváquico en la Zona Centroibérica. El CXG pudiera ser el resultado del desmantelamiento del orógeno creado por una colisión inmediatamente posterior a la generación de la Fm. Malcocinado. La relación parecida de tierras raras, petrografía similar y diagramas de discriminación apuntan a una mezcla de materiales típicos de arcos continentales y oceánicos.

Por lo tanto como conclusión fundamental del estudio modal y geoquímico de las rocas de grano grueso y de grano fino de las unidades neoproterozoicas se puede decir que se trata de rocas compuestas por sedimentos que se generaron en un ambiente geodinámico de arco magmático, tanto para la Zona Ossa Morena, donde las secuencias de arco están expuestas, como para la Zona Centroibérica, donde la ausencia de tales rocas puede interpretarse de dos formas: i) bien están enterradas en el basamento no expuesto del Complejo Esquisto-Grauváquico; ii) bien este último proviene del desmantelamiento de las series neoproterozoicas de Ossa Morena. Además debido al alto nivel de madurez de estos materiales es posible que este arco magmático se emplazara en una corteza continental antigua y evolucionada.

En la segunda fase de este trabajo se llevaron a cabo una serie de análisis isotópicos Sm-Nd con el polvo de roca sobrante de las mismas muestras en las que se realizaron los análisis químicos. Los valores más representativos que se pueden generar con las relaciones isotópicas $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ son los de ϵNd en el presente ($\epsilon\text{Nd}_{(0)}$) y para el momento de la sedimentación ($\epsilon\text{Nd}_{(T)}$) y $f\text{Sm}/\text{Nd}$ publicados por DePaolo y Wasserburg (1976). Estos valores se pueden proyectar en diagramas $\epsilon\text{Nd}_{(0)}$ vs. edad con un modelo de manto empobrecido (DM) que es posiblemente el más válido para este caso y en diagramas $f\text{Sm}/\text{Nd}$ vs. $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$. Para dotar de mayor entidad a los resultados se han añadido gran parte de los datos disponibles de Sm-Nd en ambas zonas, además de los realizados en este estudio.

Representando los datos isotópicos se ha podido establecer una evolución

desde las unidades más antiguas de la serie hasta las más modernas. En este caso la evolución es inversa que en la Zona Ossa Morena, existen dos posibilidades: i) se trata de una corteza más joven que la de Ossa Morena o ii) las áreas fuente de las rocas neoproterozoicas Centroibéricas han sufrido un evento térmico anterior que hace que ésta corteza parezca más joven. En este sentido apuntaría también la presencia de circones con edades próximas a 1,0 Ga, descritas en esta zona y ausentes en Ossa Morena.

Las muestras pertenecientes al Grupo Sierra Albarrana cuya envolvente muestra características en su origen (TDM más baja que las rocas de Ossa Morena) propias de la Zona Centroibérica, aunque durante su evolución hasta el presente adquiere progresivamente características más parecidas a las de las rocas de Ossa Morena (ϵNd muy negativos). Una hipótesis consistente con estos datos podría ser la de considerar que las rocas del Grupo Sierra Albarrana constituyesen el sustrato del Complejo Esquisto Grauváquico (CXG).

Las líneas de evolución isotópica de cada zona se agrupan de forma distinta, lo que indica que las áreas fuente de estas rocas no fueron durante todo el Neoproterozoico las mismas. Esto puede indicar que las áreas fuente de los sedimentos fueron cambiando durante el Neoproterozoico hasta hacerse muy similares en el Neoproterozoico terminal-Cámbrico inferior, como queda representado por el solapamiento de los valores del Neoproterozoico Terminal de OMZ con los valores del CXG. Este hecho sugiere también que en la Zona Centroibérica, el Complejo Esquisto-Grauváquico pudiera tener su fuente en el desmantelamiento de Ossa Morena.

Se han utilizado además los diagramas $f\text{Sm}/\text{Nd}$ vs $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ en los que ahora entra en juego la edad de sedimentación de las rocas, puesto que se está utilizando el $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$. Se han representado los valores de todos los datos disponibles para ambas zonas además de los realizados en este estudio. Se aprecia que existen dos grupos principales, las muestras pertenecientes a la zona Centroibérica y las que pertenecen a la Zona de Ossa Morena. Con este tipo de diagramas vemos a tener una zona de solapamiento.

Por lo tanto se puede concluir de este estudio isotópico y geoquímico que las áreas fuente que generaron la mezcla de sedimentos que ahora conforman las rocas neoproterozoicas eran distintas y

que, en todo caso, se fueron haciendo similares hacia el Neoproterozoico Terminal; es decir, las rocas de la Zona de Ossa Morena proceden de una corteza continental mucho más evolucionada que la de la Zona Centroibérica y hacia el final del Neoproterozoico existe en esta última una mezcla de ambas.

En términos de evolución geodinámica y paleogeográfica, estos datos permiten corroborar y descartar varias de las hipótesis formuladas por otros autores y revisadas en capítulos anteriores, y avanzar algunas conclusiones provisionales:

Las zonas Ossa Morena y Centroibérica probablemente pertenecían a dos bloques continentales diferentes durante el Neoproterozoico precadomiense, como sugieren las notables diferencias geoquímicas e isotópicas existentes en las rocas más antiguas. El Grupo de Sierra Albarrana tiene más afinidades con la Zona Centroibérica que con la de Ossa Morena, y probablemente represente un fragmento de la primera incorporado en la Zona de Cizalla de Badajoz-Córdoba. La convergencia de composiciones químicas e isotópicas en el Proterozoico más alto puede interpretarse como indicación de una fuente común o reciclado de una en la otra y, en cualquier caso, supone que la juxtaposición de las dos zonas se produjo durante ese momento.

Nuestros datos apoyan las hipótesis que sustentan una suturación cadomiense entre las zonas Ossa-Morena y Centroibérica, en tanto que hacen inviables las que sostienen su existencia independiente hasta la orogenia Varisca.

El ambiente de arco magmático que se deduce del estudio petrográfico y geoquímico, sustentado físicamente en Ossa Morena por los afloramientos del Complejo Vulcanosedimentario y plutones asociados, se correspondería probablemente con el proceso de subducción mediante el cuál los dos bloques continentales se aproximaron mutuamente. La colisión resultante tras el cierre del océano intermedio, habría sido responsable de la juxtaposición de ambas zonas, así como de la deformación y metamorfismo de las secuencias neoproterozoicas (orogenia Cadomiense). El Complejo Esquisto-Grauváquico podría representar el relleno de la cuenca de antepaís desarrollada sobre la placa de muro (la Zona Centroibérica) y habría tenido su fuente en el orógeno resultante de la colisión, fundamentalmente en la placa de techo (arco magmático desarrollado en Ossa Morena durante el evento de subducción previo).