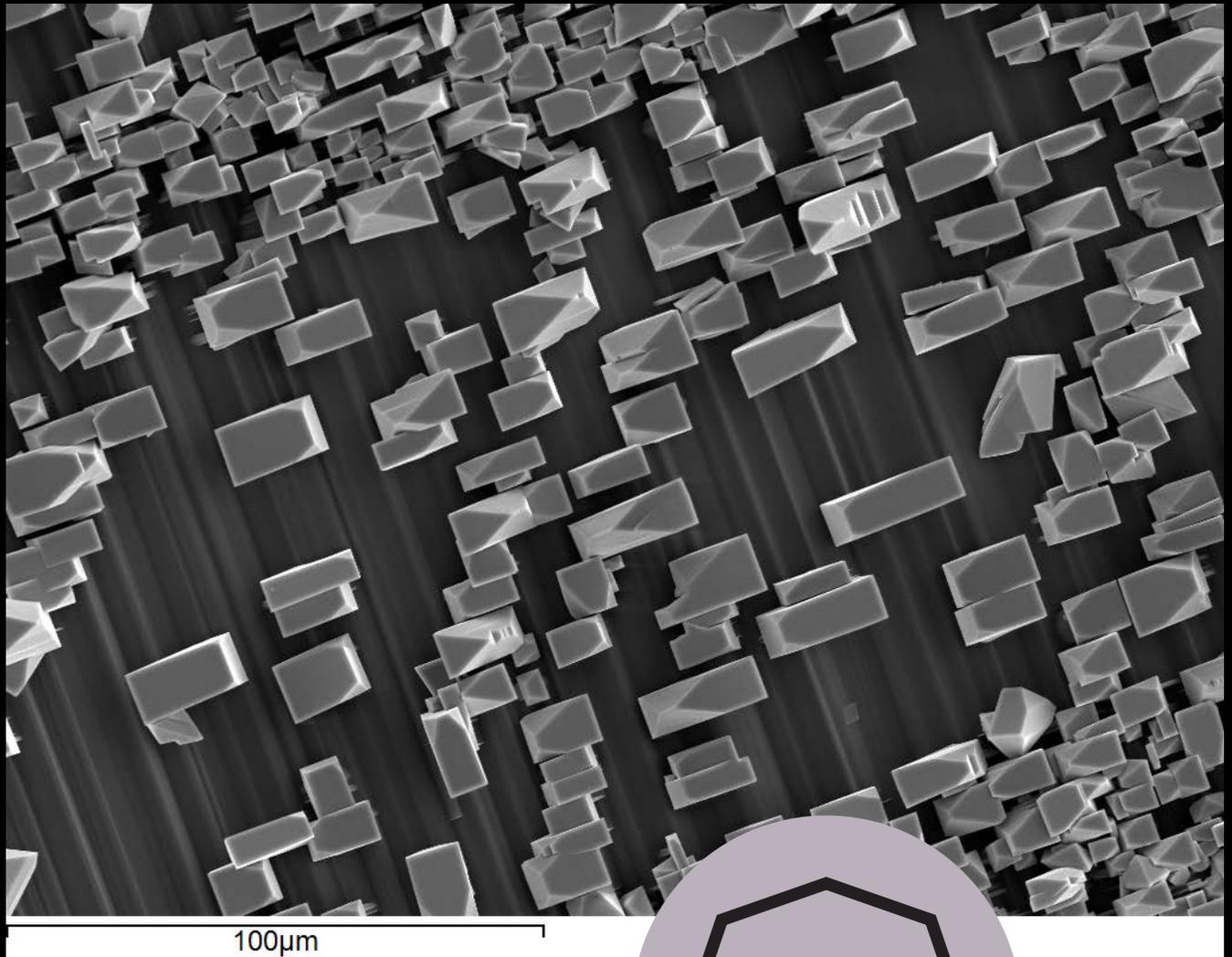




SEM 2018  
XXXVII Reunión Científica de la  
Sociedad Española de Mineralogía  
Madrid, 12 de julio de 2018



Crecimiento de cristales de anglesita sobre la superficie (001) de la anhidrita (imagen de microscopía electrónica de barrido). Fotografía: Juan Morales Sánchez-Migallón

  
**macla**



**I. Sumario**

**V. Presentación y Comité Editorial**

**VI. Comité Científico**

**VII. Comité Organizador**

**COMUNICACIONES**

**1. Neoformación de minerales de la arcilla en la Falla de Alhama de Murcia: posibles implicaciones sísmicas**

/Isabel Abad, Fernando Nieto, Juan Jiménez-Millán, Catalina Sánchez-Roa

**3. Estudio de la calidad de las aguas de riego de la Vega Media del Río Segura (Murcia). Mineralogía de su residuo seco**

/Asunción Alías Linares, Ana María García Gómez, Purificación Marín Sanleandro

**5. Proyecto Minescope: Observación de minerales al microscopio en el móvil**

/Raquel Arasanz, Miguel Roquet, Mercè Corbella, Esteve Cardellach, Lluís Casas, Didac Navarro

**7. Partition of Scandium, Yttrium and Rare Earth Elements between Acid Mine Drainage and its evaporitic sulfates. Preliminary results**

/Carlos Ayora, Alba Lozano, Francisco Macías, Carlos Ruiz-Cánovas

**9. Temperaturas Liquidus de Escorias de Fusión Flash**

/María Bacedoni, Ignacio Moreno-Ventas, Guillermo Ríos

**11. Análisis de la composición mineralógica de una zona de falla en Ciudad Rodrigo, Salamanca**

/Iván Balboa, Mercedes Suárez, Juan Gómez-Barreiro, Emilia García-Romero

**13. Mineralogía, sedimentología y paleosuelos del evento pluvial del Carniense (CPE) en el este de España: indicadores de humedad y variaciones del nivel del mar**

/José F. Barrenechea, José López Gómez, Raúl de la Horra

**15. Estudio petrológico y mineralógico de la mineralización de Cu-(Ag) de tipo manto del prospecto Shaft 40 (Proyecto Minero Picachos, Chile)**

/Andrea Baza, Rubén Piña, Lorena Ortega, Rosario Lunar, Isabel Fanlo

**17. Síntesis hidrotermal de tobelita rica en Mg**

/María Bentabol, F. Javier Huertas

**19. Caracterización petrográfica de rocas volcánicas Cretácicas en la costa de Ecuador**

/Edgar Berrezueta, Katthy López Escobar, Alfredo Moreira Chuya

**21. Visualización y cuantificación de secciones delgadas mediante herramientas de código abierto**

/Edgar Berrezueta, Ángel Rodríguez-Rey, María José Domínguez-Cuesta

**23. Comportamiento de elementos traza en estuarios afectados por Drenaje Ácido de Mina**

/Pedro Borrego-Rodríguez, Verónica Romero, Rafael Pérez-López, M<sup>a</sup> Dolores Basallote



**25. Precipitación de polimorfos de CaCO<sub>3</sub> en presencia de sulfato**

/Iris Cuesta Mayorga, José Manuel Astilleros, Lurdes Fernández Díaz

**27. Transformaciones mineralógicas y en el sistema poroso de ladrillos elaborados con lodo de diatomita calcinada y cloruro sódico /**

Giuseppe Cultrone, María Laura Elías

**29. Geology, geochemistry and mineralogy of the Loma de Hierro Ni-laterite deposit, Venezuela**

/Cristina Domènech, Salvador Galí, Marite P. Ancco, Cristina Villanova-de-Benavent, Josep M. Soler, Williams Meléndez, José Rondón, Joaquín A. Proenza

**31. Talleres de mineralogía adaptados para público diverso**

/Omid Fesharaki, Nuria Iglesias, Alfonso Durán, Alejandra García-Frank

**33. Nuevos datos sobre el origen de las mineralizaciones de celestina (SrSO<sub>4</sub>) de la cuenca de Granada**

/Pablo Forjanés, José Manuel Astilleros, Lurdes Fernández-Díaz, José Miguel Nieto

**35. Mineralogy and porosity of a 13 years in situ concrete/bentonite contact by image processing of quantitative elemental mapping and 14C MethylMethAcrylate (MMA) impregnated samples**

/Stephane Gaboreau, Enrique Rodríguez-Cañas, Jaime Cuevas

**37. La Turmalina como mineral indicador en las mineralizaciones de Zn-Pb asociadas al diapiro de Murguía (Cuenca Vasco Cantábrica)**

/Renzo Galdos, Angels Canals, Esteve Cardellach, Joaquim Perona

**39. Mineralogical and geochemical characterization of tourmaline from Tres Arroyos (Badajoz)**

/Idoia Garate-Olave, Encarnación Roda-Robles, Pedro Pablo Gil-Crespo, Alfonso Pesquera

**41. Estudio estadístico de datos de espectroscopía VNIR – SWIR**

/Javier García-Rivas, Mercedes Suárez, Emilia García-Romero

**43. Formación de natrojarosita en condiciones ambientales**

/Pedro Granda Ibáñez, Ana Roza Llera, Amalia Jiménez

**45. Morphological and compositional characterization of gold contained in the ferricretes of a weathered profile (Minvoul greenstone belt, Gabon)**

/Mario Iglesias-Martínez, Berta Ordóñez-Casado, Edgar Berrezueta, Carlos Pérez-Garrido

**47. Fases de alta temperatura formadas en arcillas calcinadas por autocombustión de carbón**

/Elisa Laita, Blanca Bauluz, Alfonso Yuste, María José Mayayo



**49. Variabilidad del patrón de distribución de tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica (Huelva)**

/Rafael León, Francisco Macías, José Miguel Nieto, Carlos Ayora

**51. Is basaluminite a mineral?**

/Alba Lozano, Carlos Ayora, Alejandro Fernández-Martínez

**53. Estudio mineralógico de los sedimentos de la Laguna de El Hito (Cuenca)**

/Eva M. Manchado, Yolanda Sánchez-Palencia, Emilia García-Romero, Trinidad Torres, José Eugenio Ortiz, Mercedes Suárez

**55. Distribución geoquímica de Arsénico en los sedimentos y entorno del Lago de la Cueva, Parque Natural de Somiedo (Asturias)**

/M. Pilar Mata, Alejandra Vicente de Vera García, Mario Morellón Marteles, Juana Vegas Salamanca, J. Sánchez-España, Juan A. Rodríguez García

**57. Geoquímica y mineralogía de lamprófidos alterados en el Macizo de Les Guilleries (Cordilleras Costero Catalanas)**

/Esteban Mellado, Mercè Corbella, Dídac Navarro-Ciurana y Esteve Cardellach

**59. Tratamiento de los lixiviados ácidos contaminantes de la balsa de fosfoyesos de Huelva**

/Ricardo Millán-Becerro, Rafael Pérez-López, Francisco Macías, Carlos R. Cánovas

**61. Influencia de la actividad antrópica en la calidad de los suelos de las Islas Shetland del Sur (Antártida)**

/Juan Morales, Mónica Montory, Javier Ferrer, Ursula Kelm

**63. Caracterización de los lixiviados ácidos del arroyo Rivera de Aguas Agrias (minas de Tharsis, Huelva)**

/Raúl Moreno González, Carlos Ruiz Cánovas, Manuel Olías Álvarez

**65. A Cretaceous-Tertiary Hydrothermal Event in the Atlantic-Tethys margin? Evidences from MVT Ores and Paleomagnetism**

/Dídac Navarro-Ciurana, Mireia Domènech, Esteve Cardellach, Mercè Corbella

**67. Uso combinado de técnicas de análisis para la caracterización mineralógica y textural de materiales arqueológicos del sur de Capadocia (Turquía)**

/Paula Nieto Chacón, Anna Arizzi, Massimo Setti, Dafne Bandín Martínez, Giuseppe Cultrone

**69. Tratamiento sostenible de drenaje ácido de mina: Tecnología DAS-calizo en Mina Esperanza (Faja Pirítica Ibérica)**

/Salud Orden, Francisco Macías, José Miguel Nieto, Carlos Ayora

**71. Degradación de refractario de magnesio-cromita en hornos de refinado de cobre**

/Ismael Pérez-Pina, Ignacio Moreno-Ventas-Bravo, Guillermo Ríos-Ransanz

**73. Crustal xenoliths from the Calatrava Volcanic Field: a petrofabric and geochronological study**

/Pablo Puellas, Fernando Sarrionandia, Manuel Carracedo-Sánchez, Sonia García de Madinabeitia, Benito Ábalos, José Ignacio Gil Ibarra



**75. Fijación de P y S de origen antrópico mediante precipitación de vivianita y pirita en sedimentos aluviales del Río Chicamocha (Paipa, Colombia)**

/Claudia Patricia Quevedo, Juan Jiménez-Millán, Gabriel Ricardo Cifuentes, Rosario Jiménez-Espinosa

**77. Modelos de viscosidad en fundidos: Escorias de Fusión Flash de la Metalurgia del cobre**

/Irene Raposo-Gutiérrez, José Rodríguez-Quintero, Ignacio Moreno-Ventas-Bravo

**79. Cinética de disolución de schwertmanita e hidrobasaluminita en oxalato amónico a pH 3.0: Implicaciones para el estudio de especiación de metales mediante extracción secuencial**

/Javier Sánchez España, Jesús Reyes Andrés

**81. Incorporación de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en óxidos de Mn formados en aguas de mina**

/Javier Sánchez España, Iñaki Yusta

**83. Igneous and sedimentary carbonates of the Cabezo Segura Volcano (Calatrava Volcanic Field)**

/Fernando Sarrionandia, Manuel Carracedo-Sánchez, Sonia García de Madinabeitia, Eneko Iriarte, Jon Errandonea-Martin, José Ignacio Gil Ibarguchi

**85. Análisis morfológico y mineralógico de los materiales que componen las casas cueva en el municipio de Paterna (Valencia)**

/M.D. Soriano, L. García-España, M. Montoya, V. Pons

**87. Análisis mineralógico de los suelos y sedimentos retenidos en diques de contención de barrancos subsidiarios del río Júcar (Valencia)**

/M.D. Soriano, M.J. Molina, L. García-España, V. Pons

**89. Óxidos de Sn-Ti-Nb-Ta en las venas de cuarzo de la Mina Arroyo del Valle Largo, Distrito de Morille-Martinamor (Salamanca)**

/Susana M<sup>a</sup> Timón Sánchez, Roberto Martínez Orío, Alejandro Díez Montes

**91. Thermogravimetric analysis of a polymetallic copper sulphide**

/M. Vázquez, M. Rabaçal, M. Costa, I. Moreno-Ventas

# Presentación

La XXXVII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM 2018) se celebró en Madrid el día 12 de Julio de 2018, en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense. Los profesores del Departamento de Mineralogía y Petrología de la UCM, Emilia García Romero, José Manuel Astilleros García-Monge, Elena Crespo Feo, José Fernández Barrenechea, Rubén Piña García y Núria Sánchez Pastor, fueron los organizadores de la reunión y Emilia García Romero la encargada de la coordinación. La reunión se realizó en un solo día, según la modalidad de reuniones alternas de 1 día o de dos más salida de campo que se aprobó en la Reunión de Huelva del año 2015.

En la reunión se nombró Socio de Honor a D. Francisco Velasco Roldan (Paco Velasco como le conocemos familiarmente), Profesor de la Universidad del País Vasco durante los últimos 45 años, por su larga y fructífera trayectoria profesional (tanto científica como docente) en el campo de la Mineralogía y más concretamente en el de los Yacimientos Minerales, que ha desempeñado con admirable vocación durante el último medio siglo. El Profesor D. Joaquín Proenza, de la Universidad de Barcelona fue invitado a impartir la Conferencia Plenaria que versó sobre "Yacimientos Minerales y Transición Energética: una perspectiva a partir de depósitos no convencionales de tierras raras", en la que hizo una puesta al día de la situación y su repercusión social, así como de la importancia social de la geología, la mineralogía y nuestro papel en la Sociedad.

Participaron en la reunión 67 personas, representantes de todas las Universidades españolas, así como de centros de Investigación y algunas empresas. Se presentaron 45 comunicaciones científicas, todas ellas en forma de panel, habida cuenta de lo limitado del tiempo. Los organizadores quieren agradecer a todos los participantes su colaboración por el buen desarrollo de la reunión. Todas estas aportaciones científicas han dado lugar al volumen 23 de la revista Macla que publica la SEM.

Se otorgaron dos premios a los mejores trabajos científicos presentados a la SEM 2018, dotados de una acreditación y 300 euros. Estos premios recayeron en Raquel Arasanz Pujol y Miquel Roquet Peña (compartido) por el trabajo "Proyecto Proyecto Minescope: Observación de minerales al microscopio en el móvil" realizado en colaboración con, Mercè Corbella, Esteve Cardellach, Lluís Casas, y Didac Navarro y en Pedro Granda Ibáñez por el trabajo "Formación de natrojarosita en condiciones ambientales" realizado en colaboración con A. Roza Llera y Amalia Jiménez. Así mismo, se otorgó el premio al Trabajo Fin de Master presentado a la convocatoria de la Sociedad Española de Mineralogía de 2018 a Pablo Cayetano Forjanés Pérez por el trabajo "Interacción de calcita y anhidrita con disoluciones ricas en Sr y/o Ba. Implicaciones en la génesis de depósitos masivos de celestina".

Finalmente, se celebró la Asamblea General de la SEM coordinada por Juan Jiménez Millán, Presidente de la SEM saliente, entre otras cuestiones se realizó la renovación parcial de la Junta Directiva.

**Emilia García Romero**  
*Coordinadora de la XXVII Reunión de la SEM*



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

CONSEJO EDITORIAL MACLA

Directora  
Nuria Sánchez Pastor

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

DISEÑO  
Soma Dixital, S.L.

MAQUETACIÓN  
Comité Organizador

DEPÓSITO LEGAL  
M-38920-2004

ISSN  
1885-7264

<http://www.ehu.es/sem>  
npvsem@ehu.es

# Comité Científico.

## Junta Directiva de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM)

### Presidenta

Blanca Bauluz Lázaro, Vicepresidenta (Universidad de Zaragoza)

### Vicepresidente

José M<sup>a</sup> Fernández Barrenechea (Universidad Complutense de Madrid)

### Secretaria

Encarnación Ruiz Agudo, Secretaria (Universidad de Granada)

### Tesorero

Rubén Piña García (Universidad Complutense de Madrid)

### Vicesecretaria

Nuria Sánchez Pastor, Vicesecretaria (Universidad Complutense de Madrid)

### Vocales

M<sup>a</sup> Isabel Abad Martínez (Universidad de Jaén)

Asunción Alias Linares (Universidad de Murcia)

Pedro Álvarez LLoret (Universidad de Oviedo)

María José Bentabol Manzanares (Universidad de Málaga)

Cristina Domènech Ortí (Universitat de Barcelona)

Agustina Fernández Fernández (Universidad de Salamanca)

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

Pilar Mata Campo (IGME, Madrid)

Carlos Rodríguez Navarro (Universidad de Granada)

Antonio Romero Baena (Universidad de Sevilla)

# Comité Organizador.

**Emilia García Romero**

**José Manuel Astilleros García-Monge**

**Elena Crespo Feo**

**José Fernández Barrenechea**

**Rubén Piña García**

**Núria Sánchez Pastor**

Departamento de Cristalografía y Mineralogía

Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense de Madrid

---

"La imagen de la portada se publicó en Journal of Crystal Growth, 380, J. Morales, J.M. Astilleros, L. Fernandez-Díaz, P. Álvarez-Lloret, A. Jiménez, Anglesite (PbSO<sub>4</sub>) epitactic overgrowths and substrate-induced twinning on anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) cleavage surfaces, 130-137, Copyright Elsevier (2013)."

# Neoformación de minerales de la arcilla en la Falla de Alhama de Murcia: posibles implicaciones sísmicas

Isabel Abad (1\*), Fernando Nieto (2), Juan Jiménez-Millán (1), Catalina Sánchez-Roa (3)

(1) Departamento de Geología y CEACTierra. Unidad Asociada IACT (CSIC-UGR). Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, 23071 Jaén (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología e IACT (CSIC-UGR). Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

(3) Department of Earth Sciences, University College London, London (United Kingdom)

\* corresponding author: miabad@ujaen.es

**Palabras Clave:** Caolinita, EPMA, Espaciado basal, Mica dioctaédrica | **Key Words:** Basal spacing, Dioctahedral mica, EPMA, Kaolinite

## INTRODUCCIÓN

El papel que juegan los minerales de la arcilla en los sistemas de fallas activas y en la dinámica de los terremotos es objeto de numerosas investigaciones hoy día. La deformación frágil de las rocas en estos sistemas es un proceso muy común que conlleva el incremento de la interacción entre las rocas y los fluidos de baja temperatura. Como consecuencia de estas interacciones puede producirse un incremento de minerales de la arcilla en rocas de falla (illita, clorita, esmectita, etc.) (Evans y Chester, 1995; Solum et al. 2003). No es fácil comprender las relaciones genéticas que afectan a los minerales de la arcilla en ambientes de baja temperatura debido, entre otras cosas, a la ausencia de equilibrio químico y un tamaño de grano muy pequeño, que hacen difícil el estudio textural y la identificación de intercrecimientos de fases minerales. Pero, no por complicado, deja de ser una investigación de gran interés en cuanto a que la existencia de rocas de falla ricas en arcillas puede contribuir al debilitamiento de las fallas, siendo probablemente un factor de control en relación a los mecanismos sísmicos (Faulkner et al. 2003) debido a sus coeficientes de fricción bajos, continuidad de las capas de agua a lo largo de los planos de foliación principal y su estabilidad mecánica bajo fricción (Lockner et al. 2011).

En este estudio se ha llevado a cabo una caracterización de la mineralogía y textura de las rocas de falla ubicadas en el segmento de mayor actividad sísmica de la Falla de Alhama de Murcia, con especial énfasis en la mineralogía de arcillas con el objetivo de determinar la influencia potencial de estos minerales en la actividad sísmica y en las propiedades de fricción de esta falla (ver Niemeijer y Vissers, 2014). Para ello, además de la difracción de rayos X (XRD), se han usado técnicas de microscopía

electrónica (SEM y TEM) y la microsonda de electrones (EPMA).

## CONTEXTO GEOLÓGICO Y MATERIALES

La Falla de Alhama de Murcia es una falla de salto en dirección, de orientación NE-SW, con unos 100 km de longitud y ubicada en la parte oriental de la Cordillera Bética, desde la depresión de Huerca-Overa hasta los alrededores de Murcia (Masana et al. 2004). Según Martínez-Díaz et al. (2012), esta falla se puede subdividir en cuatro segmentos, siendo el segmento Lorca-Totana (16 km), el que controla la evolución de la cuenca neógena de Lorca y el que, a su vez, presenta la máxima concentración de actividad sísmica. Concretamente, en este segmento se tomaron un total de 27 rocas de falla en tres afloramientos distintos, uno de ellos una trinchera abierta tras el terremoto de 2011.

Esta falla corta rocas de las Zonas Internas de la Cordillera Bética, concretamente, del Complejo Alpujárride (esquistos y filitas), que son los materiales que han sido objeto de muestreo, pero también afecta a las formaciones margosas del Neógeno tardío de la cuenca de Lorca. La mineralogía del protolito alpujárride fue descrita en el área de Sierra Espuña por Abad et al. (2003) y se trata de filitas grises muy bien foliadas formadas por micas dioctaédricas potásicas y sódicas, clorita, cuarzo, hematites y carbonatos (calcita y dolomita) además de esmectita retrógrada (Nieto et al. 1994).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización de las muestras, tanto de la fracción total como de la  $<2 \mu\text{m}$ , mediante XRD, indica que todas ellas están formadas mayoritariamente por micas dioctaédricas potásicas y sódicas, además de cuarzo.

También se ha identificado en todas ellas caolinita y, sin embargo, sólo ocasionalmente clorita, esmectita, feldespato potásico, carbonatos y hematites.

El estudio de láminas delgado-pulidas en el SEM ha permitido reconocer dos tipos principales de texturas: (a) bandas foliadas de grosores  $>100\ \mu\text{m}$ , formadas por micas, cuarzo, hematites y dolomita, con tamaños de grano  $> 20\ \mu\text{m}$ ; (b) bandas con aspecto cizallado, con grosores  $<100\ \mu\text{m}$ , formadas mayoritariamente por micas de tamaño de grano  $< 15\ \mu\text{m}$  y óxidos de Fe dispersos. La caolinita está presente en ambos dominios intercrecida con las micas o rellenando huecos.

La relación Na/K de las micas en las bandas de cizalla es mucho mayor que la correspondiente a las micas de las bandas foliadas, que son, mayoritariamente, moscovitas con cierto componente fengítico y, en general, con una composición más homogénea. Sin embargo, la ausencia de un pico intermedio a  $9,8\ \text{\AA}$  en los difractogramas sugiere que las micas de las bandas de cizalla son en realidad intercrecimientos de paragonita y fengita a escala submicroscópica, por debajo de la resolución de los mapas composicionales y los análisis de la EPMA. La medida del espaciado basal,  $d_{001}$ , de las micas dioctaédricas potásicas en la fracción total y en la  $< 2\ \mu\text{m}$  muestra diferencias claras entre las dos poblaciones. El  $d_{001}$  de las micas de la fracción  $< 2\ \mu\text{m}$  es mayor, lo que indica contenidos mayores en K y menores en Na en las moscovitas de las bandas de cizalla. Esa diferencia en la composición es indicativa de temperaturas menores y permite afirmar que las micas de las zonas de cizalla no son solo el resultado de la rotura y reorientación de las micas más grandes de origen metamórfico, sino que, en buena medida, son el resultado de procesos de crecimiento durante algún episodio genético que debió tener lugar en la propia falla.

Por otro lado, las relaciones texturales entre las micas y la caolinita (ausente en el protolito) que, en ocasiones, abre las capas de cristales de micas presumiblemente detríticas, sugiere un crecimiento epitaxial de la misma como resultado de la interacción roca-fluido a lo largo de las fracturas y del plano de falla. La formación de minerales de arcilla en la zona de falla podría alterar la estabilidad de la misma. En el caso concreto de la caolinita, su coeficiente de fricción en condiciones húmedas es alto si se compara con el de las arcillas expansivas, prácticamente ausentes en las muestras estudiadas. La presencia, por tanto, de caolinita además de cuarzo y micas, podría explicar el comportamiento observado de velocidad neutral de estas rocas de falla y la propagación de terremotos hacia la superficie (Niemeijer y Vissers, 2014) como consecuencia de un comportamiento predominantemente frágil y una liberación más explosiva de la energía elástica en lugar de generar un comportamiento mecánicamente estable a mayores velocidades de desplazamiento, como es característico de las arcillas expansivas que actúan como una barrera para la propagación de fracturas.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos de Investigación CGL2011-30153-C02-01 y CGL2011-30153-C02-02 y la beca FPI BES-2012-052 562 del Ministerio de Economía y Competitividad de España y los Grupos de Investigación RNM-179 y RNM-325 de la Junta de Andalucía.

## REFERENCIAS

- Abad, I., Nieto, F., Peacor, D.R., Velilla N. (2003): Prograde and retrograde diagenetic and metamorphic evolution in metapelitic rocks of Sierra Espuña (Spain). *Clay Miner.*, **38**, 1-23.
- Evans J.P. & Chester F.M. (1995): Fluid-rock interaction in faults of the San Andreas system; inferences from San Gabriel Fault rock geochemistry and microstructures. *J. Geophys. Res.*, **100**, 13007-13020.
- Faulkner D.R., Lewis A.C., Rutter E.H. (2003): On the internal structure and mechanics of large strike-slip fault zones: field observations from the Carboneras fault, southeastern Spain. *Tectonophysics*, **367**, 235-251.
- Lockner D.A., Morrow C., Moore D., Hickman S. (2011): Low strength of deep San Andreas fault gouge from SAFOD core. *Nature*, **472**, 82-85.
- Martínez-Díaz, J.J., Álvarez-Gómez, J.A., García-Mayordomo, J., Insua-Arévalo, J.M., Martín-González, F., Rodríguez-Peces, M.J. (2012): Interpretación tectónica de la fuente del terremoto de Lorca de 2011 (MW 5,2) y sus efectos superficiales. *Boletín Geológico y Minero*, **123**, 441-458.
- Masana, E., Martínez-Díaz, J.J., Hernández-Enrile, J.L., Santanach, P. (2004): The Alhama de Murcia fault (SE Spain), a seismogenic fault in a diffuse plate boundary: Seismotectonic implications for the Ibero-Magrebien region. *J. Geophys. Res.*, **109**, B01301, doi:10.1029/2002JB002359.
- Niemeijer A.R. & Vissers R.L.M. (2014): Earthquake rupture propagation inferred from the spatial distribution of fault rock frictional properties. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **396**, 154-164.
- Nieto F., Velilla N., Peacor D.R., Ortega-Huertas M. (1994): Regional retrograde alteration of sub-greenschist facies chlorite to smectite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **115**, 243-252.
- Solum J., van der Pluijm B., Peacor D. Warr, L. (2003): Influence of phyllosilicate mineral assemblages, fabrics, and fluids on the behavior of the Punchbowl fault, southern California. *J. Geophys. Res.*, **108**, 2233.

# Estudio de la calidad de las aguas de riego de la Vega Media del Río Segura (Murcia). Mineralogía de su residuo seco

Asunción Alías Linares (1\*), Ana María García Gómez, (1), Purificación Marín Sanleandro (1)

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

\* corresponding author: aalias@um.es

**Palabras Clave:** Agua de riego, Suelos agrícolas, Fluvisoles, Salinidad | **Key Words:** Irrigation water, Agricultural soils, Fluvisols, Salinity.

## INTRODUCCIÓN

En las regiones áridas, el agua constituye el primer factor limitante del desarrollo agrícola y el riego es la práctica más importante mediante la que se satisfacen las necesidades totales de agua de los cultivos, siendo su eficaz utilización exigencia obligatoria en la Región de Murcia. El desarrollo de la Región ha estado siempre estrechamente ligado a la economía del agua. La cuenca del Segura, probablemente por ser la más deficitaria de España, es la mejor regulada de Europa. Es tradicional su carencia de agua en algunos tramos de la misma, y en el tiempo ha condicionado la vida de los murcianos por su irregularidad. A períodos de grandes inundaciones, seguían otros de grave sequía. Este problema puede verse agravado, en algunos casos, por la actuación antrópica cuando la demanda de agua se sitúa por encima de las disponibilidades (Porta y col. 2013). La actividad agrícola puede por tanto provocar impactos importantes en el medio (Aparicio-Tejo y col., 2000, Porta y col., 2013).

El aprovechamiento agrícola de la Huerta de Murcia se remonta siglos atrás y muchas generaciones han subsistido gracias a los valiosos recursos de un río con agua de buena calidad y unas tierras fértiles por sus inundaciones periódicas. Durante mucho tiempo se ha mantenido el equilibrio. Sin embargo, varias son las razones que han dado lugar a problemas de acumulación de sales solubles en el suelo así como a la posible contaminación por plaguicidas y metales pesados. Por una parte, el paso de una agricultura de subsistencia a un tipo de agricultura más intensiva, lo cual conlleva al uso de fertilizantes inorgánicos y plaguicidas. Por otra, una disminución del recurso agua, que ha llevado a los agricultores al empleo de aguas de mala calidad, extraídas de pozos en muchos casos y, por último, unas condiciones climáticas cada vez más áridas.

La utilización de aguas de riego salinas, provoca un descenso en el rendimiento de los cultivos, lo que obliga a los agricultores a emplear, a veces, de forma excesiva y

desmesurada las enmiendas, lo que puede ser también riesgo de salinización de los suelos y de la contaminación de aguas subterráneas. Pérez Sirvent y col (2003) estudian el papel de la calidad del agua de riego en la desertificación de zonas semiáridas en Murcia. Ortiz y colaboradores (2008) recogen los riesgos de salinización y alcalinización de la red de riegos del Bajo Segura.

El trabajo presentado se enmarca en el estudio de los suelos agrícolas llevado a cabo por Gómez García (2015) en la comarca de Molina de Segura (Murcia). Para completarlo se hace imprescindible conocer la calidad del agua de riego utilizada en ellos, ya que se trata de un sistema conjunto suelo-agua-cultivo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La zona de estudio, con una extensión aproximada de 65 km<sup>2</sup>, se encuentra situada en el Valle del Segura, y más concretamente en la llamada Vega Media del Segura.

Para analizar la calidad del agua de riego de la zona se tomaron 16 muestras representativas de agua del río Segura, las acequias derivadas de él y balsas, todas ellas situadas en los puntos más cercanos a los Fluvisoles calcáricos que se regaban con ellas, estudiados por Gómez García (2015).

Las muestras de agua de riego se recogieron en envases de plástico y conservaron en el frigorífico a una temperatura de 5°C para su posterior análisis en el laboratorio. Las determinaciones analíticas realizadas para este estudio han sido: pH, conductividad eléctrica (C.E.), cationes y aniones solubles medidos por cromatografía iónica, sales totales disueltas calculadas a partir de la C.E. y composición mineralógica del residuo seco, mediante difracción de rayos X, previa molienda y tamizado a un tamaño inferior a 50µm del sólido obtenido desecando un volumen de 500 cc de agua agitada no filtrada en estufa a 105°.

A partir de los índices de primer grado se calcularon los índices de segundo grado: razón de adsorción de sodio (RAS), porcentaje de sodio soluble (PSS), dureza e índice de Scott (k).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en las mediciones del pH de las muestras de agua de riego analizadas presentan un valor medio de 7.9. Los valores obtenidos de conductividad eléctrica están comprendidos en un rango entre 1.07-2.62 dS/m. El valor medio de sales disueltas es de 1.31 g/l. En principio la calidad de las aguas de riego analizadas es aceptable exceptuando una muestra con valor muy alto de conductividad (10.08 dS/m) debido a su proximidad a un saladar.

En las aguas de riego analizadas, el calcio es el catión más abundante (con un valor medio de 6.50 mE/l) seguido del sodio y magnesio (5.41 y 5.09 mE/l respectivamente). La presencia de cloruros en el agua de riego de la zona de estudio es moderada, con un valor medio de 4.73 mE/l y los agricultores que se ha tenido ocasión de entrevistar, ninguno se ha quejado de deficiencias en el desarrollo de los cultivos por problemas de clorosis. Los sulfatos son el anión más abundante, con un valor medio de 8.68 mE/l, tal vez por la proximidad de Regosoles calcáricos en la zona de estudio, muy ricos en yeso, que solubilizan parte de su sulfato cálcico con las aguas de lluvia y van a parar al río. Los nitratos se encuentran en muy pequeña cantidad, con un valor medio de 0.08 mE/l, por lo que no parece ser que el uso de fertilizantes nitrogenados sea excesivo.

Las muestras analizadas presentan una media de residuo seco de 1.12 g/l. El estudio de dicho residuo seco por difracción de rayos X permite observar la presencia de tipos diferenciados de sales presentes en las muestras de agua analizadas. Estas sales son: halita (NaCl), basanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) y hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Existen trazas de otros minerales en cantidades no significativas. Las sales encontradas en las muestras de aguas están en concordancia con los cationes y aniones analizados.

El porcentaje de basanita está comprendido entre el 64% y el 81%. El porcentaje de halita entre el 9% y el 30%. Por último, hexahidrita no aparece en todas las muestras y su valor máximo corresponde a un 20%. La basanita es la sal más abundante precipitada en las aguas analizadas, por lo que se puede tomar esta sal como la más incidente en la salinidad del suelo, estrechamente relacionada con la abundancia de yeso en las muestras de suelo.

Respecto a los índices de segundo grado calculados, las muestras analizadas presentan un valor medio de RAS de 2.20, valor bajo que apunta a que en principio no existen problemas de alcalinidad. Son además valores muy homogéneos, que se encuentran en un estrecho intervalo. Los valores de PSS presentan una media de 30.23 %. Las muestras de aguas de riego analizadas se

pueden clasificar como aguas muy duras ya que su G.H.F. (grados hidrométricos franceses) > 54 con una media de 58, que varía entre 43.89 y 88.54. Poseen un valor medio de índice de Scott de 13.69, considerado tolerable.

La composición salina de las muestras de agua recogidas es muy homogénea y podemos decir que se riega en la zona de estudio con un agua de una buena calidad, procedente del río Segura, que se va derivando en las distintas acequias. El agua almacenada en embalses, no se ve afectada en su composición, tal vez debido a que no sea un almacenamiento muy prolongado en el tiempo. Además, esta composición es muy similar a la encontrada por Martínez Sánchez (2006) en su zona de estudio.

## CONCLUSIONES

Consideramos, observando los resultados obtenidos, que son aguas de calidad aceptable para el riego en la zona correspondiente a la Vega Media del Segura. Conforme desciende el río Segura hacia su desembocadura va empeorando la calidad de su agua, atribuible a la influencia antrópica por el aporte de vertidos. La calidad del agua de riego desciende mucho al pasar de las Vegas Altas y Media del Segura a la Vega Baja del mismo.

## REFERENCIAS

- Aparicio-Tejo, P.M., Lasa, B., Frechilla, S., Muro, J., Quemada, M., Arrese-Igor, C. y Lamsfus, C. (2000): La nutrición mineral en ecosistemas agrícolas naturales y el medio ambiente. *Actas VIII Simposio Nacional-IV Ibérico sobre Nutrición Mineral de las Plantas*. Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.
- Gómez García, A. (2015): Caracterización de los suelos de usos agrícola e industrial de la comarca de Molina de Segura (Murcia) para una planificación racional del territorio. Tesis doctoral, Universidad de Murcia. 351 pp.
- Martínez Sánchez, M.A. (2006): Estudio de la calidad del agua de riego en la zona norte de la Vega Baja del Río Segura. Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Murcia. 196 pp.
- Ortiz, R.; García, A.F.; Sánchez, A.; Marín, P.; Delgado, M.J.; Hernández, J. Álvarez, J. 2008: Riesgos de salinización y alcalinización de la red de riesgos del Bajo Segura. Fundación Instituto Euromediterráneo del Agua (Ed.) 243 pp.
- Pérez Sirvent, C., Martínez Sánchez, M.J., Vidal, J y Sánchez, A. 2003: The role of low-quality irrigation water in the desertification of semi-arid zones in Murcia, SE Spain. *Geoderma*. Vol 113: 109-125.
- Porta, J.; López Acevedo, M. y Poch, R. M. (2013): *Edafología. Uso y protección del suelo*. 3ª Edición. Ediciones Mundi Prensas 607 pp.

# Proyecto Minescope: Observación de minerales al microscopio en el móvil

Raquel Arasanz (1), Miguel Roquet (1), Mercè Corbella (1), Esteve Cardellach (1), Lluís Casas (1), Didac Navarro (1)

(1) Departamento de Geología. Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Barcelona (España)

\* corresponding autor: merce.corbella@uab.cat

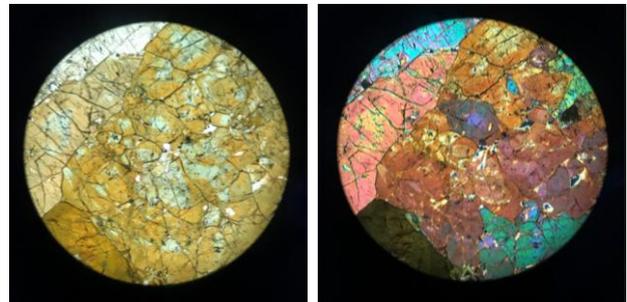
**Palabras Clave:** Microscopio digital, Lámina delgada, Microscopio petrográfico | **Key Words:** Digital Microscope, Thin section, Petrographic microscope

## INTRODUCCIÓN

El material de referencia para el estudio de minerales al microscopio petrográfico fuera del laboratorio ha consistido, hasta ahora, en recopilaciones de imágenes (estáticas) editadas en libros de mineralogía (ej. Perkins, y Henke, 2002) o atlas mineralógicos (ej. Melgarejo, 1997), así como páginas web (ej. Mindat, 2000). Algunas de éstas incluyen esporádicas imágenes que reproducen la rotación de la platina del microscopio petrográfico, así como el cambio de luz polarizada no analizada (LPNA) a luz polarizada analizada (LPA). Sin embargo, el estudio con imágenes estáticas (Fig. 1) dificulta la identificación y visualización de algunas propiedades ópticas de ciertos minerales, por ejemplo el pleocroísmo o el ángulo de extinción.

Minescope nace de la necesidad de suplir la escasez de recursos para visualizar imágenes dinámicas de minerales vistos al microscopio, tanto transparentes como opacos y sus principales propiedades ópticas, con la posibilidad de realizar el giro de 360° del mineral sobre la platina. Ello ha de permitir utilizar la aplicación como herramienta de apoyo al estudio y de consulta para la identificación mineral al microscopio petrográfico.

El Proyecto Minescope consiste en el desarrollo de una aplicación para dispositivos móviles (teléfonos y tabletas) que simula la utilización de un microscopio petrográfico. Para ello, la aplicación intercambia información con una base de datos que contiene las imágenes de minerales a lo largo de su rotación de 360°, permitiendo visualizar minerales con LPNA o LPA. Además, la aplicación incluye información sobre las propiedades ópticas, así como una descripción de las características observables del mineral principal representado en la imagen. Otras utilidades incluidas en Minescope son el sistema de identificación o filtrado de minerales en base a la elección de sus propiedades ópticas. En estos momentos, la aplicación contiene más de 50 minerales diferentes, algunos con imágenes de más de una lámina delgada para poder observar diferentes variedades.



**Fig 1.** Microfotografías de turmalina con LPNA (A) i LPA (B) respectivamente. La fotografía estática permite observar la zonación de los cristales, pero no su pleocroísmo ni el ángulo de extinción (40x).

## METODOLOGÍA Y MUESTREO

Se escogieron, para empezar, un reducido número de minerales para representar los principales formadores de rocas (23 minerales transparentes) y menas metálicas más significativas (13 minerales opacos) (ej. Fenoll y Gervilla, 2005; Paul y Brian, 1987). Algunos minerales pueden encontrarse en ambos grupos ya que tienen propiedades de las dos categorías. La aplicación Minescope está diseñada para poder añadir progresivamente nuevas imágenes de minerales y de láminas delgadas. Como actualmente están reconocidas por la IMA más de 4.200 especies minerales, esta aplicación posibilitará seguir añadiendo minerales de forma continuada.

### Obtención de imágenes

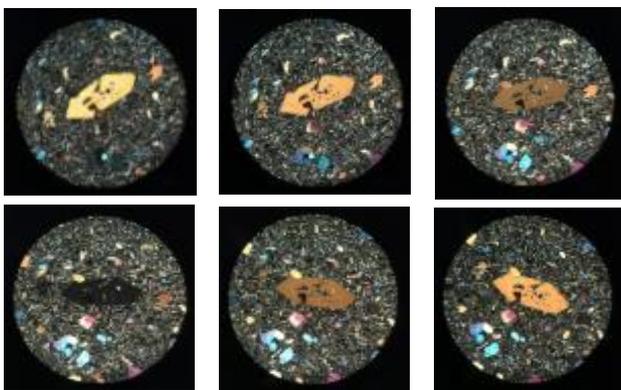
Se realizaron pruebas con diferentes métodos para captar las imágenes de las láminas minerales a través del microscopio petrográfico. Lo primero que se descartó fue la filmación de películas para captar el cambio de propiedades con el giro del mineral respecto a la luz incidente, puesto que ocupaban demasiado espacio y dificultaría la velocidad de conexión con la base de datos. Por lo tanto, se optó por la adquisición de secuencias fotográficas cada 2,5 o 5° de rotación. Aun así, se barajó la posibilidad de capturar imágenes con una cámara

acoplada a un ordenador y al microscopio, pero el software de adquisición no mantenía una iluminación homogénea en las diferentes fotografías de la secuencia al girar la platina. Finalmente, se escogió la captura de imágenes mediante un teléfono móvil.

El proceso se basa en fijar el móvil con un soporte de ventosa permitiendo ajustarlo al ocular del microscopio con facilidad. Para evitar el movimiento del móvil, durante la toma de la secuencia de fotografías, ésta se controla mediante un reloj digital conectado al móvil vía Bluetooth. A su vez, el móvil se conecta a un ordenador para pasar directamente las fotografías automáticamente.

### ***Giro de las imágenes***

También se realizaron diferentes pruebas sobre el número de imágenes requeridas por lámina para conseguir una observación fluida similar a la de una película continua al girar 360°. En minerales transparentes se ha decidido que la opción más viable corresponde a un giro de 2,5°. Por lo tanto, de cada lámina de minerales transparentes se realizan 144 imágenes con LPNA y 144 con LPA, lo que constituye un total de 288 imágenes por lámina. Con esta frecuencia de imágenes se pueden observar con claridad propiedades como el pleocroísmo o el ángulo de extinción (Fig. 2).



**Fig 2.** Microfotografías de olivino con LPA. La secuencia ilustra el giro del mineral cada 10° y se observa claramente la extinción recta del cristal central (40x).

Las láminas de minerales opacos están fotografiadas cada 5 grados, puesto que las variaciones en las propiedades ópticas necesarias para diferenciar estos minerales no requieren tanta precisión. El hecho de realizar secuencias de 144 o 288 fotografías por lámina proporciona el efecto de giro adecuado y a diferencia de un vídeo, permite la interacción del usuario haciendo girar la lámina en la dirección y velocidad deseadas, así como poder ampliar cualquier imagen para observar detalles.

### ***Fichas descriptivas***

Se realizaron un conjunto de fichas descriptivas para cada especie mineral a partir de una plantilla común. El patrón de ficha descriptiva entre minerales transparentes y opacos es diferente, ya que algunas de las propiedades

para identificar a los dos grupos de minerales difieren, por ejemplo, la reflectividad o las reflexiones internas en los minerales opacos.

Para cada especie mineral se realizan tres fichas descriptivas. La primera describe las propiedades ópticas del mineral principal de la secuencia de imágenes. La segunda nombra los minerales que se encuentran en las imágenes además del principal, así como el porcentaje que ocupan. La tercera describe las características generales que puede presentar el mineral principal en diferentes rocas o condiciones de formación.

### ***Identificador de minerales***

Minescope incorpora un buscador de minerales a partir de sus propiedades ópticas. El usuario elige entre las diferentes opciones de cada propiedad para llegar a aislar en la aplicación un grupo de minerales o un mineral concreto, dependiendo de la calidad de sus observaciones. Para hacer posible esta opción, se generaron una serie de tablas con información de estilo binario. Se contemplaron todas las posibilidades para las propiedades ópticas al microscopio de cada mineral seleccionado con la finalidad de completar al máximo este identificador. Para ajustar y hacer el buscador más asequible, se diferencia en un inicio si el mineral es transparente u opaco. A continuación, se eligen las diversas opciones de cada propiedad, con algunas diferencias entre opacos y transparentes.

### ***Difusión de Minescope***

La aplicación se podrá obtener a través de la Playstore o AppStore. Por el momento sólo se ha programado la versión para Android, pero en breve saldrá también la versión para iOS. Se piensa hacer pagar una cantidad simbólica para bajarse la aplicación; así se dispondrá de capital para mantener, ampliar y mejorar la colección de imágenes de minerales incluida en la aplicación. Pensamos que por ahora la aplicación será de utilidad para los estudiantes principiantes de Mineralogía, pero en el futuro podría llegar a interesar también a geólogos expertos si se incluyen minerales menos comunes.

### ***REFERENCIAS***

- Perkins, D., Henke, K (2002): *Minerales en lámina delgada*, 238 p.
- Fenoll, P., Gervilla, F. (2005): *Identificación práctica de Minerales Opacos mediante Microscopía de Luz Reflejada*, 121
- Paul, G., Brian, L. (1987): *Tables for the determination of common opaque minerals*, *Economic Geology*, 52 p.
- Melgarejo, J. (1997): *Atlas d'associacions minerals en lámina prima*, 1076 p.
- Mindat (2000): <https://www.mindat.org>, de Hudson Institute of Mineralogy [consulta: 2017-2018].

# Partition of Scandium, Yttrium and Rare Earth Elements between Acid Mine Drainage and its evaporitic sulfates. Preliminary results

Carlos Ayora (1\*), Alba Lozano, (1), Francisco Macías (2), Carlos Ruiz-Cánovas (2)

(1) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, CSIC, Jordi Girona 18, 08028 Barcelona

(2) Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva

\*corresponding author: caigeo@idaea.csic.es

**Key Words:** REE, REY, SCYRE, alunogen, gypsum, melanterite, hexahydrite, factor analysis | **Palabras clave:** REE, REY, SCYRE, alunógeno, yeso, melanterita, hexahidrita, análisis factorial

## INTRODUCTION

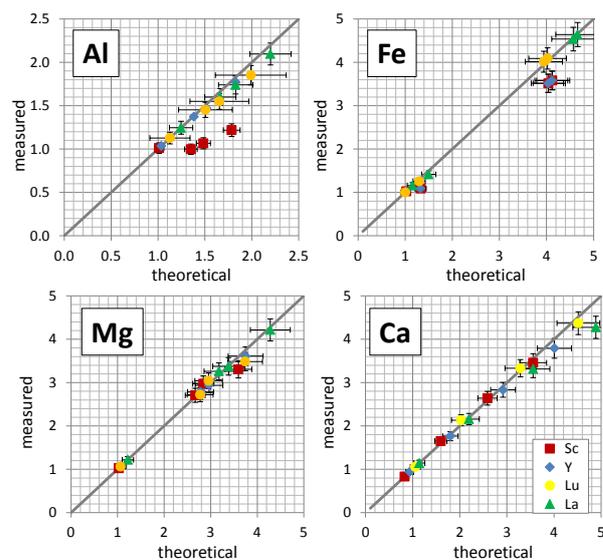
Scandium, Yttrium and Rare Earth Elements (SCYRE) are essential raw materials for modern technological applications. In mining environments, the dissolution of Fe sulfides generates acidic solutions with  $H_2SO_4$ , and dissolution of rocks and the release of solutes to the pore water are much more intense in Acid Mine Drainage (AMD) than in the rest of weathering profiles. Once in solution, SCYRE form sulfate complexes, which inhibit the sorption of SCYRE in clays and stabilizes them in the solution. As a consequence, SCYRE concentrations in AMD are orders of magnitude higher than in the rest of natural waters. Since AMD is expected to run for hundreds of years, the total reserves are virtually unlimited, and, then, AMD could become a small but continuous source of SCYRE. Moreover, REE distribution patterns have been traditionally used to trace geochemical processes.

SCYRE geochemistry in AMD is strongly linked to pH, and therefore to AMD neutralization processes. Thus, when AMD effluents mix with the alkaline river water or are neutralized with calcite addition, its pH increases leading to schwertmannite ( $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)_2$ ) and basaluminite ( $Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 5(H_2O)$ ) formation. At pH's higher than 4.5, however, SCYRE concentrations in the water decrease below detection levels, indicating that these elements are trapped in basaluminite.

Significant amounts of AMD are not neutralized and are intensively evaporated during the dry season resulting in evaporitic Fe-Al-Ca-Mg-sulfates precipitation that cover the surface of soils and riverbeds in mining environments. These salts will be dissolved during the first rain event. However, the transference mechanism of SCYRE to these salts is not still properly understood. The aim of the present contribution is to describe for first time the partition patterns of SCYRE in such common surface processes. Moreover, a special attention will be paid to possible mechanisms of segregation of one element or group from the rest of SCYRE.

## MONOCOMPONENT SYSTEMS

As a first approach, four solutions with compositions slightly below the equilibrium with alunogen, hexahydrite, melanterite and gypsum were prepared. The solutions were evaporated in watch glasses at room temperature, and the aqueous and solid phases were progressively sampled. X ray diffraction (XRD) patterns confirmed the four referred minerals as the only phases present. The aqueous phase was analyzed by ICP-MS and ICP-AES. Lithium was assumed to be conservative along the precipitation of sulfates, and its concentration was used to calculate the evaporation extent, and the theoretical conservative concentration of SCYRE. The comparison from calculated and measured concentrations shows that most SCYRE behave conservatively within the analytical errors in the four studied evaporation experiments (Fig. 1).



**Fig 1.** Evolution of the concentration (mg/L) of some selected elements in the brines after progressive evaporation. The brines are in equilibrium with alunogen (Al), melanterite (Fe), hexahydrate (Mg) and gypsum (Ca).

The exception is Sc, which is strongly removed from the aqueous phase by the precipitation of alunogen. A slight removal of Sc by melanterite is also observed. Also, La is partially removed by gypsum in the most advanced evaporation stage recorded.

### MULTICOMPONENT SYSTEM

Sampling the aqueous phase became difficult after decreasing five times the initial volume. In order to study more advanced evaporation stages, a real multicomponent acid water from Poderosa mine (El Campillo, Iberian Pyrite Belt) was evaporated to dryness in a watch glass. The final precipitates were sampled in seven concentric rings aiming to obtain different mineral proportions. The samples were analyzed by XRD and SEM-EDS. An aliquot of each sample was dissolved and the major and trace elements by ICP-AES and ICP-MS. The statistical analysis of the aqueous phase concentrations was performed with the XLSTAT software (<https://www.xlstat.com/es/>).

The average solid phase is mainly composed by melanterite (70 mol %), alunogen (15 %) and gypsum (15 mol %), as calculated from the major solutes. Minor hexahydrate is also detected by XRD in some samples. From SEM-EDS observation, alunogen contains Si, hexahydrate contains variable amounts of Fe, Cu, Zn and Mn, melanterite contains Mg, Zn, Cu, Na and K, and gypsum does not contain other cations but Ca. No significant zonation in the concentric rings was observed, and no precipitation sequences could also be established from the SEM observation. Only the habitus of alunogen evolved from plate to needle-like crystals as the brine concentrated.

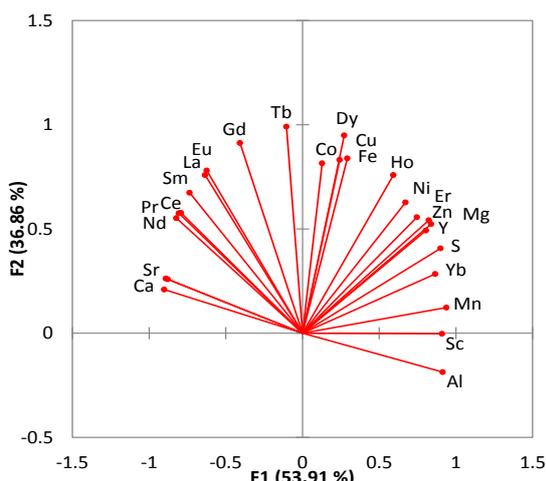


Fig 2. Factor analysis of the major and trace elements concentrations of seven precipitates from evaporation experiments of AMD from Poderosa mine

Although the proportion of the three main minerals is similar in the seven samples analyzed, there are still some differences that allow a statistical analysis of the trace element affinity for the different mineral phases. Thus, factor analysis of the major and trace

concentration of the different solid samples show two main factors that explain up to 91% of the variability observed.

Factor F1 (53.91% variability) is made up of highly positive (>0.75) factors of the variables Al, Mg, Zn, Mg, Sc, Y, and the heavy REE Yb and Er and highly negative (<-0.75) factors of the variables Ca, Sr, and the lighter REE Ce, Pr, Nd and Sm. On the other hand, Factor F2 (36.86 % of the variability) is constituted of highly positive (>0.75) factors of the variables Fe, Cu, Co, La, and the medium REE Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, and no negative factors. No distinct association has been observed for the rest of factors (9.23 % of the variability).

A possible interpretation is to consider factor F1 as the substitution of Al with Sc, Y and heavy REE (Tb, Er) in alunogen. These trace elements share a similar Gd Yb ionic radius and valence with Al (Fig. 3). On the other hand, factor F2 would show the substitution of Ca with Sr and light REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm) in gypsum. These lanthanides have different valence but very similar ionic radius than Ca. The intermediate lanthanides (Ho, Dy, Tb, Gd, Eu) are beautifully ordered in between Al and Ca following their ionic radius. As observed in SEM-EDS, transition metals were mainly included in melanterite and hexahydrate.

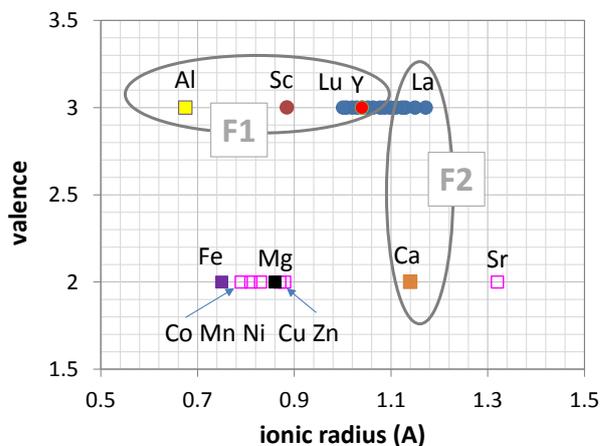


Fig 3. Ionic radius and valence of the major and trace components of the sulfates formed from evaporation of AMD from Poderosa mine.

### CONCLUSIONS AND FURTHER WORK

All the results confirm that Sc is fully incorporated in alunogen. Then, this element can be segregated from the rest by inducing the precipitation of alunogen from AMD (adding Al and SO<sub>4</sub>). The evaporation and precipitation of salts also induces a partition of Y and heavy lanthanides into alunogen and of light lanthanides into gypsum. The partition is strictly ruled by the similarity of ionic radii, and needs extreme evaporation to dryness. Further evaporation experiments of different AMD's, including Fe(III)-rich solutions are needed to build a robust statistics.

# Temperaturas Liquidus de Escorias de Fusión Flash

María Bacedoni (1,2\*), Ignacio Moreno-Ventas (1,2), Guillermo Ríos (3)

(1) Departamento Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, 21007, Huelva (España)

(2) Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO). Universidad de Huelva, 21007, Huelva (España)

(3) Atlantic Copper. Avenida Francisco Montenegro s/n, 21001, Huelva (España)

\* maria.bacedoni@dgeo.uhu.es

**Palabras Clave:** Fusión Flash, Escoria, Temperatura liquidus. | **Key Words:** Flash Smelting, Slag, Liquidus Temperature

## INTRODUCCIÓN

Más del 50% de la producción mundial de cobre es producido por el proceso de fusión flash. Este tiene lugar en un horno flash (HF) y consiste en la oxidación parcial a alta temperatura de un concentrado seco de sulfuros polimetálicos de cobre y un fundente rico en SiO<sub>2</sub> en una corriente de aire precalentado y enriquecido en oxígeno. Los productos de este proceso de oxidación son dos fundidos inmiscibles, un fundido rico en óxidos, denominado escoria [SiO<sub>2</sub>-FeO], y un fundido rico en sulfuros y enriquecido en Cu, denominado mata [Cu<sub>2</sub>S-FeS], y gases, compuestos principalmente por SO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> (Shamsuddin, 2016).

La fusión oxidativa es un proceso exotérmico, que genera el calor suficiente como para que el proceso sea autotérmico, manteniéndose unas condiciones térmicas en torno a 1300°C por encima del liquidus de las escorias.

El objetivo de este estudio ha consistido en la caracterización del fundido escoria mediante modelización termodinámica. El cálculo de las temperaturas liquidus y solidus permite evaluar las relaciones de fases del sistema escoria bajo condiciones similares a las de operación del HF.

## MATERIALES Y MÉTODO

Se definió una composición representativa de escoria del HF a partir de análisis FRX, y el contenido de magnetita utilizando la balanza Satmagan, tabla 1.

Para caracterizar las relaciones de fases de los fundidos escoria y mata, se ha hecho uso de la modelización termodinámica por el método de minimización de la energía libre de Gibbs (FactSage™, Bale et al, 2016). Estos cálculos permiten determinar las fases, y su composición, que coexisten en equilibrio a una determinada presión y temperatura, minimizando la energía libre total del sistema, ecuación (1).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K; \Delta G=0 \quad (1)$$

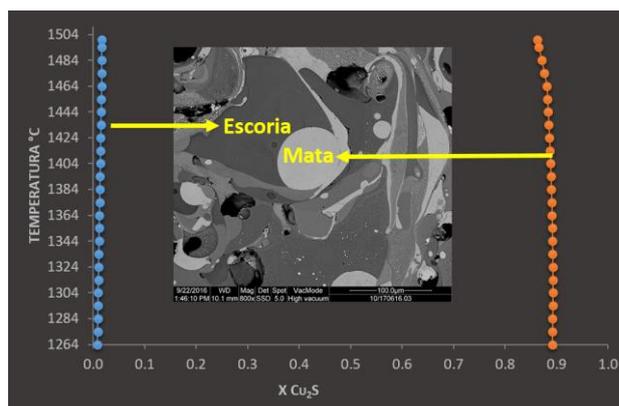
### Composición del sistema de partida

Componentes	Composición %
Cu <sub>2</sub> S	1.95
FeS	0.46
SiO <sub>2</sub>	31.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.14
FeO	45.05
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12.00
MgO	0.60
CaO	1.61
Na <sub>2</sub> O	0.04
K <sub>2</sub> O	0.65

**Tabla 1:** Composición del sistema de partida. Escoria del HF con gotas de mata en equilibrio.

## RESULTADOS

El estudio del equilibrio químico del fundido escoria-mata por encima de su temperatura liquidus, 1264°C, muestra la coexistencia de dos fundidos inmiscibles marcada por una curva solvus (Fig. 1).



**Fig 1.** Curva solvus del sistema escoria-mata.

El cálculo de la fracción de sólidos entre la temperatura liquidus y solidus, muestra que la primera fase que comienza a cristalizar es magnetita (Mag: Fe<sup>2+</sup>+Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>+O<sub>4</sub>) a una temperatura de 1236°C, a continuación fayalita (Fa: Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) y por último tridimita (Trd: SiO<sub>2</sub>) (Fig.2).

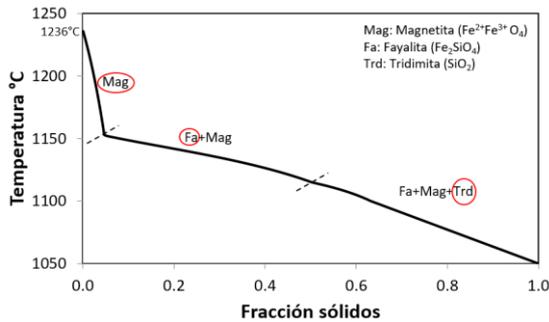


Fig. 2. Gráfico T vs X de sólidos en la escoria de fusión flash.

Esta secuencia de cristalización puede ser descrita a partir del diagrama de fases experimental FeO-SiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Muan, 1955), (Fig. 3), y a su vez a partir de las relaciones texturales del fundido escoria una vez solidificado según imágenes BSE. El sistema escoria comienza con la cristalización de la magnetita en el estadio que va de L1 a L2. Cuando el líquido residual alcanza el cotéctico fayalita-magnetita comienza el siguiente estadio que va de L2 a L3, en el que cristalizan Mag y Fa al mismo tiempo. En este diagrama el sistema evoluciona hasta cerca del eutéctico ternario Mag-Fa-Trd, pero debido al sobreenfriamiento que se produce en la muestra en el momento del muestreo la cristalización finaliza en L3, donde el líquido residual se transforma en vidrio, no llegando por tanto a cristalizar tridimita.

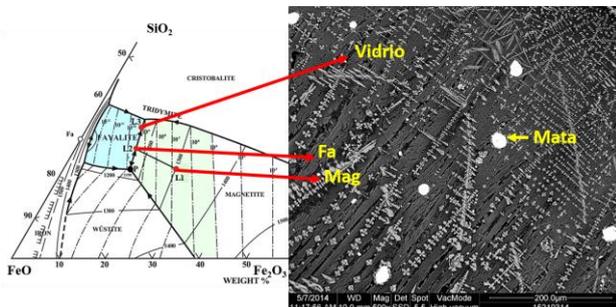


Fig. 3. Secuencia de cristalización de las escorias de fusión flash.

La temperatura liquidus varía con la ratio Fe/SiO<sub>2</sub> y con la presión parcial de oxígeno (pO<sub>2</sub>). La curva liquidus de la Mag, que es la primera fase en cristalizar, se representa a partir de pO<sub>2</sub>=10<sup>-9</sup> y ratio Fe/SiO<sub>2</sub> de 1.1 y aumenta 8°C por cada incremento de 0.1 en la ratio Fe/SiO<sub>2</sub>. El punto rojo representa la pO<sub>2</sub> promedio de operación del HF (Fig.4).

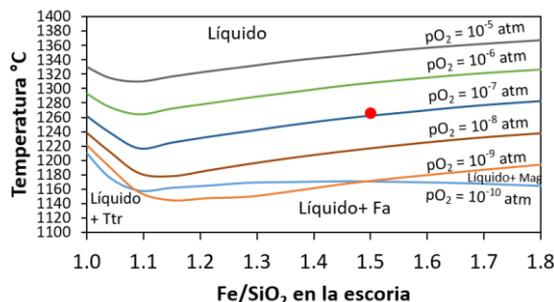


Fig. 4. Efecto de la ratio Fe/SiO<sub>2</sub> y de la pO<sub>2</sub> en la temperatura liquidus.

El liquidus de la Mag aumenta con el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO en la escoria. Para una ratio media Fe/SiO<sub>2</sub> de 1.4 el liquidus aumenta 6 y 5°C por cada aumento de 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO, respectivamente (Fig 5 y 6) (Henao et al, 2010).

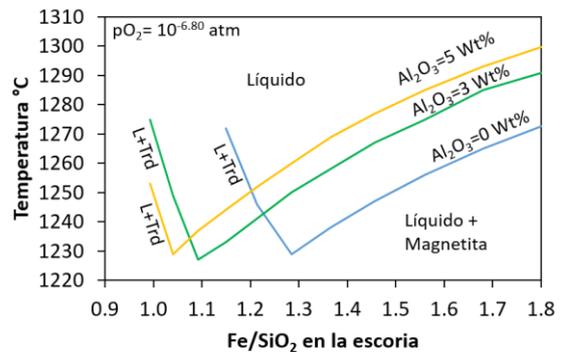


Fig. 5. Efecto de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la temperatura liquidus.

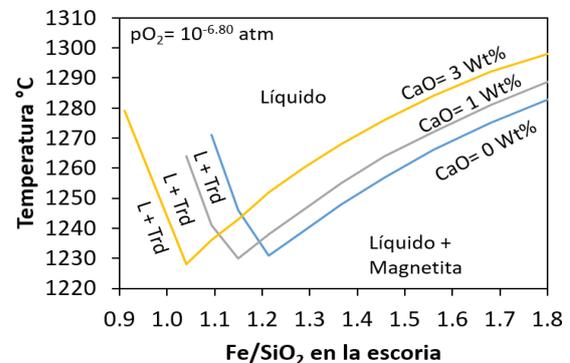


Fig. 6. Efecto de CaO en la temperatura liquidus.

## CONCLUSIONES

El proceso de fusión flash da lugar a dos fundidos inmiscibles, escoria y mata, cuya composición, representada por un solvus, es función de la temperatura. La primera fase que cristaliza en el fundido escoria es magnetita, seguida de fayalita y por último tridimita. La determinación de la temperatura liquidus en el sistema escoria en condiciones de equilibrio termodinámico permite conocer el límite de saturación de la primera fase que cristaliza, lo cual resulta útil para el control operacional, y depende de pO<sub>2</sub>, de la ratio Fe/SiO<sub>2</sub> y del contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO en el fundido escoria.

## REFERENCIAS

- Bale C, et al. (2016): FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016. Calphad., **54**, 35-53.
- Henao HM, et al. (2010): Investigación of Liquidus Temperatures and Phase Equilibria of Copper Smelting Slags in the FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System at PO<sub>2</sub> 10<sup>-8</sup> atm. Metal. Trans., **41B**. DOI: 10.1007/s11663-010-9369-1.
- Muan A, (1955): Phase equilibria in the system FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. JOM, **7**, 965-76.
- Shamsuddin M. (2016): Physical chemistry of metallurgical processes. John Wiley & Sons. 592 p.

# Análisis de la composición mineralógica de una zona de falla en Ciudad Rodrigo, Salamanca

Iván Balboa (1), Mercedes Suárez (1\*), Juan Gómez-Barreiro (1), Emilia García-Romero (2,3)

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

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

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

\* Corresponding author: msuarez@usal.es

**Palabras Clave:** Zona de falla, zona de daño, harinas de falla, arcillas. | **Key Words:** Fault zone, damage zone, fault gouge, clay.

## INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo, se ha analizado la variación mineralógica asociada a una zona de falla regional tardi-varisca de dirección NE-SW, localizada en el entorno de Ciudad Rodrigo (Díez Fernández et al., 2013), empleando difracción de Rayos-X. Los mecanismos de deformación que operan en zonas de falla frágiles no son del todo conocidos, debido en gran parte a la naturaleza arcillosa de los productos generados durante su actividad. De manera paralela concurren procesos de interacción con fluidos superficiales y profundos que enmascaran o catalizan transformaciones minerales, muy a menudo de interés económico. La visión que se tiene de las fallas ha evolucionado en los últimos años hacia modelos de arquitectura compleja (Wibberley et al., 2008), donde en el caso general es posible identificar una zona principal de acumulación del desplazamiento, o zona de núcleo (ZN), rodeada de un volumen variable de roca encajante afectada por la actividad de la falla, denominada zona de daño (ZD). La delimitación de la zona de núcleo y la de daño es controvertida, principalmente en el caso de la segunda, y es preciso establecer criterios objetivos y cuantificables para la identificación del límite que separa el volumen de roca afectado por la actividad de la falla (Choi et al., 2016). Conociendo la arquitectura y los productos de la deformación, es posible avanzar en la comprensión y/o predicción del comportamiento hidrodinámico y geomecánico de estas estructuras, críticas tanto en obra civil, como en exploración de recursos naturales.

## METODOLOGÍA

Se recogieron un total de 18 muestras en dos cortes transversales a la falla (Tabla 1) tomando como referencia el trazado principal de la misma y su análisis estructural detallado, que muestra una naturaleza anastomosada con una rama principal (Falla 1) y otra secundaria (Falla 2), ambas ligadas desde el punto de vista cinemático. El estudio de la composición mineralógica se ha llevado a

cabo por difracción de Rayos-X, con un difractor de la marca Bruker D8-Advance-ECO sobre las muestras pulverizadas en mortero manual de ágata, y sobre los agregados orientados de la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  en ambiente normal, solvatados con etilén-glicol y calentados a 550 °C durante 2 horas.

Muestra	Descripción	D (m)	
Protolitos	GB-CR-1	Pizarras (algo arenosas)	
	GB-CR-2	Granito biotítico porfídico	
Falla 2	GB-CR-3	Harina de falla (ZN)	0
	GB-CR-4	Cataclasis (ZN)	0.07
	GB-CR-5	Brecha (ZN)	0.5
	GB-CR-6	Harina de falla (ZN)	1.05
	GB-CR-7	Pizarra (ZD)	1.55
	GB-CR-8	Pizarra (ZD)	2.05
	GB-CR-9	Pizarra (ZD)	2.7
	GB-CR-10	Pizarra (ZD)	3.6
Falla 1	GB-CR-11	Pizarra (ZD)	45
	GB-CR-12	Pizarra (ZD)	28
	GB-CR-13	Pizarra (ZD)	17
	GB-CR-14	Pizarra (ZD)	1
	GB-CR-15	Granito dañado/alterado (ZD)	-37
	GB-CR-16	Pizarra dañada (ZD)	-30
	GB-CR-17	Harina de falla (ZN)	20
	GB-CR-18	Filonita s-c (ZN)	15

Tabla 1. Descripción de las muestras tomadas en el campo. Se indica la ubicación de la muestra en zona de núcleo (ZN) o de daño (ZD). D(m), distancia al plano de falla en metros. Las pizarras de ZD contienen microfracturas y venas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras están compuestas principalmente por cuarzo, feldespatos y distintos filosilicatos. El protolito pizarroso (GB-CR-1) presenta mica y clorita como principales minerales junto con cuarzo. El granito aparentemente no deformado (GB-CR-2), considerado protolito de algunas de las rocas de falla, está constituido por cuarzo, feldespatos y filosilicatos, principalmente mica junto con pequeñas cantidades de caolinita y clorita. Además de estos filosilicatos, en todas las muestras estudiadas, se identifica un interestratificado que

contiene una importante proporción de láminas cloríticas (Fig. 1) junto con un componente esmectítico. En las muestras clasificadas como protolito aparece en muy pequeña proporción, mientras que llega a ser mayoritario en las zonas de núcleo (ZN).

Las variaciones mineralógicas más importantes se dan dentro de los filosilicatos. Considerando la proporción relativa entre los distintos minerales y el tipo de interestratificado, se pueden diferenciar claramente los protolitos, las muestras de zona de núcleo (ZN) y las de zona de daño (ZD), puesto que dentro de cada grupo las muestras son muy parecidas. La proporción del interestratificado es mayor en la zona de núcleo y además éste presenta mayor contenido en láminas de naturaleza esmectítica.

La presencia de pequeñas cantidades del interestratificado en las dos rocas consideradas como protolito indica que dichas rocas han sido también afectadas por la falla. Por este motivo, debe ampliarse el muestreo hasta localizar los verdaderos protolitos.

Todas estas observaciones sugieren que las cloritas presentes en el protolito pizarroso (GB-CR-1) se han alterado dando lugar a esmectitas, vía interestratificado clorita-esmectita, debido probablemente a la circulación de fluidos de tipo hidrotermal en la falla. La comparación del protolito granítico (GB-CR-2) y del granito dañado (GB-CR-15) arroja similares conclusiones, apuntando a una posible influencia de la actividad de la falla en el granito considerado inalterado.

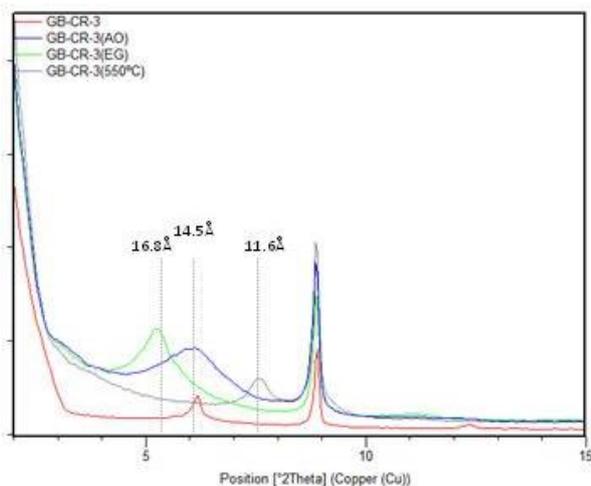


Fig. 1. Diffractogramas de la muestra GB-CR-3 pulverizada, del agregado orientado en ambiente normal (AO), con etilén-glicol (EG) y calentado a 550 °C (550°C).

En la Fig. 2, se puede observar como, con excepción de la muestra GB-GR-18 (filonita de la falla principal), las muestras se agrupan en rocas de zona de núcleo y rocas de zona de daño, separándose claramente los dos grupos. Las rocas de zona de núcleo contienen mayor proporción de cuarzo y menor contenido en filosilicatos que las pizarras muestreadas en la zona de daño. Es preciso realizar estudios texturales y microtexturales para

poder saber si el mayor contenido de cuarzo es motivado por un enriquecimiento relativo por pérdida de filosilicatos (asociada a su disolución y transformación en relación con la fracturación y circulación de fluidos) o por un enriquecimiento en sílice y precipitación de cuarzo en relación con la circulación de fluidos.

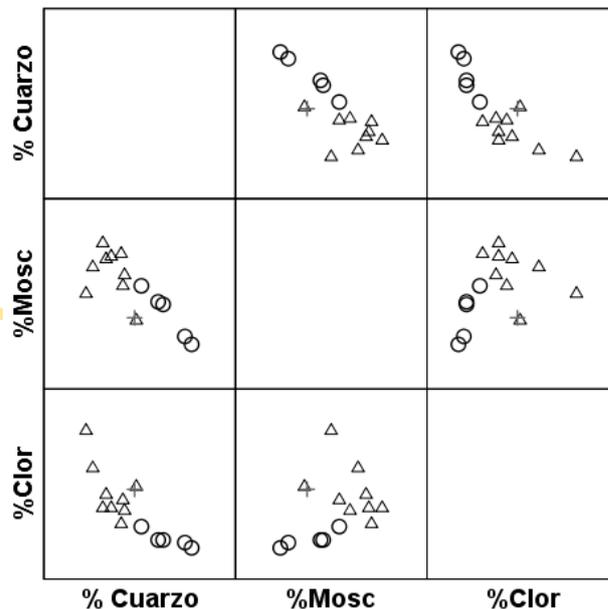


Fig. 2. Matriz de gráficos binarios de contenidos en cuarzo, moscovita y clorita. Círculo: muestras de zona de núcleo. Triángulo: muestras de zona de daño. Cruz: filonita.

## CONCLUSIÓN

El estudio mineralógico comparado de zonas de núcleo y de daño de una falla tardi-varisca pone de manifiesto la transformación progresiva sufrida por los filosilicatos: desde cloritas+illita en el protolito a esmectitas en las zonas de núcleo más maduras (harina de falla). A falta de completar los estudios microtexturales, la presencia y el tipo de interestratificado esmectita-clorita en las zonas de daño podría considerarse una marca de la influencia remota de la actividad de la falla.

## REFERENCIAS

- Choi, J. H., Edwards, P., Ko, K., Kim, Y. S. (2016): Definition and classification of fault damage zones: A review and a new methodological approach. *Earth Sci. Rev.* 152: 70-87.
- Diez Fernández, R., Gómez Barreiro, J., Martínez Catalán, J. R., Ayarza, P., (2013): Crustal thickening and attenuation as revealed by regional fold interference patterns: Ciudad Rodrigo basement area (Salamanca, Spain). *J. Struct. Geol.* 46: 115-128.
- Wibberley, C. A. J., Kurz, W., Imber, J., Holdsworth, R. E. y Colletini, C. (2008): The Internal Structure of Fault Zones: Implications for Mechanical and Fluid-Flow Properties. 299, 5-33. *Geol. Soc. London*, vol. 299.

# Mineralogía, sedimentología y paleosuelos del evento pluvial del Carniense (CPE) en el este de España: indicadores de humedad y variaciones del nivel del mar

José F. Barrenechea (1, 2\*), José López Gómez (2), Raúl de la Horra (3)

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

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

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

\*corresponding author: barrene@ucm.es

**Palabras Clave:** Episodio Pluvial Carniense-Medio, Fm Manuel, Meseta Estable (España). | **Key Words:** Mid-Carnian Pluvial Episode, Manuel Fm, Stable Meseta (Spain)

## INTRODUCCIÓN

El Triásico Superior en el entorno del Tetis fue un tiempo dominado por un clima semiárido y cálido. Sin embargo, en el Carniense medio se produjo un cambio drástico en las condiciones climáticas de un gran número de cuencas, representadas por un episodio húmedo. Esto se refleja en los registros sedimentarios continentales y marinos, que indican la interrupción brusca de las plataformas carbonatadas que se desarrollaban cerca de los trópicos, y la propagación de sistemas fluviales en tierras que ocupaban vastas superficies. Este episodio húmedo fue descrito por primera vez como el Episodio Pluvial del Carniense (CPE) por Simms y Ruffell (1989).

Estudios recientes han demostrado que este episodio pluvial se subdivide en tres o cuatro pulsos principales, tanto en registros marinos como continentales (López-Gómez et al. 2017). Sin embargo, su importancia en el registro sedimentario es poco conocida. En un esfuerzo para obtener una idea de las condiciones paleoclimáticas y paleogeográficas, el presente estudio examina la mineralogía, los paleosuelos y su relación con datos sedimentológicos del registro continental de estos episodios en el centro de España.

## CONTEXTO GEOLÓGICO

Durante el Triásico superior, Iberia fue una placa emergente rodeada de ambientes marinos poco profundos y ubicada entre latitudes 8 ° N y 15 ° N (Perri et al., 2013). Hubo una sustancial reorganización de la placa cuando Pangea comenzó a separarse y como consecuencia se produjeron importantes oscilaciones del nivel del mar en esta área. Bajo una tendencia general transgresiva, las zonas próximas al borde de cuenca se van rellenando con facies costeras, las cuales son

interrumpidas por facies fluviales procedentes de áreas continentales elevadas que se desarrollan bajo fases climáticas húmedas (Arche y López-Gómez 2014). La Formación Manuel Fm, definida en el sureste de España, es la llamada unidad K2 del Grupo Valencia, que comprende las unidades K1 a K5 (Ortí 1974). La edad para la mayor parte de la Unidad K2 es Juliense (Arche y López-Gómez 2014).

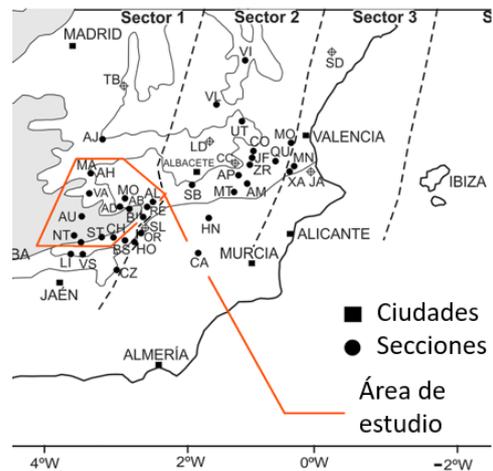


Fig. 1. Mapa de situación de la zona de estudio con las columnas estudiadas ((Modificado de López-Gómez et al., 2017).

La Formación Manuel se dispone sobre el basamento paleozoico en áreas próximas al Macizo Ibérico, donde su espesor varía entre 5 m en las zonas de borde hasta varias decenas de metros en las áreas depocentrales, y ha sido dividida en tres subunidades principales, K2.1, K2.2 y K2.3, desde la base hasta arriba (Arche & López-Gómez 2014). Las secciones examinadas se pueden ver en la Fig 1, y corresponden a AH, Alhambra; AL, Alcaraz; RE, Reolid; ST, Santiesteban del Puerto; VF, Villanueva de la Fuente.

## COMPOSICIÓN MINERALÓGICA

El conjunto de minerales de la mayoría de las muestras analizadas por difracción de rayos X está formado por illita (45-89%), cuarzo (10-45%) y proporciones menores (<10%) de ortoclasa, albita y hematites. Otras fases minerales presente en algunas muestras incluyen calcita, dolomita, yeso, caolinita, e indicios de esmectita. Las diferencias más notables en la composición mineralógica entre las distintas subunidades se encuentran en muestras de la sección de Alcaraz. La subunidad K2.1 contiene illita, cuarzo, dolomita, yeso, ortoclasa, albita. Las muestras de las subunidades K2.1 y K2.2 no contienen yeso o dolomita, y muestran a su vez una disminución en el contenido de ortoclasa y albita (que incluso desaparecen en algunas muestras), con un aumento asociado de caolinita (hasta 15%) en la fracción de arcilla. En la subunidad K2.3 Se recuperan los contenidos de ortoclasa y albita y se produce una disminución de caolinita (<5%).

El estudio mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) muestra que la caolinita se presenta como partículas pseudo hexagonales (2-4 µm) que crecen en las paredes de cristales de ortoclasa parcialmente alterados, mientras que la esmectita forma pequeñas fibras en los márgenes de algunas partículas de illita.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los datos sedimentológicos indican que los ríos en este sector fueron controlados por una combinación de cambios climáticos y actividad del área fuente, que también condicionó la erosión, el aporte de sedimentos finos y el desarrollo de suelos. Los cambios en la carga y descarga de sedimentos se relacionan principalmente con el clima, mientras que las respuestas a los cambios a nivel de base se relacionan principalmente con fluctuaciones eustáticas, ya que la actividad tectónica se puede descartar, ya que la zona pertenece a la Meseta Estable, que se mantuvo estable durante el Mesozoico.

La relación entre las principales oscilaciones del nivel del mar y los procesos sedimentarios, mineralogía y desarrollo de paleosuelos a través de las tres subunidades, indica que éstas representan tres secuencias estratigráficas genéticas, y todo el registro sedimentario de la Formación Manuel constituye tres secuencias regresivo-transgresivas (R-T).

Los paleosuelos de las subunidades K2.1 y K2.2 muestran características hidromórficas, se formaron bajo los efectos del agua subterránea o superficial, o ambos. Sin embargo, la situación cambia en la parte superior de la subunidad K2.2, donde la presencia de edafotipos carbonatados indica cambio a climas más secos.

En cuanto a la mineralogía, los minerales arcilla se usan con frecuencia como indicadores paleoclimáticos, ya que

pueden ser considerados como resultado de los procesos de erosión y formación del suelo. Sin embargo, sólo pueden ser buenos indicadores en áreas tectónicamente estables, como es el presente caso.

La presencia de yeso y dolomita en la base de la subunidad K2.1 se puede relacionar con condiciones áridas durante su depósito. Sin embargo, las muestras de K2.1 y las subunidades K2.2 no contienen dolomita y solo rastros de yeso, y se caracterizan por la presencia de caolinita junto con una disminución significativa en ortoclasa y albita. El estudio SEM sugiere la formación de caolinita a expensas de la disolución de ortoclasa, lo que refleja una mayor meteorización química, y por tanto un cambio a condiciones más húmedas, en lugar de una transformación diagenética, que probablemente habría producido la caolinización de cualquier muestra con feldespato (Barrenechea et al 2018).

Una vez descartado el control tectónico, las respuestas fluviales a los cambios del nivel de base durante la sedimentación de la Formación Manuel indican mayor desarrollo de condiciones regresivas y un pulso transgresivo menor en la subunidad K2.2 cuando se compara con K2.1 y K2.3. No obstante, estos datos por sí mismos no sugieren altas tasas de lluvia para el CPE en el este de España, solo cuando se compara con otros episodios del Triásico Superior, generalmente más secos.

## REFERENCIAS

- Arche, A. & López-Gómez, J. (2014): The Carnian Pluvial Event in Western Europe: new data from Iberia and correlation with the Western Neotethys and Eastern North America–NW Africa regions. *Earth-Science Reviews*, 128, 196–231, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.10.012>.
- Barrenechea, J. F. López-Gómez, J. y De La Horra R. (2018) Sedimentology, clay mineralogy and palaeosols of the Mid-Carnian Pluvial Episode in eastern Spain: insights into humidity and sea-level variations. *Journal of the Geological Society*, <https://doi.org/10.1144/jgs2018-024>
- López-Gómez, J., Escudero-Mozo, M.J. et al. (2017): Western Tethys continental–marine responses to the Carnian Humid Episode: Palaeoclimatic and palaeogeographic implications. *Global and Planetary Change*, 148, 79–95, <https://doi.org/10.1016/j.glopacha.2016.11.016>
- Ortí, F. (1974): El Keuper del Levante español. *Estudios Geológicos*, 30, 7–46.
- Perri, F., Critelli, S. et al. (2013): Triassic redbeds in the Malaguide Complex (Betic Cordillera – Spain): Petrography, geochemistry and geodynamic implications. *Earth-Science Reviews*, 117, 1–28, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.11.002>
- Simms, M.J. & Ruffe, A.H. (1989): Synchronicity of climatic change and extinctions in the Late Triassic. *Geology*, 17, 265–268, [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1989\)017<0265:SOCCAE>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1989)017<0265:SOCCAE>2.3.CO;2).

# Estudio petrológico y mineralógico de la mineralización de Cu-(Ag) de tipo manto del prospecto Shaft 40 (Proyecto Minero Picachos, Chile)

Andrea Baza (1, 2, \*), Rubén Piña (1), Lorena Ortega (1), Rosario Lunar (1), Isabel Fanlo (3)

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

(2) Departament de Dinàmica de la Terra i de l'Oceà. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

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

\* Corresponding Author: a.baza@ucm.es / a.baza@ub.edu.

**Palabras Clave:** Depósitos tipo Manto, mineralización Cu-(Ag), petrografía, Cordillera de la Costa, Cretácico. | **Key Words:** Manto-type deposits, Cu-(Ag) mineralization, petrography, Coastal Range, Cretaceous.

## INTRODUCCIÓN

El Proyecto Minero de Picachos (IV Región, Coquimbo, Chile) es una mineralización de Cu-(Ag) de tipo manto localizada en la Franja Cretácica de los Andes Centrales, y constituye un proyecto de exploración minera desarrollado por la empresa Herencia Resources. Cubre una superficie de unas 410 Ha y hasta la fecha se han definido 5 prospectos de Cu-(Ag), donde la mineralización de sulfuros y sulfosales tiene un claro control litológico y estructural, y aparece como cuerpos diseminados y vetas (Fig. 1a). Actualmente, en la zona se están llevando a cabo trabajos de explotación minera a pequeña escala, con una producción mensual que oscila entre 4000 y 10000 toneladas.

## ÁREA DE ESTUDIO

El proyecto está situado en la Cordillera de la Costa Chilena, 50 km al sudeste de la ciudad de La Serena. Los prospectos del Proyecto Picachos son los siguientes: Santa Rosa, Shaft 40, Leoncito, La Dura, Flor del Bosque y Rancho 4. Las rocas encajantes se corresponden con secuencias cretácicas representadas en este sector por la Formación Arqueros, que ha sido subdividida por Panca (2015) en una alternancia de secuencias marinas, que albergan la mineralización, secuencias ricas en chert, y brechas volcánicas, además de otras unidades volcano-sedimentarias e intrusivas. El entorno de Picachos está afectado por un sistema de fallas regional con orientación N-S, y otro sistema de fallas más local NW-SE, consideradas como vías de alimentación de los fluidos ricos en Cu y Ag. La mineralización está formada principalmente por sulfuros (pirita, calcopirita, bornita y calcosina) y sulfosales de Ag (tennantita), aunque se han descrito también mineralización de óxidos.

## METODOLOGÍA

Este trabajo constituye el primer estudio científico en el área. Se han caracterizado las unidades encajantes y la mineralización mediante un estudio petrográfico detallado y análisis geoquímicos de uno de los sondeos realizados por la empresa Herencia Resources, el DDH14001. Este sondeo se localiza en el prospecto Shaft 40, el más interesante por las altas leyes obtenidas hasta la fecha (3.388 kt a 1.12% Cu y 9.62 g/t Ag). Se seleccionaron un total de 15 muestras, de las que se obtuvieron 21 láminas transparentes pulidas que fueron estudiadas mediante microscopía óptica (en luz transmitida y en luz reflejada), microscopía electrónica de barrido (MEB) y mediante la microsonda electrónica (ME). Para caracterizar la mineralización y geoquímica de la roca, también se han empleado otras técnicas analíticas como la difracción de rayos-X (DRX), la fluorescencia de rayos-X (FRX) y técnicas espectrométricas (ICP-Ms e ICP-OES). También se caracterizó el contenido de carbono orgánico total (TOC).

## RESULTADOS

El sondeo DDH14001 representa dos litofacies de las descritas en el área: la Secuencia Marina de Picachos (Fig. 1b) y la Secuencia Rica en Chert I. Son unidades volcano-sedimentarias formadas por componentes sedimentarios detríticos y bioclásticos (carbonáticos y silíceos), y por componentes volcánicos piroclásticos, que alternan con pasadas más ricas en sílice o *bedded cherts*. Debido a la evidencia de elementos de distinta procedencia y composición se han clasificado según Zuffa (1980) como unidades de arenitas híbridas.

En estas unidades también se han identificado procesos diagenéticos (piritas framboidales, estilolitos y microfracturas; Fig. 1c), metamorfismo de enterramiento de grado bajo, y alteración hidrotermal propilítica, evidente por parches carbonáticos y diseminados de clorita. Respecto a la mineralización se han visto asociaciones algo distintas en ambas secuencias.

### **Secuencia Rica en Chert I (SRCI)**

Petrográficamente, esta unidad presenta tanto facies masivas como bandeadas. La presencia de bioclastos es muy notable, principalmente espículas de esponja silíceas, foraminíferos, ostrácodos y bioclastos circulares similares a radiolarios y calcisferas. Los análisis de geoquímica total muestran altos contenidos en SiO<sub>2</sub> y CaO que oscilan entre 73% y 27.30%, y entre 37% y 11.31% respectivamente.

La mineralización se presenta en porcentajes similares entre diseminaciones y vetas. Los análisis químicos minerales no muestran diferencias entre ambos estilos de mineralización. La tennantita (Cu,Ag,Fe,Zn)<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub> sólo ha sido observada en esta secuencia, aunque no muestra contenidos significativos en Ag (< 0.3%). La mineralización aparece con texturas muy llamativas, como calcopirita y bornita reemplazando bioclastos, e incluso pseudomorizando partes de la estructura interna de los mismos (Fig. 1d) en el caso de la calcopirita diseminados de calcopirita-bornita-tennantita, en agregados de granos alotriomorfos, con posibles texturas en caries entre tennantita y calcopirita, y texturas en coronas, con bornita rodeando a núcleos de calcopirita y posiblemente reemplazando a bioclastos.

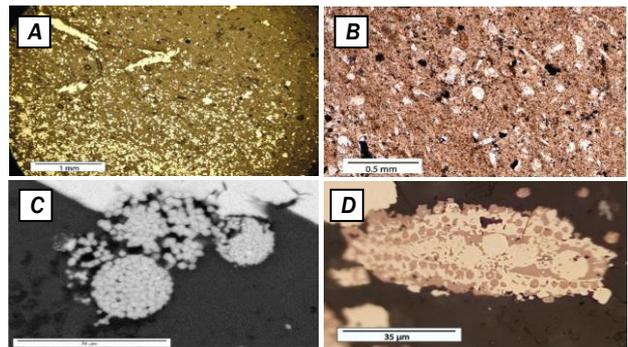
### **Secuencia Marina de Picachos (SMP)**

Se trata de una unidad de arenitas que sólo presenta facies masivas; además, los bioclastos no son tan abundantes como en la SRCI. Los análisis de geoquímica de roca total muestran que la sílice es el componente mayoritario (≈ 50% SiO<sub>2</sub>) en esta secuencia.

La mineralización está caracterizada por diseminados de calcopirita, con cantidades menores de pirita. Los diseminados representan un 80-90% de la mineralización en esta secuencia, variando entre débil a muy intenso, siendo incluso una mineralización semi-masiva.

## **DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES**

De acuerdo con la revisión de Hitzman *et al.* (2010), la formación de depósitos de Cu en rocas sedimentarias (*sediment-hosted copper deposits*) requiere la coincidencia de unos factores críticos: fuente de metales y azufre, salmueras capaces de presentar metales en disolución, factor hidrotermal que permita la movilización de esas salmueras y, por último, zonas favorables para la precipitación de sulfuros.



**Fig 1.** A) Aspecto de la mineralización diseminada y en vetas. B) Aspecto de la SMP. C) Imagen de Pirita framboidal tomada con MEB. D) Pseudomorización de un bioclasto.

Las unidades del prospecto Shaft 40 indican un ambiente marino transicional próximo a una zona volcánica. Este tipo de configuración es favorable para la formación de yacimientos tipo manto y, según se ha observado en este trabajo, estas condiciones favorables no se limitaron a las denominadas secuencias marinas por Panca (2015), sino que también incluyeron la Secuencia Rica en Chert I. El vulcanismo cogenético supuso una fuente de elementos como la sílice o el azufre, componentes esenciales en las capas ricas en *chert* y en las mineralizaciones respectivamente. Además, este vulcanismo aportó el calor necesario para activar el hidrotermalismo con fluidos mineralizadores ricos en distintos elementos (Fe, Cu, Pb...) que además alteraron las rocas por las que circulaban. La presencia de materia orgánica y de pirita y bornita framboidal (Fig. 1d) indican ambientes anóxicos y reductores (Sweeney y Kaplan, 1973), condición química favorable para la precipitación de los metales. El momento de la mineralización es impreciso, aunque el estudio petrográfico sugiere que los sulfuros se formaron en varios episodios, que incluyeron estadios diagenéticos y/o hidrotermales.

## **REFERENCIAS**

- Hitzman, M. W., Selley, D., y Bull, S. (2010): Formation of sedimentary rock-hosted stratiform copper deposits through Earth history. *Economic Geology*, **105** (3): 627-639.
- Panca, F. (2015): Exploration program updates and drilling campaign results 214-II, Picachos Project, IV Region, Coquimbo, Chile. Technical Report. Herencia Resources, 75 pp.
- Zuffa, G.G. (1980): Hybrid Arenites: their composition and classification. *J. Sediment Petrology*, **50**: 21-29.
- Sweeney, R. E., y Kaplan, I. R. (1973): Pyrite framboid formation; laboratory synthesis and marine sediments. *Economic Geology*, **68**(5), 618-634.

# Síntesis hidrotermal de tobelita rica en Mg

María Bentabol (1\*), F. Javier Huertas (2)

- (1) Departamento de Química Inorgánica Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga, 29071, Málaga (España)  
 (2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT). CSIC-Universidad de Granada, 18100, Armilla, Granada (España)  
 \* corresponding author: bentabol@uma.es

**Palabras Clave:** tobelita, síntesis hidrotermal, Mg-tobelita, NH<sub>4</sub>-micas, caolinita.

## INTRODUCCIÓN

La tobelita, (NH<sub>4</sub>)Al<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, el equivalente amónico a la mica blanca potásica (Higashi, 1982), ha sido descrita frecuentemente en ambientes de baja temperatura y sintetizada experimentalmente a diferentes temperaturas (ej: Sucha et al., 1998; Harlov et al., 2001). La síntesis de tobelita y de los términos intermedios entre tobelita y moscovita es relativamente sencilla, utilizando como material de partida caolinita (Bentabol and Ruiz Cruz, 2016a, 2016b). En general, la tobelita natural muestra una ocupación octaédrica cercana a 2 apfu, con contenidos en Fe+Mg bajos (<0.03 a.p.f.u. en la tobelita descrita por Daniels y Altaner, 1990). Sin embargo, la tobelita de alta temperatura muestra altos contenidos en Fe+Mg (superiores a 0.4 a.p.f.u.) y una ocupación octaédrica alta (2.1 a.p.f.u.) (Ruiz Cruz y Sanz de Galdeano, 2008).

Este trabajo forma parte de investigación más amplia sobre la tobelita sintética en diferentes sistemas químicos, y el objetivo fundamental es comprobar la capacidad de la tobelita para alojar cationes divalentes en posiciones octaédricas.

## METODOLOGÍA

En esta investigación, se describe la síntesis de tobelita utilizando como material de partida caolinita de Georgia de baja cristalinidad (patrón KGa-2) sometida a una intensa molienda, trabajando en dos sistemas químicos (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O, en reactores de teflón de 50 cm<sup>3</sup> (Parr 4744), a temperatura constante de 200 °C, a la presión de vapor correspondiente a esa temperatura (1.554 MPa), con una relación solución:sólido de 1:15 y tiempos de reacción entre 1 y 90 días. La síntesis se lleva a cabo en los dos sistemas usando diferentes concentraciones de Mg(OH)<sub>2</sub> y MgCl<sub>2</sub> (0.064-0.160 mol/L).

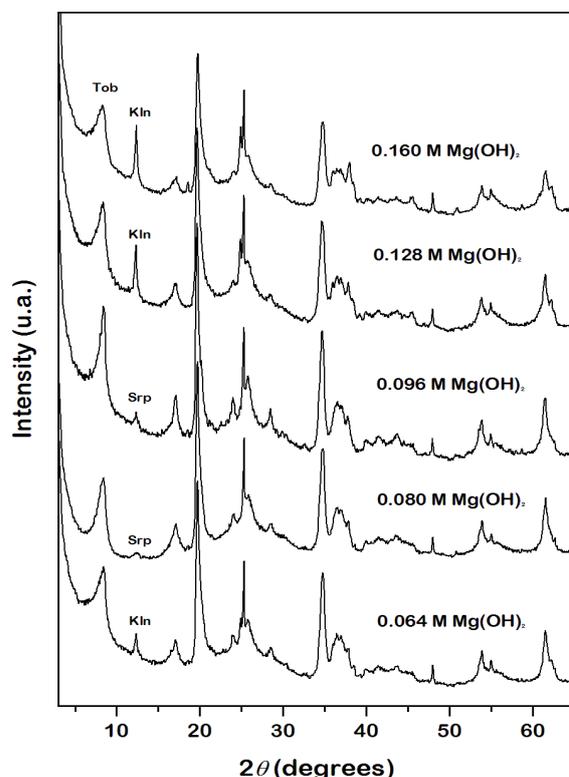
Los productos sólidos de las reacciones han sido caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

(FTIR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM-AEM).

## RESULTADOS

### Difracción de rayos X

Los diagramas de DRX de las muestras en polvo desorientado de los productos sólidos de las reacciones mostraron que la transformación completa de caolinita en tobelita, junto a menores cantidades de serpentina, sólo ocurre en el sistema (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O y con concentraciones de Mg(OH)<sub>2</sub> = 0.08 mol/L. A concentraciones menores y mayores de Mg, no se produce la transformación completa de la caolinita (Figura 1). En el otro sistema químico, la transformación es mucho menor.



**Fig. 1.** Diagramas de DRX de las muestras en polvo desorientado de los productos de las reacciones en el sistema (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

H<sub>2</sub>O, con diferentes concentraciones en Mg(OH)<sub>2</sub>. Kln: caolinita, Srp: serpentina, Tob: tobelita

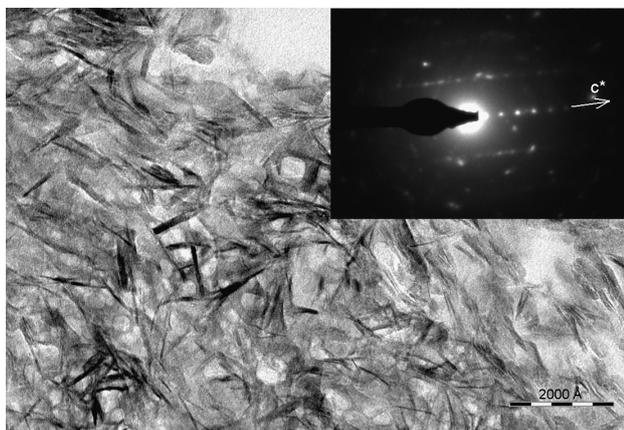
El espaciado basal que presenta la tobelita es de 10.352 Å, correspondiente a un politipo 1M, que está cercano a los valores encontrados en tobelitas sintéticas (ej: Eugster y Muñoz, 1966; Shigorova et al., 1981; Harlov et al., 2001); por el contrario, la tobelita natural muestra generalmente valores menores (10.25 Å, tobelita descrita por Higashi, 1982), debido a que en el espacio interlaminaar también presenta K.

### **Espectroscopía infrarroja (FTIR)**

En los espectros de infrarrojos de los productos sólidos de las reacciones se observan las bandas características de la mica potásica, junto a las bandas de vibración y de deformación del enlace N-H del amonio (1437-1405 cm<sup>-1</sup>) y en la zona de baja frecuencia a 670 cm<sup>-1</sup>, la banda que se adscribe a la vibración de Mg<sub>3</sub>OH.

### **Microscopía electrónica de transmisión (TEM-AEM)**

El estudio realizado mediante microscopía electrónica de transmisión reveló que la tobelita sintética consiste en partículas delgadas de diferentes tamaños, partículas pequeñas de longitudes del orden de 400 Å y espesores de alrededor de 80 Å que coexisten con partículas de mayores proporciones (2000x400 Å). Los diagramas de difracción de electrones muestran la presencia de paquetes intercrecidos de diferente orientación, y la presencia de un politipo ordenado 1M (Figura 2).



**Fig 2.** Imagen textural en la que se muestra el tamaño y la morfología de la tobelita sintética rica en Mg. La imagen de difracción de electrones corresponde a un politipo 1M.

La fórmula de la tobelita se ha calculado a partir de los análisis puntuales realizados mediante microscopía electrónica, en base a 11 oxígenos y asumiendo una

ocupación completa de la capa interlaminaar. Estos datos proporcionan una fórmula media: NH<sub>4</sub>(Fe<sub>0.05</sub>Mg<sub>0.28</sub>Al<sub>1.74</sub>)<sub>Σ=2.06</sub>(Si<sub>3.14</sub>Al<sub>0.86</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, aunque el contenido en Fe+Mg y la ocupación octaédrica varían entre las diferentes partículas analizadas. La fórmula media revela que el contenido en Fe+Mg no puede explicarse únicamente por una sustitución fengética, sino que tiene lugar una sustitución biotítica también.

Los resultados presentados sugieren que la síntesis de la tobelita rica en Mg es fácil en condiciones hidrotermales, usando caolinita como material de partida, en solución de amonio y Mg, por lo tanto, se trata de una fase estable a baja P y T.

### **REFERENCIAS**

- Bentabol, M & Ruiz Cruz, M.D. (2016a): Characterization of tobelite formed from kaolinite under hydrothermal conditions (200 °C). *App. Clay Sci.*, **126**, 160-172.
- Bentabol, M. & Ruiz Cruz, M.D. (2016b): NH<sub>4</sub> for K substitution in dioctahedral mica synthesized at 200°C. *App. Clay Sci.*, **126**, 268-277.
- Daniels, E.J. & Altaner, S.P. (1990): Clay mineral authigenesis in coal and shale from the Anthracite region, Pennsylvania. *Amer. Mineralog.*, **75**, 825-839.
- Eugster, H.P. & Muñoz, J. (1966): Ammonium micas: possible sources of atmospheric nitrogen. *Science*, **151**, 683-686.
- Harlov, D.E., Andrut, M., Pöter, B. (2001): Characterization of tobelite (NH<sub>4</sub>)Al<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub> and (ND<sub>4</sub>)-tobelite (ND<sub>4</sub>)Al<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub> using IR spectroscopy and Rietveld refinement of XRD spectra. *Phy. Chem. Miner.*, **28**, 268-276.
- Higashi, J. (1982): Tobelite, a new ammonium dioctahedral mica. *Mineral. J.*, **11**, 138-146.
- Ruiz Cruz, M.D. & Sanz de Galdeano (2008): High-temperature ammonium White mica from the Betic Cordillera (Spain). *Amer. Mineralog.*, **91**, 977-987.
- Shigorova, T.A., Kotov, N.V., Kotel'nikova, Y.N., Shmakin, B.M., Frank-Kamenetskiy, V.A. (1981): Synthesis, diffractometry, and IR spectroscopy of micas in the series from muscovite to the ammonium analogue. *Geochem. Int.*, **18**, 76-82.
- Sucha, V., Elsass, F., Eberl, D.D., Kuchta, L., Madejova, J., Gates, W.P., Komadel, P. (1998): Hydrothermal synthesis of ammonium illite. *Amer. Mineralog.*, **83**, 58-67.

# Caracterización petrográfica de rocas volcánicas cretácicas en la costa de Ecuador

Edgar Berrezueta (1\*), Kathy López Escobar (2), Alfredo Moreira Chuya (2)

(1) Instituto Geológico y Minero de España, 33005, Oviedo (España).

(2) Facultad de Ciencias Naturales. Universidad de Guayaquil. Guayaquil (Ecuador).

\* corresponding author: e.berrezueta@igme.es

**Palabras Clave:** Rocas ígneas, Petrografía, Ecuador. | **Key Words:** Igneous rock, Petrography, Ecuador.

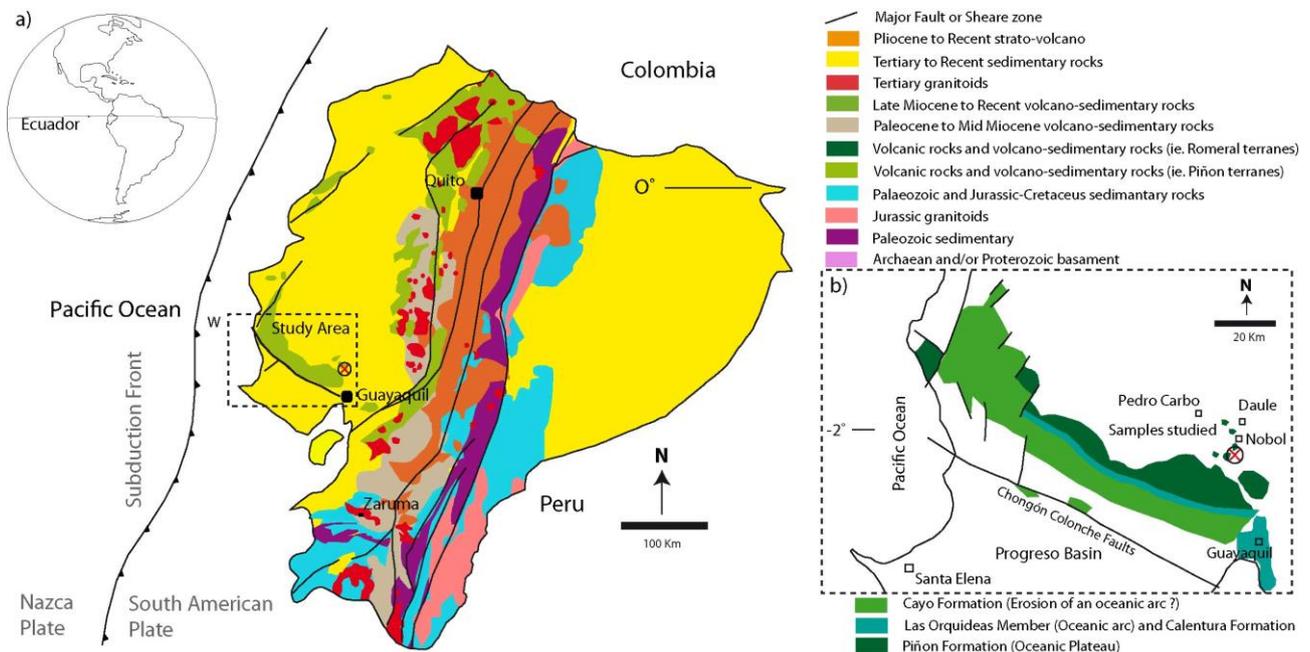
## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En este trabajo se presenta la caracterización petrográfica mediante Microscopía Óptica (MOP), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Fluorescencia de Rayos X (FRX) de rocas volcánicas correspondientes a un afloramiento en el cerro San José (Nobol, Ecuador) (Fig. 1a-b). En particular, se realiza la identificación detallada de los diferentes tipos de rocas presentes y así, poder completar un mapa geológico detallado de la zona de estudio.

Las muestras de rocas volcánicas estudiadas corresponden al complejo ígneo del Bloque Piñón del

dominio de Guayaquil (Reynaud et al., 1999) y, en particular, a la Formación Piñón de edad Cretácico superior, comprendida entre el Coniaciense y el Campaniense medio (Luzieux et al., 2006; Van Melle et al., 2008) (Fig. 1a-b). La formación Piñón se considera como el basamento único de la costa del Ecuador y está constituida por una amplia gama de litologías máficas (Goosens et al., 1973).

El objetivo de este trabajo es i) presentar una detallada descripción mineralógica y petrográfica del afloramiento volcánico estudiado y ii) relacionar la información encontrada con la geológica regional.



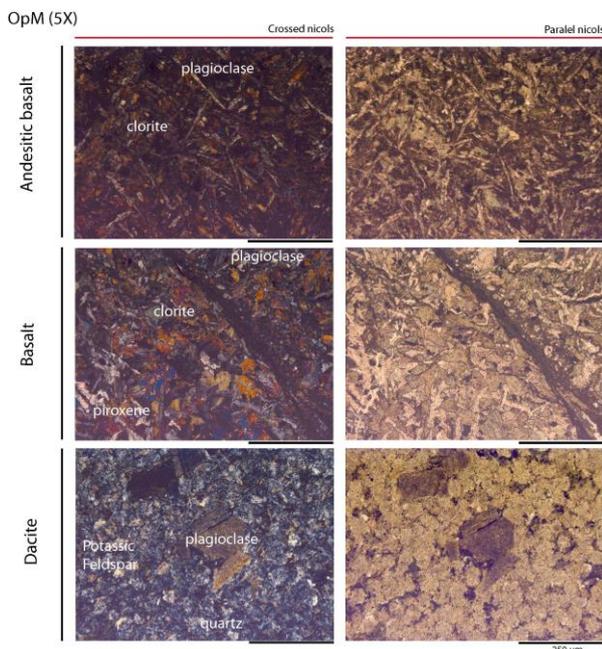
## METODOLOGÍA

Las etapas seguidas en el estudio incluyen: 1) descripción de los rasgos geológicos de la zona de estudio a partir de estudios previos. 2) Identificación preliminar de las rocas

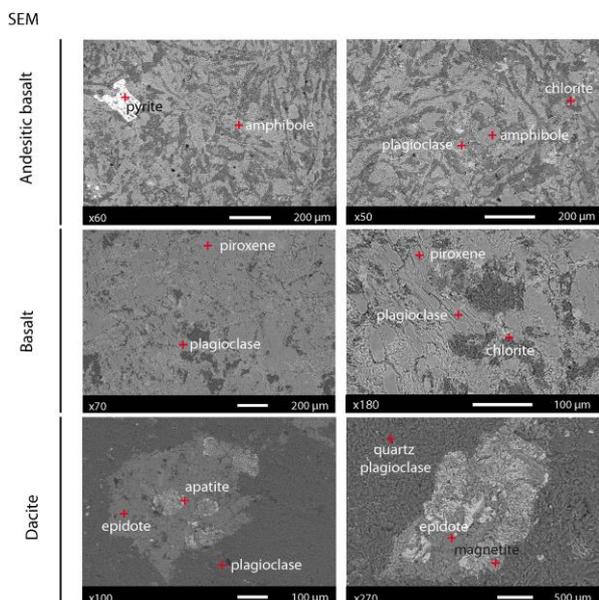
en campo. 3) Recolección y preparación de muestras para estudios de laboratorio. 4) Caracterización de las rocas mediante MOP, MEB y FRX. 5) Presentación de los resultados obtenidos.

## RESULTADOS

El estudio mediante MOP (Fig. 2), MEB (Fig. 3) y FRX puso de manifiesto la existencia de tres tipos de rocas: i) basaltos andesíticos compuesto de plagioclasa, clorita, anfíbol, cuarzo, feldespato potásico y piritita. Textura afanítica, holocristalina, porfídica. ii) Basaltos compuestos de piroxeno, plagioclasas, clorita y olivino. Textura afanítica, holocristalina, porfídica. iii) Dacitas compuestas por plagioclasa, cuarzo, apatito, epidota, titanita y magnetita. Textura afanítica, hialocristalina, porfídica. Además, fue posible identificar la alteración hidrotermal de estas rocas a través de la presencia de una serie de minerales rellenando fisuras (pirita, magnetita, cuarzo, carbonato y apatito).

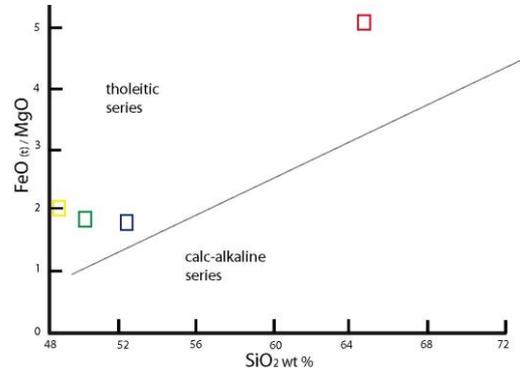


**Fig 2.** Caracterización mineralógica de las muestras estudiadas mediante MOP.



**Fig 3.** Caracterización mineralógica de las muestras estudiadas mediante MEB (imágenes de electrones retrodispersados).

En las rocas basálticas las relaciones texturales indican una cristalización inicial de olivino y clinopiroxeno seguida de plagioclasa. De acuerdo con los datos de XRF, las muestras estudiadas son sub-alcalinas y de posible tendencia toleítica (valores elevados de las relaciones  $FeO(t)/MgO$ ) (Fig. 4).



**Fig 4.** Representación de los valores obtenidos mediante FRX de las muestras estudiadas en el diagrama  $FeO(t)/MgO$  vs  $SiO_2$ .

## CONCLUSIONES

Desde el punto de vista metodológico, el proceso seguido en este trabajo permitió una adecuada identificación y clasificación de las rocas presentes en el afloramiento volcánico estudiado. Los tipos de rocas (basaltos, basaltos andesíticos y dacitas) y las alteraciones hidrotermales observadas e identificadas en el afloramiento estudiado se clasificaron e interpretaron como pertenecientes al contexto de génesis y evolución propio de la Fm Piñón (toleitas de arco y rocas de fondo oceánico).

## REFERENCIAS

- Goosens, P.J., Rose, W. (1973): Chemical composition and age determination of tholeiitic rocks in the Basic Cretaceous Complex, Ecuador. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **84** (3), 1043-1052. DOI:10.1130/0016-7606(1973)84%3C1043:CCAADO%3E2.0.CO;2
- Luzieux, L.D.A., Heller, F., Spikings, R., Vallejo, C.F., Winkler, W. (2006): Origin and Cretaceous tectonic history of the coastal Ecuadorian forearc between 1°N and 3°S: Paleomagnetic, radiometric and fossil evidence. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **249**, 400-414. DOI:10.1016/j.epsl.2006.07.008
- Reynaud, C., Jaillardab, É., Lapierrera, H, Mambertiacc, M., Masclea, G. (1999): Oceanic plateau and island arcs of southwestern Ecuador: their place in the geodynamic evolution of northwestern South America. *Tectonophysics*, **307**, 235-254. DOI:10.1016/S0040-1951(99)00099-2
- Van Melle, J., Vilema, W., Faure-brac, B., Ordóñez, M., Lapierre, H., Jiménez, N., Jaillard, E., García, M. (2008): Pre-collision evolution of the Pinon oceanic terrane of SW Ecuador: stratigraphy and geochemistry of the "Calentura Formation". *Bull. Soc. Geol. Fr.*, **179**, 433-443. DOI:10.2113/gssgfbull.179.5.433

# Visualización y cuantificación de secciones delgadas mediante herramientas de código abierto

Edgar Berrezueta (1\*), Ángel Rodríguez-Rey (2), María José Domínguez-Cuesta (2)

(1) Instituto Geológico y Minero de España, 33005, Oviedo (España).

(2) Facultad de Geología. Universidad de Oviedo, 33005, Oviedo (España).

\* corresponding author: e.berrezueta@igme.es

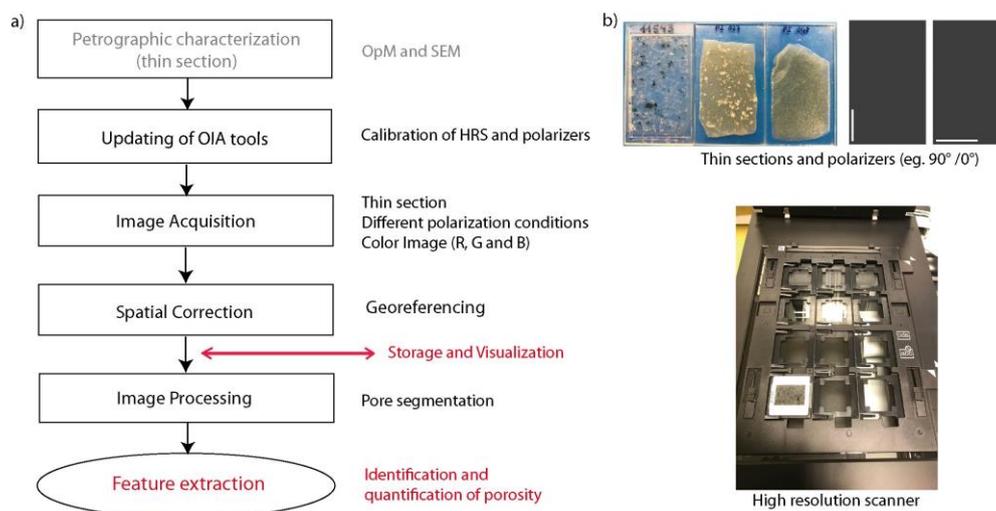
**Palabras Clave:** Análisis óptico de imágenes, SIG. | **Key Words:** Optical image analysis, GIS

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En este trabajo se presenta el desarrollo de un procedimiento semiautomatizado de digitalización, visualización y cuantificación de láminas delgadas mediante la aplicación de análisis óptico de imagen (AOI). El proceso planteado busca emular el funcionamiento de un microscopio óptico a través del uso de imágenes adquiridas por un escáner digital en condiciones de polarización. De acuerdo con Berrezueta et al., (2013), Martínez-Martínez et al. (2007) y Starkey and Samantaray (1993), la aplicación de técnicas como el AOI representa una importante contribución como complemento a la caracterización petrográfica de rocas mediante microscopía óptica. El desarrollo de aplicaciones de visualización de imágenes polarizadas (microscopios virtuales) (Marcos Pascual, 2014; Tetley and Daczko, 2014) de forma remota representa también una importante contribución en estudios petrográficos y mineralógicos. El objetivo de este trabajo es presentar y describir un procedimiento que garantice la reproducibilidad del método de AOI en la visualización y cuantificación de imágenes de secciones delgadas para su utilización como complemento a estudios petrográficos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La secuencia de aplicación del proceso de AOI fue la siguiente (Fig 1a): i) Caracterización petrográfica y mineralógica inicial de secciones delgadas mediante microscopio óptico (MOP) y microscopio electrónico de barrido (MEB); ii) Puesta a punto y calibración de los equipos de AOI utilizados: escáner (Cannon V850 Pro), (Fig 1b) polarizadores (ST-38-40 Screen Tech) y programas informáticos (SilverFast SE Plus 8I, ImageJ 1.50i y QGIS 2.14.0-Essen); iii) Adquisición automatizada de imágenes (resolución de 3,97 micras/pixel) en condiciones de polarización mediante rutina en ImageJ; iv) Corrección espacial de las imágenes digitalizadas para garantizar el registro y correcta superposición entre ellas mediante QGIS; v) Cuantificación del sistema poroso como ejemplo de aplicación del procedimiento desarrollado y vi) Almacenamiento de las imágenes adquiridas y desarrollo de un sistema de visualización de las mismas emulando un MOP. Las diferentes etapas del procedimiento de AOI se desarrollaron utilizando programas abiertos y gratuitos.



**Fig 1.** a) Secuencia esquemática de aplicación de AOI. b) Sección delgada preparada para la digitalización en escáner en condiciones de polarización.

## RESULTADOS

El estudio desarrollado permitió la generación y documentación de procesos para automatizar: i) la adquisición de imágenes de la totalidad de las láminas delgadas en diferentes condiciones de polarización: (90°/0°; 112.5°/22.5°, 135°/45°, 157.5°/67.5°, 90°/-; 45°/-; 0°/-) y ii) la corrección espacial de las imágenes para garantizar su superposición (asignación de coordenadas mediante la herramienta *georreferencing* de QGIS). Además, el proceso propuesto permitió el desarrollo de unas rutinas específicas en ImageJ para: i) la identificación automatizada del sistema poroso (Fig 2), ii) la cuantificación de parámetros de tamaño y forma de poro y iii) la visualización de las diferentes imágenes de una sección delgada (Fig. 3) con la posibilidad de aplicar herramientas de medida sobre el set de imágenes (Fig. 4).

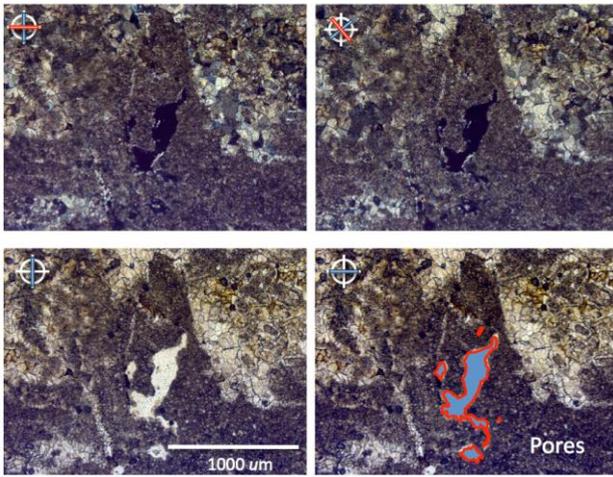


Fig 2. Ejemplo de cuantificación del sistema poroso empleando ImageJ.

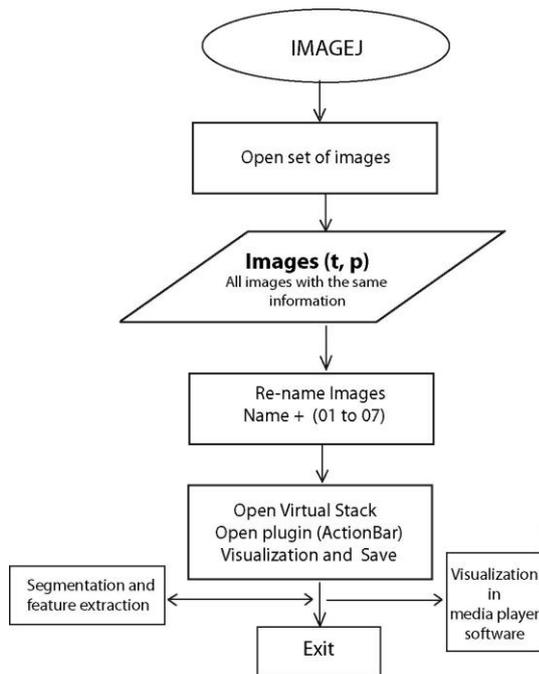


Fig 3. Algoritmo para la visualización de siete imágenes polarizadas de una sección delgada.

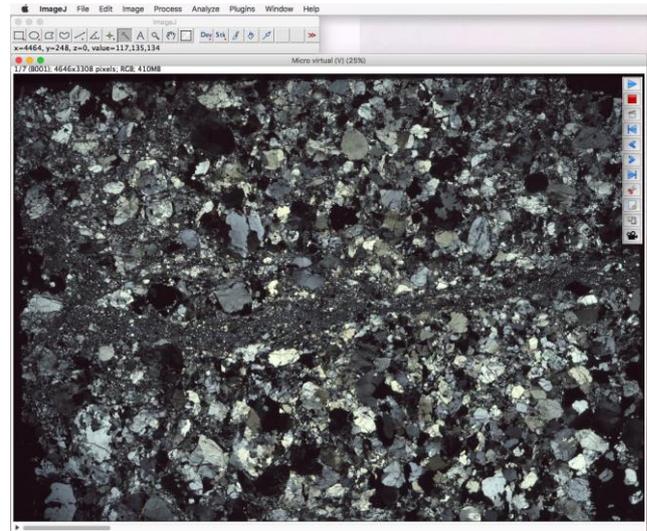


Fig 4. Visor de imágenes polarizadas de la totalidad de una lámina delgada, desarrollado en ImageJ.

## CONCLUSIONES

Desde el punto de vista metodológico y de resultados, la sistemática de cuantificación y visualización de secciones delgadas (imágenes en condiciones de polarización) mediante AOI representa una importante contribución en estudios petrográficos. La digitalización de escenas minerales con una resolución óptica de 3,97 micras/pixel y el uso de programas de tratamiento de imágenes han permitido la medida eficiente de componentes petrográficos, como la porosidad (parámetros de forma y tamaño), y la visualización con gran detalle de la mineralogía y textura de secciones delgadas como si se tratase de un simplificado microscopio digital.

## REFERENCIAS

- Berrezueta, E., González-Menéndez, L., Ordóñez-Casado, B., Olaya, P. (2015): Pore network quantification of sandstones under experimental CO<sub>2</sub> injection using image analysis. *Comp. Geosci.*, **77**, 97-110. DOI: 10.1016/j.cageo.2015.01.005
- Marcos Pascual, C. (2014): Microscopio virtual de luz polarizada. Available at: [http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/4552/mod\\_resource/content/41/microscopio/index.html](http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/4552/mod_resource/content/41/microscopio/index.html)
- Martínez-Martínez, J., Benavente, D., García del Cura, M.A. (2007): Petrographic quantification of brecciated Rocks by image analysis. Application to the interpretation of elastic wave velocities. *J. Eng. Geol.*, **90**, 41–54. DOI: 10.1016/j.enggeo.2006.12.002
- Starkey, J., Samantaray, A.K. (1993): Edge detection in petrographic images. *J. Microsc.*, **172**(3), 263-266. DOI: 10.1111/j.1365-2818.1993.tb03421.x
- Tetley, M.G., Daczko, N.R. (2014): Virtual Petrographic Microscope: a multi-platform education and research software tool to analyses rock thin-sections. *Aust. J. Earth Sci.*, **61** (4), 1-7. DOI: 10.1080/08120099.2014.886624

# Comportamiento de elementos traza en estuarios afectados por Drenaje Ácido de Mina

Pedro Borrego-Rodríguez (\*), Verónica Romero, Rafael Pérez-López, M<sup>a</sup> Dolores Basallote

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

\* corresponding author: pedro.borrego@dct.uhu.es

**Palabras Clave:** Aguas ácidas, Contaminantes, Mezcla estuarina. | **Key Words:** Acidic waters, Contaminants, Estuarine mixture

## INTRODUCCIÓN

La contaminación y degradación de la calidad de las aguas causada por el Drenaje Ácido de Mina, Acid Mine Drainage (AMD) es uno de los problemas medioambientales más importantes en la actualidad. El AMD resulta de la extracción de depósitos minerales ricos en sulfuros y de la continua exposición de los residuos mineros al oxígeno y al agua. El resultado es la generación de aguas ácidas con altas concentraciones de sulfatos y metal(oid)es. Los ríos Tinto y Odiel, situados en la provincia de Huelva (sur-oeste de la Península Ibérica), representan casos extremos de contaminación por AMD procedente de los entornos mineros abandonados de la Faja Pirítica Ibérica (FPI). Ambos ríos desembocan en el Estuario de Huelva, descargando elevadas concentraciones de acidez y metales (Nieto et al., 2013). El presente estudio informa de los procesos geoquímicos que controlan la movilidad de contaminantes durante la mezcla de agua fluvial ácida con agua de mar alcalina en zonas estuarinas. Esta información será de especial relevancia para conocer el aporte real de contaminantes al Océano Atlántico.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Experimentos de mezcla fueron llevados a cabo en laboratorio usando AMD procedente de la mina de La Zarza, localizada en la FPI, y agua de mar. En campo, 5 l de AMD y 25 l de agua de mar fueron recogidos en recipientes de polietileno descontaminados, previamente enjuagados con la propia muestra. pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (ORP) y temperatura fueron medidos *in situ* con un equipo portátil multiparamétrico Hach, calibrado previamente.

Las muestras se trasladaron inmediatamente al laboratorio, donde se hicieron experimentos de valoración mediante la adición gota a gota de agua de mar sobre un volumen inicial de AMD. Los parámetros físico-químicos fueron medidos en continuo durante todo el ascenso de pH hasta 7. Una vez terminada la valoración, los experimentos fueron repetidos en las

mismas condiciones con el objetivo de recoger muestras de solución a diferentes valores de pH (desde 2,5, hasta 7, en incrementos de 0,5) y de sólido precipitado (a valores de pH 4 y 5,5). Las muestras líquidas, filtradas a 0,45  $\mu\text{m}$ , se destinaron para el análisis de aniones mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficacia y cationes a través de Espectrometría de Emisión Atómica y de Masa. La alícuota para el análisis de cationes se aciduló a  $\text{pH} < 1$  con  $\text{HNO}_3$  suprapur. Los sólidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El AMD procedente de la mina de la Zarza presentó bajos valores de pH (2,27) y altas concentraciones de metales y metal(oid)es (e.g., 2375 mg/l de Fe, 705 mg/l de Al, 6,5 mg/l de As, 124 mg/l de Cu y 110 mg/l de Zn). La curva de valoración del experimento de neutralización muestra la distribución de la acidez con la mezcla de agua de mar (Fig. 1a). Al incrementar el pH, se observan dos zonas tampón que se correlacionan con la formación de dos fases neoformadas cuya precipitación implica la liberación de protones. El primer tampón, a pH entre 2,5 y 3,6, corresponde con la precipitación de schwertmannita, un oxihidroxisulfato de Fe ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{(8-2x)}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; con x pudiendo variar de 1 a 1,75) de color anaranjado que retira el Fe de la solución (Fig. 1b); mientras que el segundo tampón, a pH entre 4,5 y 5,5, pertenece a la basaluminita, un hidroxisulfato de Al ( $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$ ) de color blanquecino que retira el Al de la solución (Fig. 1c). Concomitante con la precipitación de Fe como schwertmannita, se produce también la eliminación del As en solución (Fig. 1b). Por un lado, la superficie de schwertmannita se carga positivamente a pH ácidos; mientras que por otro lado, la principal especie acuosa de As es un anión ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ). Ambos aspectos en conjunción explican la elevada afinidad de este contaminante por schwertmannita mediante un proceso de adsorción (Acero et al., 2006).

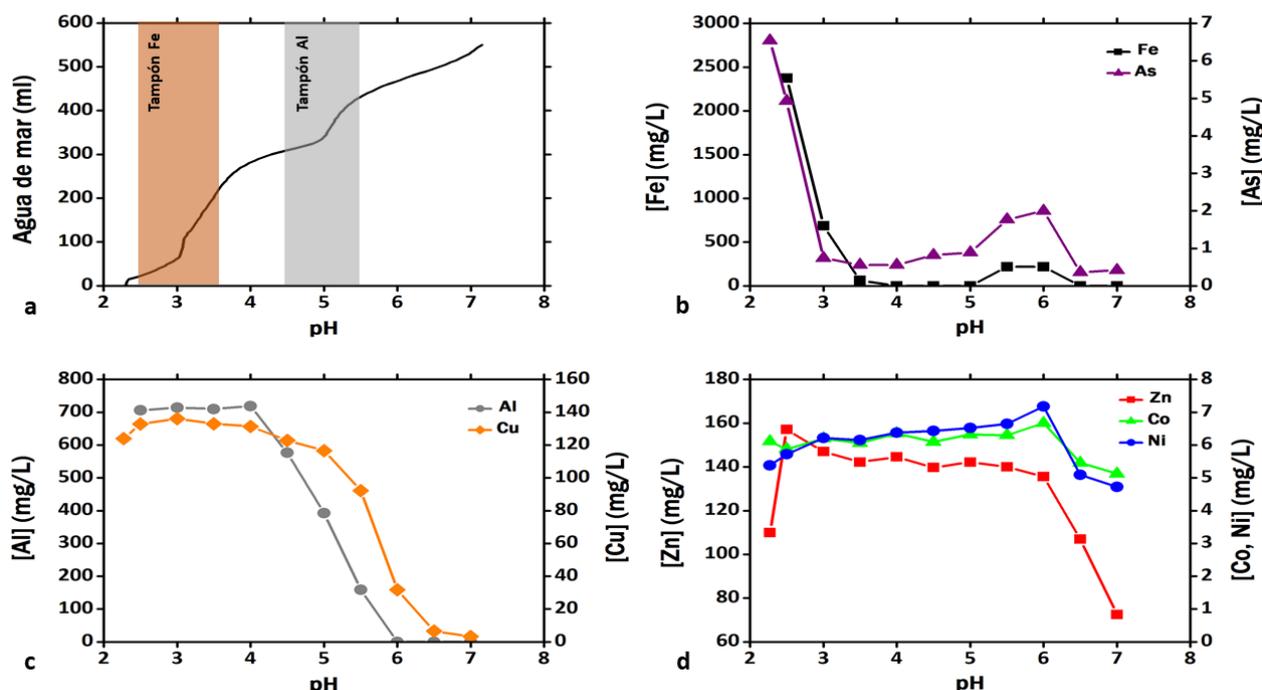


Fig 1. Evolución del pH con la mezcla de agua de mar (a). Comportamiento de Fe y As (b), Al y Cu (c), Zn, Co y Ni (d) en las soluciones resultantes de las mezclas.

Por otro lado, la precipitación de Al como basaluminita explica la retirada de otros metales como Cu de la solución (Fig. 1c). Por último, contaminantes tales como Zn, Co y Ni no sufrieron ningún cambio característico, adoptando un comportamiento conservativo durante todo el experimento (Fig. 1d).

Hasta aquí, los procesos descritos son similares a los observados en la FPI cuando el AMD se mezcla con cursos de aguas fluviales naturales o por adición alcalina en sistemas de tratamiento (Carrero et al., 2015). Sin embargo, a pH cercanos a 6, se observa un aumento en las concentraciones de Fe y As asociado a la posible inestabilidad de los precipitados de schwertmannita en el medio marino (Hierro et al., 2014) (Fig. 1b). En definitiva, parece ser que contaminantes como As, Zn, Co y Ni procedentes de la FPI podrían alcanzar el Golfo de Cádiz, lo cual es congruente con otros estudios anteriores (Elbaz-Poulichet et al., 2001).

## CONCLUSIONES

Los resultados del presente estudio indican que la mayor parte del Fe, As, Al y Cu procedente de la FPI a través de los ríos Tinto y Odiel precipita durante la mezcla estuarina, pasando de solución a formar parte de los sedimentos que se acumulan en el estuario. Por otro lado, contaminantes como Zn, Co y Ni y parte del As, podrían persistir a la mezcla estuarina y alcanzar el Océano Atlántico. Los comportamientos observados en los experimentos de laboratorio son consistentes con algunos datos preliminares obtenidos a partir del muestreo de la mezcla fluvial y estuarina directamente en campo.

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto CAPOTE (CGL2017-86050-R).

## REFERENCIAS

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C., & Nieto, J. M. (2006). The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 4130-4139.
- Carrero, S., Pérez-López, R., Fernandez-Martinez, A., Cruz-Hernández, P., Ayora, C., & Poulain, A. (2015). The potential role of aluminium hydroxysulphates in the removal of contaminants in acid mine drainage. *Chem. Geol*, **417**, 414-423.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N. H., Beckers, J. M., & Nomerange, P. (2001). Metal fluxes through the Strait of Gibraltar: the influence of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). *Mar. Chem*, **73**, 193-213.
- Hierro, A., Olías, M., Ketterer, M. E., Vaca, F., Borrego, J., Cánovas, C. R., & Bolívar, J. P. (2014). Geochemical behavior of metals and metalloids in an estuary affected by acid mine drainage (AMD). (*ESPR*), **21**, 2611-2627.
- Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Canovas, C. R., Olías, M., & Ayora, C. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 1. Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers. (*ESPR*), **20**, 7509-7519.

# Precipitación de polimorfos de $\text{CaCO}_3$ en presencia de sulfato

Iris Cuesta Mayorga (1, 2\*), José Manuel Astilleros García-Monge (1, 2), Lurdes Fernández Díaz (1, 2)

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

(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). Calle del Dr. Severo Ochoa, 7, 28040 Madrid (España).

\* corresponding author: iriscuesta@ucm.es

**Palabras Clave:**  $\text{CaCO}_3$ , Polimorfismo, Sulfato. | **Key Words:**  $\text{CaCO}_3$ , Polymorphism, Sulphate.

## INTRODUCCIÓN

La precipitación polimórfica del  $\text{CaCO}_3$  a partir de disoluciones acuosas es un problema clave en numerosas disciplinas, desde la geología hasta la ingeniería química y la biología. La formación de los distintos polimorfos de un compuesto en unas condiciones determinadas depende de factores termodinámicos y cinéticos. En el caso particular del  $\text{CaCO}_3$ , las tres principales fases anhidras que pueden cristalizar a temperatura ambiente son la calcita (Cal), el aragonito (Arg) y la vaterita (Vtr), siendo el Arg estable en condiciones de alta presión, y la Vtr metaestable. Aun así, los tres polimorfos pueden formarse simultáneamente. Uno de los factores que más influyen en la selección polimórfica es la presencia de iones extraños en el medio de cristalización. Dicha influencia puede tener carácter cinético (inhibiendo la formación de una fase y permitiendo que una fase alternativa se forme) o termodinámico (incorporándose en la estructura de los polimorfos y modificando sus energías dando lugar a cruces de estabilidad) (Fernández-Díaz et al., 2010). Estas sustituciones pueden ser isomórficas. Este es el caso de la sustitución de grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  en la posición grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  en las estructuras de los distintos polimorfos de  $\text{CaCO}_3$ . Dicha sustitución puede modificar la estabilidad relativa de estos polimorfos (Fernández-Díaz et al., 2010; Tang et al., 2012; Wagterveld et al., 2014).

En trabajos anteriores se ha constatado a través de experimentos de carbonatación, de envejecimiento de precipitados en condiciones de alta basicidad ( $\text{pH}=10,9$ ) que la incorporación  $\text{SO}_4^{2-}$  favorece la estabilización de la Vtr. Esta influencia del  $\text{SO}_4^{2-}$  es especialmente relevante dada la abundancia de este oxianión en la naturaleza, especialmente en ambientes evaporíticos.

En este trabajo presentamos los resultados de experimentos de envejecimiento de precipitados de  $\text{CaCO}_3$  formados a partir de disoluciones con relaciones  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$  entre 0 y 67,6 en condiciones próximas a la neutralidad ( $\text{pH}=7,6$ ), las cuales son representativas de una mayor variedad de ambientes naturales que las

condiciones de alta basicidad estudiadas anteriormente. El objetivo del trabajo es mejorar nuestra comprensión de la influencia del  $\text{SO}_4^{2-}$  en el polimorfismo del  $\text{CaCO}_3$ .

## EXPERIMENTAL

Los precipitados se prepararon por mezcla de disoluciones ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y se mantuvieron en contacto con la fase líquida durante el envejecimiento. El volumen de las disoluciones fue de 100 mL. Todos ellos se llevaron a cabo con agitación y a temperatura ambiente ( $22\pm 1^\circ \text{C}$ ). Las concentraciones empleadas vienen detalladas en la Tabla 1.

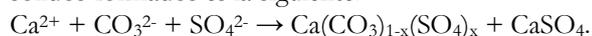
Exp	$\text{CaCl}_2$ (M)	$\text{NaHCO}_3$ (M)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (M)	$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$
A0	0,05	0,05	---	0
A3	0,04	0,05	0,003	8,48
A5	0,04	0,05	0,005	14,03
A7	0,04	0,05	0,007	19,51
A15	0,05	0,05	0,015	41,78
A20	0,05	0,05	0,020	54,87
A22	0,05	0,05	0,022	60,00
A25	0,05	0,05	0,025	67,61

**Tabla 1.** Concentraciones de cada reactivo empleadas en los experimentos y ratio  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$  calculado a partir de los valores de obtenidos mediante la simulación con PhreeqC.

Se consideraron períodos de envejecimiento de 5 minutos, 10 horas, 1 día, 3 días, 1 semana y 2 semanas. Trascurridos estos tiempos, los precipitados se separaron de la fase acuosa por filtración a través de membranas de acetato de celulosa ( $0,45 \mu\text{m}$ ), se secaron en estufa, y se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia IR (Espectroscopia IR), y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). Las características morfológicas de los cristales constituyentes de los precipitados de estudiaron mediante el microscopía electrónica de barrido (MEB).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

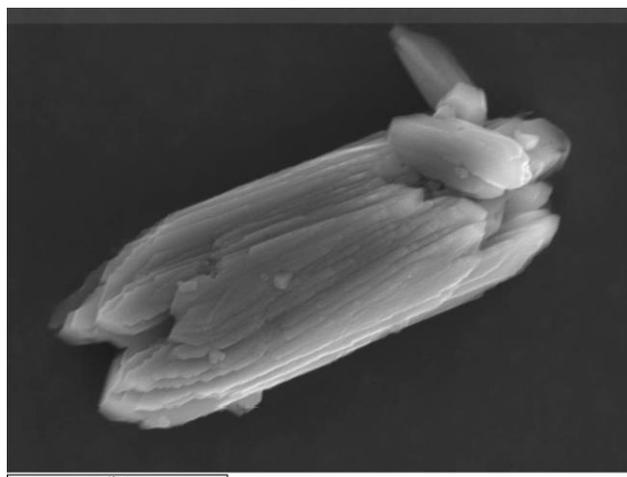
La reacción que resume los procesos que tienen lugar durante la precipitación y el envejecimiento de los sólidos formados es la siguiente:



En el momento de la mezcla de disoluciones, en todos los experimentos el sistema está sobresaturado ( $\text{SI} > 0$ ) con respecto a los tres polimorfos de  $\text{CaCO}_3$  (Vtr, Cal, Arg), y con respecto al yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Gp) en los experimentos A15-A25.

La evolución mineralógica de los precipitados a lo largo del envejecimiento depende directamente de la relación  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$  inicial en la disolución. En todos los casos, en las primeras etapas del proceso, el precipitado está constituido casi exclusivamente por Vtr. La formación de este polimorfo se debe al control cinético, debido a la alta sobresaturación. La Vtr se transforma en Cal (en los experimentos A0-A5) en el proceso de envejecimiento, siendo éste el único polimorfo presente tras dos semanas de reacción. Esta transformación se retrasa progresivamente al aumentar  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ . En los experimentos A7-A20, una parte de la Vtr se transforma en Cal, pero a tiempos largos de envejecimiento se observa la precipitación de Arg. Tras 2 semanas, el precipitado está formado por tres polimorfos (Vtr, Cal, Arg), siendo la Cal minoritaria. En los experimentos A22, A25 no se observa Cal. Vtr, Arg y Gp forman el precipitado tras 2 semanas de reacción.

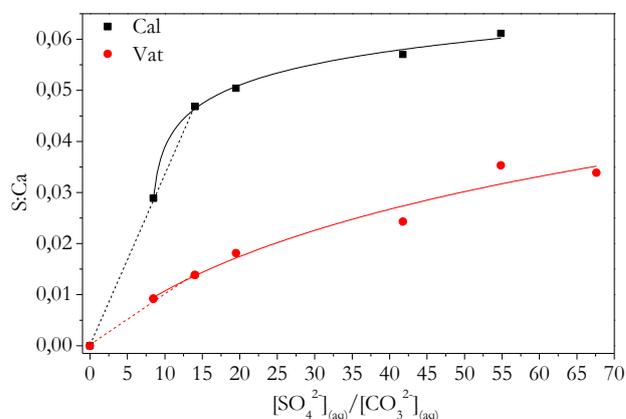
La morfología de la Cal evoluciona desde típico hábito romboédrico con caras  $\{10\bar{1}4\}$ , a cristales cada vez más alargados según  $[001]$  (Figura 1).



**Figura 1.** Cristales alargados de Cal en el experimento A5 tras 2 semanas de envejecimiento. Los análisis de EDS indican un contenido en S de 1,79% at.

Los análisis de EDS confirman la incorporación de S en la Cal y Vtr. La cantidad de S incorporada, aumenta con el ratio  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$  inicial presente en la disolución. Sin embargo, la pendiente de dichas curvas disminuye al aumentar el ratio  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$  inicial (Figura 2). Este comportamiento parece indicar que existe un límite para la incorporación de grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  en la estructura de Vtr y Cal, incluso cuando ésta está favorecida por encima de su valor de equilibrio por el efecto de la alta

sobresaturación. Los análisis de EDS indican que la cantidad de S en la Cal es siempre mayor que el de la Vtr, lo que puede estar relacionado con que la Cal precipita más tarde que la Vtr, a partir de una disolución con una relación  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$  mayor que la inicial. A lo largo del proceso de envejecimiento, el contenido de S en la Cal y Vtr disminuye progresivamente.



**Figura 2.** Relación atómica S:Ca en función de  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$  inicial. Tanto la Cal (cuadrados negros) como la Vtr (círculos rojos) muestran la misma tendencia. Para valores de  $[\text{SO}_4^{2-}] \leq 0,005\text{M}$ , la tendencia es lineal (líneas discontinuas). Para valores  $[\text{SO}_4^{2-}] \geq 0,003\text{M}$  la tendencia observada es logarítmica (líneas continuas).

## CONCLUSIONES

Los resultados experimentales muestran cómo la presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el medio de cristalización, y en condiciones cercanas a la neutralidad, favorece:

- La formación de Vtr e inhibe su transformación en otros polimorfos.
- La disolución de la Vtr y su transformación en Arg vía disolución-cristalización durante el proceso de envejecimiento.

En las condiciones tratadas en este trabajo, la presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  ejerce una influencia de carácter termodinámico en la selección polimórfica de  $\text{CaCO}_3$ .

## REFERENCIAS

- Fernández-Díaz, L., Fernández-González, A., Prieto, M. (2010): The role of sulfate groups in controlling  $\text{CaCO}_3$  polymorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 6064-6076. DOI: 10.1016/j.gca.2010.08.010.
- Tang, Y., Zhang, F., Cao, Z., Jing, W., Chen, Y., (2012): Crystallization of  $\text{CaCO}_3$  in the presence of sulfates and additives: Experimental and molecular dynamics simulation studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, **377**, 430-437. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.02.069.
- Wagterveld R.M., Yu, M., Witkamp, G. J., (2014): Polymorphic change from vaterita to aragonite under influence of sulfate: The “morning start” habit. *Journal of Crystal Growth*, **387**, 29-35. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.10.044

# Transformaciones mineralógicas y en el sistema poroso de ladrillos elaborados con lodo de diatomita calcinada y cloruro sódico

Giuseppe Cultrone (1\*), María Laura Elias (2)

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

(2) Laboratorio de Técnicas y Materiales, Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe (Argentina)

\* corresponding author: cultrone@ugr.es

**Palabras Clave:** Ladrillos, Mineralogía, Porosidad | **Key Words:** Bricks, Mineralogy, Porosity.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos tiempos ha captado la atención de los investigadores la posibilidad de utilizar productos de desecho de diversas actividades industriales en la elaboración de ladrillos. Esto se debe al gran volumen de residuos que se producen y que es difícil eliminar. Además, su adición podría abaratar los costes de producción y mejorar determinadas propiedades físicas de las piezas cocidas. Existe una bibliografía muy variada sobre el uso de residuos en ladrillos (Zhang, 2013; Muñoz et al., 2016). Para este estudio se ha considerado la incorporación de lodo de diatomita calcinada y sal común como aditivos durante el proceso de elaboración de los ladrillos. La comparación de resultados entre ladrillos elaborados sin y con estos aditivos aportará nuevos datos sobre los cambios petrofísicos que tendrán estos materiales cerámicos y serán de utilidad para la industria de la construcción y la conservación de los edificios históricos.

## METODOLOGÍA

La tierra arcillosa seleccionada para la elaboración de los ladrillos proviene de Jun, en las inmediaciones de Granada (España). Geológicamente, se trata de arcillas grises, limos y arenas de edad Turolense medio-superior en las cuales se intercalan pequeños niveles de yeso. En cuanto a los aditivos utilizados, el lodo de diatomita con restos de cebada y maíz ha sido suministrado por la empresa Cervezas Alhambra S.L. (Granada) que utiliza la diatomita en el proceso de filtrado de la cerveza. Se añadió un 10% en peso de este lodo a la tierra arcillosa. El cloruro sódico es sal marina alimentaria procedente de la empresa Salinera Española S.A. (Palma de Mallorca) y es obtenida por evaporación natural del agua del mar. Se añadió un 30% en peso de sal en el agua de amasado. Los ladrillos fueron cocidos en un horno eléctrico Herotec CR-35 a 800, 950 y 1100 °C. La mineralogía de la materia prima y de las piezas cocidas se

determinó mediante difracción de rayos X utilizando un equipo Philips X'Pert PRO. Las condiciones de trabajo fueron: radiación  $\text{CuK}\alpha$ , 45 kV, 40 mA, zona explorada  $3\text{-}60^\circ$   $2\theta$  y velocidad de goniómetro  $0,1\text{ }20\text{s}^{-1}$ . La interpretación de los resultados se llevó a cabo mediante el programa informático X PowderX. El estudio del sistema poroso de los ladrillos con y sin aditivos se llevó a cabo mediante ensayos hídricos y porosimetría de inyección de mercurio. En el primer caso se realizaron ensayos de absorción y desorción de agua sobre probetas cúbicas de 4 cm de lado de acuerdo con las normas UNE-EN 13755 (2008) y Normal 29/88 (1988) respectivamente, y en el segundo se utilizó un porosímetro Micromeritics Autopore III 9410 analizando fragmentos de ladrillo de aproximadamente  $1\text{ cm}^3$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Mineralogía

La tierra arcillosa de Jun se compone de cuarzo y filosilicatos (sobre todo illita y paragonita) y menores cantidades de plagioclasas, feldespatos potásicos, yeso, calcita y dolomita (Tabla 1). El lodo de diatomita calcinada presenta cristobalita además de cuarzo, calcita y albita. Las muestras sin aditivos cocidas a 800 °C contienen sobre todo cuarzo, feldespatos y plagioclasas. De los carbonatos identificados en la materia prima, la dolomita ya no está presente mientras queda todavía una pequeña cantidad de calcita. Los filosilicatos disminuyen en concentraciones quedando las fases dioxiladas de illita y paragonita. A 950 °C desaparecen también calcita y paragonita y comienzan a desarrollarse nuevas fases minerales fruto de la reacción entre carbonatos y silicatos. Es el caso de la gehlenita y de la plagioclasa de tipo anortítico. A 1100 °C se observa un considerable aumento en anortita y aparece también el dióxido. El cuarzo disminuye en concentraciones por su reacción con los carbonatos para formar silicatos de calcio y de

calcio y magnesio. Debido a la presencia de yeso en la materia prima, los ladrillos cocidos contienen anhidrita (Tabla 1).

Las muestras con cloruro sódico comienzan a vitrificar antes que las demás. Este comportamiento es evidente ya a 950 °C y se acentúa a 1100 °C. En cuanto a la mineralogía se anticipa la aparición del dióxido a 950 °C que aumenta en concentración a 1100 °C y se desarrolla la mullita únicamente en este grupo de ladrillos. Otra fase mineral que ha sido identificada es la molysita (FeCl<sub>3</sub>) debido a la reacción de la sal con el hierro presente en la matriz. De hecho, los ladrillos elaborados con sal son de color más claro respecto a los otros dos grupos, señal de que parte del hierro se incorpora en la estructura de esta nueva fase mineral, dificultando así la formación de hematites. En las muestras con diatomita, a 950 °C se observan trazas de cristobalita cuya concentración aumenta a 1100 °C. El incremento de temperatura desarrolla los mismos silicatos (gehlenita, anortita y dióxido) ya observados en los otros ladrillos (Tabla 1).

	<i>sin aditivos</i>			<i>NaCl</i>			<i>diatomita</i>		
	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>1</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>1</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>1</i>
Qz	***	***	**	***	***	**	***	***	**
Illt	**	**		**	*		**	**	
Pg	*			*			*		
Pl	*	**	***	*	***	***	*	***	***
Fs	**	*	*	**	*	*	**	*	*
Cal	t						t		
Anh	*	*	*	*	*		*	*	*
Hem		t	t	t	t	t	t	t	t
Gh		*	*		t	t		*	*
Di			*		*	**			*
Mul						*			
Mo				t	t	t			
Crs							t	t	*

**Tabla 1.** Mineralogía de los ladrillos con y sin aditivos cocidos a 800 °C (8), 950 °C (9) y 1100 °C (1). Leyenda: Qz = cuarzo; Illt = illita; Pg = paragonita; Pl = plagioclasas; Fs = feldespatos; Cal = calcita; Anh = anhidrita; Hem = hematites; Gh = gehlenita; Di = dióxido; Mul = mullita; Mo = molysita; Crs = cristobalita. \*\*\* = muy abundante; \*\* = abundante; \* = escaso; t = en trazas.

### Sistema poroso

Los ladrillos elaborados con lodo de diatomita absorben mucha más agua respecto a los ladrillos sin aditivos o con sal. En todas las muestras disminuye el coeficiente de saturación con el aumento de la temperatura de cocción y, paralelamente, empeora el grado de interconexión entre los poros. Estos resultados indican que el aumento de la temperatura influye en la modificación del sistema poroso, con el desarrollo de la fase vítrea y la reducción de comunicación entre los poros. Las muestras elaboradas con lodo de diatomita son las más porosas. Este parámetro, junto con el de absorción de agua, demuestra que el lodo de diatomita está modificando el sistema poroso de los ladrillos de manera más significativa que el cloruro sódico. El índice de secado es bastante similar en todas las muestras.

Todos los ladrillos presentan distribución porométrica unimodal con la concentración máxima de los poros en torno a 1 µm. Este máximo se va desplazando hacia poros más grandes conforme aumenta la temperatura de cocción, un desplazamiento que es más marcado en presencia de cloruro sódico y, sobre todo, con la adición de lodo de diatomita. Paralelamente, desde 800 °C a 1100 °C se registra la disminución de los poros más pequeños al descender el valor de superficie específica. El cloruro sódico, al ser un fundente de baja temperatura, disminuye la superficie específica de manera más importante que en los otros dos grupos, sobre todo a 800 °C. Estas diferencias se reducen a 950 °C cuando la sinterización y vitrificación interviene también en los demás ladrillos.

### CONCLUSIONES

La tierra arcillosa de Jun sufre importantes cambios mineralógicos tras la cocción de los ladrillos debido a la descomposición de los carbonatos y filosilicatos y la reacción con cuarzo y feldespatos para formar nuevos silicatos de calcio (gehlenita y anortita) y de calcio y magnesio (dióxido). La inclusión de aditivos comporta la aparición de otros minerales como la molysita y la mullita en presencia de cloruro sódico y de cristobalita cuando se ha añadido diatomita. Todas las muestras van vitrificando con el aumento de la temperatura de cocción. Esto determina cambios en el sistema poroso de los materiales cerámicos como el aumento del tamaño de los poros a la vez que disminuye el grado de interconexión entre ellos. El lodo de diatomita calcinada da lugar a ladrillos más porosos y con mayor capacidad de absorber agua. A nivel general, los ladrillos elaborados con la adición de cloruro sódico y cocidos a 800 °C podrían ser una válida alternativa a los sin aditivos y cocidos a temperaturas más altas ya que es posible obtener piezas parcialmente vitrificadas y, por tanto, más compactas gracias a la propiedad fundente de esta sal.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación RNM 179 de la Junta de Andalucía y el Proyecto de Investigación MAT-2016-75889-R.

### REFERENCIAS

- Muñoz, P., Morales M.P., Letelier V., Mendivil, M.A. (2016): Fired clay bricks made by adding wastes: assessment of the impact on physical, mechanical and thermal properties. *Constr. Build. Mater.*, **125**, 241-252.
- Normal 29/88 (1988): Misura dell'indice di asciugamento (drying index). CNR-ICR, Roma
- UNE-EN 13755 (2008): Natural stone test methods. Determination of water absorption at atmospheric pressure. AENOR, Madrid.
- Zhang, L. (2013): Production of bricks from waste materials. A review. *Constr. Build. Mater.*, **47**, 643-655.

# Geology, geochemistry and mineralogy of the Loma de Hierro Ni-laterite deposit, Venezuela

Cristina Domènech (1\*), Salvador Galí (1), Marite P. Ancco (1), Cristina Villanova-de-Benavent (2), Josep M. Soler (3), Williams Meléndez (4), José Rondón (5), Joaquín A. Proenza (1)

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

(2) School of Environment and Technology, University of Brighton, Lewes Road, BN4 2GJ Brighton (Reino Unido)

(3) Institute of Environmental Assessment and Water Research, IDAEA-CSIC, 08034 Barcelona, Catalunya (Espanya)

(4) Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, Av. Minerva, Caracas 1053 (Venezuela)

(5) Instituto Nacional de Geología y Minería, Av. Lecuna, Parque Central, Torre Oeste, Caracas 1015 (Venezuela)

\* corresponding author: cristina.domenech@ub.edu

**Palabras Clave:** Níquel, Loma de Hierro, laterita. | **Key Words:** Nickel, Loma de Hierro, laterite.

## INTRODUCTION

Ni-laterite deposits host over 60% of the world-based Ni resources (McRae, 2018). They formed from the weathering of Mg-rich ultramafic rocks exposed to the surface under favorable topography and climatic conditions. The typical Ni-laterite profile is characterized by a partially serpentinized parent rock (protolith) at the bottom followed by a saprolite horizon (dominated by secondary Si- and Mg-bearing minerals), and a limonitic horizon, dominated by goethite that evolves to hematite with time (e.g. Golightly, 2010). Ni originally liberated from olivine is concentrated in different secondary minerals such as goethite in the limonite and garnierites, secondary serpentines and/or smectite in the saprolite zone (Pelletier 1996; Villanova-de-Benavent et al. 2014). Ni-laterites are classified according to their dominant Ni-bearing ore in (a) hydrous-Mg-silicate, (b) clay and (c) oxide type deposits (Brand et al. 1998).

The Caribbean region accounts for about 10% of the world's Ni resources. Eastern Cuba and the central Dominican Republic contain the largest reserves. They have recently been characterized as worthy targets for critical metals (Aiglsperger et al., 2016). Other Ni-laterite deposits in the region such as that of Loma de Hierro in Venezuela have been under exploitation but limited information is available. In this study, a preliminary geological, geochemical and mineralogical description of the Loma de Hierro Ni-laterite deposit is presented.

## THE LOMA DE HIERRO Ni-LATERITE

The Loma de Hierro deposit is located 50 km SW of Caracas at 1200-1400 m of altitude and developed over a Cretaceous serpentinized peridotite body. With an elongated shape (ENE direction), its dimensions are 21 km × 5 km and a thickness of 5-25 m. Laterite is well developed along plateaus and mild slopes, and thinner or non-existent along steep slopes (Jurkovic, 1963; Soler et al. 2008). Lateritization started in the Oligocene-Miocene (~20 Ma ago).

The sampled profile is ~30 m thick. From bottom to top, a parent rock peridotite, a saprolite (~20 m) and a limonite zone (10 m) are recognized. The transition between the parent rock and saprolite is progressive and the degree of alteration is apparent by color and density changes (increase of porosity), while the limit between saprolite and the limonitic horizon is sharp and irregular (Fig. 1).

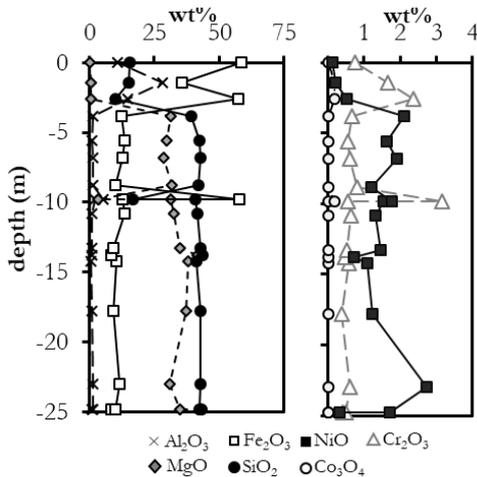
Samples were collected in March 2017. Major and minor element concentrations were determined by XRF and ICP-MS at the Actlabs Laboratories (Canada). Thin and polished sections were studied by optical microscopy. SEM-EDS, EMP and XRD measurements were performed at the Centres Científics i Tecnològics of the UB (CCiT-UB, Spain) and mineral quantitative analyses were performed by the Rietveld method using the TOPAS V4 software.



**Fig 1.** Field view of the investigated Ni-laterite profile from the Loma de Hierro deposit (Venezuela).

## WHOLE ROCK CHEMISTRY

Fig. 2 shows the major element chemical composition of the studied profile. There is a clear distinction between the Fe-rich zone (the upper 3 m) and the lower Mg- and Si-rich zone (saprolite). The Mg discontinuity is clearly marked at 3-4 m depth. NiO contents are around 2wt% in the saprolite zone, while they significantly decrease in the limonite zone. In this zone, Cr and Co contents increase compared to those in the saprolite.



**Fig 2.** Major element and Cr, Ni and Co concentrations (wt%) as a function of depth in the studied profile.

## MINERALOGY OF THE PROFILE

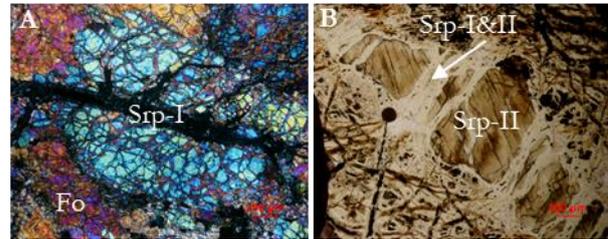
The parent rock is a partially serpentinized harzburgite-with 70wt% forsterite, 20wt% enstatite, ~4wt% serpentine (Srp-I) in fractures and grain boundaries and other minor minerals (magnetite, Cr-spinel) (Fig.3a).

The saprolite horizon preserves the primary texture of the parent rock, but olivine and enstatite are progressively altered to Ni-enriched serpentine (Srp-II) and talc (and possibly other minor phyllosilicates) (Fig.3b). Veins are often filled by garnierite, with very high Ni contents (up to 22wt% NiO). In the limonitic horizon, most of the Si and Mg have been leached, and only Fe- and Al-oxyhydroxides and quartz remain (30wt% goethite, 15wt% hematite, 25wt% gibbsite, 10wt% quartz). Relict Cr-spinel crystals are preserved. The amount of hematite is higher at the top of the limonitic horizon, which is Ni-poor contrasting with other lateritic ore deposits in the Caribbean area.

## DISCUSSION AND CONCLUSIONS

As most of Ni is found in garnierites and Srp-II in the saprolite zone, the Loma de Hierro Ni-laterite deposit is classified as a hydrous-Mg-silicate type deposit. Its location in a tectonically active region and its high altitude would have allowed the development of a thick saprolite horizon by maintaining a low phreatic level and a thin limonite horizon because of high erosion rates (Butt and Cluzel, 2013), which in addition may account

for removal, transport and redeposition of this material. Compared to other deposits, e.g. Moa Bay in Cuba, the limonite horizon is Ni-poor but rich in hematite. Due to the ageing processes, Ni would have been leached from goethite and accumulated in the serpentine II and garnierites below.



**Fig 3.** Optical photomicrographs showing characteristic textures of the described horizons. A) Crossed-polar image of forsterite (Fo) and serpentine I (Srp-I) in the protolith. B) Plane-polarized light image of an enstatite crystal totally altered to serpentine II (Srp-II) and crosscut by veins filled with Srp-I and Srp-II in the upper saprolite horizon.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the personnel from Minera Loma de Níquel for permission to access the mine and assistance in the field.

## REFERENCES

- Aiglsperger, T., Proenza, J. A., Lewis, J. F., Labrador, M., Svojtka, M., Rojas-Purón, A., Longo, F. and Durisova, J. (2016): Critical metals (REE, Sc, PGE) in Ni-laterites from Cuba and the Dominican Republic. *Ore Geol. Rev.* **73**, 127–147.
- Butt, C.R.M. & Cluzel, D. (2013): Nickel laterite ore deposits: weathered serpentinites. *Elements* **9**, 123–128.
- Brand, N.W., Butt, C.R.M., Elias, M. (1998): Nickel laterites: classification and features. *AGSO J Australian Geol Geoph* **17**, 81–88.
- Golightly, J.P. (2010): Progress in understanding the evolution of nickel laterites. *Soc Eco Geo Spe Pub* **15**, 451–485.
- Jurkovic, I. (1963): Some geochemical aspects about the genesis of the nickel deposit Loma de Hierro (Venezuela). *Geoloski Vjesnik* **17**, 103–112.
- McRae, M.E. (2018): Nickel. USGS mineral commodity summaries, **703**, 648-7743.
- Pelletier, B. (1996): Serpentes in nickel silicate ore from New Caledonia. *Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series - Nickel conference, Kalgoorlie (Western Australia)* **6/96** 197–205.
- Soler, J.M., Cama, J., Galí, S., Meléndez, W., Ramírez, A., Estanga, J. (2008): Composition and dissolution kinetics of garnierite from the Loma de Hierro Ni-laterite deposit, Venezuela. *Chem. Geol* **249**, 191-202.
- Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A., Galí, S., García-Casco, A., Tauler, E., Lewis, J.F., Longo, F. (2014): Garnierites and garnierites: textures, mineralogy and geochemistry of garnierites in the Falcondo Ni-laterite deposit, Dominican Republic. *Ore Geol Rev* **58**, 91–109.

# Talleres de mineralogía adaptados para público diverso

Omid Fesharaki (1,2\*), Nuria Iglesias (2), Alfonso Durán (1), Alejandra García-Frank (1,2)

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

(2) Asociación Ciencia sin Barreras. Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

\* corresponding author: [omidfesh@ucm.es](mailto:omidfesh@ucm.es)

**Palabras Clave:** Divulgación científica, Diversidad funcional, Materiales didácticos, Mineralogía. | **Key Words:** Scientific dissemination, Functional diversity, Didactic materials, Mineralogy.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente las noticias sobre hallazgos científicos en los medios de comunicación son mucho más comunes que en décadas pasadas. Pero estas informaciones le llegan al público no especializado como acontecimientos lejanos y “solo para científicos”. Al no ser partícipes de estos conocimientos, los ciudadanos no llegan a una clara comprensión de su importancia y por ende a su valoración. Es por lo tanto necesario que los nuevos conocimientos se divulguen por otros medios que hagan partícipes a los ciudadanos, que por otra parte, son los que por medio de sus impuestos financian las diferentes investigaciones, y deberían ser receptores de los resultados en forma de actividades de divulgación científica. En la última década este tipo de actividades de divulgación, ofertadas por museos, universidades y otras instituciones de investigación han aumentado considerablemente (Fesharaki, 2016). Sin embargo, aún existen problemas, como puede ser la temporalidad de estas actividades, en general asociadas a semanas de la ciencia, la noche de los investigadores y otras acciones similares. Tampoco llegan por igual a todos los ciudadanos, estando cada vez más aceptado su interés como actividades complementarias para alumnos de educación obligatoria, pero no así para personas adultas o para personas con diversidad funcional. Diversas organizaciones y proyectos intentan paliar este vacío de actividades adaptadas para público diverso. Entre éstos un grupo de profesores universitarios, investigadores, personal de administración y estudiantes establecieron en 2014 la Asociación Ciencia sin Barreras (García-Frank *et al.*, 2016). Esta asociación aglutina profesionales de diversos campos de la ciencia. En el campo de la Geología la mayoría de los participantes procedemos del proyecto Geodivulgar (proyecto de innovación docente de la Universidad Complutense de Madrid). El principal objetivo es acercar la ciencia, en este caso la Geología, a todos los ciudadanos sin excepciones, y por lo tanto, se dedica especial esfuerzo a la adaptación y preparación de materiales didácticos para personas con diversidad

funcional. La adaptación debe regirse por el Diseño Universal, que permite que una misma actividad sea apta para todas las personas con independencia de sus capacidades (Fesharaki *et al.*, 2016). Además, el uso de materiales multisensoriales posibilita que personas con alguna discapacidad, mediante el uso de diferentes sentidos, puedan acceder a la información científica. Entre las actividades ofertadas por Geodivulgar destacan hasta la fecha aquellas que tienen que ver con la paleontología, el tiempo geológico, las rocas y la geodinámica (p. ej. Gómez-Heras *et al.*, 2014). En este resumen describimos una nueva actividad implementada para la Semana de la Ciencia de Madrid en 2017 y que posteriormente ha sido realizada en varias ocasiones, y cuya temática gira en torno a la clasificación, las propiedades y los usos de los minerales más comunes.

## DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

La propuesta que describimos es fácilmente aplicable en cualquier centro con una colección básica de los minerales más comunes en muestras de mano. La actividad se realizó en el laboratorio de Geología General de la facultad de Ciencias Geológicas de la UCM. Se estructuró en cuatro talleres de 30 minutos de duración cada uno por los que irían rotando los alumnos repartidos en grupos. Estos talleres fueron: (1) ¿qué es qué? consistente en enseñar a los participantes qué se considera mineral y que no; (2) ¿cómo se forman los minerales? para mostrar los medios y procesos que propician la cristalización de las diferentes fases minerales; (3) ¿cómo se clasifica un mineral? consistente en que cada alumno descubra las propiedades de varios minerales y su clasificación mediante el uso de claves dicotómicas; (4) ¿para qué sirve este mineral? para relacionar las propiedades de los minerales con sus usos en la vida cotidiana.

## LOS PARTICIPANTES Y LOS MATERIALES

Hasta el momento la actividad ha sido realizada por alumnos procedentes de centros de Educación Secundaria Obligatoria y de Educación Especial. En relación con estos últimos han realizado la actividad veinte alumnos del colegio El Sol de Madrid (con discapacidad auditiva y problemas de aprendizaje) y quince alumnos del curso universitario STUNIN (primeros estudios superiores inclusivos para alumnos con discapacidad intelectual de la UCM). En ninguno de los casos había una homogeneidad en el grado de discapacidad ni los conocimientos previos que tenía cada uno de los participantes. Por esta razón para la realización de los cuatro grupos que irían rotando por los talleres los alumnos se agruparon por niveles de conocimiento y grados de discapacidad similares.

En cuanto a los materiales se han usado una colección de 20 minerales (muestras de mano), así como fósiles y otros restos considerados como biominerales (conchas, huesos,...) o materiales orgánicos (pelo, uñas, etc.), claves dicotómicas preparadas para la actividad, fichas con imágenes de usos de minerales, estructuras cristalográficas metálicas, etc. (Fig. 1).



*Fig 1. Ejemplo de la actividad realizada con alumnos del centro El Sol (Madrid).*

## VALORACIÓN Y CONCLUSIONES

Para evaluar el éxito de la actividad se implementaron dos cuestionarios similares para pasar a los alumnos antes de la actividad y una semana después de la actividad. Los cuestionarios estaban adaptados a las características de los alumnos por lo que, en general, se componían de preguntas de opción múltiple, dibujos o preguntas para seleccionar materiales de entre una lista que según los alumnos podrían necesitar el uso de minerales en su preparación. Los resultados preliminares muestran casi un total desconocimiento de esta ciencia previamente a la actividad. En cuanto a los cuestionarios posteriores reflejan una gran diversidad. Varios alumnos han contestado correctamente a casi todas las cuestiones planteadas, mientras que otros alumnos, aún teniendo mejor puntuación que en el pre-test siguen teniendo muchos errores, principalmente en relación con los materiales que pueden ser considerados como minerales y en menor medida con la clasificación de un mineral.

A pesar de que aún se deben realizar mejoras en el planteamiento del taller y ampliar el número de datos procedentes de los cuestionarios, podemos indicar que estos resultados nos permiten ser optimistas y animar a otros investigadores a adaptar sus conocimientos para poder divulgarlos a toda la sociedad.

## REFERENCIAS

- Fesharaki, O. (2016): Análisis Paleoambiental y Paleoclimático de los Yacimientos de Somosaguas y Húmera (Mioceno Medio, Madrid): Sedimentología, Petrología, Mineralogía y Aplicación a Divulgación e Innovación Educativa. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. 366 p.
- Fesharaki, O., García-Frank, A., Iglesias Álvarez, N., Gómez-Heras, M., Martín-Perea, D., Rico, R. (2016): Diseño Universal y materiales multisensoriales en las actividades de divulgación de Geodivulgar con la Asociación Ciencia sin Barreras. *Geo-Temas*, **16**, 729-732.
- García-Frank, A., Gomez-Heras, M., Fesharaki, O., Iglesias Álvarez, N., Gonzalo Parra, L. (2016): "Science without Barriers": towards the take-off of Social Palaeontology. *Palaeontological Association Newsletter*, **91**, 50-55.
- Gómez-Heras, M., Gonzalo, L., García-Frank, A., Sarmiento, G.N., González, L. et al. (2014): Geología para sordociegos: una experiencia multisensorial para la divulgación de la ciencia. *El CSIC en la escuela*, **10**, 45-55.

# Nuevos datos sobre el origen de las mineralizaciones de celestina (SrSO<sub>4</sub>) de la cuenca de Granada

Pablo Forjanes (1,2\*), José Manuel Astilleros (1,3), Lurdes Fernández-Díaz (1,3), José Miguel Nieto (2)

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

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

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

\* corresponding author: pforjane@ucm.es

**Palabras Clave:** Celestina, Evaporitas, Granada | **Key Words:** Celestine, Evaporites, Granada

## INTRODUCCIÓN

La celestina (SrSO<sub>4</sub>) es un sulfato con importantes aplicaciones industriales. Suele aparecer en pequeñas acumulaciones generadas por el reemplazamiento de calcitas biogénicas y aragonitos ricos en Sr durante la diagénesis. También puede acumularse en grandes volúmenes, formando depósitos con importancia económica, y cuyo mecanismo de formación se ha estado discutiendo desde mediados del siglo XX. Estos depósitos suelen aparecer asociados a carbonatos marinos costeros y/o a evaporitas. Por este motivo, los primeros modelos genéticos de este tipo de depósitos relacionan su formación con la precipitación directa de celestina a partir del agua del mar, tras una evaporación continuada (hipótesis singenética; Müller, 1962). Sin embargo, esta hipótesis no permite dar una explicación satisfactoria a las enormes masas de celestina (a veces, varios millones de toneladas) que constituyen estos depósitos, ya que el mecanismo de evaporación de agua de mar es, necesariamente, muy poco efectivo. Teniendo en cuenta este hecho, Hanor (2004) propuso una hipótesis genética alternativa. En este modelo se plantea que los grandes depósitos de celestina se originan como consecuencia del desarrollo de procesos de reemplazamiento de rocas preexistentes, carbonatos y sulfatos sedimentarios, a través de su interacción con salmueras de cuenca (hipótesis epigenética).

Dentro del debate sobre el origen de los grandes yacimientos de celestina, adquieren un papel relevante los yacimientos de celestina de Granada. De estos yacimientos se extraen más de 100.000 toneladas de celestina al año y su origen se está reconsiderando desde hace poco. La celestina se presenta asociada a dos bandas evaporíticas (Escúzar y Monteive) intercaladas con calizas y dolomías micríticas. Las evaporitas tienen textura estromatolítica y están reemplazadas por celestina. La celestina de Granada se ha interpretado tradicionalmente como el resultado del reemplazamiento de estromatolitos carbonáticos de agua dulce en un ambiente costero evaporítico, donde el Sr procedería del agua del mar (Martín et al., 1984). Sin embargo, estudios

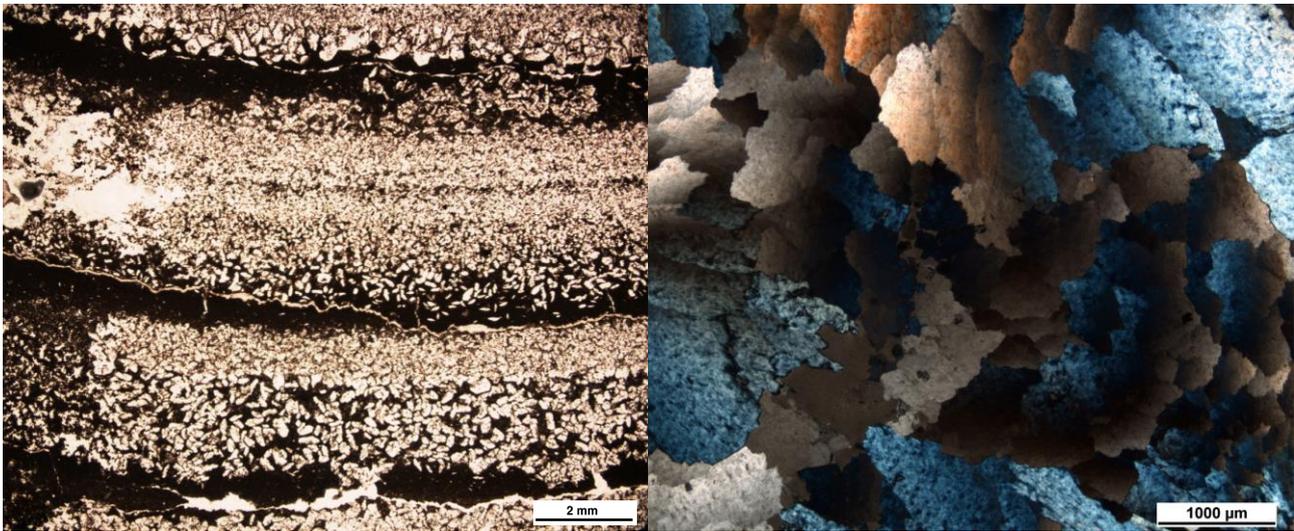
petrográficos, geoquímicos e isotópicos recientes han conducido a la reinterpretación del origen de estos yacimientos (García-Veigas et al., 2014). En concreto, los datos isotópicos de la celestina indican que este mineral no está relacionado con el agua del mar mioceno sino con los yesos de la cuenca de Granada. Esta información llevó a García-Veigas et al. (2015) a proponer un nuevo modelo genético para estos depósitos de celestina, inspirado en el propuesto por Hanor (2004). De acuerdo con este nuevo modelo, la celestina se formó al interaccionar salmueras de cuenca con los yesos estromatolíticos, lo que condujo al reemplazamiento epigenético de estos últimos por celestina a través de reacciones de disolución-cristalización.

## OBJETIVOS Y EXPERIMENTAL

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de un estudio con microscopía óptica y microsonda electrónica de las mineralizaciones de celestina de Granada. El objetivo es comprender, en la medida de lo posible, los procesos genéticos que generaron estos yacimientos. Para ello, se han estudiado muestras del yacimiento de Monteive, tanto de la roca encajante como de la mineralización. Se han preparado láminas delgadas y probetas pulidas para su observación mediante microscopía óptica. Las probetas también se han utilizado para estudiar las muestras mediante microsonda electrónica (JEOL JXA8200), obteniéndose mapas composicionales de Sr, Ba, Ca y S.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

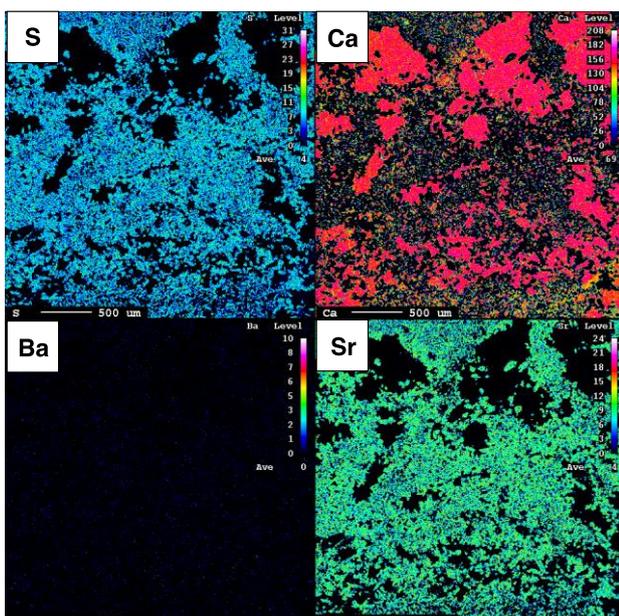
La observación bajo el microscopio de los yesos de la cuenca de Granada, en los que encaja la mineralización de celestina, permitió observar la existencia de una textura bandeada formada por bandas de dolomicrita microcristalina (bandas oscuras) que se alternan con otras bandas más claras, formadas mayoritariamente por cristales de yeso de hasta 50 μm (Fig. 1) Por su parte, las muestras mineralizadas están dominadas por celestina, en una proporción que supera ampliamente el 80%. La



**Fig. 1.** Bandas alternantes de dolomierita (bandas oscuras) con cristales de yeso subredondeado intercrecido con micrita (bandas claras) en las muestras de los yesos de Agrón en los que se inserta la mineralización de celestina. **Fig. 2.** Mosaico de cristales de celestina

celestina se presenta de dos formas diferentes: bien en forma de grandes cristales aciculares y prismáticos de hasta 1 mm, desarrollados en el interior de fracturas (Fig. 2), bien en forma de cristales micrométricos con morfología subredondeada, los cuales están distribuidos en la matriz dominada por el yeso y la micrita.

El estudio de las muestras mineralizadas con microsonda electrónica permite diferenciar dos zonas (Fig. 3): a) sectores ricos en Ca (sin S ni Sr), que corresponden a la matriz de calcita micrítica primaria que no habría sufrido transformación; y b) sectores ricos en S y Sr, y con cantidades bajas de Ca, que corresponderían a los sectores anteriormente ocupados por yeso, y que habrían sido parcialmente reemplazados por celestina. Ninguna de las muestras contiene Ba. La presencia de pequeñas concentraciones de Sr que aparecen asociadas a zonas muy pobres en S se podría justificar por la existencia de cantidades menores de estroncianita ( $\text{SrCO}_3$ ).



**Fig. 3.** Mapas composicionales de S, Ca, Ba y Sr de las muestras mineralizadas obtenidas mediante microsonda electrónica.

Los datos obtenidos en este trabajo son consistentes con la formación de la celestina a través del reemplazamiento de los yesos, sin que se produjera una alteración significativa de los carbonatos, y, por tanto, apoyan el modelo genético propuesto por García-Veigas et al. (2015). Las bajas concentraciones de Ba detectadas en las muestras estudiadas parecen indicar que este elemento era muy minoritario en los fluidos que dieron lugar a este yacimiento. Esto es coherente además con la hipótesis de Hanor (2004) que planteaba que para formar grandes yacimientos era necesario formar fluidos con relaciones Sr/Ba muy altas, superiores a 1000. Solo de esta forma podría precipitar celestina en vez de la mucho más insoluble barita.

## REFERENCIAS

- García-Veigas, J., Rosell, L., Candón, D.I., Gilbert, L., Martín, J.M., Torres-Ruiz, J. y Ortí, F.. (2015). Large celestine orebodies formed by early-diagenetic replacement of gypsified stromatolites. *Ore Geology Reviews*, **64**, 187-1
- Hanor, J.S. (2004). A model for the origin of large carbonate-and evaporite-hosted celestine ( $\text{SrSO}_4$ ) deposits. *Journal of Sedimentary Research*, **74**(2), 168-175.
- Martín, J., Ortega-Huertas, M., y Torres-Ruiz, J. (1984). Genesis and evolution of strontium deposits of the Granada Basin (southeastern Spain): evidence of diagenetic replacement of a stromatolite belt. *Sedimentary geology*, **39**(3-4),
- Muller, G. (1962). Zur Geochemie des Strontiums in ozeanen Evaporites unter besonderer Berücksichtigung der sedimentaren Coelestin lagerstätte von Hemmelte-West (Sud-Oldenburg): *Geologie, 11. Beih*, **35**, 1-90.

# Mineralogy and porosity of a 13 years *in situ* concrete/bentonite contact by image processing of quantitative elemental mapping and $^{14}\text{C}$ MethylMethAcrylate (MMA) impregnated samples

Stephane Gaboreau (1), Enrique Rodríguez-Cañas (2), Jaime Cuevas (3\*)

(1) BRGM Environment and Process Division, 3, Avenue Claude Guillemin, F-45060 Orléans Cedex, (France)

(2) Servicio Interdepartamental de Investigación. F. Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (España)

(3) Departamento de Geología y Geoquímica. F. Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Madrid (España)

\* corresponding author: jaime.cuevas@uam.es

**Palabras Clave:** Almacenamiento geológico profundo, Alteración geoquímica, Porosidad, Análisis de imagen. | **Key Words:** Deep geological repositories, Geochemical alteration, Porosity, Image processing.

## INTRODUCTION

Deep geological repositories (DGR) are actually the available solution for safe long-term storage of high-level radioactive waste (HLRW). The waste would be isolated from the biosphere by a system of engineered and natural barriers. The engineered barrier system (EBS) usually consists of a metal sleeve surrounding the waste, forming a canister cylinder, followed by a compacted bentonite clay barrier. The host rock, in which access galleries are excavated, will need concrete vaults for supporting the walls (clay rocks) or concrete plugs (crystalline rocks) to seal and stop the swelling of the hydrated bentonite backfill inside gallery. DGR would gain confidence according to the detailed multi-scale analysis and characterization carried out after the dismantling of long-term (10-30 years) *in-situ* simulated experiments. The FEBEX project was one of these experiments implemented in the underground research laboratory (URL) located at the Grimsel test site in Switzerland. It was based on the Spanish disposal reference concept for disposal of HLRW in crystalline rock (Huertas et al., 2005). Two cylinder heaters were maintained at a constant temperature of 100°C on their surface, facing an annulus of compacted bentonite that filled the gap up to the granitic wall. A concrete plug was applied to seal the drift end. The operational stage started in 1997. In 2002, after five years of operation, one of the heaters was switched off and dismantled, along with the surrounding bentonite. A concrete plug was made by a shotcrete technology to seal the remaining part of the experiment. The experiment was definitively dismantled in 2015. The 13 years (2002-2015) concrete-bentonite interface is the focus of this study. It is a small piece of a global and exhaustive characterization work (FEBEX-dp and part of CEBAMA UE projects) attempting to describe the microstructural and geochemical perturbation produced in the reaction of concrete and bentonite. The paper

deals to show some microstructural and mineralogical aspects revealed using the methodologies described by Gaboreau et al. (2012, 2017) studying both clay and concrete materials.

## MATERIALS

The FEBEX bentonite was extracted from the Cortijo de Archidona deposit (Almería, Spain). The montmorillonite content of the FEBEX bentonite is above 90 wt.% ( $92 \pm 3$  %) and contains variable quantities of quartz ( $2 \pm 1$  wt.%), plagioclase ( $3 \pm 1$  wt.%), K-feldspar (traces), calcite ( $1 \pm 0.5$  wt.%), and cristobalite-trydimite ( $2 \pm 1$  wt.%) (Ramírez et al., 2002).

The composition of the shotcreted plug was: CEM II A-L 32.5R paste ( $430 \text{ kg/m}^3$ ), water ( $170 \text{ kg/m}^3$ ), nanosilica ( $30 \text{ kg/m}^3$ ), aggregates 0-8 mm  $1700 \text{ kg/m}^3$ , steel fibres ( $50 \text{ kg/m}^3$ ), polypropylene fibres ( $800 \text{ g/m}^3$ ) and superplasticizer, curing and accelerator compounds ( $< 10\%$  in cement weight). The first layer of the shotcreting (up to 2cm thickness) rebounded, so additives were slightly re-adjusted (Bárcena et al., 2003). Bulk mineralogy consists of quartz (40-30 wt%), calcite (30-20 wt%), plagioclase (albite, 15-10 wt%), orthoclase (10-5 %), ettringite (10-5 %) and portlandite, biotite, muscovite, and clinocllore ( $< 5\%$ ). The mineralogy is complex and it is not possible to ascertain the contents of anhydrous cement phases or calcium silicates hydrates C-S-H.

Several unaltered bentonite/concrete contacts were obtained by a special overcoring technique (Jenni et al., 2014). Small drillings (up to 3-4 m long) were practiced around the desired core section and filled with a polymer for induration. Then the core drilling was able to capture the undisturbed contact (Fig. 1).

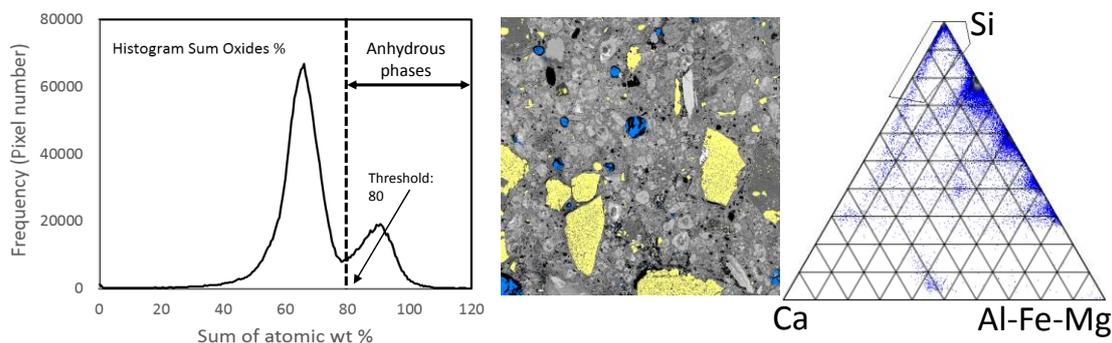
## METHODS OF ANALYSIS AND RESULTS

The samples were impregnated in  $^{14}\text{C}$  MMA during more than 4 months in order to achieve fully access even to the smectite interlayer porosity. Then, quantitative porosity measurements can be done by autoradiography (Fig. 2). It came evident that there is a porosity increase in concrete affecting more than 2 cm thickness from the bentonite contact. This is presumably related to the initial quality of the shotcreting.



**Fig 1.** Undisturbed 13 years bentonite (left)/ concrete (right) contact.

Quantitative X-ray intensity maps and BSE image were acquired with a Cameca SX Five EPMA equipped with five wavelength dispersive spectrometer (WDS) allowing totake 512x512 pixel elemental maps with a spatial resolution of  $2\mu\text{m}$  per pixel. It is possible to compute mineral/phase maps based on procedures of chemical segmentation using ternary scatter plot projections.



**Fig 3.** Example of image segmentation process for anhydrous silica grains (quartz in yellow; % oxide composition sums 100% if H or C is absent). Blue shades are etringite grains previously segmented using a S-Ca-Al diagram.

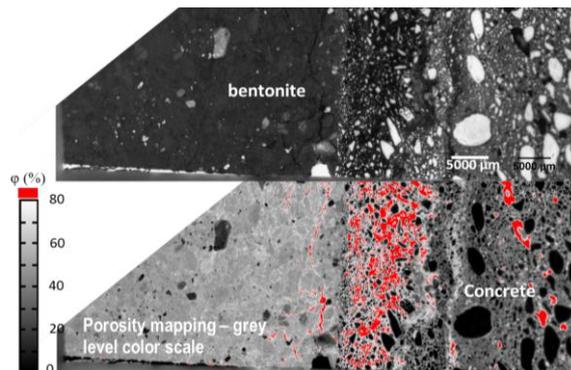
## REFERENCES

Bárcena, I., Fuentes-Cantillana, J.L., García-Siñeriz, J.L. (2003): Dismantling of heater 1 at the FEBEX “in situ” test. Description of operations. Project Deliverable D7. <http://www.grimsel.com/gts-phase-v/febex>.

Gaboreau, S., Pret, D., Monttouillout, V., Henocq, P., Robinet, J-C, Tournassat, C. (2017): Quantitative mineralogical mapping of hydrated low pH concrete. *Cem. Conc. Comp.* 83, 360-373.

Gaboreau, S., Lerouge, C., Dewonck, S., Linard, Y., Bourbon, X., Fialips, C. I., et al. (2012): In-situ interaction of cement paste and shotcrete with claystones in a deep disposal context. *Am. J. Sci.* 312, 314–356.

Huertas, F. et al. (2006): Full-scale Engineered Barriers Experiment. Updated Final Report 1994-2004. Enresa, Technical Report 05-0/2006.



**Fig 2.** Autoradiography of  $^{14}\text{C}$  MMA impregnated concrete/ bentonite contact. Porosity scale and measurements.

In **Fig. 3** the pixels related to quartz (Si pole) have been separated from other anhydrous phases based on the sum of all their oxide components. If H or C are present, the sum of oxides cannot be 100 % for the corresponding pixel.

Actually we are processing complete mineralogical maps in order to detect the mineralogical evolution at microscale related to the geochemical perturbation of the complex mineralogy at the bentonite-concrete contact.

Jenni, A., Mäder, U., Lerouge, C., Gaboreau, S., Schwyn, B. (2014): In situ interaction between different concretes and Opalinus clay. *Phys. Chem. Earth Parts A/B/C.* 70-71, 71-83.

Ramírez, S., Cuevas, J., Vigil, R., Leguey, S., (2002): Hydrothermal alteration of «La Serrata » bentonite (Almería Spain) by alkaline solutions. *Appl. Clay Sci.* 21, 257–269.

## ACKNOWLEDGEMENT

The research leading to these results has received funding from the European Union's Horizon 2020 Research and Training Programme of the European Atomic Energy Community (EURATOM) (H2020-NFRP-2014/2015) under grant agreement n° 662147 (CEBAMA).

# La turmalina como mineral indicador en las mineralizaciones de Zn-Pb asociadas al diapiro de Murguía (Cuenca Vasco Cantábrica)

Renzo Galdos (1), Angels Canals (2\*), Esteve Cardellach, Joaquim Perona (4)

(1) Volcan Compañía Minera S.A.A., (Perú)

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

(3) Departament de Geologia. Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Cerdanyola del Vallès, (España)

(4) Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, (España)

\* corresponding author: angelscanals@ub.edu

**Palabras Clave:** Turmalina, Diapiro, Zn-Pb, Fluido. | **Key Words:** Tourmaline, Diapir, Zn-Pb, Fluid.

## INTRODUCCIÓN

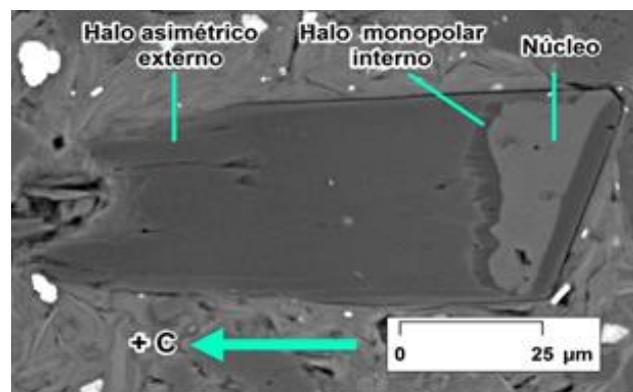
La turmalina es un mineral estable en un amplio rango de condiciones P-T que incorpora un gran número de cationes mono-, di-, tri-, y tetravalentes, así como aniones mono- y divalentes (Dutrow y Henry, 2011). Al ser un mineral mecánicamente estable y con baja difusión intercrystalina de elementos mayores y traza (Hinsberg et al., 2011), los recrecimientos almacenan información sobre los ambientes en los que creció.

En la Cuenca Vasco-Cantábrica (CVC) se encuentran mineralizaciones de Zn-Pb, asociadas a estructuras diapíricas, interesantes por su posible relación con las de tipo MVT de la misma cuenca y de mayor importancia económica (e.j. Reocín). Los depósitos peridiapíricos se localizan tanto en la zona carbonatada de transición (ZCT), un *caprock* modificado por los fluidos hidrotermales que dolomitizan y mineralizan, como en los materiales detríticos del Cretácico inferior de la Fm. Valmaseda (Perona et al., submitted). Aquí se presenta un estudio petrográfico y analítico (SEM-EDS y microsonda electrónica) de turmalinas procedentes de los indicios de Altube, Jugo e Iturlum (diapiro de Murguía, Álava), con el propósito de determinar si su caracterización textural y composicional puede, en el caso de ambientes hidrotermales asociados a cuencas sedimentarias, registrar el paso de fluidos mineralizantes.

## RESULTADOS

Las turmalinas que aparecen como fase accesoria en las rocas detríticas de la Fm. Valmaseda y en la ZCT son incoloras o verdes, con tamaños entre 10 y 200µm en su eje c. Se distinguen las heredadas, subredondeadas, mayoritariamente verdes y pleocroicas, y las autigénicas, incoloras. Los sobrecrecimientos (halos) sobre las heredadas son asimétricos y si se observa más de uno, el primero es monopolar (Fig. 1) y se encuentran en

continuidad óptica con el núcleo heredado que a veces está zonado. El halo monopolar interno presenta un espesor de 2 a 5µm y está formado por una empalizada de cristales de grosor >1µm orientados siguiendo el eje + C. En ocasiones, un segundo halo asimétrico, también en empalizada, de entre 5 a 50µm rodea por completo el núcleo aunque presenta un mayor desarrollo en la dirección del eje + C (Fig. 1).



**Fig 1.** Turmalina de la ZCT de Altube, con un núcleo heredado y sobrecrecimientos asimétricos que muestran terminaciones tipo empalizada.

El cálculo de la fórmula estructural de la turmalina se realizó de acuerdo con el método de Henry et al. (2011). La composición de las turmalinas de la Fm. Valmaseda es variada. Pertenecen al grupo de las alcalinas, con relaciones Mg/(Mg+Fe):  $0,48 \pm 0,10$ , siendo ligeramente más bajas en los núcleos ( $0,42 \pm 0,11$ ) que en sus halos ( $0,49 \pm 0,09$ ). En el diagrama triangular Al-Fe-Mg los análisis se sitúan por encima de la línea chorlo-dravita, a la izquierda de la línea povondroita-oxidravita, dentro de los campos de turmalinas asociadas a metapelitas y granitoides (Henry y Guidotti, 1985). Los núcleos de las turmalinas de la ZCT, tienen una relación Mg/(Mg+Fe) inferior a 0,70 ( $0,56 \pm 0,07$  en Altube,  $0,45 \pm 0,05$  en Jugo y  $0,57 \pm 0,07$  en Iturlum) perteneciendo a la serie de las dravitas y chorlos, con predominio de las primeras. La

posición X está dominada por Na con valores de  $0,64 \pm 0,10$  apfu en Altube,  $0,55 \pm 0,09$  apfu en Jugo y más elevados en Iturlum ( $0,67 \pm 0,09$  apfu). En el diagrama Al-Fe-Mg, los núcleos se sitúan a la izquierda de la línea povondraita-oxidravita.

Las turmalinas autigénicas son ricas en Mg  $> 2,1$  apfu, con una relación de  $Mg/(Mg+Fe) > 0,77$ , Ti y Mn por debajo del límite de detección y contenidos variables en Na. En el diagrama Al-Fe-Mg, los halos externos de los sobrecrecimientos y las turmalinas autigénicas se localizan a la derecha de la línea povondraita-oxidravita. Los halos corresponden a la serie de las dravitas y magnesiofoititas. La posición X de los halos externos es variable, con dominio de Na o vacancia, con una media de  $0,54 \pm 0,12$  apfu y un contenido en Mg de  $2,32 \pm 0,15$  apfu, inferior a los halos internos ( $2,48 \pm 0,06$ ).

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La composición de las turmalinas autigénicas en la ZCT del diapiro de Murguía difiere de las formadas en condiciones hipersalinas y oxidantes, tanto a bajas temperaturas, asociadas a domos salinos (Challenger Knoll, Golfo de México; Henry et al. (1999) o Alto Chapare, Bolivia; Žáček et al. (2000)) como a metaevaporitas (Liaoning, China o Stolzenfeld, Namibia; Henry et al. (2008)) o a depósitos minerales tipo pórfido cuprífero, donde la turmalina se asocia al proceso de ebullición (Bakshiev et al., 2011; Henry y Dutrow, 2012).

Las turmalinas autigénicas estudiadas se sitúan en la parte superior de la línea chorlo-dravita, lo que implica que no hay sustitución de Al por  $Fe^{+3}$ , sugiriendo condiciones de formación reductoras (Slack y Trumbull, 2011). Cuando la relación  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  es baja, propio de condiciones reductoras, si hay azufre disponible, se produce la precipitación de sulfuros de hierro. La posición de los análisis a la derecha de la línea oxidravita-povondraita sugieren así una precipitación simultánea de la turmalina con sulfuros de Fe (Bakshiev et al., 2011; Ranta et al., 2017).

En las turmalinas, el contenido de Na en la posición X viene determinada por el contenido de este elemento en el fluido (von Goerne et al., 2001; Aranovich y Newton, 1996 en Henry y Dutrow 2012). De acuerdo con ello, la composición de las turmalinas de la ZCT del diapiro de Murguía registran episodios y condiciones de precipitación distintas: a) a partir de fluidos con contenidos pobres en Na, responsables de la mineralización metálica (Altube); b) fluidos ricos en Na, probablemente asociados a la formación del *caprock* (Iturlum), y c) fluidos con contenido variable en Na, registrando el solapamiento en el espacio de ambos momentos (Jugo).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es una contribución del grupo de investigación "Mineralogía Aplicada i Geoquímica de Fluids" 2017SGR-1733.

## REFERENCIAS

- Bakshiev, I.A., Prokof'ev, V.Y., Yapaskurt, V.O., Vigasina, M.F., Zorina, L.D., Solov'ev, V.N. (2011): Ferric-iron-rich tourmaline from the Darasun Gold Deposit, Transbaikalia, Russia. *Can. Mineral.*, **49**, 263–276.
- Dutrow, B.L. & Henry, D.J. (2011): Tourmaline: A geological DVD. *Elements*, **7**, 301–306.
- Henry, D.J. & Dutrow, B.L. (2012): Tourmaline at diagenetic to low-grade metamorphic conditions: Its petrologic applicability. *Lithos*, **154**, 16–32.
- & Guidotti, C.V. (1985): Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral- An example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *Am. Mineral.*, **70**, 1–15.
- , Kirkland, B.L., Kirkland, D.W. (1999): Sector-zoned tourmaline from the cap rock of a salt dome. *Eur. J. Mineral.*, **11**, 263–280.
- , Sun, H., Slack, J.F., Dutrow, B.L. (2008): Tourmaline in meta-evaporites and highly magnesian rocks: perspectives from Namibian tourmalinites. *Eur. J. Mineral.*, **20**, 889–904.
- , Novák, M., Hawthorne, F.C., Ertl, A., Dutrow, B.L., Uher, P., Pezzotta, F. (2011): Nomenclature of the tourmaline-super group minerals. *Am. Mineral.*, **96**, 895–913.
- Perona, J., Canals, À., Cardellach, E. (submitted): Zn-Pb Mineralizations associated with salt diapirs in the Basque-Cantabrian Basin (N Spain): Geology, geochemistry and genetic model., *Econ. Geol.*
- Ranta, J., Hanski, E., Cook, N., Lahaye, Y. (2017): Source of boron in the Palokas gold deposit, northern Finland: evidence from boron isotopes and major element composition of tourmaline. *Miner. Deposita*, **52**, 733–746.
- Slack, J. F. & Trumbull, R. B. (2011): Tourmaline as a recorder of ore-forming processes. *Elements*, **7**, 321–326.
- Van Hinsberg, V. J., Henry, D. J., Marschall, H. R. (2011): Tourmaline: an ideal indicator of its host environment. *Can. Mineral.*, **49**, 1–16.
- von Goerne, G., Franz, G. Heinrich, W. (2001): Synthesis of tourmaline solid solutions in the system  $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O-HCl$  and the distribution of Na between tourmaline and fluid at 300 to 700°C and 200 MPa. *Contrib. Mineral. Petr.*, **141**, 160–173.
- Žáček, V., Frýda, J., Petrov, A., Hyršl, J. (2000): Tourmalines of the povondraite-(oxy) dravite series from the cap rock of meta-evaporite in Alto Chapare, Cochabamba, Bolivia. *J. Czech-Geol. Soc.*, **54**, 3–11.

# Mineralogical and geochemical characterization of tourmaline from Tres Arroyos (Badajoz)

Idoia Garate-Olave (1\*), Encarnación Roda-Robles (1), Pedro Pablo Gil-Crespo (1), Alfonso Pesquera (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. UPV/EHU, 48080, Bizkaia (España)

\* corresponding author: idoia.garate@ehu.eus

**Palabras Clave:** Turmalina, Pegmatitas, Tres Arroyos, Zona Centro Ibérica. | **Key Words:** Tourmaline, Pegmatites, Tres Arroyos, Central Iberian Zone.

## INTRODUCTION

The Tres Arroyos (TA) granite-pegmatite system is located to the south of the Central-Iberian-Zone of the Variscan orogen. This area occurs to the southwest of the easternmost part of the Nisa-Alburquerque (NA) batholith. The main facies of the NA batholith corresponds to a peraluminous monzogranite, with minor two-mica leucogranitic facies (González-Menéndez, 1998). In the TA area the batholith exhibits a marginal facies (Gallego-Garrido, 1992) characterized by a finer grain size, a higher abundance of tourmaline and certain enrichment in F, Li and Fe in the muscovite. Three types of aplopegmatites are distinguished in the TA field, the most fractionated being highly enriched in Li and F.

Tourmaline appears frequently as an accessory phase in granitic rocks. The occurrence of tourmaline crystals indicates the presence of B in the system, but there is no agreement in the boron concentration needed to saturate a melt with respect to tourmaline (Pesquera et al., 2013). Some pegmatitic systems are poor in Fe and Mg, and so crystallization of black tourmaline is quite restricted, usually to the less evolved facies. Moreover, it is relatively common that the hosting rock of pegmatites has suffered a more or less intense tourmalinization. Tourmaline is stable over a wide range of P-T-X space, and its composition reflects the bulk chemistry of the system, as well as the crystallization conditions. For those reasons tourmaline from TA has been studied.

## PETROGRAPHY

Tourmaline has been only found in three of the five facies described in the TA area. In the monzogranite this borosilicate occurs as an accessory phase, whereas in the marginal granitic facies it is more abundant, but not enough to be considered a main mineral. In the barren aplopegmatites tourmaline is also a common accessory phase. In addition, the metasediments hosting the aplopegmatites exhibit an important tourmalinization in the proximities of the bodies.

According to textural features, four petrographic types of tourmaline have been distinguished in TA: (1) in the monzogranite tourmaline may occur as isolated, small, black, anhedral grains (<1 mm). It is clearly a late phase and, hence, its shape depends on the interstitial space between feldspar, micas and quartz crystals; (2) tourmaline crystals with euhedral to subhedral prismatic habit, homogeneously distributed in the marginal granitic facies and barren aplopegmatites. The crystal size is variable from 1 up to 5 mm. It is common to observe a chromatic zonation under the microscope, with a marked pleochroism from orange to yellow in the core, and to greenish in the rims; (3) poikilitic tourmaline crystals with numerous quartz inclusions (< 100 μm) are also observed in the barren aplopegmatites; and, (4) very fine (< 0.5 mm) tourmaline prisms formed by the tourmalinization of the host rock due to metasomatic processes related to the activity of a B-rich hot fluid exsolved from the pegmatitic melt. Crystals appear mainly as parallel oriented euhedral prisms, the orientation most probably inherited from the replaced biotite crystals present in the hosting mica-schists.

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Tourmaline Classification and Chemical Composition*

According to the nomenclature proposed by Henry et al. (2011) most of the tourmaline crystals from the TA granite-pegmatite system are classified as alkaline tourmaline. Only some crystals from the marginal granitic facies are rich in vacancies in the X-site. The  $\text{vac(X)}/(\text{vac(X)+Na})$  and  $\text{Mg}/(\text{Mg+Fe})$  ratios vary in a moderate range, clearly in relation to the associated facies: metasediments 0.26-0.35 and 0.44-0.54; monzogranite 0.27-0.31 and 0.37-0.38; marginal granitic facies 0.29-0.58 and 0.03-0.2; barren aplopegmatites 0.19-0.30 and 0.01-0.06, respectively. Taking into account the chemical variations, most of the analyzed tourmaline belongs to the schorl-dravite and schorl-foitite solid-solutions.

The chemical variations of tourmaline associated with granitic facies as well as barren aplopegmatites are low to

moderate. Values vary in the ranges: SiO<sub>2</sub> (33.16- 36.48 wt.%), TiO<sub>2</sub> (0.04-1.75 wt.%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (31.79-36.66 wt.%), FeO (7.48-15.60 wt.%), MgO (0.05-4.95 wt.%), CaO (0-0.19 wt.%) Na<sub>2</sub>O (1.28-2.47 wt.%), and F (0.07-0.81 wt.%). In TA there is a significant increase in the Fe/(Fe+Mg) ratio from the monzogranite, through the marginal granitic facies up to the barren aplopegmatites (0.631-0.622, 0.796-0.973 and 0.945-0.994, respectively), indicating the increasing degree of fractionation from the monzogranite to the aplopegmatites. Tourmaline from the metasediments is the Al-poorest one, followed by that from the monzogranite, with the highest Al-contents observed in tourmaline from the marginal granitic facies and the barren aplopegmatites. Regarding Li variability, tourmaline from the hosting metasediments and from the monzogranite is clearly poorer in this element than that of the marginal leucogranite and the aplopegmatites. The highest Na contents (at X site) are presented by tourmaline from the barren aplopegmatites. Assuming that the marginal granitic facies crystallized at a lower temperature than the monzogranite, it could be expected that tourmaline from the former was Na-richer than that from the latter. However, values are just the opposite. In this case, the lower Na-content in tourmaline from the marginal granitic facies could be related to a higher H<sub>2</sub>O concentration in the melt in comparison to the monzogranite, as H<sub>2</sub>O-rich systems favour alkali-defect substitution (Gallagher, 1988).

Tourmaline proportion decreases from the marginal granite to the barren aplopegmatites, where this mineral coexists with Fe-Mn phosphates. Actually, this decrease could be related to the increase in the P concentration in the barren aplopegmatites (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wt.% mean bulk concentration for monzogranite, marginal granitic facies and barren aplopegmatites are 0.33-0.48; 0.6-1.04; and 1.17 respectively), as the stability of tourmaline is lower when P content increases (Wolf and London, 1994).

### ***Substitution mechanisms***

The controlling substitutions in tourmaline during the crystallization are variable. The dravite-schorl substitution (Mg<sub>1</sub>Fe) has certain influence only during the first stages of fractionation, thus, mainly for tourmaline associated with the less fractionated granitic facies. The chemical evolution of tourmaline from the marginal granitic facies was strongly influenced by the schorl-foitite exchange mechanism (alkali-defect: <sup>Y</sup>Al[X]Fe<sup>2+</sup><sub>-1</sub> <sup>X</sup>Na<sub>-1</sub>). In contrast, tourmaline from the barren aplopegmatites follows a different evolutionary trend, with a lower influence of this exchange vector, and a clear control of the schorl-olenite exchange mechanism (proton-loss: <sup>Y</sup>AlO(R<sup>2+</sup><sub>-1</sub>OH<sub>-1</sub>), with a higher Al-increase in the tourmaline structure. Lithium was most probably included in the tourmaline structure of the Li-richer tourmalines from both the marginal granitic facies and the barren aplopegmatites via the schorl-elbaite substitution vector (<sup>Y</sup>Al<sup>Y</sup>Li<sup>Y</sup>Fe<sup>2+</sup><sub>-2</sub>).

## **CONCLUSIONS**

The salient points of this work can be summarized as follows:

- Most of the analysed tourmaline from the TA area plots in the alkali group. The majority corresponds to the schorl term.
- The Fe/(Fe+Mg) ratio may be used as a petrogenetic indicator, with a gradual increase from the monzogranite, through the marginal granitic facies, up to the barren aplopegmatites which is in agreement with a continuous increase in the fractionation degree
- An increase in the phosphorous bulk-rock content in the barren aplopegmatites in comparison to the marginal granite may be related to the decrease in the tourmaline concentration in the former, as P may destabilize tourmaline.
- The dravite-schorl exchange vector has a higher influence during the first stages of fractionation, in the granitic facies, together with the alkali-defect; whereas later, during the crystallization of tourmaline from the barren aplopegmatites, the proton-loss substitution had a stronger influence.

## **REFERENCIAS**

- Gallagher, V. (1988): Coupled substitutions in schorl-dravite tourmaline: new evidence from SE Ireland. *Mineral Mag.*, **52**, 637-650.
- Gallego-Garrido, M. (1992). Las mineralizaciones de Li asociadas a magmatismo ácido en Extremadura y su encuadre en la Zona Centro-Ibérica. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Spain., 323 p.
- González-Menéndez, L. (1998). Petrología del batolito granítico de Nisa-Alburquerque (Alto Alentejo, Portugal). Tesis Doctoral, Universidad de Granada. 223 p.
- Henry, D.J., Novak, M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow, B.L., Uher, P., Pezzota, F. (2011): Nomenclature of tourmaline-supergrupp minerals. *Am Mineral.*, **96**, 895-913.
- Pesquera, A., Torres-Ruiz, J., García-Casco, A., Gil-Crespo, P.P. (2013). Evaluating the Controls on Tourmaline Formation in Granitic Systems: a Case Study on Peraluminous Granites from the Central Iberian Zone (CIZ), Western Spain. *Jour. Petrol.*, **54(3)**, 609-634.
- Von Goerne, G., Franz, G., Heinrich, W. (2001) Synthesis of tourmaline solid solutions in the system Na<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-HCl and the distribution of Na between tourmaline and fluid at 300 to 700°C and 200 MPa. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **141**, 160-173.
- Wolf, M.B., London, D. (1994): Apatite dissolution into peraluminous haplogranitic melts: an experimental study of solubilities and mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **58**, 4127-4145.

# Estudio estadístico de datos de espectroscopía VNIR – SWIR

Javier García-Rivas (1, 2\*), Mercedes Suárez (1), Emilia García-Romero (2, 3)

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

(2) IGEO. Universidad Complutense de Madrid- Consejo Superior de Investigaciones Científicas. C/Severo Ochoa 7. Edificio Entrepabellones 7 y 8. Ciudad Universitaria.28040 Madrid (España).

(3) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid. C/José Antonio Novais, s/n. 28040 Madrid.

\* corresponding author: javiergr\_89@usal.es

**Palabras Clave:** espectroscopía VNIR – SWIR, DRX, arcillas | **Key Words:** VNIR – SWIR spectroscopy, XRD, clay minerals

## INTRODUCCIÓN

La espectroscopía infrarroja en el rango de longitudes de onda entre 350 – 2.500 nm (VNIR) está adquiriendo una importancia cada vez mayor debido a la gran cantidad de información que proporciona y al bajo tiempo de adquisición que se requiere para la obtención de los espectros, así como por su utilización en técnicas de exploración remota como la teledetección. Así mismo, esta técnica proporciona información estructural y química de materiales amorfos o con un grado de cristalinidad muy bajo, tales como las arcillas, por lo que el desarrollo de esta técnica es de gran importancia para el estudio de este tipo de materiales.

El objetivo de este trabajo es realizar un análisis estadístico comparativo entre los resultados obtenidos mediante difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopía infrarroja VNIR en muestras poliminerálicas de suelos, con un contenido significativo en arcillas y otros minerales.

## MATERIALES Y METODOLOGÍA

Este trabajo se ha realizado mediante el estudio de 41 muestras (TES8 – TES48) obtenidas en superficie en las proximidades de la localidad de Esquivias (Toledo), sobre las diferentes unidades estratigráficas que afloran en dicha área. Estos materiales presentan diversa composición mineralógica en función de las edades de las unidades estratigráficas a las que pertenecen, estando caracterizadas las unidades de edad Mioceno por la mayor abundancia de minerales de neoformación como yeso, carbonatos y arcillas magnésicas, mientras que las unidades de edad Cuaternario se caracterizan por la presencia de minerales de carácter detrítico.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante DRX tanto en muestras de polvo total como en Agregados Orientados, utilizando un difractómetro

Siemens D-500, dotado de un monocromador de grafito, utilizando radiación de Cu K $\alpha$ , siguiendo la metodología habitual para el estudio de arcillas. Los datos obtenidos a través de la DRX permitieron realizar una semicuantificación del contenido mineral de cada una de las muestras a través del método de los poderes reflectantes. Los espectros infrarrojos en el rango Visible – Infrarrojo Cercano – Infrarrojo de Onda Corta (VNIR – SWIR) (350 – 2.500 nm) se obtuvieron utilizando un espectrorradiómetro de campo ASD FieldSpec 4 Standard-Res promediando 25 espectros por muestra. La adquisición de los espectros se realizó sobre la fracción de campo de las muestras, sin separación granulométrica alguna, así como sobre la fracción molida empleada en DRX para la obtención de los difractogramas de roca total. La visualización y extracción de los espectros se realizó mediante el software ViewSpecPro.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización mediante DRX permite identificar los minerales presentes en las diferentes muestras estudiadas: calcita, cuarzo, dolomita, feldespato potásico, plagioclasa y yeso, así como diversos minerales arcillosos como caolinita, esmectita, illita y trazas de clorita. A través de la semi-cuantificación realizada a partir de los difractogramas, se obtiene una composición mineralógica acorde con la asignada en la hoja MAGNA (Rubio Pascual *et al.*, 2001) para cada una de las unidades estratigráficas muestreadas.

Los espectros se obtuvieron tanto sobre la muestra de campo como sobre la fracción molida, no observándose más diferencia entre ellos que la reflectancia total, más alta en la fracción molida. Esta última fracción se utilizó en la comparativa con los datos de DRX debido a que es exactamente la misma utilizada para dicha técnica.

En los espectros VNIR – SWIR se identifican los mismos minerales que se identificaron a través de la

DRX debido a la presencia de determinados rasgos de absorción característicos. La presencia de carbonatos está marcada por dos rasgos de absorción a 1905 y 2341 nm (Gaffey, 1986), la de yeso por los diferentes rasgos de absorción entre 1400 y 1550 nm, así como por los localizados a 1746 y 1945 nm (Cloutis *et al.*, 2006), y la presencia de diferentes tipos de arcillas se evidencia por la presencia de diversos rasgos de absorción a 1413, 1905, 2202, 2255 y 2295 nm (Bishop *et al.*, 2008), careciendo de bandas de absorción significativas en el rango VNIR – SWIR tanto el cuarzo como los feldespatos identificados.

La presencia de determinados rasgos de absorción, la morfología general y la reflectancia de los espectros se utilizaron como criterios para el establecimiento de una serie de grupos y subgrupos en los que fueron englobadas las muestras:

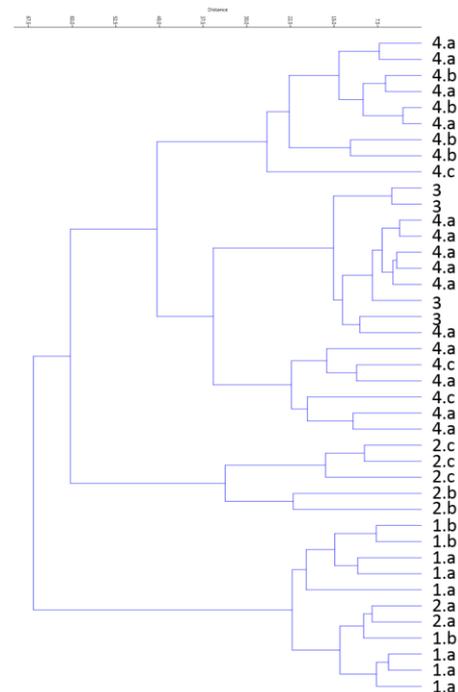
- Grupo 1: Subgrupo 1.a., Subgrupo 1.b.
- Grupo 2: Subgrupo 2.a., Subgrupo 2.b., Subgrupo 2.c.
- Grupo 3
- Grupo 4: Subgrupo 4.a., Subgrupo 4.b., Subgrupo 4.c.

Estos grupos están claramente marcados por la mineralogía, principalmente de aquellos cuya contribución en el rango VNIR – SWIR es mayor. La realización de un cluster multivariado (Fig.1) permite observar como los subgrupos 1.a, 1.b y 2.a se agrupan conjuntamente, debido a los mayores contenidos en calcita que presentan. De la misma manera, los subgrupos 2.b y 2.c se agrupan debido a su mayor contenido en yeso. Los subgrupos restantes, caracterizados por un mayor contenido en filosilicatos y en tectosilicatos, estos últimos sin rasgos de absorción en el rango en el cual se está trabajando, se agrupan de manera entremezclada.

El tratamiento estadístico de los grupos establecidos mediante los espectros VNIR – SWIR permite observar que estos grupos se corresponden con la mineralogía, sobre todo aquellos cuyos componentes minerales tienen una reflectancia y unos rasgos de absorción más marcados (yeso y calcita). Los grupos con un contenido mayor en filosilicatos y en tectosilicatos, cuya contribución al espectro es menor, no se diferencian claramente entre ellos. Así mismo, estos grupos y subgrupos permiten una clara asignación a las unidades estratigráficas muestreadas, permitiendo la posibilidad de identificarlas y cartografiarlas mediante técnicas de teledetección

Por otra parte, los valores de intensidades relativas obtenidos a través de la segunda derivada de los espectros se han comparado estadísticamente con los datos de semicuantificación obtenidos gracias a la DRX, realizando una matriz de correlación. Este tratamiento permite observar el grado de correlación de las diferentes

bandas de absorción identificadas con respecto de la mineralogía así como la nueva asignación de algunas bandas.



**Fig 1.** Cluster multivariado de las muestras, clasificadas por grupos, considerando toda su composición mineral.

**Agradecimientos:** El trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2016-77005-R del MINECO. Javier García-Rivas quiere agradecer el contrato predoctoral BES-2013-065092 del MINECO.

**REFERENCIAS**

Bishop, J.L., Lane, M.D., Dyar, M.D., Brown, A.J. (2008): Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. *Clay Minerals*, **43**, 35–54.

Cloutis, E.A., Hawthorne, F.C., Mertzman, S.A., Krenn, K., Craig, M.A., Marcino, D., Methot, M., Strong, J., Mustard, J.F., Blaney, D.L., Bell III, J.F., Vilas, F. (2006): Detection and discrimination of sulfate minerals using reflectance spectroscopy. *Icarus*, **184**, 121–157.

Gaffey, S.J. (1986): Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35-2.55 microns): calcite, aragonite, and dolomite. *American Mineralogist*, **71**, 151–162.

Rubio Pascual, F.J., Mediavila López, R., Portero Urroz, J., Sanz Montero, M.E., Rodríguez Aranda, J.P., Galán de Frutos, L.A., Vívar, V., Baltuille Martín, J.M. (2001): Mapa geológico y Memoria de la Hoja nº 605 (Aranjuez). Mapa Geológico de España E. 1:50.000 (MAGNA), Segunda Serie, Primera edición. Madrid: IGME. 78 p.

# Formación de natrojarosita en condiciones ambientales

Pedro Granda Ibáñez (1), Ana Roza Llera (1), Amalia Jiménez (1\*)

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

\* corresponding author: amjimenez@uniovi.es

**Palabras Clave:** natrojarosita, precipitación, morfología. | **Key Words:** natrojarosite, precipitation, morphology.

## INTRODUCCIÓN

La formación de minerales del grupo de la jarosita ( $AF_3(SO_4)_2(OH)_6$  donde  $A = Na^+, K^+, Ag^+, Rb^+, H_3O^+, NH_4^+, Pb^{2+}$ ) está asociada a procesos geológicos y geoquímicos que tienen lugar en la superficie terrestre. Estos minerales que se encuentran en depósitos supergénicos y aguas ácidas de minas también son componentes principales de grandes volúmenes de residuos en la industria metalúrgica o se usan para atrapar cantidades significativas de metales pesados tóxicos o metaloides. En la hidrometalurgia de zinc, se utiliza la precipitación de jarosita para eliminar eficazmente el excedente de hierro que está presente en las concentraciones de sulfuro de Zn (Dutrizac y Jambor, 2000). La identificación de jarosita en Marte (Papike et al., 2006), aporta un interés adicional a los minerales de este grupo como indicadores de la presencia de agua y por tanto de las condiciones geoquímicas de la superficie de este planeta.

A pesar del interés que genera este grupo mineral, aún no se conocen en profundidad algunos datos específicos y concluyentes sobre sus condiciones de formación. Por ello, el propósito de este trabajo es un estudio experimental sobre la síntesis de natrojarositas (en un sistema abierto y condiciones ambientales controladas de laboratorio) a partir de una mezcla de disoluciones acuosas a temperaturas inferiores a 50°C.

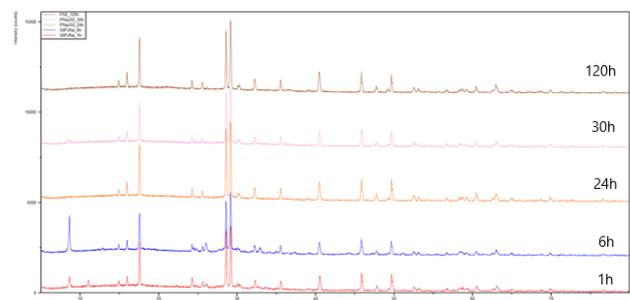
## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los experimentos de precipitación se llevaron a cabo mediante la mezcla de dos disoluciones de NaOH (1M) y  $Fe_2(SO_4)_3$  (0.3 M) con una proporción de 40:60 a distintas temperaturas (20°C, 35°C y 50°C). Para cada temperatura se realizaron experimentos de envejecimiento durante periodos de tiempo creciente desde 1h hasta 120 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se midió el pH de las fases acuosas finales que coexisten con el precipitado y se separaron ambas fases mediante centrifugación. Los sólidos se analizaron por difracción de rayos X y SEM. Los difractogramas obtenidos mediante DRX fueron tratados con programas informáticos (X'Pert HighScore Plus) obteniendo datos de composición y estructura

cristalina de las fases precipitadas. A partir de los diagramas de rayos X se han refinado los parámetros de celda unidad de cada precipitado por el método de mínimos cuadrados y se ha estimado el grado de cristalinidad a partir de la anchura a media altura (FWHM) de las reflexiones. La composición de las disoluciones acuosas se analizó mediante espectrometría de masas (ICP/MS).

## RESULTADOS

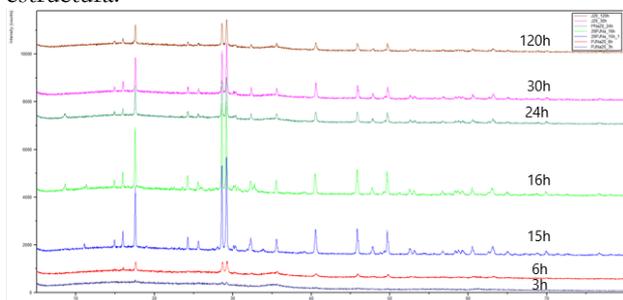
La figura 1 muestra los difractogramas de las muestras precipitadas a 50°C para tiempos de reacción creciente. Como se puede observar, todos los diagramas presentan reflexiones bien diferenciadas que corresponden a una sustancia cristalina que ha sido identificada como natrojarosita (PDF 36-425). En los diagramas de 1h y 6h aparece una reflexión adicional ( $d = 10.20 \text{ \AA}$ ) que se ha identificado como un hidróxido de aluminio metóxido (PDF 22-1538) y que se atribuye a precipitados metaestables que desaparecen para tiempos de reacción más prolongados. En los difractogramas de los sólidos obtenidos a 35°C sólo se identificó natrojarosita.



**Fig 1.** Difractogramas a 50°C para distintos tiempos de reacción

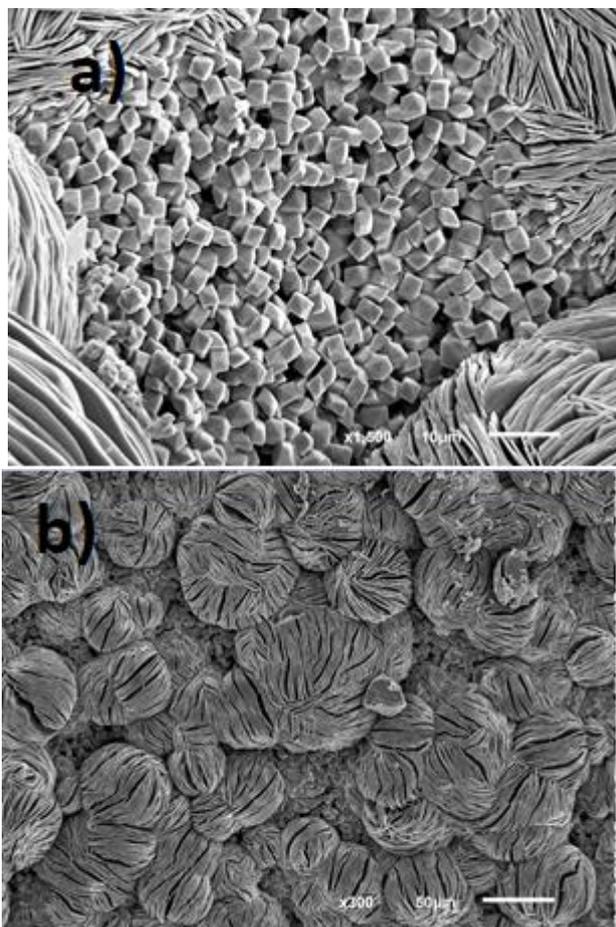
En la figura 2 se presentan los diagramas de rayos X correspondientes a los experimentos de 20°C. El difractograma del precipitado obtenido a 3h muestra evidencias claras de su baja cristalinidad, como es el elevado ruido de fondo y algunas reflexiones incipientes muy anchas. Para tiempos de envejecimiento más largos, se aprecian reflexiones mejor definidas que se han identificado como 021 y 113 en el patrón de natrojarosita (PDF 36-425). En general, la intensidad de estas reflexiones aumenta para tiempos de envejecimiento más prolongados. A partir de la figura 2 se han obtenido

los parámetros de celda unidad de los sólidos precipitados a 20°C, que presentan unos valores similares ( $a=7.314 \text{ \AA}$  y  $c=16.649 \text{ \AA}$ ) a los obtenidos por Basciano y Peterson (2007), salvo el parámetro  $c$  que disminuye con el tiempo de reacción, lo cual se interpreta debido a una deficiencia de Fe generada por posiciones vacantes en la estructura.



**Fig 2.** Difractogramas a 20°C para distintos tiempos de reacción

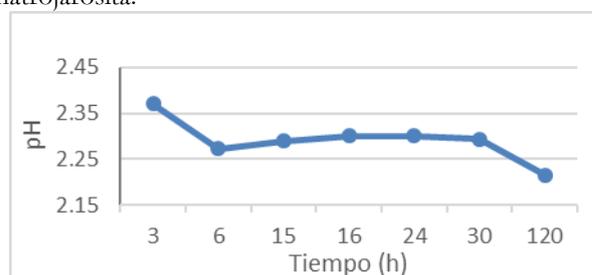
En la figura 3 se muestra que los cristales precipitados a altas temperaturas presentan dos morfologías diferentes a) monocristales poligonales con caras cristalinas triangulares, aristas y vértices bien definidos (figura 3a) y b) agregados redondeados de mayor tamaño que están compuestos por láminas entrecruzadas (figura 3b). Los datos disponibles no permiten explicar la coexistencia de las distintas morfologías de natrojarosita.



**Fig 3.** Fotografías de SEM de sólidos obtenidos a: a) 35°C después de 16h y, b) 50°C después de 24h.

Las muestras obtenidas a 20°C durante las primeras horas de reacción presentan una morfología homogénea y fracturas concoidales, que son características de fases poco cristalinas. Estas observaciones confirman los resultados obtenidos mediante DRX (figura 2). Las morfologías de la natrojarosita obtenida en tiempos de reacción superiores, son similares a las de mayor temperatura (35°C y 50°C)

En la figura 4 se aprecia un descenso importante del pH que coincide con la precipitación de la fase poco cristalina (figura 2). Posteriormente, el pH permanece con poca variación hasta 30h para volver a descender ligeramente a 120h. En esta etapa final se produce una deficiencia de Fe en la estructura cristalina de natrojarosita.



**Fig 4.** Variación del pH final a lo largo del tiempo de reacción a 20°C

## CONCLUSIONES

La temperatura influye en la cinética de cristalización de natrojarosita. El proceso comienza con la formación de un sólido de baja cristalinidad que evoluciona a una fase cristalina para 20°C, mientras que a temperaturas superiores los precipitados tienen alta cristalinidad desde los primeros estadios de reacción. La evolución del pH de la disolución está relacionada con la precipitación de una fase amorfa, el aumento de la cristalinidad y deficiencia de Fe en la estructura cristalina. Estudios de la evolución de la sobresaturación podrían aportar en el futuro datos concluyentes sobre las morfologías de natrojarosita.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto MINECO CGL2016-77138-C2-2-P.

## BIBLIOGRAFÍA

- Basciano, L. C., & Peterson, R. C. (2007). Jarosite-hydronium jarosite solid-solution series with full iron site occupancy: mineralogy and crystal chemistry. *American Mineralogist*, 92(8), 1464-1473.
- Dutrizac, J. E., & Jambor, J. L. (2000). Jarosites and their application in hydrometallurgy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40(1), 405-452.
- Papike, J. J., Karner, J. M., & Shearer, C. K. (2006). Comparative planetary mineralogy: Implications of martian and terrestrial jarosite. *A crystal chemical perspective. Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(5), 1309-1321.

# Morphological and compositional characterization of gold contained in ferricretes of a weathered profile (Minvoul greenstone belt, Gabon)

Mario Iglesias-Martínez(1\*), Berta Ordóñez-Casado (2), Edgar Berrezueta (2), Carlos Pérez-Garrido (3)

(1) Dpto de Ing. Geológica y Minera. ETSI Minas y Energía. Universidad Politécnica de Madrid. 28003 Madrid (España)

(2) Instituto Geológico y Minero de España, 33006 Oviedo (España)

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

\* corresponding author: iglesiasmartinez.mario@gmail.com

**Key Words:** Secondary Gold, Laterite, Ferricrete, Gabon | **Palabras Clave:** Oro secundario, Laterita, Gabón

## INTRODUCTION AND OBJECTIVES

This study presents the quantification and morphological characterization of particles and nuggets of almost pure gold found in the iron duricrust of a weathering profile of the Archean greenstone belt of Minvoul (Republic of Gabon). The weathered profile on the area (Figure 1) was defined through pits and trenches and consists, from bottom to top, on saprolite, mottled clay zone, iron duricrust, pisolitic gravels and yellow latosol. The iron duricrust constitutes a hard continuous layer, which is concretionary and pisolitic and consists of cemented nodules of goethite, hematite and other iron oxides and hydroxides. Samples from this horizon contain abundant particles of gold. The study of morphology and microchemical composition of gold grains has been widely used as a tool for the understanding of the dissolution, dispersion and gold concentration processes in supergene environments, and for determining the primary or secondary origin of gold grains across the lateritic horizons (Webster and Mann, 1984; Butt and Hough, 2006). Moreover, the results obtained represent a contribution for the knowledge of the gold-potential of the Ntem complex greenstone belts where mineralization on bedrock remains unknown.

## METHODOLOGY

The processes of quantification and morphological characterization of gold particles were carried out by means of the Optical Image Analysis (OIA) technique and by the compositional analysis of microprobes of gold grains using Automated Electron Microprobe and Scanning Electron Microscopy. The OIA was carried out in 37 images of 454 gold grains following the main stages of image analysis (acquisition, segmentation and quantification).

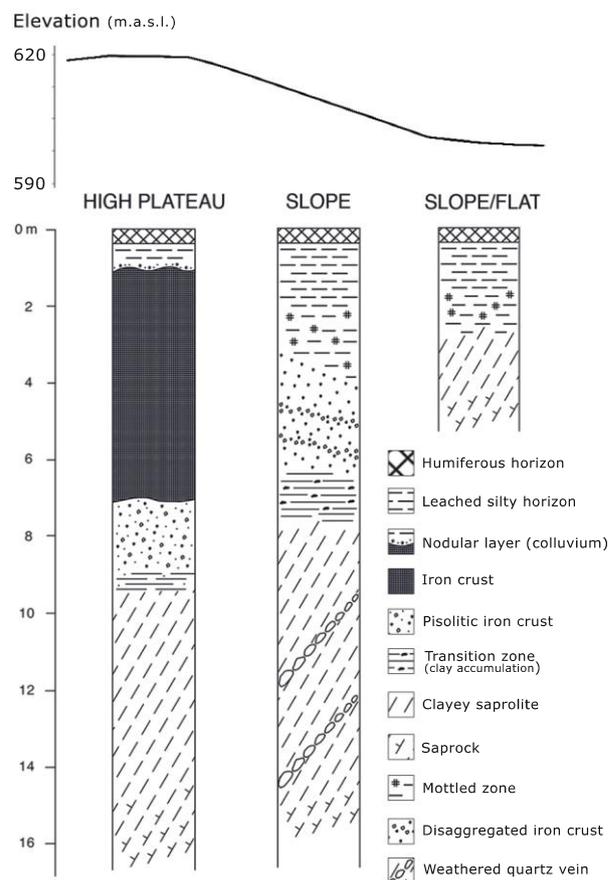


Figure 1.- Schematic representation of the typical lateritic profile through an amphibolitic sequence at Minvoul area.

The microchemical analysis consisted in the characterization of a population of gold grains by electron probe microanalysis (EPMA) in which the concentration of gold and other minor alloying elements (Ag, Cu, Hg, etc.) were determined

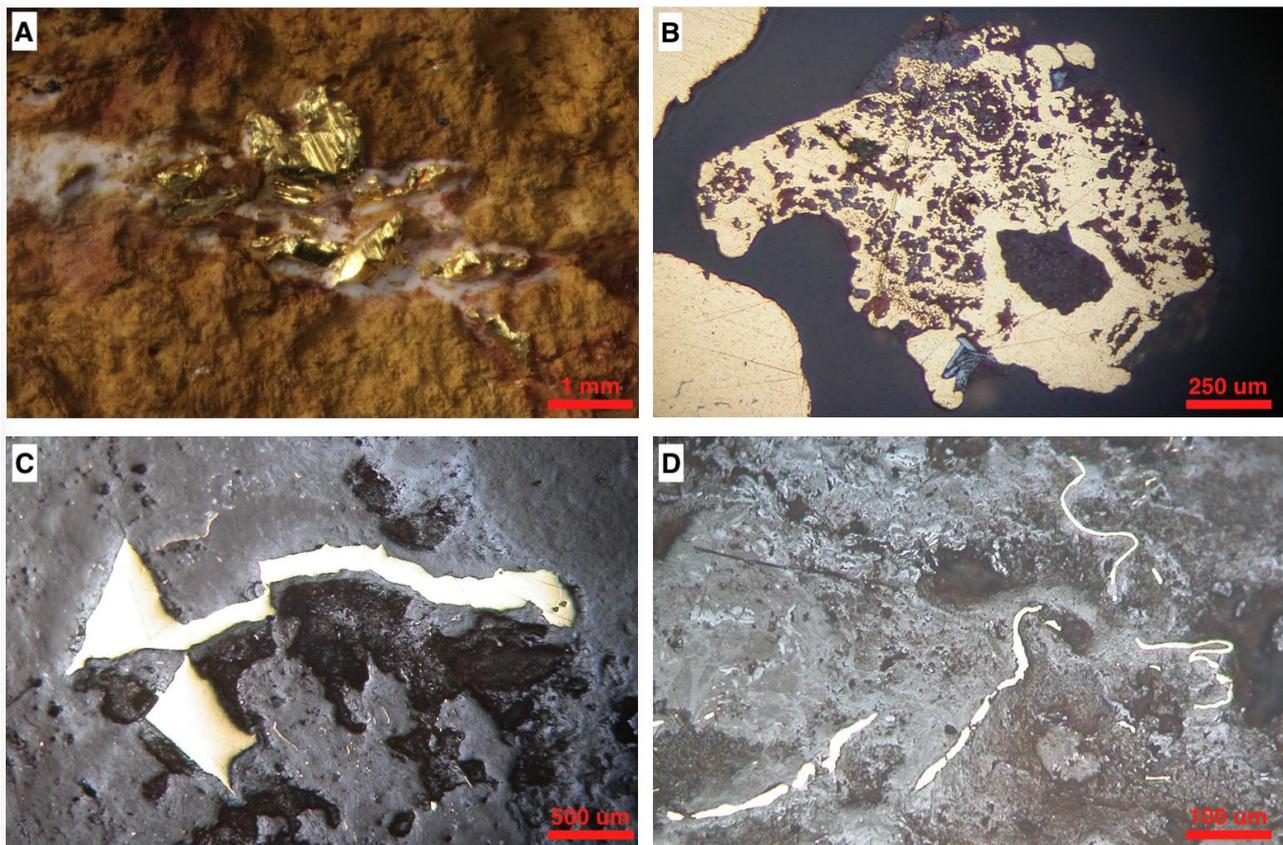


Figure 2.- Microphotographs of gold embedded in the iron duricrust. A) Gold crystals filling voids associated with amorphous silica; B) intergrowth of gold, limonite and hematite in a gold grain; C) fractured gold grain; D) folded filamentous gold in the lateritic matrix

together with the suite of opaque and non-opaque inclusion assemblages. Petrographic observations of gold-bearing ferricrete fragments allowed defining the main textural relationships between the gold particles and the lateritic matrix.

## RESULTS

Gold grains embedded in the ferricrete (Figure 2) occur as tiny disseminated filaments as well as large crystals, up to several millimetres long, in voids and fractures within the ferruginous lateritic matrix. Gold is seen to have been precipitated along syn-sedimentary cracks, likely produced by dehydration processes, although this process has not been studied enough yet. The close relationship between gold and neoformed Fe-oxides such as partial intergrowths with hematite crystals and discontinuous limonitic coatings seem to indicate precipitation from groundwater solutions in the supergene conditions contemporarily with the lateritization. Gold grains present a narrow range in composition, especially with respect to silver content. Gold fineness expressed as  $[(\text{Au}/\text{Au}+\text{Ag}) \times 1000]$  in weight % has been commonly used to determine secondary gold enrichment in lateritic environments (Santosh et al., 1992; de Oliveira and de Oliveira, 2000). Most of the gold showed fineness values higher than 999 with Au contents (wt%) that range from 99 to 100.

## CONCLUSIONS

A secondary origin for gold in the duricrust is suggested by the large size of the nuggets, their fineness (>999 in average) and the close textural relationship between gold and the neoformed iron oxy-hydroxides.

## REFERENCES

- Butt, C.R.M. & Hough, R.M. (2006): Crystallographic controls on the weathering gold. Regolith 2006- CRC LEME, CSIRO Exploration and Mining.
- de Oliveira and de Oliveira. (2000): The morphology of gold grains associated with oxidation of sulphide-bearing quartz veins at São Bartolomeu, central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 13, 217-224. DOI: 10.1016/S0895-9811(00)00021-3
- Santosh, M., Jacob, M.K., Philip, R., Omana, P.K. (1992): Highly pure placer gold formation in the Nilambur Valley, Wynad Gold Field, southern India. *Mineralium Deposita*, 27 (4) 336-339. DOI: 10.1007/BF00193404
- Webster, J.G. & Mann, A.W. (1984): The influence of climate, geomorphology and primary geology on the supergene migration of gold and silver. *Journal of Geochemical Exploration*, 22, 21-42. DOI: 10.1016/0375-6742(84)90004-9

# Fases de alta temperatura formadas en arcillas calcinadas por autocombustión de carbón

Elisa Laita, Blanca Bauluz (\*), Alfonso Yuste, María José Mayayo

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

\* corresponding author: bauluz@unizar.es

**Palabras Clave:** arcillas calcinadas, autocombustión, difracción de rayos-X, mineralogía, microscopía electrónica

**Key Words:** calcined clays, self-combustion, X-ray diffraction, mineralogy, electron microscopy.

## INTRODUCCIÓN

Las arcillas aluminicas con caolinita y/o pirofilita suponen la materia prima más importante en la fabricación de gres y pavimentos cerámicos de alta calidad así como de cerámica refractaria. Dada la importancia industrial que tienen, conocer las transformaciones minerales y texturales que se producen en estos materiales al someterlos a procesos de calcinación es de gran interés. Los procesos de calcinación de arcillas por autocombustión de carbón, como los descritos en este trabajo, generan asociaciones minerales similares a las que forman las cerámicas de alta temperatura.

En este trabajo se describen las fases de alta temperatura y sus texturas formadas en arcillas aluminicas que fueron calcinadas de manera natural por un proceso de autocombustión de carbón (Querol et al., 2008).

Las muestras analizadas fueron tomadas de un afloramiento perteneciente a la base de la Formación Escucha, situado en la Cordillera Ibérica (NE de España), cerca de la mina de carbón de Ariño (Teruel). En dicho afloramiento, los materiales se disponen de manera estratiforme alternando capas de arcillas calcinadas y de carbón subituminoso. Estudios previos indican que las arcillas de esta zona inicialmente estaban formadas por cuarzo, caolinita, illita, micas, materia orgánica y óxidos de hierro y/o titanio (Bauluz et al., 2008), que la temperatura alcanzada por estos materiales debió ser superior a 1050°C y que los periodos de calcinación fueron superiores a 100h (Alastuey et al., 1993).

## MUESTRAS Y METODOLOGIA

Las muestras estudiadas presentan una alta porosidad así como un aspecto vítreo en muestra de mano. Se diferencian, además, dos tipos de muestras: unas con tonos rojizos (arcilla calcinada roja) y otras de color

negro que presentan vetas amarillas (arcilla calcinada negra). Con el fin de determinar las fases minerales presentes en estas arcillas, se realizó un estudio cualitativo por difracción de rayos X (DRX). Una vez conocidos los minerales presentes en cada muestra, se hizo una cuantificación mineral siguiendo el procedimiento de Hillier (2003) basado en el uso de estándares. La proporción de fases amorfa (fase vítrea) fue determinada por diferencia.

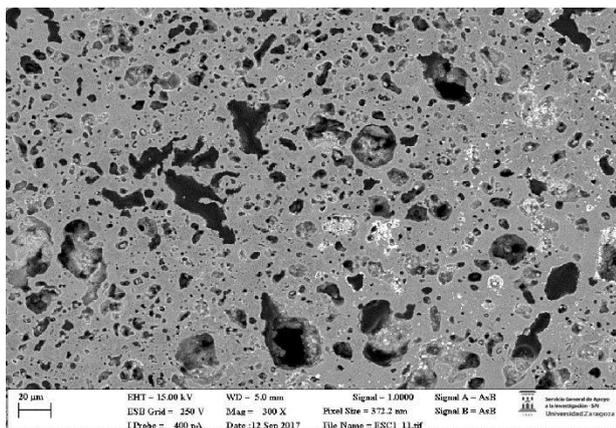
Posteriormente, láminas delgado-pulidas de las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) usando imágenes de electrones retrodispersados (BSE) y análisis puntales tipo EDS. Las imágenes y los análisis puntuales permitieron, junto con los datos de DRX, determinar las transformaciones minerales y texturales, así como la composición química de las fases presentes.

## RESULTADOS

El estudio cualitativo por DRX indica que las arcillas calcinadas rojas están formadas por cuarzo, hematites, mullita, cristobalita, cordierita y esseneita (piroxeno de Ca, Fe y Al) y que las arcillas calcinadas negras presentan además de esas fases minerales, yeso y hercinita (espinela de Fe y Al). Por otro lado, la cuantificación mineral permite observar que la fase mineral dominante en ambos tipos de muestras es la mullita y que se ha formado gran cantidad de fase vítrea debido al proceso de autocombustión del carbón que llega a representar el 50% en peso de la muestra.

El estudio de microscopía electrónica muestra la alta porosidad que presentan estas arcillas calcinadas (Fig. 1). El cuarzo presente en las muestras procede de las arcillas originales, si bien tiene bordes de reacción que implican que ha sido parcialmente fundido. El resto de fases han cristalizado a partir de la fase fundida. Las imágenes composicionales reflejan que son muestras muy heterogéneas tanto composicional como texturalmente y

confirman la presencia de fases identificadas previamente por DRX como mullita, hematitas, fases silíceas, esseneita, cordierita y hercinita (Fig. 2). Algunas de estas fases se presentan con diversas morfologías, y formando exsoluciones o reemplazamientos dependiendo de la zona de la muestra observada. Además, también se identifican otras fases como pirita, silicatos de calcio, hierro y magnesio cuya composición indica que se trata de piroxenos, y óxidos de calcio, que no habían sido detectadas por DRX.



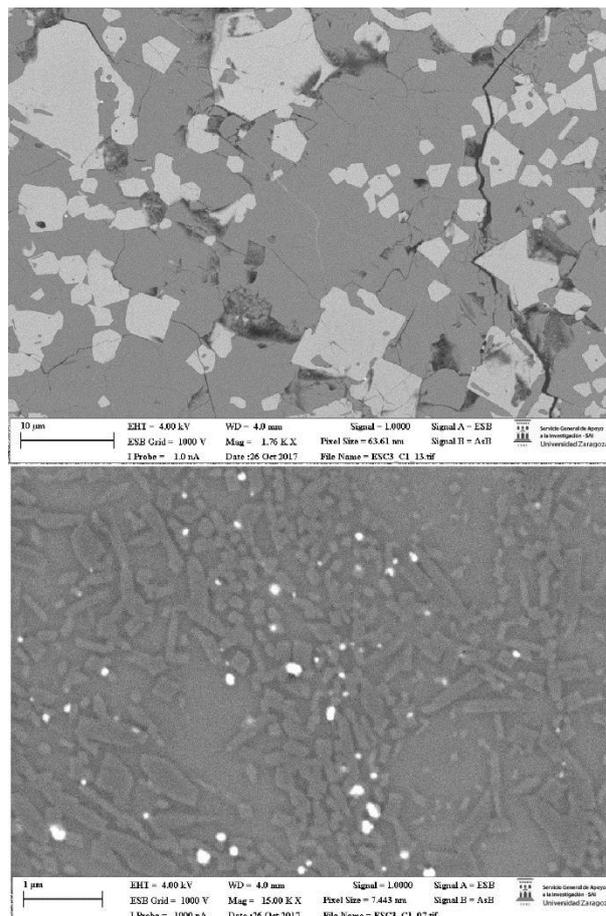
**Fig. 1.** Imagen de FESEM/BSE que muestra la textura característica de las arcillas calcinadas

Los análisis químicos de las fases neformadas indican que ninguna de ellas se ajusta a su fórmula teórica y que existen composiciones intermedias entre unas fases y otras. Cabe destacar que los cristales de mullita presentan un menor contenido en aluminio (21%) y mayor en silicio (26%) que la mullita teórica (38%Al y 13.18%Si).

El hecho de que la composición química de las fases reformadas no sea estequiométrica es posiblemente debido a la dinámica del proceso de autocombustión, ya que se trata de un proceso heterogéneo cuya duración e intensidad pueden variar dentro del estrato donde se encuentran las muestras calcinadas.

## CONCLUSIONES

Por tanto, el proceso de autocombustión del carbón que afectó a las arcillas de la base de la Fm. Escucha ha generado un proceso masivo de fusión de la arcillas provocando la desestabilización de prácticamente todas las fases iniciales que estaban presentes en las muestras estudiadas y la formación de abundante fase vítrea. Además, tal y como indican los análisis por DRX y FESEM, con el posterior enfriamiento se ha producido la cristalización, a partir de una fase vítrea, de fases nuevas, con composiciones químicas y texturas complejas.



**Fig. 2.** Imágenes de FESEM/BSE que muestra cristales equidimensionales de espinela en colores blancos (imagen superior) y cristales aciculares de mullita en grises (imagen inferior) en una arcilla calcinada.

## REFERENCIAS

- Alastuey, A., Bastida, J., Fernández Turiel, J.L., Querol, X., Signes, M. (1993): Mineralogía de las arcillas calcinadas de la base de la Fm. Escucha en el área de Foz-Calanda. Cuadernos de Geología Ibérica, 17, 171-184.
- Bauluz, B., Mayayo, M.J., Yuste, A., González-López J.M. (2008): Genesis of kaolinite from Albian sedimentary deposits of the Iberian Range (NE Spain): analysis by XRD, SEM and TEM. Clay Minerals, 43, 459-475.
- Hillier, S. (2003): Quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by X-ray powder diffraction (XRPD). International Association of Sedimentology Special Publications, 34, 213-251.
- Querol, X., Izquierdo, M., Monfort, E., Alvarez, E., Font, O., Moreno, T., Alastuey, A., Zhuang, X., Lu, W., Wang, Y. (2008): Environmental characterization of burnt coal gänge Banks at Yangquan, Shanxi Province, China. International Journal of Coal Geology, 75, 93-104.

# Variabilidad del patrón de distribución de tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica (Huelva)

Rafael León (1\*), Francisco Macías (1), José Miguel Nieto (1), Carlos Ayora (2)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas s/n. 21071, Huelva (España)

(2) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), Jordi Girona 18, 08034 Barcelona.

\* correspondingauthor: rafael.leon@alu.uhu.es

**Palabras Clave:** Residuo minero, Valorización. | **Key Words:** Mining sludge, Valorization.

## INTRODUCCIÓN

Las Tierras Raras (REE) junto con el Itrio (REY), han adquirido una gran importancia debido a sus aplicaciones tecnológicas. Algunos de sus usos más relevantes son la fabricación de imanes permanentes contenidos en automóviles eléctricos y turbinas eólicas, su empleo en aparatos electrónicos (baterías, circuitos, sensores, etc.), la fabricación de tubos fluorescentes para la iluminación LED, o su aplicación en los campos de la tecnología médica y militar. Unida a esta necesidad, la importancia de la búsqueda de nuevas fuentes de REY también se debe al hecho de que la mayor parte de su producción se concentre en China, siendo declarados “Minerales Críticos” por la Unión Europea debido al riesgo de suministro.

Según Noack et al. (2014) las aguas naturales presentan bajas concentraciones en REE (de decenas a centenas de pmol/L), sin embargo en los Drenajes Ácidos de Mina (AMD) esta cantidad se multiplica por varios órdenes de magnitud, llegando a alcanzar valores entre 4000 y 80000 pmol/L (Ayora et al., 2016). Esta alta concentración y la importancia ya comentada de estos elementos abren la posibilidad de que resulte rentable la recuperación de REY de los residuos procedentes del tratamiento pasivo de los AMD (Ayora et al., 2016).

En este sentido el patrón de distribución de REE en las aguas susceptibles de ser tratadas tiene importantes implicaciones económicas, ya que las REE ligeras (LREE) tienen un valor de mercado menor que las medias (MREE) y pesadas (HREE). En los AMD, este patrón normalizado al NASC presenta una curvatura típica que indica un enriquecimiento en MREE respecto a LREE y HREE (Da Silva et al., 2009; Pérez-López et al., 2010; Sahoo et al., 2012). Existen algunos estudios que indican que esta distribución curva de las REE puede ser asimétrica, relativamente enriquecida en ligeras respecto a pesadas, debido a que la transformación de jarosita a goethita libera LREE al agua de poro (Welch et al., 2009).

En este resumen se exponen los resultados preliminares del análisis del contenido y patrón de distribución de REE en las aguas ácidas de la Faja Pirítica Ibérica (FPI).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se han realizado muestreos de los drenajes ácidos situados en diferentes puntos de la Faja Pirítica Ibérica (Fig. 1), comenzándose éstos en Febrero del 2013 y continuando en la actualidad, recogiendo hasta la fecha un total de 130 muestras de AMD. En todos los muestreos se midieron *in situ* los parámetros físico-químicos (pH, ORP, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y T<sup>a</sup>), y se tomaron muestras para su posterior análisis mediante ICP-OES e ICP-MS.

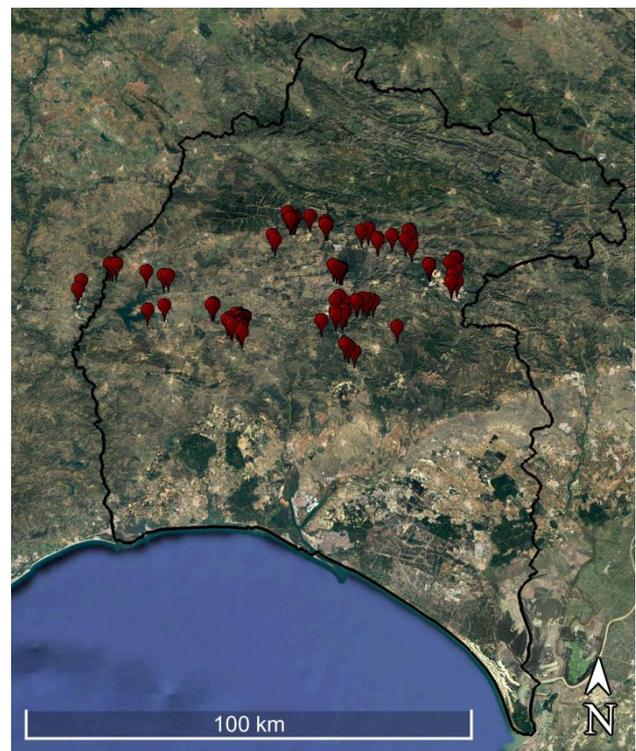


Fig 1. Localización de los diferentes puntos de muestreo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a la diversidad geológica existente en la Faja Pirítica Ibérica y a las distintas estructuras, generalmente antrópicas (Cortas inundadas, pozos, galerías, escombreras, balsas de lodos, etc), donde se generan los AMD; existe una gran variedad de tipos de agua desde el punto de vista de la carga metálica y el pH. De este modo existen drenajes con un pH que varía desde valores ácidos próximos a 0 a valores cercanos a la neutralidad, con concentraciones en metales que varían entre los 50 µg/L y los 40 g/L (Fig. 2).

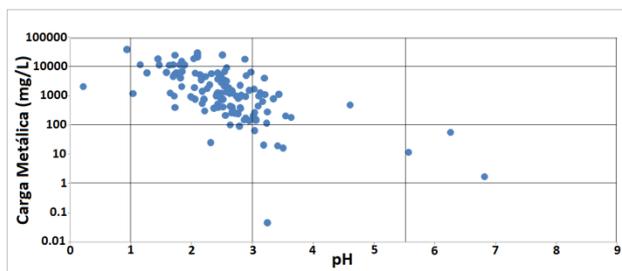


Fig. 2. Rango de pH y metales de los AMD de la Faja Pirítica Ibérica.

Esta variabilidad también queda reflejada en el patrón de distribución de REE de los distintos AMD. Del total de muestras recogidas, 30 de ellas tienen contenidos en varios elementos pertenecientes a las REE por debajo del límite de detección, con lo cual el patrón no puede ser determinado. En la Figura 3 están representadas las muestras restantes en función de los contenidos relativos en REE ligeras, medias y pesadas. En esta figura se puede observar cómo un 28% sigue el patrón tipo indicado por Welch et al. (2009); con una distribución curva enriquecida en MREE de manera asimétrica, con un ligero enriquecimiento en LREE respecto a HREE ("Tipo B"). Un 62% sigue un patrón similar, enriquecido en MREE pero con una asimetría inversa al caso anterior, con enriquecimiento en HREE respecto a LREE ("Tipo C"). Por otro lado un 10% de las muestras presentan un patrón muy diferente, con un enriquecimiento relativo en LREE y empobrecido en HREE ("Tipo A").

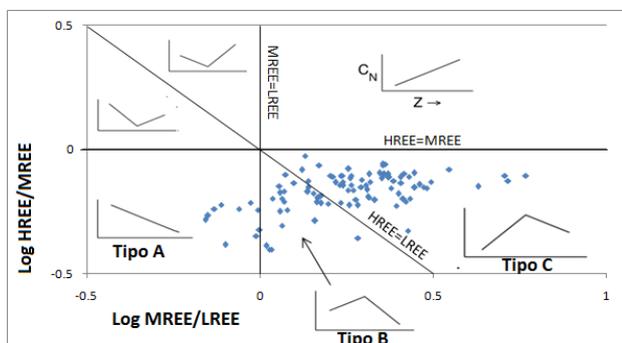


Fig. 3. Distribución de los AMD de la FPI según su contenido relativo en LREE, MREE y HREE (modificado de Noack et al., 2014).

Como ya se ha comentado anteriormente, esta diferencia en las concentraciones de los elementos puede tener relevancia en aspectos económicos como la revalorización de residuos del tratamiento pasivo de los

AMD. En este sentido, los drenajes del Tipo C serían aquellos que hipotéticamente podrían dar lugar a un residuo económicamente más rentable, al tener cantidades altas en HREE y MREE; seguido de los drenajes del Tipo B, con cantidades altas en MREE; y quedarían con menor valor económico los drenajes de Tipo A, con mayor cantidad en LREE.

## CONCLUSIONES

El conocimiento del origen de las REE y de los diferentes patrones que se pueden observar en los AMD es una importante vía de investigación futura debido a que la proporción de los distintos elementos contenidos en el drenaje puede tener repercusión económica en las posibilidades de revalorización de los residuos resultantes de la depuración de dichas aguas de mina. Así, el hecho de que resultara rentable el procesamiento y puesta en mercado de estos residuos podría suponer un incentivo a la utilización de estos métodos en la remediación ambiental, debido a que se produciría una sufragación total o parcial de los costes derivados de la construcción y mantenimiento infrecuente de las plantas de tratamiento.

## REFERENCIAS

- Ayora C., Macías F., Torres E., Lozano A., Carrero S., Nieto J. M., Fernández-Martínez A. and Castillo-Michel H. (2016): Recovery of rare earth elements and yttrium from passive-remediation systems of acid mine drainage. *Environmental science and technology*, 50(15), 8255-8262.
- Da Silva E., Ferreira E., Bobos I., Matos J., Patinha C., Reis A.P., Fonseca E.C. (2009): Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in massive volcanic sulphide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Applied geochemistry*, 24: 383-401.
- Noack C.W., Dzombak D.A. and Karamalidis A.K. (2014): Rare Earth Element Distributions and Trends in Natural Waters with a Focus on Groundwater. *Environmental Science and Technology*, 48, 4317-4326.
- Pérez-López R., Delgado J., Nieto J.M. and Márquez-García B. (2010): Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): A proxy for fluid-rock interaction and ancient mining pollution. *Chemical Geology*, 276: 29-40.
- Sahoo P.K., Tripathy S., Equeeniddin S.M. and Panigrahi M.K. (2012): Geochemical characteristics of coal mine discharge vis-à-vis behaviour of rare earth elements at Jaintia Hills coalfield, northeastern India. *Journal of Geochemical Exploration*, 112: 235-246.
- Welch S.A., Christy A.G., Isaacson L and Kirste D. (2009): Mineralogical control of rare earth elements in acid sulfate soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 44-64.

# Is basaluminite a mineral?

Alba Lozano (1\*), Carlos Ayora (1), Alejandro Fernández-Martínez (2)

(1) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, CSIC, Jordi Girona 18, 08028 Barcelona

(2) Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, ISTerre-CNRS, 38000 Grenoble,

\*corresponding author: alba.lozano@idaea.csic.es

**Key Words:** Titration, local structure, ageing, amorphous  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , nanobohemite, Pair Distribution Function (PDF), Linear Combination Fitting (LCF), recrystallization, acid mine drainage. | **Palabras clave:** Valoración, estructura local, envejecimiento,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorfo, nanobohemita, drenaje ácido de minas.

## INTRODUCTION

Basaluminite is a poorly crystalline aluminum sulphate oxyhydroxide that precipitates in acid mine drainage waters and acid sulphate soils when pH increases above 4.5 approximately. The pH increase can be due to mixing with natural waters or to the addition of an alkaline reagent, a method commonly used in remediation treatments. Basaluminite is a scavenger of elements such as Se, As, P, Mo and rare earth elements (REEs) and acts as a vector for their transport in the environment. The retention of these elements has important environmental and economic impact due to their toxicity and to the potential extraction of REEs for technological applications. Despite the long history of basaluminite, initially described as a mineral in the late 40s, little is known about its stability and its eventual transformation in other less metastable phases.

Literature reports on the structure of basaluminite are confusing. Earlier studies described broad diffraction peaks such as those expected in nanocrystalline phases. Farkas and Pertlik (1997) gave unit cell parameters and atomic positions of basaluminite and felsöbanyáite, establishing that the first is just a nanocrystalline version of the second. This fact is confusing for two reasons: (i) the basaluminite formed in AMD is typically very disordered, and the occurrence of single crystals has never been reported; and (ii) felsöbanyáite is a rare mineral, never reported in AMD. As indicated by Carrero et al. (2017b), the similarity between the structures of basaluminite and felsöbanyáite could be due to a simple fortuitous coincidence. These authors confirmed the Al-octahedral framework of the structure with sulphate coordinated as outer-sphere ligands. Regarding its stability, some experiments showed that the mineral partially or totally recrystallizes with temperature forming alunite, depending on the conditions (Adams and Rawajfih, 1977; Prietzel and Hirsch, 1998).

The objective of the present work is to study the stability of basaluminite during ageing. Since basaluminite is a mineral that precipitates in acidic and rich sulphate

waters, the second objective is to understand the role of pH and aqueous sulphate in its stability.

## AGEING EXPERIMENT

Twelve suspensions of 5 mg of synthetic basaluminite in 50 mL of a 0.01 M  $\text{NaNO}_3$  background solution were equilibrated for 48 hours. Then, increasing amounts of  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M were added to each solution to adjust the pH to values ranging from 4.95 to 9.22.  $\text{OH}^-$  consumption occurred mainly during the first 19 days, and the solution pH continued to decrease for 81 days (Fig. 1A). At the end of the experiment, the pH values ranged between 4.61 and 6.46. The solution pH decreased 0.5 pH units for the suspension with the lowest amount of  $\text{NH}_4\text{OH}$  added and 3.0 pH units for the solution with the highest amount of  $\text{NH}_4\text{OH}$  added. No  $\text{NH}_4\text{OH}$  was added to the first suspension, and after the ageing time, the pH decreased only 0.34 units.

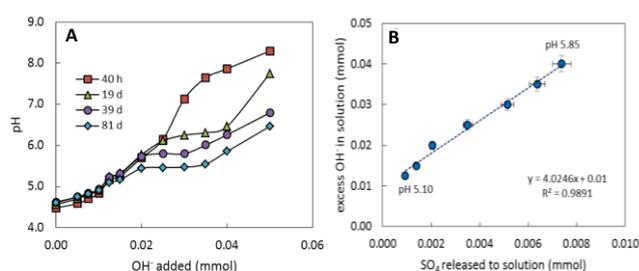


Fig. 1. (A) Evolution of pH for the suspensions with different initial pH values. (B) Correlation between the  $\text{OH}^-$  excess and sulphate concentration for the suspensions with higher pH values. The  $\text{OH}^-$  excess is calculated as the difference between the added  $\text{NH}_4\text{OH}$  and the  $\text{OH}^-$  invested in the rising pH.

At the end of the experiment, the aqueous aluminium and sulphate concentrations did not correlate with pH. At lower pH values (4.61-5.10) the amount of sulphate remained almost constant, whereas the aluminium concentration in the solution decreased slightly. For pH values higher than 5.10, the aluminium concentration in solution was below the detection limit (0.001 mM), but the sulphate concentration increased constantly. At the pH range 5.10 to 5.85, a linear correlation between

sulphate release and  $[\text{OH}^-]$  excess was observed ( $R^2=0.989$ ) with a molar ratio  $\text{OH}^-:\text{SO}_4$  of 4.0 (Fig. 1B).

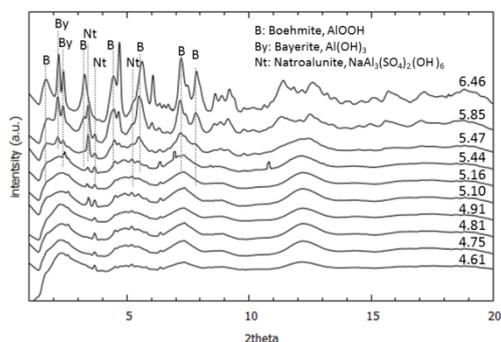


Fig. 2. Structure factors for solid samples equilibrated and aged during 81 days.  $2\theta$  was converted from  $Q$  values using X-ray wavelength  $\lambda=0.181 \text{ \AA}$ .

The structure factors of the samples at lower pH values exhibit typical broad oscillations characteristic of amorphous or poorly crystalline materials. New broad peaks appear in the patterns of the solids formed at pH values higher than 5.47, clearly defined from pH 5.85. These peaks correspond to boehmite with two possible peaks belonging to bayerite and a possibly few peaks attributed to natroalunite ( $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) (Fig. 2).

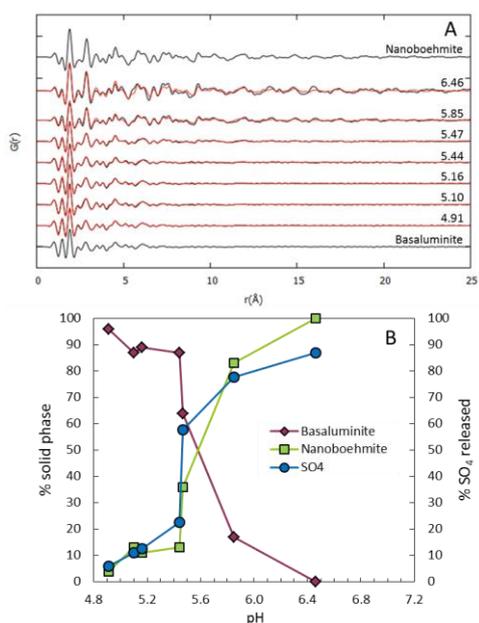
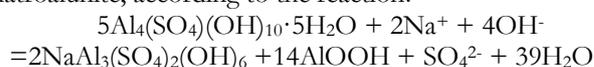


Fig. 3. (A) Experimental PDFs (black) and LCF fits of the PDFs (red) using pure basaluminite and nanoboehmite as end members for the fits of solids from the slow ageing experiments. (B) Percentages of the end members, basaluminite (rhomboids) and nanoboehmite (squares) calculated from the LCF fitting for experiments without. Percentage of released sulphate calculated from aqueous chemistry (circles).

Concomitantly, the pair distribution functions (PDFs) of these solids reflected an increase in the crystallinity at higher pH values (Fig. 3A). At lower pH values, the PDFs are very similar to the PDF of synthetic basaluminite, whereas at higher pH values, a transition to a nanoboehmite-like local structure is observed. From these observations, a transformation of basaluminite to nanoboehmite with time can be inferred. This

transformation was more evident when a higher amount of  $\text{OH}^-$  was added into the solution. Since the PDF spectrum at the lowest pH is very similar to basaluminite and at the highest pH to synthetic nanoboehmite, linear combination fits (LCF) of the experimental PDFs were performed using these two synthetic solids as end members (Fig. 3A). The results of the fitting show a clear decrease in the proportion of basaluminite along with an increase in nanoboehmite as  $\text{NH}_4\text{OH}$  was added and the final pH value was higher (Fig. 3B). When it could be measured, this behaviour with pH is also consistent with the transfer of sulphate from the solid to the aqueous phase (Fig. 3B). The increase in nanoboehmite in the solid phase was consistent with the amount of sulphate released from basaluminite. The molar ratio between the  $\text{SO}_4$  released and  $\text{OH}^-$  consumed was 4. This result can be explained by a sequence of chemical reactions involving the dissolution of basaluminite and the formation of nanoboehmite and natroalunite, according to the reaction:



## CONCLUSIONS

In contact with water, basaluminite dissolves incongruently, precipitating amorphous Al-hydroxide and releasing sulphate to the solution. This process and the recrystallization of amorphous Al-hydroxide into nanoboehmite were enhanced with increasing pH. However, for high sulfate concentrations, such as those found in acid mine waters, the transformation to nanoboehmite was partially inhibited. The ageing processes highlighted here point to a potential pathway for the release of trace elements upon neutralization of acid mine drainage. Furthermore, PDF analyses of basaluminite show a high similarity with the local structure of a synthetic amorphous Al-hydroxide. Therefore, basaluminite can be considered an amorphous precipitate, which questions its currently accepted classification as a mineral.

## REFERENCES

- Adams, F. & Rawajfih, Z. (1977): Basaluminite and alunite: A possible cause of sulfate retention by acid soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 41, 686–692
- Carrero S., Fernández-Martínez A., Pérez-López, R., Lee, D., Aquilanti G., Poulain, A., Lozano A., Nieto J.M. (2017b): The nanocrystalline structure of basaluminite, an aluminum hydroxide sulfate from acid mine drainage. *Amer. Mineral.*, 102, 2381–2389.
- Farkas, L. & Pertlik, F. (1997): Crystal structure determinations of felsöbányaite and basaluminite,  $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Mineral. Petrograph. Szeged*, 38, 5–15.
- Prietzl J. & Hirsch C. (1998): Extractability and dissolution kinetics of pure and soil-added synthesized aluminium hydroxyl sulphate minerals. *Eur. J. Soil Sci.*, 49, 669–681.

# Estudio mineralógico de los sedimentos de la Laguna de El Hito (Cuenca)

Eva M. Manchado (1) Yolanda Sánchez-Palencia (2) Emilia García-Romero (3,4), Trinidad Torres (4), José Eugenio Ortiz (4), Mercedes Suárez (1\*)

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

(2) Departamento de Estratigrafía Biomolecular. Escuela Superior de Ingenieros de Minas. Universidad Politécnica de Madrid. (España)

(3) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid. C/José Antonio Novais, s/n. 28040 Madrid.

(4) IGEO. Universidad Complutense de Madrid- Consejo Superior de Investigaciones Científicas. C/Severo Ochoa 7. Edificio Entrepabellones 7 y 8. Ciudad Universitaria.28040 Madrid (España).

\* Corresponding author: msuarez@usal.es

**Palabras Clave:** Laguna de El Hito, DRX, MEB, palygorskita **Key Words:** Laguna de El Hito, XRD, SEM, palygorskite.

## INTRODUCCIÓN

La laguna de El Hito es un humedal estacional, con un elevado contenido en sales, que se localiza en las proximidades de la localidad del mismo nombre, en la provincia de Cuenca. Ocupa una superficie aproximada de unos 2.5 Km<sup>2</sup> que durante la mayor parte del tiempo aparece como un salar yesífero (Fig.1). La alimentación de la laguna se realiza por escorrentía superficial y sólo durante las temporadas de lluvia se acumula agua, sirviendo de refugio de aves migratorias, principalmente de grullas.

Según la memoria del Magna (hoja nº 633, Palomares del Campo, Díaz y Lendínez, 1998), se trata de depósitos lacustres constituidos por limos yesíferos y yesos cristalinos, asentados sobre limos arcillosos y limos con yeso del Mioceno Inferior. La laguna tuvo en épocas anteriores una extensión mayor ya que presenta un nivel de depósito situado a mayor altura y convergente hacia la actual laguna.

El objetivo de este trabajo es el estudio mineralógico de los materiales sedimentarios de la laguna mediante el estudio de detalle de un sondeo.



Fig.1 Vista de la laguna de El Hito en periodos húmedo y seco (fotografías tomada de Sánchez-Palencia et al. 2017)

## METODOLOGÍA

En este trabajo se estudian 52 muestras procedentes de un sondeo de 126 cm de profundidad realizado en sedimentos de la laguna.

Se han estudiado muestras pulverizadas mediante Difracción de Rayos-X utilizando un equipo Siemens D-500, con monocromador de grafito, utilizando radiación de Cu ( $K\alpha$ ). La semicuantificación se ha realizado por el método de los poderes reflectantes (Martín Pozas, 1975).

El estudio micro-morfológico de muestras representativas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-FEG), en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (España). Las observaciones de SEM-FEG se realizaron utilizando un JEOL JSM-6335F. Antes del examen SEM-FEG, las superficies recién fracturadas de las muestras representativas se secaron al aire y se recubrieron con Au.

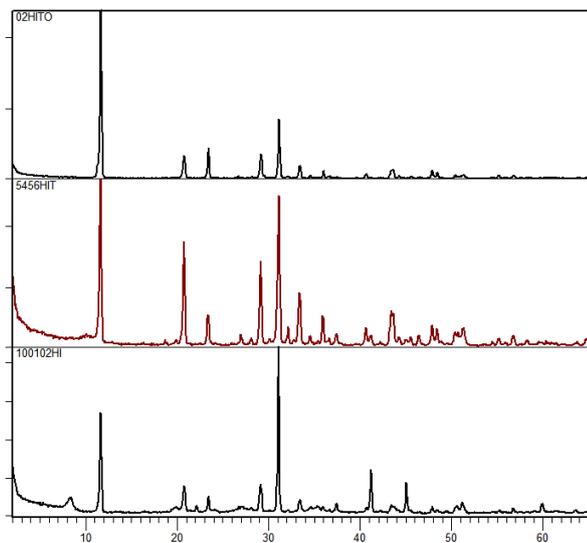
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición mineralógica de las muestras estudiadas es muy parecida. El yeso está presente en todo el sondeo y aparece en proporciones variables junto con dolomita, palygorskita y, ocasionalmente, pequeñas cantidades de cuarzo. También se han identificado en algunas muestras sales como la starkeyita y nahcolita, precipitadas como eflorescencias sobre las superficies de la muestra al secarse el agua intersticial, indicando la alta salinidad de la disolución.

De acuerdo a los porcentajes de los minerales mayoritarios se pueden definir tres asociaciones de techo a muro (Fig. 1):

- Yeso (+/- cuarzo).
- Yeso + dolomita (+/- cuarzo).
- Yeso + dolomita + palygorskita (+/- cuarzo).

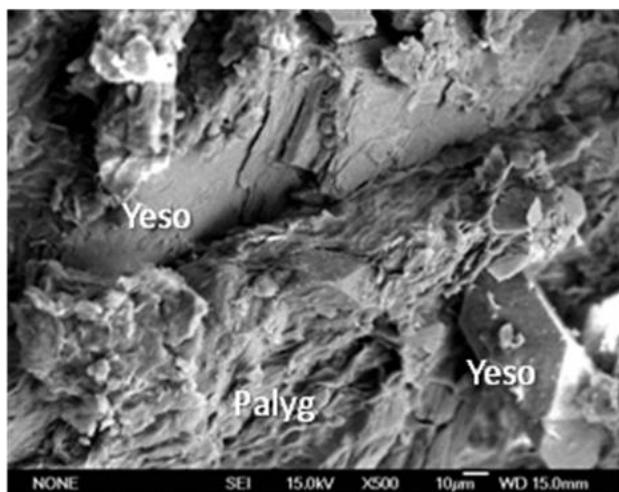
Estas tres asociaciones se suceden de techo a muro, como se ha dicho anteriormente. El yeso con trazas de cuarzo aparece en los primeros 12 centímetros; en el siguiente tramo, hasta 72 cm de profundidad, se encuentra junto con dolomita, siendo minoritaria la dolomita que sólo ocasionalmente representa más del 15% de la muestra. En el resto de sondeo, desde los 72 cm a los 122 cm se identifican yeso (15-75%), dolomita (3-55%) y palygorskita (15-35%).



**Fig.1** Ejemplo de difractogramas correspondientes a las tres asociaciones mineralógicas identificadas de techo a muro,

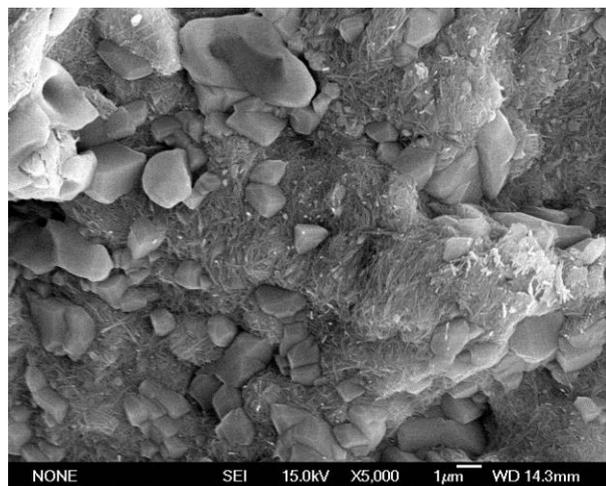
Esta variación mineralógica en la vertical indica un cambio hacia condiciones de mayor salinidad de muro a techo.

Las observaciones realizadas mediante SEM permiten estudiar las relaciones texturales entre estos minerales mayoritarios.

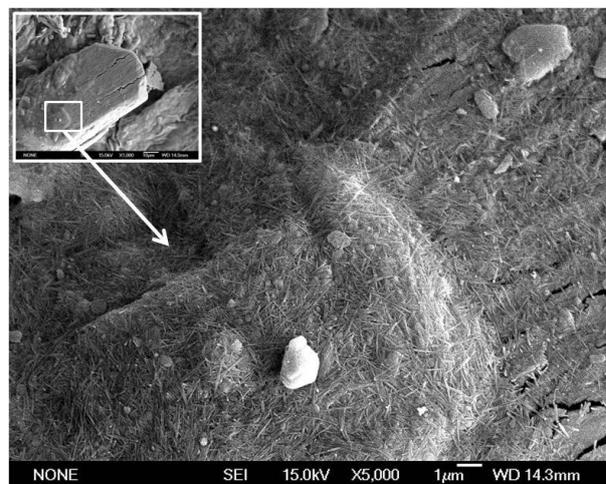


**Fig.2** Muestra 110-112. Cristales de yeso rodeados de Palygorskita.

Como se puede observar en las microfotografía de la Fig.2 la palygorskita aparece como mineral de neoformación, englobando cristales de yeso (fig. 2) y dolomita (fig. 3). Las texturas observadas indican la precipitación de este mineral a partir de soluciones, descartando su origen por transformación de otros filosilicatos heredados.



**Fig.3** Cristales de dolomita sobre palygorskita.



**Fig.4.** Fibras de palygorskita recubriendo y englobando un cristal de yeso.

## REFERENCIAS

- Díaz, M. y Lendínez, A. (1998). Memoria de la hoja nº633 del Mapa Geológico Nacional a escala 1:50.000 Palomares del Campo. IGME. Madrid.
- Martín-Pozas, J.M. (1975) Análisis cuantitativo de fases cristalinas por DRX. En: Difracción de muestras policristalinas. Método de Debye-Scherrer. José A. Saja (Ed). I.C.E. Universidad de Valladolid.
- Sánchez-Palencia, Y., Ortiz, J.E., Torres, T., Lamas, J., (2017): Organochlorine pesticides in protected areas: El Hito lake (Cuenca, Central Spain). *Journal of Iberian Geology*, 43. 539-557. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41513-017-0045-z>

# Distribución geoquímica de Arsénico en los sedimentos y entorno del Lago de la Cueva, Parque Natural de Somiedo (Asturias)

M. Pilar Mata (1\*), Alejandra Vicente de Vera García (2), Mario Morellón Marteles (3), Juana Vegas Salamanca (4), J. Sánchez-España (1), Juan A. Rodríguez García (1)

(1) Instituto Geológico y Minero. La Calera, 1, 28760 Tres Cantos (Madrid) p.mata@igme.es; j.sanchez@igme.es; ja.rodriguez@igme.es

(2) Instituto Pirenaico de Ecología, Avda. Montañana, 1005. Zaragoza 50059. Alejandra@vicentedevera.es

(3) CITIMAC, Facultad de Ciencias. Universidad de Cantabria. Avda. de los Castros mario.morellon@unicam.es

(4) Instituto Geológico y Minero. Rios Rosas 23, 28003 Madrid j.vegas@igme.es

**Palabras Clave:** Arsénico, hematites, Sedimentos lacustres Somiedo. | **Key Words:** Arsenic, hematite, lacustrine sediments, Somiedo.

## INTRODUCCIÓN

El lago de La Cueva (Monumento Natural “Conjunto Lacustre de Somiedo”) está situado a 1.600 m de altitud y como lago de alta montaña es muy sensible a los cambios ambientales. Los perfiles geoquímicos a lo largo de un sondeo de 66 cm tomado en lago (valores cualitativos de Fluorescencia de rayos-X tomados cada centímetro), revelaron altos valores de Fe y As, con tendencias y evolución vertical similares. Tras realizar la datación del sedimento, estos valores correspondían a niveles depositados durante el periodo en el que la mina de hierro de Santa Rita estuvo en explotación (1956 - 1978) (Vicente de Vera, 2015). En este trabajo se ha procedido a realizar una exploración preliminar del contenido en As de los sedimentos y entorno del lago con objeto de conocer la fuente del As y evaluar su posible movilidad para determinar en qué forma estos altos valores de As pueden afectar al estado ecológico y químico del lago.

## CONTEXTO GEOLÓGICO

El lago de La Cueva tiene unas dimensiones de  $7.5 \times 10^4$  m<sup>2</sup>, un volumen de  $5 \times 10^5$  m<sup>3</sup> y una profundidad máxima de 21 m. El registro sedimentario comprende los últimos ca. 1000 años y está compuesto por una alternancia de limos carbonatados detríticos con intercalaciones de niveles masivos de composición siliciclástica que cambian drásticamente a limos rojizos masivos con alto contenido en hematites y dolomita detrítica en la parte superior, a partir de finales del siglo XIX, (Vicente de Vera, 2015; Morellón *et al.*, 2016). Las minas de hierro de Santa Rita se encuentran dentro de su cuenca de drenaje y están encajadas en la unidad “*Caliza del Devónico superior de la Fm. Alba*”. Los escasos estudios existentes sobre la

mineralización de la Mina de Santa Rita describen que este yacimiento encaja en dolomías cristalinas. La paragénesis consiste principalmente en hematites masiva, reemplazando dolomías, o en brechas (Martínez Álvarez y Díaz González, 1975).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Durante los años 2014 y 2015 se llevaron a cabo campañas de campo para estudiar el registro sedimentario reciente y el funcionamiento limnológico (Sánchez España *et al.*, en revisión y Vicente de Vera 2015). En función de los resultados previos obtenidos en los sondeos, se recogieron 5 muestras de sedimento del lago, 10 muestras de suelo y sedimentos superficiales de las escombreras y 13 correspondiente la mineralización *in situ*. La composición mineralógica se ha determinado por Difracción de Rayos X. El estudio textural se ha realizado tanto en fragmentos de roca/sedimento como en láminas delgadas pulidas mediante un Microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL 6010Plus dotado con sistema de microanálisis. La composición química se ha obtenido por Fluorescencia de RX y por ICP-MS. Todos estos análisis se han realizado en los laboratorios generales del IGME.

## RESULTADOS

Las rocas encajantes de la mineralización consisten en dolomías cristalinas con escaso contenido en calcita y areniscas ricas en cuarzo. La mineralización consiste en hematites reemplazando dolomita con un contenido en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de hasta 55,04 %.

La composición mineralógica por Difracción de RX corresponde mayoritariamente a hematites y dolomita

con escaso contenido en cuarzo y calcita. Las muestras de suelo además tienen cuarzo y filosilicatos tipo illita en pequeña cantidad.

	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>V</i>
S5	2020	34	36	28	42	94
MSR15	1869	37	31	9	34	20
MSR7	5	<1	2	9	7	1
C-6 cm	538	20	30	29	40	82
C-24 cm	410	16	19	18	20	57

**Tabla 1.** Rangos de concentración ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) para muestras representativas: suelos (S 5), mineralización de dolomita y hematites (MSR15), dolomía encajante (MSR7) y sondeo (C) a 6 y 24 cm.

En ninguna de las muestras analizadas se ha podido detectar otros minerales portadores o con capacidad de adsorción de Arsénico como Ferrihidrita, Arsenolita ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), Escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), o sulfuros del tipo Arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) o Löllingita ( $\text{FeAs}_2$ ).

El estudio textural de las muestras por MEB corrobora los resultados obtenidos por DRX. La hematites y la dolomita son los minerales mayoritarios de las muestras de la mineralización *in situ*, de las escombreras o de los suelos. La hematites forma agregados globulares de 5-10 micras formados por cristales fibrosos de 1-2  $\mu\text{m}$  y la dolomita se presenta como romboedros de hasta 20-30  $\mu\text{m}$ . Otras fases minoritarias son calcita rellenando venas y poros. El análisis de energía dispersiva de la hematites muestra indicios de Arsénico (hasta 1,31 % en peso). Aunque las cantidades de As en hematites son bajas, en varios análisis puntuales de cristales globulares de hematites se ha detectado también Al, lo que podría indicar, o bien cierto grado de sustitución atómica del Fe por Al en el propio hematites (Cornell y Schwertmann, 2003), o también la presencia de algún otro óxido de As-Al en muy pequeña cantidad.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El origen de los valores anómalos de arsénico encontrados en los sedimentos del lago de La Cueva y en los suelos del entorno es debido a la presencia de As en la mineralización y su posterior transporte y sedimentación al lago por escorrentía debido a la actividad minera de la zona durante la segunda mitad del siglo XX. Con los datos disponibles, el portador del As en la mineralización parece ser la hematites. En este sentido, y aunque en menor proporción que otros óxidos de Fe como la ferrihidrita o la goethita, el hematites puede adsorber una cierta cantidad de As (Singh et al., 1988). No obstante, no se debe descartar la presencia, en pequeñas concentraciones no detectables por DRX ni por MEB, de pequeñas cantidades de óxidos de As o de As-Al.

La composición química del agua del lago a 0,5, 5, 10, 15, y 20 m de profundidad (Sánchez-España et al, en

revisión) muestra contenidos en As ( $<1 \mu\text{g/l}$ ) que se sitúan claramente por debajo de los niveles legales permitidos (en torno a los  $10 \mu\text{g/l}$  según Real Decreto 140/2003). Las bajas concentraciones de As en el agua en un entorno rico en As parecen indicar que por el momento no se están produciendo reacciones químicas a partir del portador (óxidos) que impliquen movilidad de As a la red hidrológica. En todo caso, el tamaño micrométrico de los cristales de hematites detectado por MEB, implica que estas partículas pueden mantenerse en suspensión en el agua del lago y también depositarse como una fina capa sobre el substrato rocoso de la orilla pudiendo ingerirse por herbívoros y afectando al epilíton del lago.

Un estudio más detallado del portador del As, ligado a ensayos de biodisponibilidad del mismo podría dar la clave para predecir con seguridad cómo este elemento puede afectar en un futuro a la calidad ecológica y química del entorno.

## AGRADECIMIENTOS

Proyecto financiado por IGME-2419 (2014-2017) “SINGER” y proyecto GECANT (CGL2017-82703-R).

## BIBLIOGRAFÍA

- Cornell, R.M. & Schwertmann, U. (2003): The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 664 p.
- Martínez Álvarez, J.A. & Díaz González, S. (1975): Estudio de las mineralizaciones de hierro en las inmediaciones del lago “La Cueva”, en la región de los lagos de Saliencia (Somiedo-Oviedo). Boletín Geológico y Minero T. LXXXVI-V, 496-504.
- Morellón, M., Vegas, J., Mata, M.P., Vicente de Vera, A., Rodríguez-García, J.A., Sánchez-España, F.J., Barreiro-Lostres, F., (2016): The environmental impact on the geomorphology of high-mountain areas: The sedimentary record of Lake La Cueva (Somiedo Natural Park, Asturias). En: Comprendiendo el relieve: del pasado al futuro. IGME, Madrid (Spain), 135 - 142.
- Sánchez-España, J., Vegas, J., Morellón, M., Mata, M.P., Rodríguez García, J.A. (en revisión): Hydrogeochemical characteristics of Saliencia lakes (Somiedo Natural Park, NW Spain): trophic state and relation with anthropogenic pressures. Boletín Geológico y Minero.
- Singh, D.B., Prasad, G., Rupainwar, D.C. & Singh, V.N. (1988): As(III) removal from aqueous solution by adsorption. Water, Air, Soil Pollut., **42**, 373-386.
- Vicente de Vera, A., (2015): Respuesta sedimentaria en lagos alpinos ante el impacto antrópico: el registro sedimentario del Lago de la Cueva, Parque Natural de Somiedo (Asturias), Facultad de Ciencias Geológicas.. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 51 pp.

# Geoquímica y mineralogía de lamprófidos alterados en el Macizo de Les Guilleries (Cordilleras Costero Catalanas)

Esteban Mellado (1\*), Mercè Corbella (1), Dídac Navarro-Ciurana (1) y Esteve Cardellach (1)

(1) Departament de Geologia, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra (España)

\*e-mail: esteban.mellado@e-campus.uab.cat

**Palabras Clave:** Geoquímica, Lamprófidos, Les Guilleries. | **Key Words:** Geochemistry, Lamprophyres, Les Guilleries.

## INTRODUCCIÓN

El Macizo de Les Guilleries está compuesto principalmente por bloques de metapelitas y ortogneisses de edad Cámbrico-Ordovícica intruidos por distintas familias de granitoides Variscos con edades que varían entre los  $323 \pm 2,8$  y  $299 \pm 2,3$  Ma (Martínez et al., 2008). Además se observan pórfidos riolíticos, no datados hasta el momento, que intruyen las metapelitas en la zona de estudio, cercano al contacto con los ortogneisses (Fig. 1). Estos pórfidos están intruidos a su vez por diques verticales de lamprófidos de escala centimétrica a métrica, con textura porfídica y fenocristales máficos. El presente estudio incluye una descripción mineralógica y geoquímica de estos lamprófidos con el objetivo de determinar su origen y relación con diferentes intrusiones de lamprófidos que han sido descritas dentro de la geología de las Cordilleras Costero Catalanas.

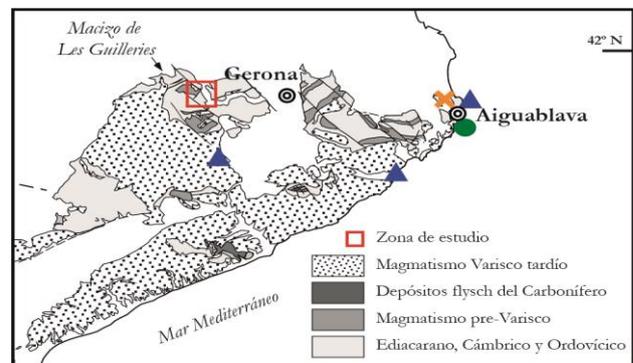
## MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomaron 6 muestras de diferentes diques de lamprófidos para su estudio petrográfico y geoquímico. Las láminas delgadas se realizaron en el Departamento de Geología de la Universidad Autónoma de Barcelona, y se enviaron 5 de las 6 muestras para análisis geoquímico de roca total en ICP-MS ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Li, Be, F, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th, U) al laboratorio ACTLABS, Ontario (Canadá).

## MINERALOGÍA

Los fenocristales se componen de anfíboles y otros minerales máficos alterados a clorita, epidota y/o calcita, y corresponden posiblemente a flogopita, clinopiroxeno y olivino, alcanzando tamaños de hasta 4 mm. La plagioclasa más abundante es albita, con diversas poblaciones de tamaños entre  $<0,1$  y 3 mm. La matriz se compone de anfíbol, plagioclasa, clorita y epidota

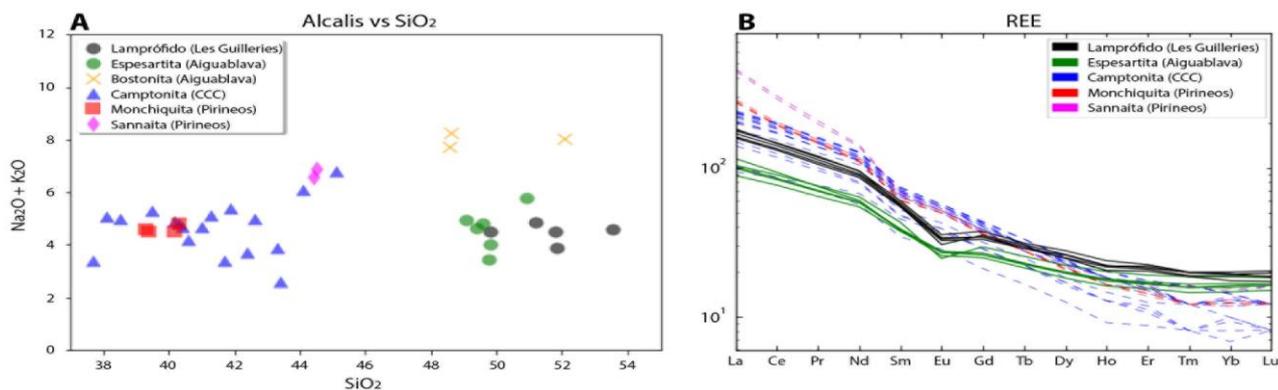
aunque también contiene calcita, rutilo, ilmenita, zircón, apatito y cuarzo. Si bien todas las muestras presentan textura porfídica, las muestras tomadas en diferentes diques presentan variaciones en el tamaño de cristales de la matriz y fenocristales. En uno de los contactos con el pórfido, se observa textura vítrea producto de una mayor tasa de enfriamiento en el contacto con la roca encajante. Se observan también estructuras milimétricas globulares que pueden estar compuestas por fenocristales máficos alterados, plagioclasas o ambos. Estas estructuras, que son conocidas como ocelli, están comúnmente bordeados tangencialmente por cloritas, anfíboles y/o plagioclasas. Algunas de las muestras presentan vetillas micrométricas de epidota, calcita y feldespatos potásico.



**Fig. 1:** Mapa del sector norte de las Cordilleras Costero Catalanas y la zona de estudio en Les Guilleries (modificado de Martínez et al., 2015). Los símbolos muestran afloramientos de lamprófidos descritos previamente (Enrique, 2009; Ubide et al., 2010; Enrique et al., 2012; Ubide, 2013).

## GEOQUÍMICA

Los análisis de elementos mayores, trazas y tierras raras muestran una afinidad calcoalcalina, con  $\text{SiO}_2$  entre 49-54%, y álcalis total entre 3,8-4,9% (Fig. 2A). También se observan valores relativamente bajos en  $\text{TiO}_2$  entre 1,3-1,5%, anomalía negativa de Nb y Eu, y relaciones La/Yb entre 12,1-15,4 (Fig. 2B). Una característica particular de los lamprófidos de Les Guilleries es el alto contenido de



**Fig. 2:** Gráficos de comparación de la composición de los lamprófidios de Les Guilleries (puntos negros) con: esperartitas y bostonitas de Aiguablava; camptonitas que afloran a lo largo de las Cordilleras Costero Catalanas; monchiquitas y sannaitas de los Pirineos Orientales (Enrique, 2009; Ubide et al., 2010; Enrique et al., 2012; Ubide, 2013). **A:** Datos de elementos mayores en % en peso. **B:** Datos de tierras raras en ppm extraídos de Ubide et al. (2010) y Ubide (2013), normalizados a condrito (McDonough y Sun, 1995).

Na<sub>2</sub>O en algunas muestras (hasta 4,3%), que se relaciona también con una pérdida de K<sub>2</sub>O, Rb, Cs, Ba, Pb, Sn y Tl.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Si bien no es posible determinar con certeza la mineralogía primaria de los lamprófidios, la predominancia de anfíbol en la muestra con menor grado de alteración, la predominancia de plagioclasa por sobre de feldespato potásico en todas las muestras, y las características geoquímicas comparables de elementos mayores, menores y REE (Fig. 2), indica cierta afinidad con las esperartitas de Aiguablava. Sin embargo, la abundancia de clorita podría ser indicativo de flogopitas alteradas que indicarían una composición kersantítica-esperartítica. Estas características difieren de las camptonitas cretácicas descritas por Ubide (2013) que se encuentran 17 km al S de la zona de estudio. Por lo tanto, los lamprófidios de Les Guilleries serían la primera evidencia de lamprófidios calcoalcalinos en esta zona. Además, su semejanza geoquímica con las esperartitas de posible edad pérmica descritas en Aiguablava (Enrique, 2009) podría indicar que ambos corresponden a un evento magmático ocurrido durante el Pérmico que se extendería a lo largo Cordilleras Costero Catalanas por lo menos hasta el macizo de Les Guilleries. Acorde con esto, intrusiones de lamprófidios calcoalcalinos de edad Carbonífero-Pérmico relacionados con granitoides sin- y post-Variscos, han sido descritos a lo largo del orógeno hercínico en Europa Central (Seifert, 2008; Soder, 2017). Los lamprófidios de Les Guilleries muestran características compatibles con una alteración hidrotermal donde procesos autometasomáticos producen reemplazo de olivinos, piroxenos y feldespatos por minerales secundarios presentes en facies de esquistos verdes como clorita, calcita, epidota, actinolita y albíta (Rock, 1991). Sin embargo, la intensa albitización relacionada al aumento de Na<sub>2</sub>O y disminución de K<sub>2</sub>O, Rb, Cs, Ba, Pb, Sn y Tl, sumado a la presencia de vetillas de epidota, calcita y feldespato potásico, podría indicar un evento metasomático posterior.

## REFERENCIAS

- Enrique, P. (2009): Las esperartitas, camptonitas y bostonitas del complejo intrusivo de Aiguablava (Cadenas Costeras Catalanas): Cartografía y composición. *Geogaceta*, **47**, 125–128.
- Enrique, P., Butjosa, L., Esteve, S. (2012): Estudio cartográfico de los diques compuestos y multi-intrusivos de lamprófidios del sector oriental del plutón de Aiguablava (Cadenas Costeras Catalanas, NE España). *Geo-Temas*, **4**, 867-870.
- Martínez, F.J., Reche, J., Iriando, A. (2008): U-Pb SHRIMP-RG zircon ages of Variscan igneous rocks from the Guilleries massif (NE Iberia pre-Mesozoic basement): Geological implications: *Comptes Rendus Geoscience*, **340**, 223–232.
- Martínez, F., Dietsch, C., Aleinikoff, J., Cirés, J., Arboleya, M., Reche, J., Gómez-Gras, D. (2015): Provenance, age, and tectonic evolution of Variscan flysch, southeastern France and northeastern Spain, based on zircon geochronology. *Geological Society of America Bulletin*, **128**, 242–289.
- McDonough, W.F., Sun, S.S. (1995): The composition of the Earth. *Chemical Geology*, **120**, 223–253.
- Rock, N.M.S. (1991): *Lamprophyres*. Blackie, Glasgow and London, **285**.
- Seifert, T. (2008): *Metallogeny and Petrogenesis of Lamprophyres in the Mid-European Variscides*. Amsterdam, Netherlands. IOS Press BV, **303**.
- Soder, C. (2017): *Geochemistry and petrology of lamprophyres from the Hellenides and the European Variscides*. Heidelberg University Library, **185**.
- Ubide, T. (2013): *The Cretaceous alkaline magmatism in northeast Iberia: igneous processes and geodynamic implications*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **223**.
- Ubide, T., Lago, M., Arranz, E., Galé, C., Larrea, P. (2010): The lamprophyric sub-vertical dyke swarm from Aiguablava (Catalonian Coastal Ranges): Petrology and composition. *Geogaceta*, **49**, 83–86.

# Tratamiento de los lixiviados ácidos contaminantes de la balsa de fosfoyesos de Huelva

Ricardo Millán-Becerro \*, Rafael Pérez-López, Francisco Macías, Carlos R. Cánovas

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

\* corresponding author: ricardo.millan@dct.uhu.es

**Palabras Clave:** Fosfoyesos, Lixiviados, Tratamiento Alcalino | **Key Words:** Phosphogypsum, Leachate, Alkaline Treatment

## INTRODUCCIÓN

La producción de ácido fosfórico en el Polo Químico de Huelva, ha generado un residuo conocido como fosfoyeso. Este residuo es una mezcla de yeso y ácido fosfórico residual que no puede ser separado en el proceso industrial. El fosfoyeso ha sido depositado en una balsa localizada sobre las marismas del río Tinto, a menos de 1 km de la ciudad. La balsa, con una extensión de 1200 ha, contiene unos 120 Mt de fosfoyesos. Este residuo sólido es una fuente de contaminación continua para el Estuario de Huelva (Pérez-López et al., 2016).

El fosfoyeso está depositado directamente sobre suelo de marisma, de naturaleza fangosa, el cual provoca que el agua intersticial ácida y cargada de contaminantes se retenga en profundidad y fluya lateralmente hasta emerger como 'salidas de borde' que impactan en el medioambiente circundante (Pérez-López et al., 2016). Otro lixiviado con un elevado poder de contaminación es el agua de proceso, asociada con el transporte y depósito de los fosfoyesos, que se encuentra almacenada en estanques sobre la propia pila residual.

Este estudio se enmarca en la búsqueda necesaria de estrategias de remediación para las descargas procedentes de la balsa. En un estudio preliminar (Millán et al., 2015), se obtuvieron resultados positivos en el tratamiento de una salida de borde de una de las zonas sin restaurar de la balsa, mediante la adición de un reactivo alcalino. A continuación, se extiende la aplicación de dicho tratamiento para una salida de borde de una zona de la balsa previamente restaurada y para el agua de proceso, a fin de verificar la eficacia del tratamiento en los lixiviados generados o acumulados en todas las zonas de la balsa de fosfoyesos.

## METODOLOGÍA Y MATERIALES

Aprox. 2 L de las muestras (salida de borde de una zona restaurada y agua de proceso) fueron tomados en recipientes de polietileno previamente descontaminados. El pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (ORP) y temperatura se midieron in situ con un equipo portátil multiparamétrico CRISON®. En el laboratorio,

se hicieron experimentos de valoración mediante la adición gota a gota de una disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 0.01 M. Se midieron los parámetros físico-químicos de forma continua durante el experimento.

Realizada la valoración, el experimento se repitió varias veces en similares condiciones para cada lixiviado, con la finalidad de recoger muestras de solución y de sólido precipitado a determinados valores de pH. Las muestras líquidas fueron analizadas mediante HPLC para la determinación de aniones y mediante ICP-OES/MS para el análisis de cationes. La caracterización de los sólidos fue realizada mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Los sólidos han sido sometidos a un test de lixiviación de la Unión Europea (EN 12457-2). Este test se ha usado para discernir qué tipo de vertedero es más adecuado para ellos, en base a la concentración lixiviada de varios metales: vertedero para residuos inertes, no peligrosos y peligrosos (EC Decision 2003/33/CE). El test consiste en lixiviar los sólidos con agua destilada en un ratio líquido-sólido 10:1 en agitación durante 24 h.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Evolución química

El lixiviado de salida de borde se caracteriza por su alta acidez (pH 2.20) y CE (33.5 mS/cm). Estos valores se correlacionan con concentraciones extremadamente altas de aniones, tales como fosfatos (2601 mg/L), sulfatos (5664 mg/L) y fluoruros (1639 mg/L) y cationes tales como Fe (183 mg/L) y Zn (16.5 mg/L), así como otros contaminantes minoritarios como Cu, Cr, As, Al, U y Cd, en concentraciones que varían entre 5.81 mg/L y 0.76 mg/L. La curva de valoración obtenida durante el tratamiento consume 335 mL de la solución neutralizante para elevar el pH desde 2.20 a 10.0 a un volumen inicial de 50 mL de lixiviado ácido.

El incremento del pH causa un descenso en la concentración de la mayoría de los contaminantes contenidos en el lixiviado de partida. De hecho, las concentraciones de fosfatos y fluoruros decrecen hasta alcanzar valores por debajo del límite de detección y 110

mg/L, respectivamente, al final del experimento. Estos valores suponen un porcentaje de eliminación del 100% para fosfato y del 93% para fluoruro. No obstante, las concentraciones de sulfatos permanecen prácticamente constantes durante el experimento. En cuanto a la concentración de metales, el porcentaje de eliminación en solución alcanza valores cercanos al 100% para Fe, Zn, Al, Cr, Cu, Cd y U (Fig. 1a). El As reduce su concentración inicial un 82% durante el experimento.

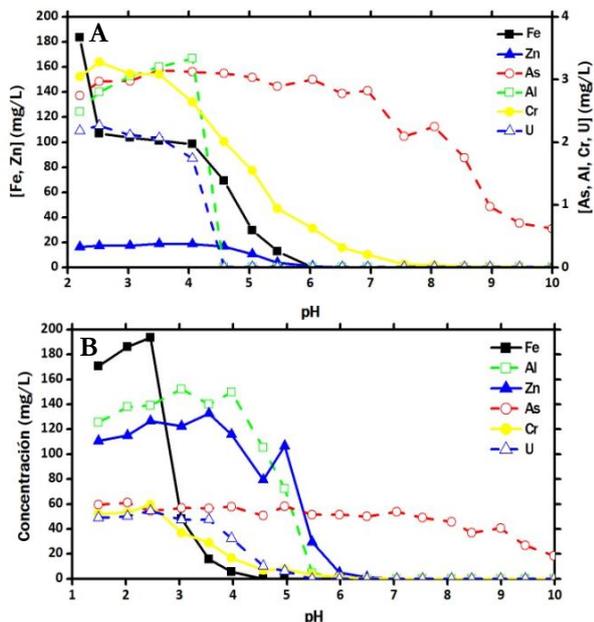


Fig. 1. Evolución de la concentración de cationes con el pH durante el tratamiento alcalino de la salida de borde (a) y del agua de proceso (b). Las concentraciones están corregidas según el factor de dilución.

La acidez y CE es mucho más extrema para el agua de proceso (pH 1.49 y 57.0 mS/cm), ya que contiene en solución concentraciones de fosfato y metales uno o dos órdenes de magnitud mayor que la muestra de salida de borde previamente descrita. Esto es debido a la fuerte evaporación a la que están sometidos los embalses que la contienen. Durante el tratamiento alcalino, se consumieron 407 mL de la solución neutralizante, para eliminar la acidez y elevar el pH del lixiviado hasta valores próximos a 10, a un volumen inicial de solución ácida de 5 mL. El incremento del pH también retira la mayoría de los contaminantes (Fig. 1b) de estas aguas, alcanzando porcentajes de eliminación similares a los obtenidos en el tratamiento de la salida de borde, aunque con porcentajes de retirada de As algo inferiores (69%).

### Caracterización mineralógica

El análisis mineralógico por DRX muestra que los sólidos neoformados durante el tratamiento alcalino de la salida de borde presentan baja cristalinidad por la falta evidente de picos de difracción. Sin embargo picos de baja intensidad parecen corresponder con hidroxipatito y fluorita. La presencia de estas fases ha sido constatada al SEM. Por otra parte, los difractogramas pertenecientes a los sólidos neoformados durante el tratamiento del agua de proceso, se corresponden con

brushita, lo cual ha sido ratificado por el estudio de estos sólidos al microscopio electrónico de barrido (Fig. 2).

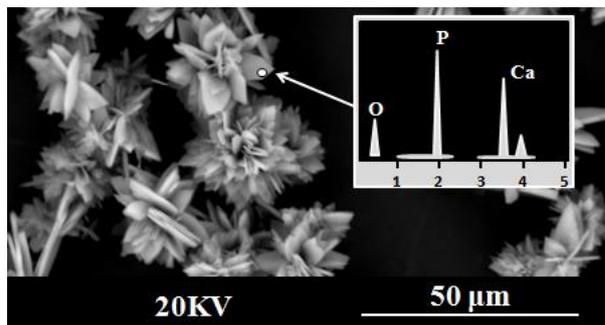


Fig. 2. Brushita con hábito en forma de rosa del desierto.

De acuerdo con el test EN 12457-2, los sólidos originados durante el tratamiento alcalino de la salida de borde y el agua de proceso deberían ser depositados en un vertedero para residuos no peligrosos (Sulfato (16615 mg/kg), As (0.94 mg/kg), Cr (0.57 mg/kg) y Sb (0.18 mg/kg)) y peligrosos (As; 13.3 mg/kg), respectivamente.

### CONCLUSIONES

El tratamiento planteado para las aguas contaminadas asociadas a la balsa de fosfoyesos, permite la práctica retirada de la totalidad de fosfatos, fluoruros, Fe, Zn, Al, Cr, Cu, Cd y U en solución. Sin embargo, el tratamiento parece no ser tan efectivo para el As, cuyas concentraciones se mantienen elevadas al finalizar el procedimiento, para la salida de borde (0.4 mg/L) y el agua de proceso (18.5 mg/L) valores que se corresponden con 18% y 31% del total respectivamente. Para el As, se requiere un estudio más detallado, que permita plantear un tratamiento adicional para este elemento altamente tóxico.

### AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto de la Junta de Andalucía FOREVER (P12-RNM-2260).

### REFERENCIAS

- EC Decision 2003/33/CE, Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills. Official Journal L. 011, 16/01/2003, pp. 0027-0049.
- Millán, R., Cruz-Hernández, P., Carrero, S., Pérez-López, R. (2015): Movilidad de contaminantes en lixiviados de la balsa de fosfoyesos: Estrategia de tratamiento. Macla, 20, en prensa.
- Pérez-López, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Sarmiento, A. M., Pérez-Moreno, S. M. (2016): Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures. Science of the Total Environment, 553, 42-51.

# Influencia de la actividad antrópica en la calidad de los suelos de las Islas Shetland del Sur (Antártida)

Juan Morales (1, 2\*), Mónica Montory (3), Javier Ferrer (3), Ursula Kelm (2)

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

(2) Instituto de Geología Económica Aplicada. Universidad de Concepción, Chile.

(3) Departamento de Recursos Hídricos, Facultad de Ingeniería Agrícola, Universidad de Concepción, Chile.

\* corresponding author: juan.morales@usal.es

**Palabras Clave:** Antártida, mineralogía de arcillas, geoquímica, presión antrópica.

**Key Words:** Antarctica, clay mineralogy, geochemistry, anthropogenic pressure

## INTRODUCCIÓN

La hostilidad climática de la Antártida y la lejanía con otros continentes han hecho que, durante años, este continente fuera uno de las más prístinos existentes en el planeta. A pesar de ello, en la actualidad, la zona recibe una gran cantidad de personal científico y militar, existiendo asentamientos estacionales y permanentes. Además, año a año ha ido en aumento la actividad turística hacia el continente blanco. Todo lo anterior se ha ido traduciendo en la presencia de diferentes contaminantes xenobióticos en matrices abióticas (aire, agua y suelo) y en matrices bióticas como pingüinos y focas, entre otros (Aislabie et al., 2004).

Las arcillas, junto con la materia orgánica y el agua, son los componentes principales de los suelos, jugando un papel fundamental en la cantidad y calidad del suelo. Las arcillas son, además, los responsables de la estabilización de los horizontes edáficos mediante la absorción de materia orgánica sobre sus superficies. Sin embargo, la

presencia de agentes antrópicos contaminantes puede afectar a las propiedades fisicoquímicas de las arcillas y, por tanto, a la calidad de los suelos. Además, esos contaminantes podrían potencialmente transferirse, junto con los nutrientes, hacia las tramas tróficas superiores (Chiou et al., 2001).

En la actualidad no existen estudios que relacionen las cualidades mineralógicas y edáficas con la huella dejada por la actividad humana en los suelos del continente blanco. El análisis de los suelos desde un punto de vista mineralógico, geoquímico y edáfico, tanto cualitativo como cuantitativo, incluyendo las concentraciones de metales pesados, compuestos xenobióticos y contaminantes como hidrocarburos, nos permitirá establecer un índice sobre la calidad de los mismos. El trabajo evaluará el impacto de la actividad antrópica en la calidad de los suelos que se están desarrollando en condiciones climáticas extremas en las Islas Shetland del Sur, donde es relativamente fácil encontrar zonas con diferentes grados de actividad humana: desde alta a

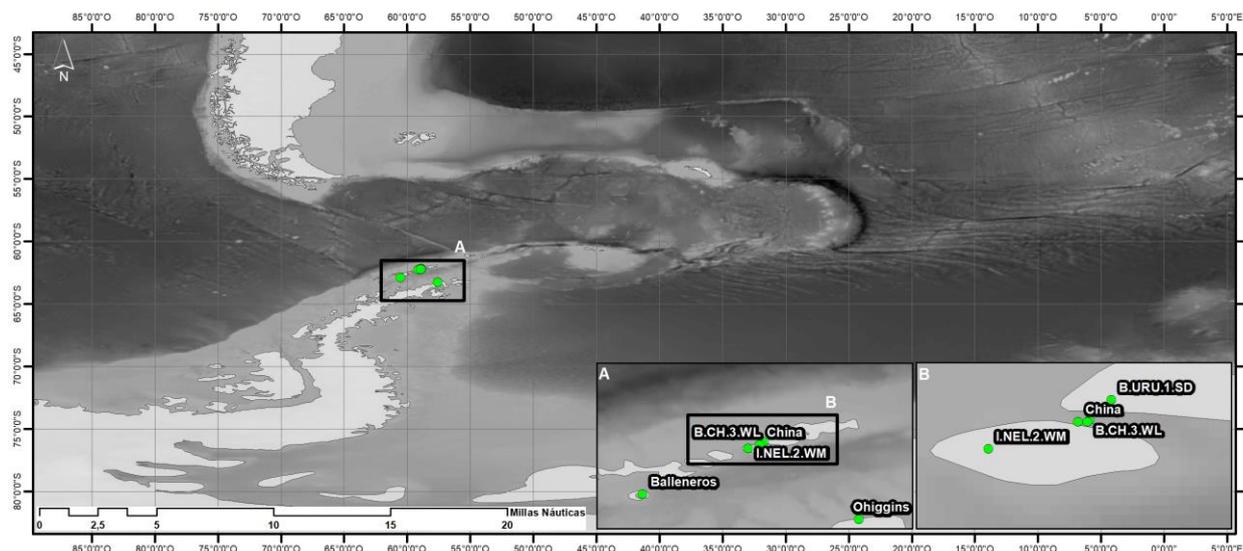


Fig. 1. Localización de las muestras recopiladas en las Islas Shetland del Sur. Los puntos verdes indican las zonas de muestreo.

moderada (Islas Rey Jorge y Decepción), media o baja (Isla Nelson) o nula actividad (Isla Ardley). En este resumen presentamos los resultados de un estudio de suelos preliminar en zonas afectadas por la actividad antrópica de forma diferente.

## METODOLOGÍA

Las muestras (20) fueron recolectadas durante el verano austral de 2016, en la 53ª Expedición Antártica Chilena (ECA-53). La extracción se realizó en los 10cm más superficiales, sobre terrazas marinas, y cerca de algunas estaciones de investigación de la Península Antártica y el archipiélago de las Islas Shetland del Sur (Fig. 1). La materia orgánica fue determinada por calcinación mientras que la caracterización mineralógica se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X (DRX; Bruker Endeavor D4) tanto de la muestra total, como de la fracción arcillosa (<2µm) mediante agregados orientados. Además, se hicieron análisis de Pb y As mediante espectrometría de masas (ICP-MS; Perkin Elmer).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los análisis de materia orgánica muestran bajas concentraciones. Las concentraciones de Pb y As en la mayoría de las muestras son bajas, mientras que en zonas donde la actividad humana es más intensa, superan valores de 5 y 7 µg·g<sup>-1</sup>, respectivamente, siendo similares a los valores encontrados en otras partes del planeta (Jerez et al., 2011).

En las Islas Shetland del Sur predominan las rocas ígneas, que indican episodios volcánicos formados por andesitas, basaltos y lavas ácidas, e intrusiones formadas principalmente por gabros, dioritas y granodioritas (Hobbs, 1968). Los minerales que forman los suelos están, indudablemente, relacionados con aquellas rocas. Los resultados de DRX de muestra total, indican que las muestras consisten fundamentalmente en cuarzo, plagioclasas, feldespato sódico-potásico y piroxenos. Exceptuando una de las muestras, la recogida en la Isla Nelson, todas las muestras resultaron contener cantidades moderadas de arcillas. Los resultados de los análisis de DRX en agregados orientados se muestran en la tabla 1.

Como se puede ver en la tabla, prácticamente todas las muestras contienen esmectitas, un mineral con gran

capacidad de cambio catiónico y capaz de adsorber elementos tóxicos. Un estudio en detalle de la fracción arcillosa nos permitirá conocer si este material es capaz de retener algún tipo de contaminante y transportarlo.

Muestra	Fracción arcilla
1	Esmectita, Illita, Kaolinita
2	Esmectita, Illita, Clorita
3	Esmectita, Illita, Clorita
4	Esmectita, Clorita, Kaolinita
5	Esmectita, Kaolinita
6	Esmectita, Illita, Clorita
7	Esmectita, Illita, Clorita
8	Esmectita, Kaolinita,
9	Esmectita, Clorita, Kaolinita
10	Esmectita, Kaolinita
11	Esmectita, Clorita, Kaolinita
12	Esmectita, Kaolinita
13	Esmectita, Kaolinita, Clorita
14	Esmectita, Clorita, Kaolinita, Illita
15	Sin material arcilloso
16	Esmectita, Clorita, Kaolinita
17	Esmectita, Clorita, Kaolinita
18	Esmectita, Clorita, Kaolinita, Illita
19	Esmectita, Kaolinita, Illita
20	Esmectita, Kaolinita, Illita

Tabla 1. Listado de los resultados de DRX para los agregados orientados

**Agradecimientos:** El trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2016-77005-R del MINECO.

## REFERENCIAS

- Aislabie, J., M.R. Balks, J.M. Foght and E.J. Waterhouse (2004): Hydrocarbon spills on Antarctic soils: effects and management. *Environ. Sci. Technol.* 38(5): 1265-1274.
- Chiou C., G. Sheng and M. (2001): A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1437-1444.
- Hobbs, G.J. (1968:) The geology of the South Shetland Islands: IV. The geology of Livingston Island. London, British Antarctic Survey, 34p.
- Jerez S., Motas M., Palacios M., Valera F., Cuervo J., Barbosa A. (2011): Concentration of trace elements in feathers of three Antarctic penguins: Geographical and interspecific differences. *Environmental Pollution*, 159, 2412-2419.

# Caracterización de los lixiviados ácidos del arroyo Rivera de Aguas Agrias (minas de Tharsis, Huelva)

Raúl Moreno González (1\*), Carlos Ruiz Cánovas (1), Manuel Olías Álvarez (1)

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

\* corresponding author: raul.moreno@dct.uhu.es

**Palabras Clave:** Minería, Sulfuros, Drenaje ácido de minas, Contaminación de aguas. | **Key Words:** Mining, Sulphides, Acid mine drainage, Water pollution.

## INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de minas (AMD) es una de las causas de contaminación de aguas más importante a nivel mundial. La exposición de los sulfuros a condiciones atmosféricas causa su oxidación, liberando acidez, sulfatos y metales. En la Faja Pirítica Ibérica (FPI) existen numerosos depósitos de sulfuros masivos, intensamente explotados desde la antigüedad. Las minas de Tharsis han estado en explotación hasta 2001 y, tras las de Riotinto, son las más importantes de la FPI. En la zona, existen 5 cortas mineras y grandes escombreras ricas en sulfuros ocupando una superficie de 244 Ha. Los numerosos lixiviados producidos en estas minas abandonadas vierten a los principales arroyos de la zona, siendo el principal el Rivera de Aguas Agrias (Caraballo et al., 2011) que confluye en el río Odraque. En la actualidad se está construyendo un embalse para uso agrícola y urbano en la confluencia del río Odraque con el Odiel. Debido a la intensa contaminación minera de ambos ríos, existen serias dudas sobre la calidad del agua de este futuro embalse (Olías et al. 2011).

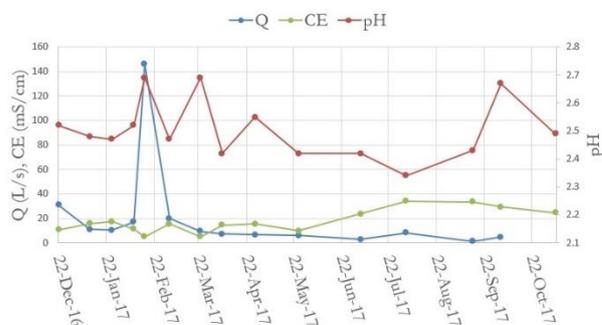
El objetivo del presente trabajo es la caracterización hidrogeoquímica del Rivera de Aguas Agrias, que constituye el principal aporte contaminante de las minas de Tharsis, así como estudiar el grado de saturación de las aguas respecto a los principales minerales comúnmente encontrados en ambientes AMD.

## METODOLOGÍA

Se ha muestreado periódicamente el arroyo de Rivera de Aguas Agria desde diciembre de 2016 hasta noviembre de 2017 (n= 15). Se han medido in situ los parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad eléctrica (CE), potencial de oxidación-reducción (ORP), temperatura) con una sonda multiparamétrica Crison MM40+. El caudal se ha medido mediante un molinete Flow Probe Mod. 111. Las muestras han sido analizadas en los laboratorios de la Universidad de Huelva por ICP-OES. Los índices de saturación han sido calculados mediante el código geoquímico PHREEQC.

## DISCUSIÓN

En la tabla 1 se muestran los parámetros estadísticos básicos de las características fisicoquímicas y composición química del arroyo Rivera de Aguas Agrias. El caudal muestra una gran variabilidad alcanzando un caudal máximo de 146 L/s en época de húmeda y un mínimo de 1,41 L/s en época seca (Fig. 1). El pH se mantiene por debajo de 3 todo el año mostrando poca variación (Fig. 1), mientras que la CE alcanza su valor más alto a finales de verano debido al menor aporte de agua de escorrentía y los efectos de la evaporación del agua, aumentando la concentración de metales. En época de lluvias aumenta el caudal y disminuye la CE, debido a la mayor contribución de aguas de escorrentía (Fig. 1).

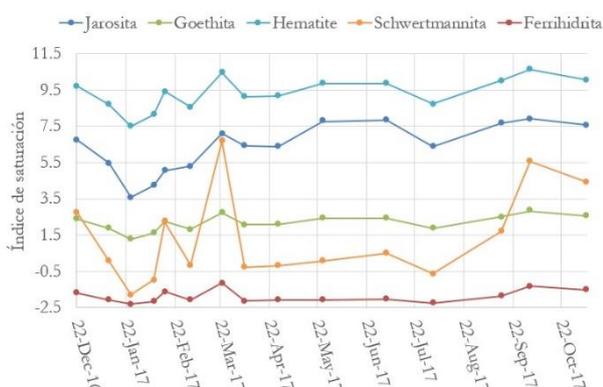


**Fig 1.** Evolución temporal del Caudal, CE y pH en el arroyo Rivera de Aguas Agrias.

Como es habitual en ambientes afectados por AMD, los elementos que presentan una mayor concentración son los sulfatos (26 g/L de media, Fe (4400 mg/L), Mg (2358 mg/L) y Al (1286 mg/L)), aunque presentan una elevada variabilidad. Las elevadas concentraciones de elementos disueltos en estas aguas pueden provocar la precipitación de diversas fases minerales, al alcanzar la sobresaturación.

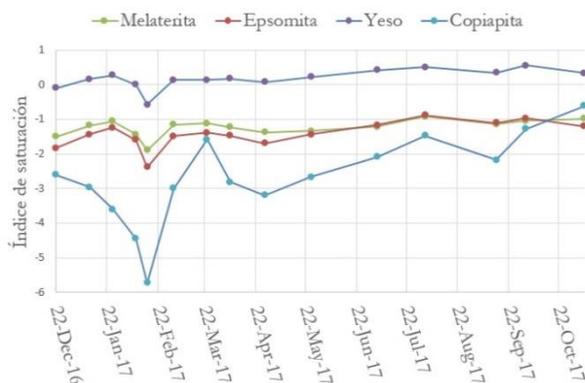
	Q (L/s)	pH	CE (mS/cm)	eH	Al (mg/l)	Ca (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Mg (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	Zn (mg/l)
Min	1.4	2.3	5.1	622	216	67	31	897	245	4434	86
Max	146.0	2.7	34.3	657	2581	599	346	7475	5320	51588	822
Media	20.15	2.5	17.7	636	1286	326	146	4400	2358	26369	469
Mediana	8.83	2.5	15.6	635	1031	304	133	4323	1831	22854	413
D.E.	37.04	0.1	9.4	11	742	150	78	2065	1608	12462	210
Cv	1.84	0.04	0.53	0.02	0.58	0.46	0.53	0.47	0.68	0.47	0.45

**Tabla 1.** Estadísticos de los parámetros físicoquímicos y concentraciones de algunos elementos en el arroyo Rivera de Aguas Agrias. D.E.: desviación estándar. Cv: coeficiente de variación.



**Fig 2.** Evolución temporal del índice de saturación de las fases minerales de Fe en el arroyo Rivera de Aguas Agrias.

En la Figura 2 se muestran los índices de saturación (IS) respecto a las principales fases minerales de Fe comúnmente encontradas en ambientes AMD. Se aprecia una sobresaturación de las aguas respecto a jarosita, goethita y hematite, mientras que permanecen subsaturadas respecto a ferrihidrita. En cambio, la schwertmannita sufre una mayor variabilidad, con periodos de sobresaturación, equilibrio e incluso subsaturación. No obstante, goethita y hematite no precipitan directamente del AMD, sino que se transforman a partir de otros minerales metaestables (i.e. jarosita, schwertmannita) que tienen una elevada capacidad para retener metales como Cu, Zn, As o Pb (Cánovas et al., 2007).



**Fig 3.** Evolución temporal del índice de saturación de algunas sales evaporíticas en el arroyo Rivera de Aguas Agrias.

A pesar de que sales sulfatadas cubren el cauce de la rivera durante el estiaje las aguas permanecen subsaturadas en estos minerales (e.g. copiapita, melantera, o epsomita). Únicamente el yeso presenta sobresaturación, salvo en periodo de lluvias (Fig. 3).

## CONCLUSIONES

El arroyo Rivera de Aguas Agrias presenta una elevadísima afección por AMD, con una gran acidez y altas concentraciones de sulfatos y metales a lo largo del año. Estas elevadas concentraciones provocan la saturación de las aguas respecto a diversas fases minerales que suponen la retención temporal o permanente de algunos contaminantes. Se observa sobresaturación de las aguas respecto a jarosita y en menor medida a schwermanita, minerales que presentan una elevada capacidad de sorción/coprecipitación de algunos metales traza. Otro mecanismo de retención temporal de metales es la precipitación de sales evaporíticas, que retiran del agua una importante cantidad de contaminantes. Aunque la presencia de estos minerales en el cauce se observa durante el estiaje, las aguas presentan subsaturación respecto a estas fases. La retención de contaminantes en este caso es temporal, liberándose de nuevo por redisolución durante el periodo húmedo.

## REFERENCIAS

- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C. (2007): Hydrogeochemical characteristics of the Odiel and Tinto rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment*, 373, 363–382.
- Caraballo, M.A., Sarmiento, A.M., Sánchez-Rodas, D., Nieto, J.M., Parviainen, A. (2011). Seasonal variations in the formation of Al and Si rich Fe-Stromatolites in the highly polluted acid mine drainage of Agua Aria Creek (Thariss, SW Spain). *Chemical Geology*, 284, 97-104.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R., Galván, L. (2011): Water Quality in the Future Alcolea Reservoir (Odiel River, SW Spain): A Clear Example of the Inappropriate Management of Water Resources in Spain. *Water Resources Management*, 25, 201–215.

# A Cretaceous-Tertiary Hydrothermal Event in the Atlantic-Tethys margin? Evidences from MVT Ores and Paleomagnetism

Dídac Navarro-Ciurana (1), Mireia Domènech (1), Esteve Cardellach (1), Mercè Corbella (1)

(1) Dpt. Geologia. Universitat Autònoma de Barcelona. Campus UAB, Edifici C, 08193, Bellaterra, (Espanya)

\* corresponding author: didac.navarro@uab.cat

**Palabras Clave:** MVT, Evento térmico, Mar Atlántico-Tetis | **Key Words:** MVT, Thermic event, Atlantic-Tethys Sea

## INTRODUCTION

Different large and globally significant Zn-Pb Mississippi Valley-Type (MVT) ore provinces, hosted within Jurassic and Lower Cretaceous carbonates, are convincingly related to the formation of small Mesozoic basins, which opened and subducted between the N Atlantic and W Tethyan tectonic realms. These districts include the Basque-Cantabrian, Maestrat and Prebetic basins in N, E and SE Spain, respectively, as well as the Atlas Morocco-Algeria (Fig. 1). Moreover, these ores show surprising genetic similarities, like precipitation temperatures and formation ages. Consequently, we explore the idea of a regional-scale thermal event of fluid flow as generator of MVT deposits in the N Atlantic-W Tethys boundary. Are they all related to a simultaneous regional thermal event? It must have occurred during a quiescent period in this tectonic territory.

## MVT ORE AS HYDROTHERMAL EVIDENCE

The Reocín Zn-Pb deposit, hosted within Aptian-Albian dolomitized carbonates in the Basque-Cantabrian Basin (Fig. 1) is the largest known MVT deposit in Spain (~60 Mt., 7% Zn, 1% Pb). The fluid inclusion (FI) homogenization temperatures ( $T_h$ ) of the ore minerals are  $<110^\circ\text{C}$  (Grandia et al., 2003b). Velasco 2003 argued that the Reocín ore may have formed between Upper Cretaceous and Early Tertiary (Pb model age:  $64\pm 10$  Ma) post-rift phase. However, paleomagnetic dating results indicate a Miocene age ( $15\pm 10$  Ma) for the ore, related to the orogenic uplift during the Alpine orogeny (Symons et al., 2009). However, it must be considered that the paleomagnetic method might fail due the oxidation of sulfide ores, and thus, the obtained age might correspond to the supergene oxidation stage.

The Maestrat Basin contains small Zn-Pb deposits (e.g., Resurrección, ~30,000 t., 6.7% Zn, 0.2% Pb), which are hosted in hydrothermally dolomitized Aptian and Albian carbonates in the Iberian System (Fig. 1). Subsidence and FI studies indicated that pre-ore dolomitization occurred

between Cenomanian to Danian times (~100-63 Ma) at 100 to  $150^\circ\text{C}$  (e.g. Martín-Martín et al., 2015), whereas ore minerals formed during the Early Paleocene ( $62.6\pm 0.7$  Ma, U/Pb dating) rift episode at maximum temperatures of  $190^\circ\text{C}$  (Grandia et al., 2000, 2003a).

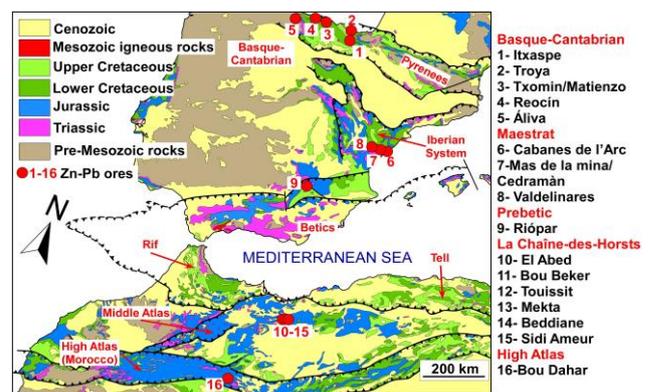


Fig 1. Geologic map of the Mesozoic basins in the W Mediterranean area and location of the most important MVT ores (1-16).

Although different Zn-Pb sulfides are recognized in the Betic Cordillera, the only known MVT deposit hosted in Lower Cretaceous (Berriasian-Valanginian) carbonates are located in the Prebetic Zone (Riópar, ~20,000 t. extracted Zn; Fig. 1). The Riópar ore is related to a dolomitization that affected Upper Jurassic-Lower Cretaceous carbonates. FI studies and  $\Delta^{34}\text{S}$  geothermometry in sph-gn pairs show a formation temperature of  $150\text{-}250^\circ\text{C}$  (Navarro-Ciurana et al., 2017). Moreover, a subsidence analysis suggests a relative timing range for the Riópar MVT ore formation from Upper Cretaceous to Tertiary (~95-20 Ma; Navarro-Ciurana et al., 2017) related to a post-rift event.

The MVT ores in the Bou Dahar (400,000 t., 17-47% Zn, 40-70% Pb) and Touissit-Bou Beker (>70 Mt., 4% Pb, 3.5% Zn) districts are hosted in Middle and Upper Jurassic carbonates of the oriental High Atlas (Morocco) and the "la Chaîne-des-Horsts" Atlasic belt (Morocco-Algeria), respectively (Fig. 1). FI data developed by Bouabdellah et al. (2012) and Rddad and Bouhlel (2016) indicate that the ore forming fluid temperatures are

<150°C. Paleomagnetic dating indicate that the Bou Dahar sulfide oxidation started in the Eocene-Miocene (~50-10 Ma) compressive stage due the Europe-Africa convergence, leading to the orogenic belt uplift and Zn-Pb sulfide lens exhumations (Charles et al., 2016). Consequently, an ore formation period of ~168 to 50 Ma can be inferred, being possible a genetic relationship with the Jurassic-Cretaceous post-rift stage.

The conceptual genetic model for most MVT deposits hosted in the Mesozoic basins of the SW Europe and N Africa point to a mixing between fluids of low salinity and temperature, probably derived from the Cretaceous Sea, and hydrothermal metal-rich brines that circulated through the Paleozoic basement (e.g., Navarro-Ciurana et al., 2017). The similarity of the probable formation ages for all of them during Late Cretaceous-Early Tertiary, suggests they formed as a consequence of a regional-scale thermal event.

### **ATLANTIC-TEHTYS MARGIN TECTONISM**

A Late Cretaceous remagnetization event that affected Mesozoic rocks of the W Mediterranean Mesozoic basins was reported by Torres-López et al. (2014) and references therein. The remagnetization origin was explained as chemical and linked to the circulation of hydrothermal fluids in the basins.

The age coincidence of the remagnetization and MVT's formation prompted the crustal and mantelic reconstruction of the W Mediterranean, with data from many authors. The lithospheric section points to an important crustal thinning and hyper-extension episode during Cretaceous. The hyper-extension must have triggered a rise of the mantle and also the isotherms, and, consequently, these may have facilitated deep fluids circulation. The maximum hyper-rift in Iberian basins corresponds to Early Cretaceous times that was followed by a strongly subsiding event until beginning the Late Cretaceous. However, in the High Atlas the maximum hyper-extensional tectonics occurred during Early to Middle Jurassic times.

Consequently, the formation of MVT ore seems to be related posteriorly to rift stages in the Atlantic-Tethyan margin and with a crustal thinning in response to a previous hyper-extension and mantle rise- within the basins. Clearly, more work is needed to confirm the proposed model.

### **REFERENCES**

Bouabdellah, M., Sangster, D.F., Leach, D.L., Rown, A.C., Johnson, C.A., Emsbo, P. (2012): Genesis of the Touissit-Bou Beker Mississippi Valley-Type District (Morocco-Algeria) and its relationship to the Africa Europe collision. *Econ. Geol.*, **107**, 117-146.  
 Charles, N., Choulet, F., Sizaret, S., Chen, Y., Barbanson, L., Ennaciri, A., Badra, L., Branquet, Y. (2016):

Internal structures and dating of non-sulphide Zn deposits using rock magnetism: insights from the Moroccan High Atlas. *Miner. Deposita*, **51**, 151-175.  
 Grandia, F., Cardellach, E., Canals, À., Banks, D.A. (2003a): Geochemistry of the fluids related to epigenetic carbonate-hosted Zn-Pb deposits in the Maestrat basin, Eastern Spain: fluid inclusion and isotope (Cl, C, O, S, Sr) evidence. *Econ. Geol.*, **98**, 933-954.  
 —, Canals, À., Cardellach, E., Banks, D.A., Perona, J. (2003b): Origin of ore-forming brines in sediment-hosted Zn-Pb deposits of the Basque-Cantabrian basin, Northern Spain. *Econ. Geol.*, **98**, 1397-1411.  
 —, Asmeromb, Y., Getty, S., Cardellach, E., Canals, À. (2000): U-Pb dating of MVT ore-stage calcite: implications for fluid flow in a Mesozoic extensional basin from Iberian Peninsula. *J. Geochem. Explor.*, **69**, 377-380.  
 Martín-Martín, J.D., Travé, A., Gomez-Rivas, E., Sizun, J.P., Vergés, J., Corbella, M., Stafford, S.L., Alfonso, P. (2015): Fault-controlled and stratabound dolostones in the Late Aptian-earliest Albian Benassal Formation (Maestrat Basin, E Spain): Petrology and geochemistry constrains. *Mar. Pet. Geol.*, **65**, 83-102.  
 Navarro-Ciurana, D., Cardellach, E., Vindel, E., Grier, A., Gómez-Gras, D., Corbella, M. (2017): Implications for the genesis of the Riópar Zn-(Fe-Pb) carbonate-hosted deposit (Prebetic Zone, SE Spain): Sulfur and lead isotope systematics. *Ore Geol. Rev.*, **91**, 928-944.  
 Rddad, L., Bouhleb, S. (2016): The Bou Dahar Jurassic carbonate-hosted Pb-Zn-Ba deposits (Oriental High Atlas, Morocco): Fluid-inclusion and C-O-S-Pb isotope studies. *Ore Geol. Rev.*, **72**, 1072-1087.  
 Symons, D.T.A., Lewchuk, M.T., Kawasaki, K., Velasco, F., Leach, D. (2009): The Reocín zinc-lead deposit, Spain: paleomagnetic dating of a Late Tertiary ore body. *Miner. Deposita*, **44**, 867-880.  
 Torres-López, S., Villalaín, J.J., Casas, A.M., EL Ouardi, H., Moussaid, B., Ruiz-Martínez, V.C. (2014): Widespread Cretaceous secondary magnetization in the High Atlas (Morocco). A common origin for the Cretaceous remagnetizations in the western Tethys? *J. Geol. Soc., London*, **171**, 673-687.  
 Velasco, F., Herrero, J.M., Iñaki, Y., Alonso, J.A., Seeblood, I., Leach, D. (2003): Geology and geochemistry of the Reocín Zn-Pb deposit, Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. *Econ. Geol.*, **98**, 1371-1396.

# Uso combinado de técnicas de análisis para la caracterización mineralógica y textural de materiales arqueológicos del sur de Capadocia (Turquía)

Paula Nieto Chacón (1\*), Anna Arizzi (1), Massimo Setti (2), Dafne Bandín Martínez (1), Giuseppe Cultrone (1)

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

(2) Dipartimento di Scienze della Terra e dell'Ambiente, Università degli Studi di Pavia, 27100, Pavia (Italia)

\* corresponding author: paulanch@correo.ugr.es

**Palabras Clave:** Microscopía Óptica de Polarización, Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X, Espectroscopía Raman, Kınık Höyük, Investigación Arqueológica **Key Words:** Polarized Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy, X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy, Kınık Höyük, Archaeological Research

## INTRODUCCIÓN

El estudio mediante diferentes técnicas de análisis mineralógico es necesario para la caracterización de los materiales y las técnicas constructivas empleadas en yacimientos arqueológicos. En este trabajo se han estudiado los materiales constructivos del asentamiento de Kınık Höyük (ISAW 2014), situado en la provincia de Niğde, en la zona sur de la Capadocia (Turquía), que data del siglo VIII a.C. Las excavaciones comenzaron en 2011 con el objetivo de averiguar las técnicas constructivas, valorar el comportamiento de la estructura original y, de este modo, establecer el procedimiento de preservación más adecuado (Cinieri et al 2016).

Las muestras analizadas se han tomado en diferentes puntos de la muralla que rodea a la ciudad, construida a base de ladrillo crudo (*adobe*) (fig. 1) con un revestimiento de tierra cruda encontrado en muy buenas condiciones en el momento de la excavación, pero fácilmente deteriorable una vez expuesto a las condiciones ambientales. El objetivo de este estudio es dar respuesta al porqué de este buen estado de conservación, llevando a cabo la caracterización mineralógica de los materiales que la componen y averiguando la tecnología utilizada para su realización.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La naturaleza del material que compone la muralla, tanto los ladrillos crudos como el revestimiento, son arenas de origen volcánico, acorde con los materiales aflorantes en la zona (andesita y basalto).

El estudio ha sido realizado sobre un total de 14 muestras, seis de ellas del revestimiento, cuatro de los

ladrillos, una de un estrato cinerítico, otra de un terraplén y dos de la pavimentación.



**Fig 1.** Vista representativa de la muralla con ladrillo crudo visto, objeto del estudio.

Para el estudio analítico, en primer lugar, todas las muestras han sido observadas en detalle mediante una lupa-videomicroscopio (modelo VDM 2000 de Leica, con software Leica Application Suite V.3.8.0) para tener una imagen a nivel de visu de la muestra y, posteriormente, se han preparado y analizado mediante difracción de rayos X (difractómetro PAN-analytical X'Pert3 equipado con rendija automática). Cinco de las muestras se han observado y analizado mediante microscopía óptica de polarización (MOP, microscopio Carl Zeiss Jenapol-U equipado con cámara digital Nikon D7000) y microscopía electrónica de barrido de presión variable (VPSEM, microscopio Zeiss SUPRA40VP), con análisis composicional mediante EDX sobre láminas delgado-pulidas. También se han elaborado mapas composicionales de algunas zonas de mayor interés, además se han analizado fragmentos de nueve de las muestras mediante electrones secundarios (SE) en

microscopía electrónica de barrido (microscopio modelo Auriga, Carl Zeiss SMT) y para análisis más concretos y puntuales, espectroscopía Raman (Espectrómetro Micro-Raman Dispersivo JASCO NRS-5100) acoplada a microscopio óptico en dos de las muestras.

## **RESULTADOS**

### ***Difracción de Rayos X***

Esta técnica se ha utilizado para realizar una primera identificación de las fases minerales. En la mayoría de las muestras se han reconocido cuarzo, cristobalita, plagioclasa, calcita, piroxenos y micas. Además, en algunas de ellas se han identificado también anfíboles, yeso y halita.

### ***Microscopía óptica de Polarización***

Esta técnica ha permitido una primera caracterización petrográfica, identificando fases minerales y texturas de las muestras. Generalmente, son todas bastante porosas y fisuradas. Están constituidas por una matriz vítrea y microcristalina con fenocristales de cuarzo, plagioclasa, feldespatos y piroxenos inmersos en ella, además cuentan con la presencia de otros fragmentos de rocas volcánicas que difieren del aspecto general de la muestra y de fragmentos de vidrio volcánico. Cabe destacar también, como aspecto común, la presencia de cristales muy alterados, posiblemente óxidos de Fe, así como granos formados por la aglomeración de pequeños cristales redondeados de cuarzo o cristobalita. En algunas muestras se aprecian granos con aspecto similar a la matriz, pero fisurados, más compactos e isotropos con nícoles cruzados. También destaca la presencia de fragmentos con bordes de reacción. En algunas muestras se han identificado fibras posiblemente de origen orgánico. En una de las muestras se han encontrado fragmentos difícilmente reconocibles mediante esta técnica.

### ***SEM-EDX sobre láminas delgado-pulidas***

Mediante esta técnica se han analizado algunas zonas de interés previamente observadas y difícilmente identificables con MOP para determinar su composición química. En casi todas las muestras destaca la elevada presencia de Al y Si en la matriz (presencia de silicatos), así como de Fe y Ti (ilmenita). Los cristales alterados, mencionados en el apartado anterior, se han analizado desde la zona más alterada a la menos alterada, encontrando óxidos de Fe y Ti en la parte más alterada y elementos propios de minerales silicatados (feldespatos o piroxenos) en la menos alterada. Se ha obtenido un mapa composicional de los fragmentos con borde de reacción, identificando Ca (posiblemente calcita). En los fragmentos difícilmente identificables al microscopio óptico (presentes solo en una muestra) se han realizado análisis puntuales, en los que destaca la presencia de P (también disperso en matriz) y Ca (también Cl en

algunos espectros). Esto sumado a la textura zonada que se aprecia en la imagen obtenida con esta técnica lleva a pensar que se trate de fragmentos de dientes, pudiendo distinguir zonas correspondientes a la dentina y otras al esmalte (la presencia de Cl en estas últimas puede relacionarse con el clorapatito del esmalte). En algunos minerales observados en microscopía óptica pero no identificados, se detectan, mediante análisis puntual, los elementos químicos constituyentes la sillimanita.

### ***SEM-EDX sobre fragmentos***

Se ha identificado la composición de algunos cristales y, sobre todo, descrito su morfología y las relaciones texturales entre ellos y la matriz. La mayoría de las muestras presentan una matriz compuesta por cristales con tamaño aproximado de hasta 1 o 2  $\mu\text{m}$  y presencia de Al y Si, principalmente. También se han observado cristales aciculares con morfología típica de silicatos cálcicos hidratados (los análisis puntuales confirman la presencia de Si). En algunas muestras se pueden apreciar cristales de yeso y halita. Otro rasgo a destacar es la presencia en algunas muestras de partículas con morfología escalenoédrica propia de la calcita.

### ***Espectroscopía Raman acoplada a microscopio óptico***

Esta técnica se ha utilizado para para diferenciar la cristobalita del cuarzo en las aglomeraciones microcristalinas observadas en microscopía óptica, siendo identificado el cuarzo, pero no la cristobalita. Se ha utilizado esta técnica también para confirmar la presencia de calcita en el borde de reacción de algunos fragmentos y para confirmar la composición del fragmento de diente.

## **CONCLUSIONES**

La combinación de diferentes técnicas de análisis es clave a la hora de realizar un estudio mineralógico y textural de interés arqueológico, ya que las diferentes técnicas proporcionan informaciones complementarias acerca de las muestras analizadas. En este caso, el análisis mediante difracción de rayos X y la microscopía óptica de polarización han servido como base para tener una idea de la composición general de la muestra, así como de las relaciones texturales. La microscopía electrónica de barrido y la espectroscopía Raman han permitido realizar un estudio más detallado sobre zonas de especial interés.

## **REFERENCIAS**

Cinieri, V., Morandotti, M., Setti, M., Zamperini E. (2016): Analisi e conservazione del patrimonio archeologico di Kınık Höyük: 392-399. Actas de congreso REUSO, Pavia.

ISAW (2014): <http://www.kinikhoyuk.org/index.html>

# Tratamiento sostenible de drenaje ácido de mina: Tecnología DAS-calizo en Mina Esperanza (Faja Pirítica Ibérica)

Salud Orden (1\*), Francisco Macías (1), José Miguel Nieto (1), Carlos Ayora (2)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, 28040, Huelva (España)

(2) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, CSIC, Jordi Girona 18, 08028 Barcelona

\* corresponding author: salud.orden@dct.uhu.es

**Palabras Clave:** Tecnología pasiva, alcalinidad, materias primas críticas, tierras raras, itrio. | **Key Words:** Passive technology, alkalinity, critical raw materials, rare earth elements, yttrium.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación por drenaje ácido de mina (AMD) supone uno de los problemas ambientales más graves que afecta a numerosos lugares del planeta, degradando la calidad química y ecológica del agua. La cuenca del río Odiel situada en la Faja Pirítica Ibérica (FPI) en la provincia de Huelva, se ha convertido en un referente de región contaminada a nivel mundial. Esto se debe a una larga historia minera y a su mala gestión durante años.

Para abordar esta problemática y con objeto de cumplir con el requerimiento que dicta la Directiva Marco del agua (WFD, 2000/60/CE) se han desarrollado distintas estrategias de actuación. Hasta el momento y tras años de investigación, la estrategia que parece ser más viable desde un punto de vista técnico y económicamente sostenible, es la depuración de las aguas ácidas mediante la tecnología DAS (Dispersed Alkaline Substrate) (Ayora et al., 2013). Este método se basa en el uso de la mezcla de un reactivo alcalino que aporta alcalinidad al medio, aumenta el pH y en consecuencia provoca la precipitación de metales; junto con un material inerte (virutas de madera) que proporciona permeabilidad al sistema evitando atascos.

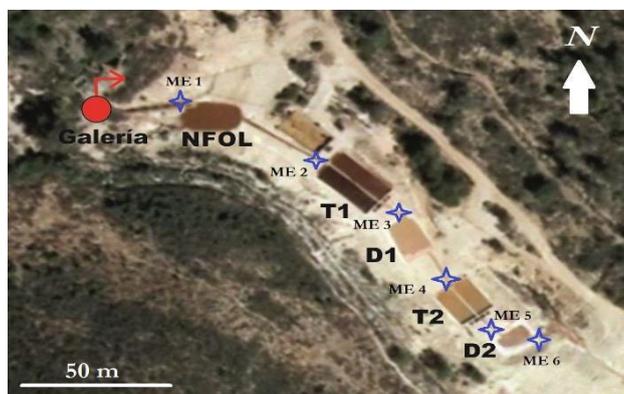
En el presente estudio se muestran los resultados de la primera planta de tratamiento pasivo DAS-calizo construida a escala real, situada en Mina Esperanza (Almonaster la Real, Huelva) durante un periodo de dos años y cuatro meses ininterrumpidos de funcionamiento.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Tras el cese definitivo de la explotación de Mina Esperanza en 1931, existen lixiviados ácidos que son drenados a través de una antigua galería. Con el fin de remediar la contaminación de este vertido, a finales de 2014 se construyó una planta de tratamiento pasivo DAS-calizo, financiada por el proyecto TAAM (ITC-20111083) del Centro de Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI) de España. El sistema de tratamiento consta de un

pretratamiento (NFOL, siglas de natural *Ferroxidizing lagoon*) (Macías et al., 2012) de 100 m<sup>2</sup>, dos tanques reactivos DAS-calizo T1 y T2 de 960 y 720 m<sup>3</sup> respectivamente y dos decantadores de 100 m<sup>2</sup> cada uno. Para más detalle del diseño de la planta consultar (Nieto et al., 2015).

Con objeto de estudiar la evolución hidroquímica del AMD a lo largo de las distintas partes de la planta de tratamiento y la repercusión del tratamiento en la mejora de la calidad química, durante dos años y cuatro meses de monitoreo se han realizado muestreos periódicos quincenales a la salida de las distintas partes que componen la planta de tratamiento (Fig. 1).



**Fig 1.** Vista aérea de la planta de tratamiento de Mina Esperanza, en la cual se indican los distintos puntos de muestreo (De ME 1 a ME 6).

En cada muestreo se midieron parámetros físico-químicos in situ (Tabla 1) y se tomaron muestras para medir la concentración metálica por ICP-OES y MS.

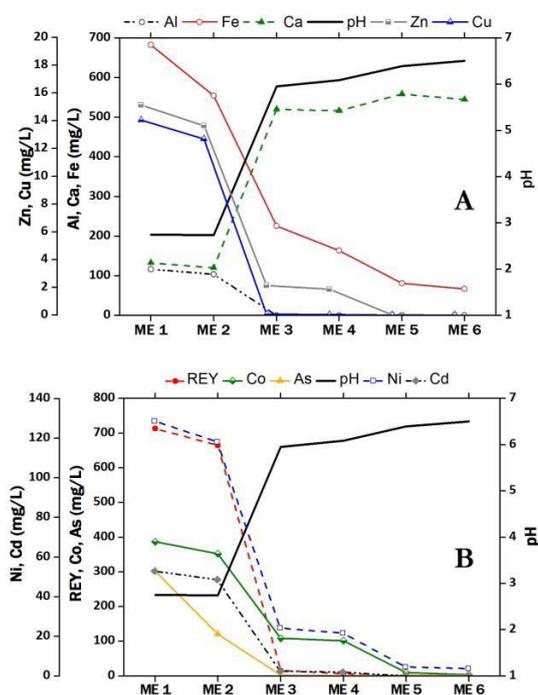
	ME 1	ME 2	ME 3	ME 4	ME 5	ME 6
pH	2.7	2.7	6.0	6.1	6.4	6.5
CE (ms/cm)	2.8	2.5	1.5	1.3	1.2	1.2
Eh (mV)	540.9	612.7	211.2	196.7	174.1	167.2
Alk (mg/L eq. CaCO <sub>3</sub> )	0	0	258.2	155.2	228.4	175.8

**Tabla 1.** Valores medios de los parámetros físico-químicos en los diferentes puntos de muestreo de la planta de tratamiento, (n= 48).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

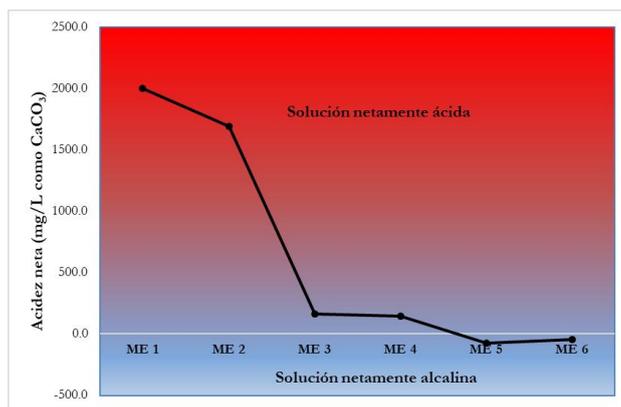
El caudal medio tratado durante el periodo de funcionamiento fue de 0.8 L/s, lo que equivale a 56000 m<sup>3</sup> de AMD tratado. El tiempo de residencia medio en el interior de los tanques es de 4.7 y 3.7 días en T1 y T2 respectivamente. Además, no se han producido atascos ni pérdidas de permeabilidad significativas. A la salida de la galería, el AMD presenta un pH medio de 2.8 y permanece en torno a ese valor hasta la salida de T1 donde aumenta hasta 6. Desde este punto en adelante se ve incrementado hasta 6.5 (en ME6). Así mismo, se observa que en ME 3 se produce la mayor generación de alcalinidad (de 260 mg/L como CaCO<sub>3</sub>). Mientras que tras el paso por T2 (en ME5) el ascenso es de 75 mg/L como CaCO<sub>3</sub>.

En el pretratamiento se produce la aireación del AMD que sale de la galería, consiguiendo oxidar el 37 % de Fe(II) a Fe(III) y eliminando un 17% de Fe<sub>T</sub>. El NFOL, además, actúa eficazmente en la retirada de otros metales y metaloides, eliminando el 60% de As, 53% de V y 83% de Mo. Por otro lado, el T1 consigue eliminar > 99% de Al, Cu, REY (tierras raras + itrio), As y Cd. Sin embargo, hasta ME 5 el 100% de Zn, Co y el 90% de Ni no es eliminado. (Fig. 2).



**Fig 2.** Evolución de la concentración metálica media y pH a lo largo de los distintos puntos de control de la planta de tratamiento. Concentraciones de Al, Fe, Ca, Cu y Zn (A), y Ni, Cd, As, Co y REY(B).

En cuanto a la repercusión del tratamiento en la mejora de la calidad química del agua, y teniendo en cuenta la acidez neta, se consigue pasar de una solución netamente ácida a una solución netamente alcalina, con una disminución promedio de acidez de 1962 mg/L como CaCO<sub>3</sub> desde ME1 a ME6 (Fig. 3).



**Fig 3.** Evolución de la acidez neta en los distintos puntos monitorizados de la planta de tratamiento de Mina Esperanza.

Por último, en la tabla 2, se presenta una estimación del tonelaje de materias primas críticas (CRMs, por sus siglas en inglés, critical raw materials) (indicados en naranja) y metales tecnológicos con un alto valor económico, que quedan retenidos en el interior de las diferentes partes de la planta. Siendo la cantidad de REY lo más abundante, con aproximadamente 40 kg.

	REY	Li	Be	Sc	Ti	V	Cr	Co	Ni	Ga	Ge	Mo	Cd	Sb	Tl	Pb
NFOL	2.45	0.37	0.02	0.08	0.22	2.10	0.13	1.43	0.43	0.04	0.02	0.30	0.18	0.14	0.06	0.02
T1	35.54	0.12	0.27	0.87	0.32	1.82	1.06	13.19	5.07	0.27	0.07	0.05	2.53	0.00	1.13	0.97
D1	0.32	0.29	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01	0.73	0.13	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00
T2	0.11	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	4.83	0.83	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.01	0.00
D2	0.00	0.12	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	-0.02	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL(Kg)	38.4	0.9	0.3	1.0	0.6	3.9	1.2	20.2	6.4	0.3	0.1	0.4	2.8	0.1	1.2	1.0

**Tabla 2.** Tonelaje de metales con interés económico retenido en el interior de la planta de tratamiento.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos durante los 2 años y 4 meses de funcionamiento ininterrumpido de la planta de tratamiento pasivo de Mina Esperanza, muestran una evidente mejora de la calidad química del AMD tratado. El elevado tonelaje de metales con un alto interés económico (CRMs) acumulados en el interior de los tanques harían posible la remediación de la cuenca de una manera sostenible, si se lograra convertir el residuo metálico en un recurso. Futuras investigaciones serían necesarias para alcanzar este hito.

## REFERENCIAS

- Ayora, C., Caraballo, M. A., Macías, F., Rötting, T. S., Carrera, J., & Nieto, J. M. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11), 7837-7853.
- Nieto, J. M., Macías, F. M., & Ayora, C. (2015). Tratamiento Ecológico de Drenajes Ácidos de Mina: Proyecto LIFE-ETAD. *Macla*, 20, 103-104.
- Macías, F., Caraballo, M. A., Nieto, J. M., Rötting, T. S., & Ayora, C. (2012). Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *Journal of environmental management*, 104, 93-100.

# Degradación de refractario de magnesia-cromita en hornos de refino de cobre

Ismael Pérez-Pina\* (1,3), Ignacio Moreno-Ventas-Bravo (1,2), Guillermo Ríos-Ransanz (3)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva.

(2) Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO). Universidad de Huelva.

(3) Atlantic Copper S.L.U. Avenida Francisco Montenegro S/N, Huelva.

\* corresponding autor iperezpi@fmi.com

**Palabras Clave:** Refractario, Magnesia-cromita, FactSage, Post-mortem. | **Key Words:** Refractory, Magnesia-chromite, FactSage, Post-mortem.

## INTRODUCCIÓN

El 85% del cobre producido en el mundo se extrae mediante procesos pirometalúrgicos a partir de concentrados de sulfuros polimetálicos. Las principales etapas son: fusión, conversión, refinado térmico y refinado electrolítico (Davenport et al. 2002). Los materiales refractarios se usan como recubrimiento interno de los hornos usados en estos procesos, y para el caso concreto del cobre, el más usado es el refractario de magnesia-cromita (RMC). Para su fabricación, se utiliza cromita de mina, magnesia sinterizada, magnesio-cromita electrofundida (MCE) y magnesia electrofundida.

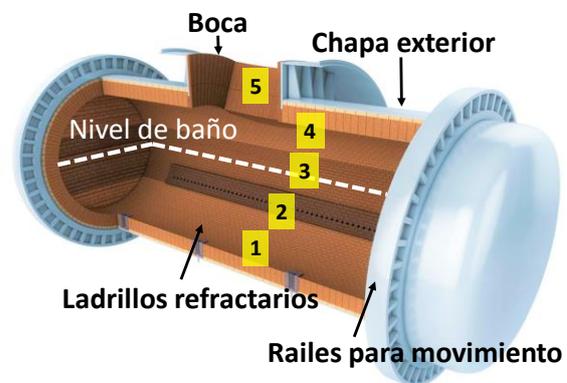
Los mayores retos que debe afrontar dicho refractario son el ataque químico de los fundidos (principalmente de la escoria), el choque térmico y la abrasión mecánica. La evaluación de la degradación del refractario se lleva a cabo mediante ensayos de laboratorio (estáticos y/o dinámicos), estudios post-mortem y simulación mediante elementos finitos (Bazán et al, 2012; Malfliet et al, 2014).

En el presente trabajo, se presenta un análisis post-mortem de RMC usado en un convertidor Peirce Smith, donde la mata procedente de la etapa de fusión (62 wt% Cu) es procesada para llegar a obtener cobre blister (99,2-99,5 wt% Cu).

## METODOLOGÍA

Se ha llevado a cabo un muestreo de ladrillos refractarios de un Convertidor Peirce Smith industrial al final de su campaña de trabajo de 109 días (240 cargas). Se han muestreado diferentes partes del convertidor (fig.1), con el objetivo de evaluar la degradación en cada una de ellas. Las muestras fueron estudiadas en un SEM (Scanning Electron Microscope) FEI-QUANTA 200, equipado con EDS.

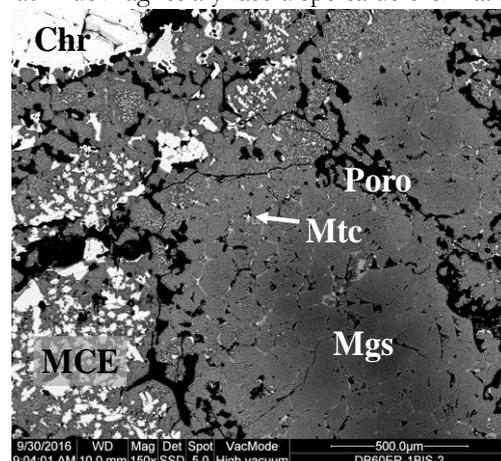
El estudio post-mortem se ha complementado con cálculos de equilibrio termodinámico con FactSage® (Bale et al, 2016) (fig. 5).



**Fig 1.** Vista interior de un convertidor (cortesía RHI). Las muestras para el estudio se han recogido en las zonas 1, 2, 3, 4 y 5.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las imágenes BSE (Back Scattered Electrons) del refractario original muestran granos de magnesia sinterizada, magnesia-cromo electrofundida (MCE) y cromita de mina. Las zonas intergranulares poseen cromita secundaria y monticellita. La MCE está formada por matriz de magnesia y fase dispersa de cromita (fig.2).



**Fig 2.** Imagen BSE del refractario original. Chr: cromita de mina; Mtc: monticellita; Mgs: magnesia; MCE: Mg-Cr electrofundida.

El refractario después de su uso en el horno convertidor, presenta los siguientes aspectos a destacar:

1. Zona baja de baño (punto 1 en fig. 1): elevada infiltración de cobre (vetas blancas en fig. 3) ocupando zonas donde antes existían poros y zonas intergranulares donde había monticellita y cromita secundaria. Llega incluso a penetrar en los intersticios de los granos de magnesia.

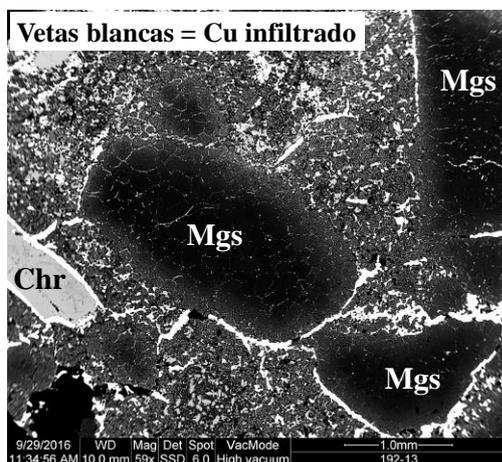


Fig 3. Imagen BSE de refractario infiltrado por cobre en la zona baja del convertidor.

2. Zona de toberas de soplado (punto 2 en fig. 1): zona más afectada por la degradación. El refractario es seriamente atacado por la presencia de escorias fayalíticas generadas en el proceso de conversión. Hay presencia de olivino rico en magnesio (Mg# mayor de 85), generado por la sustitución parcial del hierro de la fayalita por magnesio del refractario. La fase espinela del refractario es modificada por la incorporación de hierro a su estructura (MCE-1 en fig. 4).

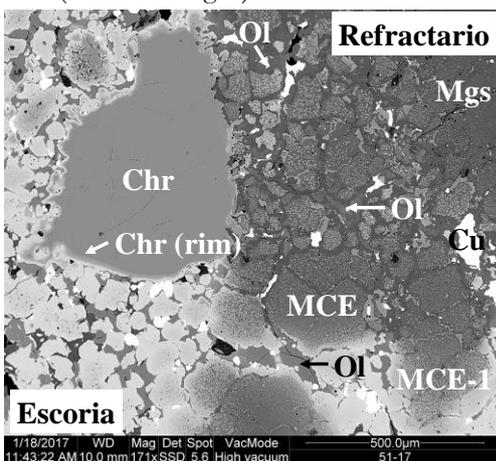


Fig 4. Imagen BSE de refractario atacado por escoria. Chr: cromita; Mgs: magnesia; MCE: Mg-Cr electrofundido; MCE-1: MCE atacada; Chr (rim): corona de reacción sobre grano de Chr, Ol: olivino.

3. Zona de salpicadura sobre las toberas (punto 3 en fig. 1): se trata de la segunda zona más afectada en el convertidor. Químicamente se observan similares resultados a los expuestos en la zona de las toberas.

4. Zona de gases (punto 4 en fig. 1): conserva prácticamente su estructura original. Sólo se observa alguna presencia aislada de  $\text{CaSiO}_4$  y de forsterita.

5. Boca del convertidor (punto 5 en fig. 1): su degradación química es similar a la de la zona 3.

Los cálculos termodinámicos muestran la evolución de las fases del refractario en función de la cantidad de escoria en contacto (fig. 5). La abundancia de magnesio se reduce y se forma olivino (rico en forsterita) que llega a alcanzar hasta el 30 % en peso. El aumento de masa de la espinela es consecuencia de incorporación del hierro de la escoria ( $\text{Fe/Mg}$  es 4 veces superior al original).

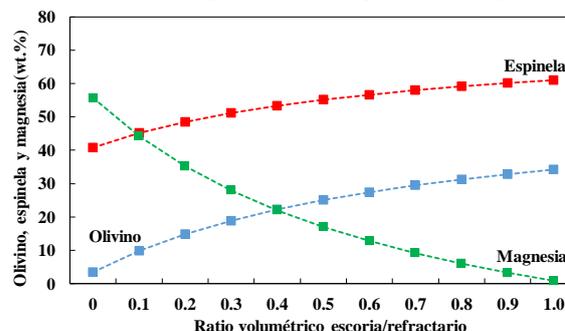


Fig 5. Distribución de fases después del ataque químico de la escoria fayalítica al refractario calculado con bases termodinámicas de FactSage(1300°C).

## CONCLUSIONES

La interacción de las fases fundidas del interior del horno Peirce-Smith (sobre todo escorias) con el material refractario de Mg-Cr de los hornos, provoca degradación de los mismos por incorporación de hierro a la fase espinela y por disolución de la magnesita del refractario.

Los procesos de espalación generan nuevas superficies de ataque que renuevan el ciclo de degradación del refractario. Destaca la desaparición de magnesita y la incorporación de Fe a las soluciones sólidas en el refractario, así como la formación de olivino de alto Mg# en la banda de reacción.

## REFERENCIAS

- Schlesinger M. E., King M., Sole K.C., Davenport W.G., (2011), Extractive metallurgy of copper, 5th ed., Elsevier Science Ltd., Oxford, UK.
- Bazán V., Brandaleze E., Parra R., Goñi C. (2012), Penetración y disolución del refractario de cromo-magnesio por escorias fayalíticas. Dyna rev. fac. nac. Minas, **173**, 48-55.
- Malfliet A., Lotfian N., Scheunis L., Petkov V., Pandelaers L., Jones P.T., Planpain B. (2014), Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: A critical review, J. Eur. Ceram. Soc. **34**, 849-876. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.005.
- Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.H., Kang Y.B., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Van Ende M-A (2016): FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010-2016, Calphad, **54**, 35-53.

# Crustal xenoliths from the Calatrava Volcanic Field: a petrofabric and geochronological study

Pablo Puelles (1\*), Fernando Sarrionandia (2), Manuel Carracedo-Sánchez (3), Sonia García de Madinabeitia (3), Benito Ábalos (1), José Ignacio Gil Ibarguchi (3)

(1) Departamento de Geodinámica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940 Leioa (España)

(2) Departamento de Geodinámica, Facultad de Farmacia, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 01006 Vitoria (España)

(3) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940 Leioa (España)

\* corresponding author: josei.gil@ehu.es

**Palabras Clave:** Carbonatita, nefelinita, melilitita, Cabezo Segura, Calatrava. | **Key Words:** carbonatite, nephelinite, melilitite, Cabezo Segura, Calatrava.

## INTRODUCTION

Granulite-facies aluminous and anorthositic xenoliths occur, together with mantle-derived peridotite ones, sparsely distributed within volcanic rocks of the Calatrava Volcanic Field (Ciudad Real province, Spain; see also in this volume Sarrionandia et al.). The latter xenoliths were studied by Puelles et al. (2016 and references therein) providing relevant information on the deformation mechanisms, ambient conditions and seismic properties of the Central Iberian subcontinental mantle. The crustal granulite-facies xenoliths are less abundant and are by far less well known. Here we present new data on the petrofabric and age of constituent minerals for two types of crustal xenoliths from the La Encomienda volcano, obtained by means of electron backscatter diffraction (EBSD) and laser ablation-ICP-MS methods, respectively, that may contribute to a better knowledge of the lower crust underlying the Calatrava area. Using IUGS criteria, the two types of xenoliths studied are felsic granulites as they carry less than 30 vol % mafic minerals. However, one type corresponds to aluminous granulite-facies rocks composed of K-feldspar, antiperthitic plagioclase, quartz, sillimanite, garnet, rutile, biotite and zircon as primary phases (Fig. 1), and another type corresponds to granulite-facies anorthosites composed of > 90 % plagioclase (labradorite), hypersthene, ilmenite, apatite and zircon. (Fig. 2).

### *Lattice Preferred Orientations (LPOs) of crustal xenoliths*

The aluminous xenoliths bear a planoliner fabric. Plagioclase LPO (with a J texture index of 3.5) is characterized by point concentrations of {010} poles and [001] axes around the Z and X structural directions, respectively. This pattern concurs with activation of the

[001](010) slip system, typical of amphibolite and granulite facies conditions. Similar patterns have been found for K-feldspar (J=6), indicating also slip on (010) planes along the c-axis direction. Quartz LPO shows a low texture index of 1.3, suggestive of a weak fabric. However, the obtained pattern displays an orientation distribution where multiple c-axis submaxima occur around the lineation, indicating activation of the  $m\langle c \rangle$  intracrystalline slip system, described for rocks deformed under the granulite facies. Sillimanite (J= 1.7) also shows a distinct LPO (Fig. 1) with (100) and (010) poles close to the Z structural direction and [001] axes around the lineation. Since the intensity of the (010} pole maximum is the strongest, a plastic deformation by activation of the [001](100) slip system is suggested. This system has been detected in experimentally deformed sillimanite at temperatures between 500 and 900 °C.

In the anorthositic xenoliths some grains show a weak shape-preferred orientation that permits the recognition of a faint foliation and lineation in the rock. Most of the grains are monocrystals with no evidence of internal deformation features. However, distinct LPO patterns have been registered in the main phases. Plagioclase (J= 5.6) presents a fair texture with {010} planes forming a wide girdle perpendicular to the lineation, [100] and [001] axes presenting several submaxima with a distinct point concentration close to the X structural direction. This might be in accord with dislocation glide on [001](010), accompanied by [100] (010) slip, typical of naturally deformed high-grade rocks. LPO patterns for hypersthene (J= 7.5) draw an incomplete girdle for the [010] axes along the YZ structural plane with a point concentration at a low angle to Z and a clear [001] axis maximum around the lineation. Though the typical LPOs in orthopyroxene indicate deformation on the [001](100) slip system, the current fabric suggests a dominant slip on the (010) plane along the [001]

direction. This change in the active gliding plane from (100) to (010) has been explained due to the incorporation of aluminum into the crystallographic structure. This explanation is coherent with the high Al-content ( $> 6$  wt %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) measured on this phase.

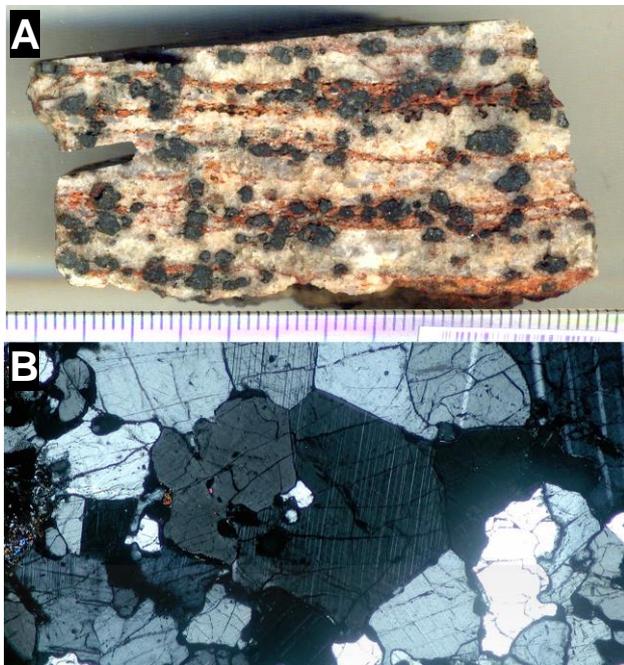


Fig 1. **A:** Aluminous granulite-facies xenolith in hand sample depicting shape preferred orientation of garnet, sillimanite  $\pm$  biotite  $\pm$  rutile and feldspars. **B:** Granulitic anorthosite formed essentially by plagioclase ( $> 90\%$ ) with triple junctions among labradorite crystals.

### U-Pb age results

Zircon and rutile from the two types of xenoliths have been analysed for U-Pb isotope composition by means of laser ablation-Q-ICP-MS methods. Rare zircons from the anorthositic xenoliths are small (50-100  $\mu\text{m}$ ), prismatic, idiomorphic and devoid of inherited cores with just minor zonings under BSE microscopy (Fig. 2A). 28 concordant data provided an age of ca.  $309 \pm 3$  Ma which is interpreted as that of the igneous protolith of the granulitic anorthosite. Zircons are abundant in some aluminous granulitic xenoliths and practically absent in others. When present, they are very small in size (usually  $< 50$   $\mu\text{m}$ ), subrounded and generally unzoned or poorly zoned with, in cases, inherited subidiomorphic cores or inner areas (Fig. 2B). The pattern of ages for these zircons is not clear, although most results cluster in the age range of 295-300 Ma which is interpreted as close to that of a regional metamorphic event under granulite-facies conditions. Two less well defined maxima are observed at ca. 575 and 420 Ma that might be related to the age of an igneous component of the protolith and that of a previous tectonothermal event, respectively. Finally, the U-Pb system of abundant rutiles in the aluminous granulite appears to have been completely reset during the volcanic activity since the great majority of age results cluster around 5 Ma, which is comprised within

the known ages for the volcanism in the area and might be an indicator of that of the eruption at La Encomienda.

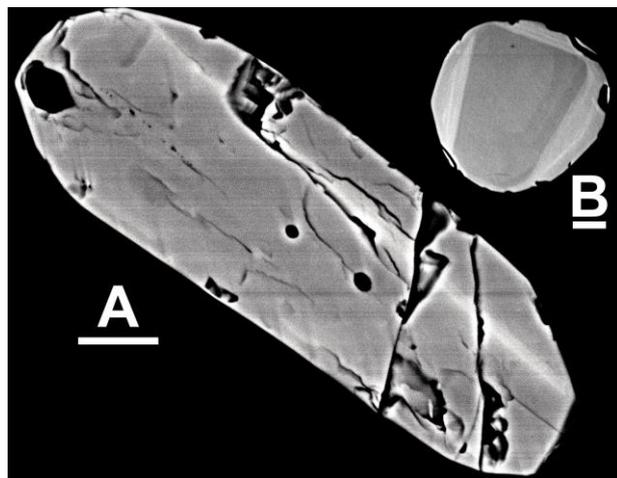


Fig 2. **A:** Poorly zoned, prismatic zircon from granulitic anorthosite. **B:** Rounded zircon with an inherited subidiomorphic core from aluminous granulite xenolith. La Encomienda volcano. Scale bar: 10  $\mu\text{m}$ .

### CONCLUSIONS

Crustal xenoliths within volcanic rocks of the La Encomienda volcano in the Calatrava Volcanic Field are Variscan metamorphic rocks (aluminous granulites) derived from supracrustal protoliths and deep seated Variscan igneous anorthosites. The LPO patterns of the equilibrium mineral phases from both xenolith types permit us to unravel their operative intracrystalline systems and interpret they are tectonites deformed under the high-T amphibolite and granulite facies conditions (500-900  $^{\circ}\text{C}$ ). The aluminous granulite-facies rocks bear many features in common with known occurrences of metamorphic rocks in high-grade areas elsewhere in the Iberian Massif, in particular with those from the Toledo area. They have been classically regarded as residual-rich rocks related to partial melting of the lower crust (precursors of the Variscan granitoids). The origin of the anorthositic granulite xenoliths is less clear and might attest to the participation of mantle-derived components during those melting processes.

### ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support by the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (grant CGL2015-63530-P) and the University of the Basque Country UPV/EHU Grupo Consolidado project GIU15/05) is acknowledged.

### REFERENCES

- Puelles, P., Ábalos, B., Beranoaguirre, A., Carracedo, M., Fernández-Armas, S., Gil Ibarguchi, J.I. (2016): Petrofabric and seismic properties of lithospheric mantle xenoliths from the Calatrava Volcanic Field (Central Spain). *Tectonophysics*, 683, 200-215.

# Fijación de P y S de origen antrópico mediante precipitación de vivianita y pirita en sedimentos aluviales del Río Chicamocha (Paipa, Colombia)

Claudia Patricia Quevedo (1), Juan Jiménez-Millán (2), Gabriel Ricardo Cifuentes (1), Rosario Jiménez-Espinosa (2\*)

(1) Facultad de Ciencias e Ingeniería, Grupo de Investigación Gestión de Recursos Hídricos, Universidad de Boyacá, Campus Tunja (Colombia)

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

\* corresponding author: respino@ujaen.es

**Palabras Clave:** Vivianita, Pirita, Río Chicamocha, Colombia | **Key Words:** Vivianite, Pirite, Chicamocha River, Colombia

## INTRODUCCIÓN

Algunas perturbaciones antrópicas pueden ejercer impactos importantes en la geoquímica del P, S y Fe en cursos fluviales y sedimentos aluviales. Los fosfatos constituyen un contaminante importante de los recursos hídricos, cuya procedencia se asocia a los fertilizantes y detergentes que llegan a las aguas residuales antrópicas. Uno de los principales problemas asociados a la contaminación por fosfatos es la eutrofización de los cuerpos de agua que produce la proliferación de algas, la degradación de la calidad de las aguas o la disminución de la disponibilidad de oxígeno. Los fosfatos pueden ser retirados de las aguas en plantas de tratamiento mediante precipitación química a través de la adición de Ca, Fe o Al (Azam y Finneran, 2014). Sin embargo, existen pocos mecanismos naturales que permitan la remoción de los fosfatos de las aguas residuales (Jowet et al., 2018). La construcción de embalses de regulación para remediar problemas de contaminación ambiental mediante la modificación de la composición de las aguas de los cursos fluviales, a través de la dilución con agua de lluvia, conlleva la generación de un ambiente eutrófico que permite la sedimentación de materiales ricos en arcillas y materia orgánica. En estos ambientes, las reacciones redox de los minerales que contienen Fe en sedimentos ricos en arcillas afectan muy significativamente la especiación, movilidad y bio-disponibilidad de los contaminantes (Hoving et al., 2017). El transporte y destino final de sulfatos, fosfatos y metales pesados son altamente dependientes de dichas condiciones, en general controladas por procesos microbianos que puede promover la formación de vivianita ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) y pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ). La presente comunicación analiza la presencia de vivianita y pirita en los sedimentos de un embalse de regulación del cauce de la cuenca alta del río Chicamocha (Paipa, Colombia) con el fin de evaluar su papel como tampones de las aguas superficiales y filtros

de los compuestos contaminantes procedentes de residuos urbanos, actividades agrícolas e industriales.

## CONTEXTO REGIONAL

La cuenca alta del río Chicamocha está ubicada en la zona central del Departamento de Boyacá, comprendiendo un área aproximada de 2200 Km<sup>2</sup> situada en la alta montaña de los Andes ecuatoriales de Colombia. Los principales usos del agua del río son doméstico, industrial, agrícola y, además, actúa como receptor de vertidos industriales, agrícolas y de los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales de los municipios de Tunja y Paipa. Las áreas fuente de la cuenca aluvial del río Chicamocha contienen, mayoritariamente, rocas sedimentarias de composición silíceas cuya edad oscila entre el Cretácico y cuaternario, predominando limolitas y areniscas cuarzosas, radiolaritas y arcillas con óxidos de hierro. También se nutre de los materiales que constituyen el volcán de Paipa, un edificio volcánico explosivo erosionado formado por depósitos piroclásticos ácidos (riolitas alcalinas y traquiandesitas) de edad Plioceno-Pleistoceno. Con el fin de regular los aportes que modifican la composición de las aguas del río y puedan impedir su explotación, fueron construidos diversos embalses. El embalse de “La Playa”, en la parte alta del tramo estudiado, fue diseñado para regular vertidos de aguas residuales antrópicas y recoge aguas afectadas por el uso de fertilizantes fosfatados en tareas agrícolas, generando una zona de ribera rica en vegetación. Estas aguas presentan facies cloruradas-sulfatadas sódico-potásicas, con altas concentraciones en fosfatos y amonio, indicando su origen residual (Quevedo et al., 2018).

## ASOCIACIÓN MINERAL

Los sedimentos aluviales próximos al cauce del río son arenas formadas mayoritariamente por cuarzo y caolinita. El embalse del curso alto (La Playa) modifica la dinámica fluvial propiciando el depósito de materiales de tamaño de grano menor, que desarrollan una microlaminación definida por la alternancia de bandas ricas en restos orgánicos con láminas siliciclásticas compuestas por caolinita, interestratificado mica-vermiculita dioctaédrica, esmectita aluminica, que incorpora hasta 0,4 átomos por fórmula unidad de Fe, y óxidos de Fe y Ti (Quevedo et al., 2018). En las muestras de tamaño más fino, pueden observarse algunas concentraciones de vivianita y microframboides de pirita rodeados por la laminación del sedimento. La vivianita aparece como cristales dendríticos muy finos en zonas de matriz siliciclástica porosa con clastos de hasta 20  $\mu\text{m}$ . Los cristales de pirita suelen ser de tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$  y presentan textura esquelética en tolva con huecos centrales y aristas frecuentemente suavizadas y redondeadas. Se agrupan en framboides menores de 10  $\mu\text{m}$  con distribución heterogénea en el sedimento, aunque concentrados mayoritariamente en las láminas de menor tamaño próximas a concentraciones de materia orgánica.

## DISCUSIÓN

El embalse de “La Playa” permitió el depósito de sedimentos arcillosos de tamaño de grano fino ricos en materia orgánica, capaces de generar condiciones anóxicas, alternando con sedimentos de mayor tamaño de grano y porosos. Estos sedimentos se encuentran sometidos a la acción de aguas de elevada salinidad enriquecidas en fosfatos y sulfatos. Dichas condiciones favorecieron el desarrollo de procesos de interacción agua-mineral. La heterogeneidad de las texturas de los sedimentos y de su composición mineralógica crea gradientes químicos y físicos que yuxtaponen condiciones oxidantes y reductoras. La vivianita y la pirita son minerales formados, a menudo, como resultado de la reducción microbiana de Fe (III). La distribución heterogénea de los framboides de pirita y de las acumulaciones de vivianita sugiere la existencia de micronichos anóxicos dentro de capas oxigenadas.

Bajo condiciones reductoras, la vivianita es el fosfato de Fe más estable, ejerciendo un control significativo de los ciclos del Fe y del P. Sin embargo, la producción de ácido sulfídrico debida a la reducción de sulfatos, propiciada por bacterias que descomponen la materia orgánica, tiende a desestabilizar su estructura, produciendo la liberación de sus componentes y la fijación del Fe a través de la formación de sulfuros capaces de consumir rápidamente el Fe disponible como óxidos en el sistema (Vuillemin et al., 2013). El pequeño tamaño de los cristales de pirita y su hábito en tolva con huecos centrales sugiere que el mecanismo de crecimiento predominante fue la nucleación bidimensional en condiciones de alta supersaturación. Las aristas redondeadas revelan un periodo final de disolución de los sulfuros cuando se pasa a condiciones de subsaturación.

## CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio apoyan la hipótesis de que los sedimentos ricos en materia orgánica que se generan en los embalses de regulación de la cuenca alta del río Chicamocha constituyen zonas importantes de actividad biogeoquímica que regulan la disponibilidad de contaminantes sensibles a las reacciones redox, tales como el P, S, Fe y sus metales pesados asociados. Por tanto, la disponibilidad de materia orgánica es un factor determinante que controla el proceso de reducción de Fe (III) y favorece la estabilidad de fases que permiten la fijación de fosfatos (vivianita) y metales pesados a través de la precipitación de sulfuros (pirita). Sin embargo, las evidencias texturales de vivianita y pirita indican que la fijación de estos elementos es metaestable, de modo que variaciones en la producción de ácido sulfídrico del sistema pueden motivar su disolución y la liberación de los contaminantes fijados.

## AGRADECIMIENTOS

“Programa de Becas para la Formación de Doctores en Ciencias Básicas - AUIP - UJA – 2015”; Grupo Gestión del Recurso Hídrico (Universidad de Boyacá – COL0005477); Grupo de investigación RNM-325.

## REFERENCIAS

- Azam, H.M. & Finneran, K.T. (2014): Fe(III) reduction-mediated phosphate removal as vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) in septic system wastewater. *Chemosphere*, **97**, 1-9.
- Hoving, A.L., Sander, M., Bruggeman, C., Behrends, T. (2017): Redox properties of clay-rich sediments as assessed by mediated electrochemical analysis: Separating pyrite, siderite and structural Fe in clay minerals. *Chemical Geology*, **457**, 149-161.
- Jowett, C., Solntseva, I., Wu, L., James, C., Glasauer, S. (2018): Removal of sewage phosphorus by adsorption and mineral precipitation, with recovery as a fertilizing soil amendment. *Water Science & Technology*, **77.8**, 1968.
- Quevedo, C.P., Jiménez-Millán, J., Cifuentes, G.P., Jiménez-Espinosa, R., Nieto, F. (2018): Efecto de los procesos redox en embalses de regulación sobre la asociación de minerales de la arcilla de los sedimentos aluviales del Río Chicamocha (Colombia). *Sociedad Española de Arcillas* 2018.
- Vuillemin, A., Ariztegui, D., De Coninck, A.S., Lücke A., Mayr C., Schubert C.J. (2013): Origin and significance of diagenetic concretions in sediments of Laguna Potrok Aike, southern Argentina. *J. Paleolimnol.*, **50**, 275-291.

# Modelos de viscosidad en fundidos: escorias de *fusión flash* de la metalurgia del cobre

Irene Raposo-Gutiérrez (1\*), José Rodríguez-Quintero (2), Ignacio Moreno-Ventas-Bravo (1,3)

(1) Departamento Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. 21017, Huelva (España)

(2) Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. 21017, Huelva (España)

(3) Centro de investigación de Química Sostenible (CIQSO). Universidad de Huelva. 21017, Huelva (España)

\* corresponding author: irene\_rg27@hotmail.com

**Palabras Clave:** Escoria, Mata, Viscosidad, Pirometalurgia del cobre. | **Key Words:** Slag, Matte, Viscosity, Copper pyrometallurgy

## INTRODUCCIÓN

Los procesos pirometalúrgicos de cobre se basan en la extracción del cobre contenido en concentrados formados por una mezcla de sulfuros polimetálicos de cobre. Para ello, se realiza una fusión en dos pasos: 1) Fusión Flash; 2) Conversión en hornos de tipo Pierce Smith.

La Fusión Flash produce dos líquidos inmiscibles, un fundido rico en Cu (mata) que aparece como gotas dentro del fundido silicatado rico en Fe (escoria).

La decantación incompleta de las gotas de mata genera pérdidas mecánicas en el proceso de extracción del cobre. El proceso de decantación está limitado por el tamaño de las gotas, la viscosidad de la escoria, la densidad de las gotas de mata y el tiempo de residencia de las escorias fundidas en los reposadores del horno Flash.

Se ha calculado la viscosidad de escorias líquidas utilizando varios modelos en los que la viscosidad es dependiente de la temperatura, la densidad y la composición de las escorias. Las gotas de mata se clasifican en tipo I (Fe-Cu<sub>2</sub>S) y tipo II (Cu<sup>0</sup>-Cu<sub>2</sub>S).

También se ha calculado el tamaño crítico de las gotas de mata (tipo I y tipo II) que decantan en el tiempo de residencia disponible (4h), utilizando el modelo de Stokes (Heywood, 1948).

## MATERIALES Y MÉTODOS

La cristalización de las escorias fue modelada mediante computación termodinámica por el método de minimización de la energía libre de Gibbs (FactSage™, Bale et al. 2016). La fracción de cristales entre liquidus y solidus fue utilizada para estimar las viscosidades aparentes.

El tamaño crítico para la decantación de las gotas de mata se calculó para viscosidades de la escoria a temperaturas por encima del liquidus, asumiendo una geometría esférica para las gotas de mata. Los tamaños

de las gotas de mata se estimaron mediante técnicas de análisis de imagen (Image J) aplicadas a imágenes de BSE (Back Scattered Electrons) obtenidas con SEM (Scanning Electron Microscope) (Fig. 1 y 2).

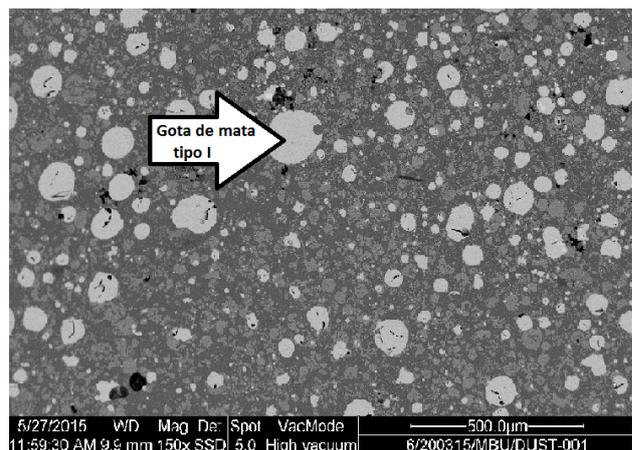


Fig 1. Imagen BSE de escoria con gotas de mata tipo I (FeS-Cu<sub>2</sub>S)

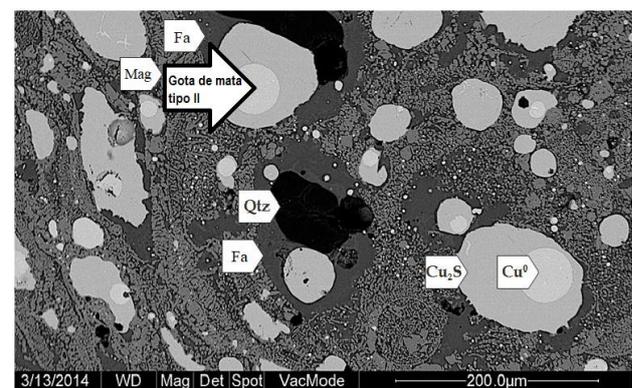


Fig 2. Imagen BSE de escoria con gotas de mata tipo II (Cu<sup>0</sup>-Cu<sub>2</sub>S)

La viscosidad terminal de las gotas de mata fue calculada mediante el método de Heywood (1948) utilizando las densidades de cada tipo de mata (Tipo I: 5381 Kg/m<sup>3</sup>; Tipo II: 7840 Kg/m<sup>3</sup>). Para los cálculos se usó un rango

de tamaño de tamaños de las gotas de 225-2000  $\mu\text{m}$  y un espesor para la capa de escoria de 40 cm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de viscosidad obtenidos mediante computación termodinámica (siguiendo a Brandaleze y Bentancour, 2001) y el modelo de Hasegawa y Tanaka, 2000 (en Bazán et al., 2006) quedan en el rango de los valores experimentales (Fig. 3).

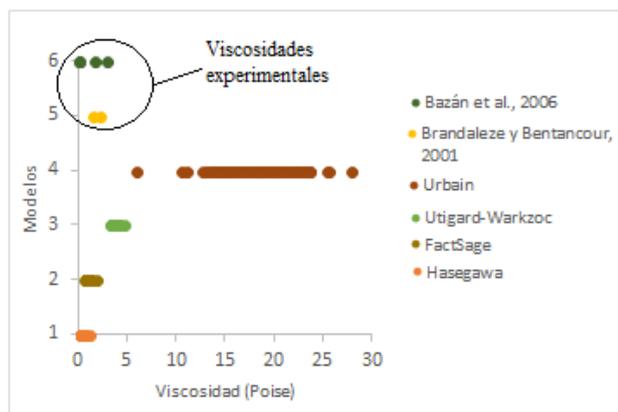


Fig. 3. Viscosidades experimentales vs. Viscosidades estimadas

La viscosidad aparente aumenta con la fracción de cristales que aparecen en el fundido a medida que disminuye la temperatura, llegando a hacerse infinita en el solidus del sistema, (Ej: Temperatura: 1064  $^{\circ}\text{C}$ ; Viscosidad:  $1,8 \cdot 10^4$  Poise) (Fig. 4).

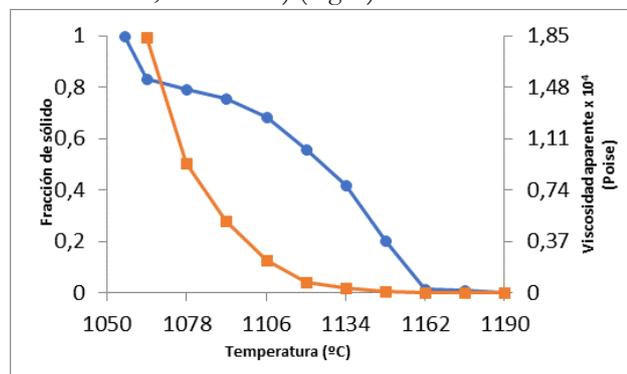


Fig. 4. Viscosidades aparentes (línea izquierda naranja cuadrados) y fracción de sólidos de la escoria (línea derecha azul círculos) en función de la temperatura. Modelo de Hasegawa. (Bazán et al., 2006).

El tamaño crítico para las gotas de mata tipo I es de 284  $\mu\text{m}$  (Fig. 5).

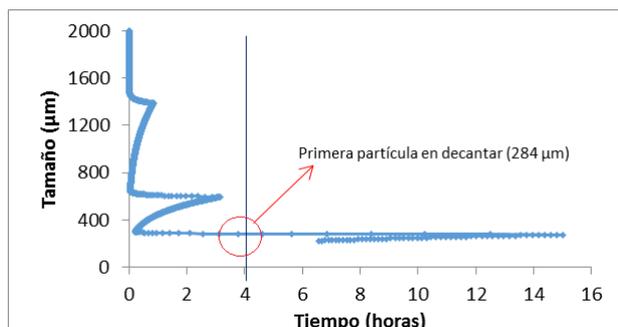


Fig. 5. Tamaño frente al tiempo que necesitan las gotas de mata para atravesar la lámina de escoria tipo I de 40 cm.

Para las gotas de mata tipo II, se produce una decantación total en el rango de tamaño de 225-2000  $\mu\text{m}$  (Fig. 6).

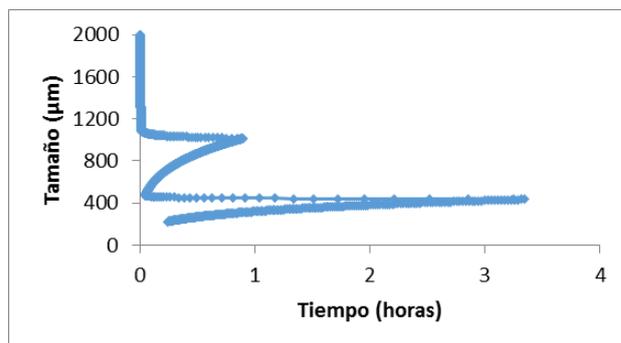


Fig. 6. Tamaño frente al tiempo que necesitan las gotas de mata para atravesar la lámina de escoria tipo II de 40 cm.

## CONCLUSIÓN

Los valores de viscosidad estimados mediante computación con FactSage y con el modelo de Hasegawa se encuentran dentro del rango determinado experimentalmente.

La viscosidad aparente aumenta a medida que disminuye la temperatura siguiendo un patrón similar para todos los modelos estudiados, haciéndose infinita en el solidus del sistema escoria (Temperatura: 1064  $^{\circ}\text{C}$ ).

Se produce una decantación total para las gotas de mata tipo II, mientras que para las gotas de mata tipo I se produce decantación de gotas a partir de 284  $\mu\text{m}$ .

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por Atlantic Copper S.L.U.

## REFERENCIAS

- Bazán, V., Goñi, C. A., Castellá, L., Brandaleze Etchebarne, E., Verdeja González, L. F., y Parra, R. A. (2006): Estimación de la viscosidad de escorias fayalíticas utilizando el modelo de cálculo Kv y el método experimental del plano inclinado. Revista de Metalurgia, 42, 84-90.
- Brandaleze, E., y Bentancour, M. E. (2001): Estimación de valores de viscosidad a altas temperaturas por modelo de Urbain y mediciones mediante plano inclinado. Jornadas SAM - CONAMET - AAS 2001, Instituto Argentino de Siderurgia, 1033-1040.
- C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer and M-A. Van Ende. (2016): FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010 – 2016, Calphad, 54, 35-53.
- Heywood, H. (1948): Calculation of particle terminal velocities. J. Imp. Coll. Chem. Eng. Soc., 140-157.

# Cinética de disolución de schwertmanita e hidrobasaluminita en oxalato amónico a pH 3.0: Implicaciones para el estudio de especiación de metales mediante extracción secuencial

Javier Sánchez España (1\*), Jesús Reyes Andrés (2)

(1) Area de Geoquímica y Sostenibilidad Minera, Departamento de Investigación en Recursos Geológicos, Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Calera 1, 28760, Tres Cantos, Madrid (España)

(2) Laboratorio de Geoquímica, Departamento de Infraestructura geocientífica y Servicios, Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Calera 1, 28760, Tres Cantos, Madrid (España)

\* corresponding author: j.sanchez@igme.es

**Palabras Clave:** Oxalato amónico, Aluminio, Metales traza | **Key Words:** Ammonium oxalate, Aluminum, Trace metals

## INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, los estudios sobre especiación de metales en distintas fracciones cristalinas de residuos mineros y sedimentos relacionados con aguas ácidas de mina (AMD) se han venido realizando mediante técnicas de extracción secuencial y disolución diferencial (Dold, 2003). Esta metodología considera extracciones sucesivas de la muestra en medios de agresividad creciente, siendo una de las más importantes la disolución en oxalato amónico ( $[\text{NH}_4]_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 0.2 M a pH 3.0 y 25°C, cuyos metales lixiviados suelen atribuirse a la fracción denominada “*oxihidróxidos de Fe de baja cristalinidad*”, que incluye minerales como la schwertmanita  $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$  o la ferrihidrita  $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})]$ . Esta consideración obvia el papel que pueden llegar a tener sobre la movilidad de metales otros minerales de baja cristalinidad presentes en estos ambientes, tales como oxi-hidróxidos/hidroxisulfatos de Al como hidrobasaluminita  $[\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , que es también típica de ambientes AMD (Bigham y Nordstrom, 2000) y suele coexistir con la primera en suelos y sedimentos de ríos, lagos o embalses afectados por AMD. Sus características cristalográficas y químicas son comparables, presentando ambas una gran capacidad de adsorción de metales traza. El objetivo de nuestro estudio ha sido, por tanto, el de comprobar: (1) hasta qué punto dicha simplificación es correcta, (2) si la cinética de disolución de schwertmanita e hidrobasaluminita son comparables, y (3) si pueden detectarse asociaciones de determinados metales con una u otra fase que hayan podido pasar inadvertidas hasta ahora.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se han realizado varios ensayos de disolución de schwertmanita e hidrobasaluminita en oxalato amónico.

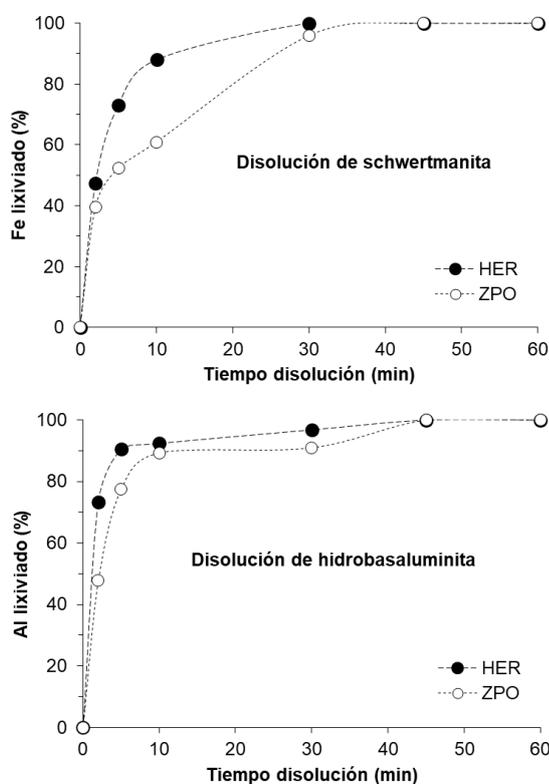
En fase previa al ensayo, se sintetizaron precipitados prácticamente puros de schwertmanita e hidrobasaluminita mediante neutralización controlada de aguas de mina de distinta procedencia, siguiendo el método descrito en Sánchez-España et al. (2011). Concretamente, se utilizaron muestras de agua de las cortas mineras de Guadiana (Minas de Herrerías) y La Zarza (Faja Pirítica, Huelva), las cuales contienen concentraciones muy elevadas de Fe y Al disueltos, así como de muchos otros metales (Cu, Zn, Mn, Cd, Co, Ni) y metaloides (As). La hipótesis de partida consideraba que estos precipitados frescos obtenidos tanto de schwertmanita (a pH 3.5) como de hidrobasaluminita (a pH 5.0) contendrían, por este motivo, importantes concentraciones de otros metales y elementos traza adsorbidos o coprecipitados durante su formación, de manera similar a como ocurre en el medio natural. La naturaleza mineralógica y composición química de ambos minerales se confirmó mediante su posterior análisis por DRX, FRX, ICP-MS y SEM-EDS.

Posteriormente, se preparó una disolución de oxalato amónico 0.2 M estabilizado a pH 3.0 mediante adición de ácido oxálico. Se añadieron cantidades medidas de schwertmanita e hidrobasaluminita (200 mg de peso seco en todos los casos) a vasos de precipitado, a los que posteriormente se les añadió 25 mL de la solución de oxalato. Las disoluciones así preparadas se depositaron en agitador automático con agitación suave y se dejaron reaccionar durante una hora a temperatura ambiente (25°C), siguiendo el protocolo propuesto por Dold (2003). Durante este tiempo, se tomaron muestras alícuotas (2 mL) de todos los vasos a los 2, 5, 10, 30, 45 y 60 minutos de reacción, además de la muestra inicial (blanco), que posteriormente se filtraron a 0.45  $\mu\text{m}$  y se analizaron por ICP-AES. Los gráficos de la Fig. 1

muestran los resultados expresados en % con respecto al contenido original de la muestra.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

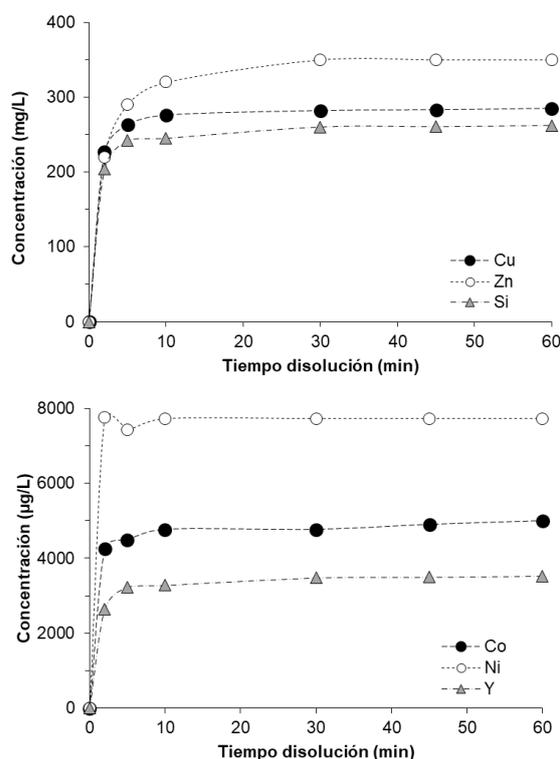
Como puede observarse en la Fig. 1, la cinética de disolución de ambos minerales es, como se preveía, muy similar, siendo en ambos casos del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (cálculos obtenidos a partir de las concentraciones respectivas de Fe y Al para cada instante  $t$ , considerando la estequiometría de ambos minerales y su peso molecular). El ritmo de disolución no es lineal, y en el caso de la schwertmanita, a los 5 min se había disuelto ya entre un 55% y un 75% del contenido total de la muestra (Fig. 1). La hidrobasaluminita se disolvió aún más rápido, siendo el porcentaje de disolución en esos primeros 5 minutos del 80-90%.



**Fig 1.** Lixiviación de Fe (arriba) y Al (abajo) por disolución de schwertmanita e hidrobasaluminita, respectivamente, en oxalato amónico 0.2 M a pH 3.0 y 25°C. HER: Herrerías; ZPO: La Zarza.

Estos resultados tienen una serie de implicaciones inmediatas en lo que se refiere a los actuales procedimientos de extracción secuencial empleados de forma rutinaria en el estudio de especiación de metales. Por un lado, queda demostrado que el plazo de 1 hora establecido para la disolución en oxalato amónico (Dold, 2003) es más que suficiente para garantizar la total disolución de la fracción de oxi-hidróxidos de Fe de baja cristalinidad presentes en sedimentos y residuos mineros. Por otra parte, y de manera destacada, es evidente que este protocolo de lixiviación no sólo disuelve schwertmanita, sino también otros oxi-hidroxisulfatos de baja cristalinidad como la hidrobasaluminita, que es

también abundante en estos ambientes. La última y más importante de estas implicaciones es, sin embargo, la referente a la presencia de metales traza en la fracción de oxi-hidróxidos de baja cristalinidad y su distribución en diferentes fases minerales. Hasta ahora se suelen atribuir los metales lixiviados en este estadio a su retención por adsorción sobre schwertmanita. Sin embargo, nuestros ensayos revelan que muchos de estos metales liberados en este protocolo no están realmente asociados a este mineral, sino a la hidrobasaluminita. Es el caso de Zn, Cu y Si entre los metales mayoritarios, y Co, Ni o Y entre los trazas (Fig. 2). En estos ensayos, se ha podido observar también que otros elementos traza como As, Cr y V, sí estaban claramente asociados a la schwertmanita.



**Fig 2.** Lixiviación de algunos metales mayoritarios (Cu, Zn, Si) y traza (Co, Ni, Y) durante la disolución de hidrobasaluminita de Corta Gadiana en oxalato amónico a pH 3.0 y 25°C.

## REFERENCIAS

- Bigham, J.M. & Nordstrom D.K. (2000): Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. In Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance (Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Eds.). Reviews in Mineralogy & Geochemistry, **40**, 351-403.
- Dold, B. (2003): Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. J. Geochemical Explor., **80**, 55-68.
- Sánchez-España, J., Yusta, I., Diez M. (2011): Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminum concentration in acidic pit lakes. Applied Geochemistry, **26**, 1752-1774.

# Incorporación de $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ en óxidos de Mn formados en aguas de mina

Javier Sánchez España (1), Iñaki Yusta (2\*)

(1) Area de Geoquímica y Sostenibilidad Minera, Departamento de Investigación en Recursos Geológicos, Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Calera 1, 28760, Tres Cantos, Madrid (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, Bilbao (España)

\* corresponding author: i.yusta@ehu.eus

**Palabras Clave:** Manganeso, Oxidación, Metales traza | **Key Words:** Manganese, Oxidation, Trace metals

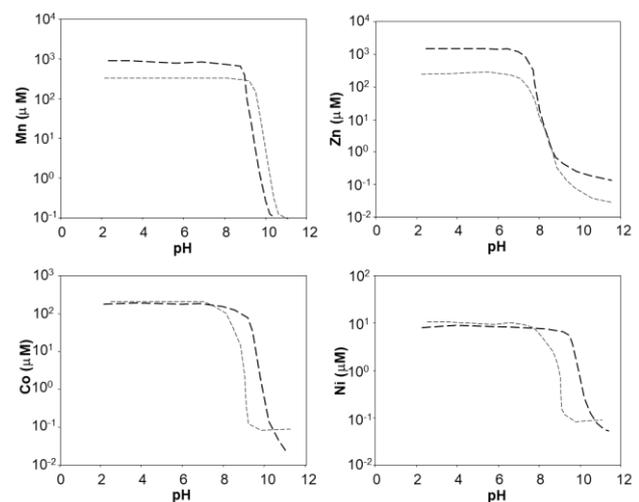
## INTRODUCCIÓN

La capacidad de ciertos óxidos de Mn de retener cantidades importantes de metales como Co o Ni es bien conocida y ha sido descrita en diferentes ambientes que van desde nódulos de Mn formados en el océano (Post, 1999) hasta espeleotemas formados en cuevas (Yusta et al., 2009), pasando por síntesis en laboratorio (Wang et al., 2009; Yin et al., 2012). La incorporación de estos cationes en minerales de Mn es doblemente interesante por sus implicaciones tanto ambientales (atenuación natural de metales tóxicos) como económicas (concentración de elementos estratégicos). En el caso particular de las aguas de mina, la eliminación de los cationes más solubles como  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$  por métodos químicos en plantas de neutralización normalmente requiere de condiciones neutras a básicas (pH 9.0-10.0; Fig. 1). Pero mientras Mn y Zn precipitan directamente, la removilización de Co y Ni se produce fundamentalmente por incorporación a los óxidos de Mn (Sánchez-España y Yusta, 2015). Sin embargo, las condiciones de formación de estos óxidos de Mn (ej., cinética de precipitación, composición química de la solución) pueden tener una importante influencia tanto sobre el tipo de óxido formado como sobre el grado de incorporación de Co y Ni en éstos últimos. El presente estudio recoge los resultados de un reciente ensayo de laboratorio cuyo objetivo ha sido el de contribuir al estado del arte sobre estas cuestiones.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para nuestro estudio, hemos seleccionado algunas de las aguas con mayores concentraciones en Mn (350-900 mg/L) y otros metales (ej., 400-600 mg/L Zn, 11 mg/L Co, 10 mg/L Ni) de las conocidas en España. Concretamente, se utilizaron muestras de agua de varias cortas mineras inundadas de la Faja Píritica (Huelva) y otros distritos mineros como La Unión (Corta Brunita, Murcia). Se utilizaron siempre aguas de la zona profunda, inicialmente anóxicas y con manganeso en estado reducido (Mn[II]). En todas ellas se efectuó una primera

fase de neutralización hasta pH 8.0 para eliminar otros cationes mayoritarios como Fe(III), Al o Cu, y se dejaron oxidar a T ambiente en laboratorio con agitación suave y esporádica. El pH de las soluciones se mantuvo siempre por encima de 8.0 para acelerar la oxidación del Mn[II], que requirió de varias semanas y produjo en todos los casos una suspensión coloidal de color negro. Una vez precipitado todo el Mn contenido en la solución inicial (comprobado por análisis químico de la fase acuosa mediante ICP-AES), se procedió a filtrar el precipitado obtenido, que fue posteriormente secado a T ambiente, y analizado por diversas técnicas (XRD, ICP-AES, ICP-MS, SEM-EDS). Los resultados se han comparado con datos previos obtenidos en ensayos de neutralización rápidos (pH 9.0-10.0), así como con óxidos de Mn naturales formados *in situ* en el lago minero de Reocín (pH 7.0-8.0). También se midieron los contenidos en Co, Ni y Zn de la fase acuosa antes y después de los ensayos para valorar la influencia de la precipitación de los óxidos de Mn sobre estos metales (que en todos los casos supuso su total desaparición).



**Fig 1.** Evolución del contenido en Mn, Zn, Co y Ni en aguas de dos lagos mineros (Cueva de la Mora –línea fina– y San Telmo –línea gruesa–) durante un experimento de neutralización (Modificado de Sánchez-España y Yusta, 2015).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Mineralogía de las fases de Mn

El análisis por XRD de los precipitados obtenidos ha permitido identificar asbolana o manganita en los ensayos de oxidación con cinética lenta, y desautelsita en los ensayos de neutralización rápida (Tabla 1). Además, el estudio mediante SEM ha permitido observar numerosos cristales pseudo-hexagonales (1-5  $\mu\text{m}$ ) cuya composición (EDS) es coherente con las de todorokita y/o birnesita, aunque estos últimos no han podido ser confirmados por XRD. Esta mineralogía es coherente con la observada *in situ* en el lago minero de Reocín (López-Pamo et al., 2010) y en otros sistemas AMD (Tan et al., 2010).

**Tabla 1.** Mineralogía, intervalo de pH de precipitación y contenido en metales traza (ICP-MS) en óxidos de Mn formados por oxidación de  $\text{Mn}^{2+}$  en aguas de diferentes lagos mineros españoles (en laboratorio o *in situ*).

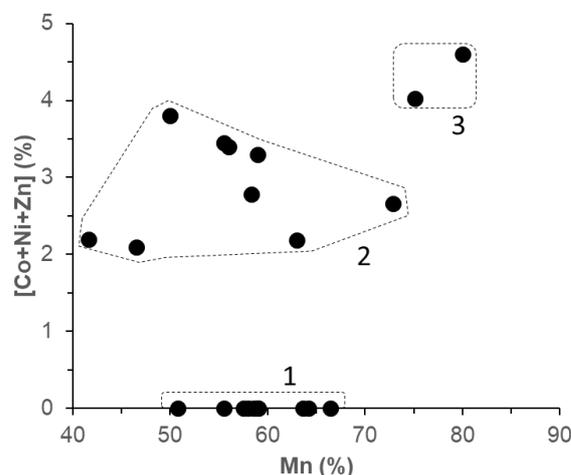
Lago	Mineralogía (DRX, SEM)	Cinética precipit.	pH	Co ppm	Ni ppm	Zn ppm
HER	Asbolana	Lenta (Lab)	8.0-9.0	833	297	196
HER	Birnesita	Lenta (Lab)	8.0-9.0	3370	1927	6421
CB	Manganita	Lenta (Lab)	8.0-9.0	53	51	569
CB	Manganita	Lenta (Lab)	8.0-9.0	9	12	327
ZP	Todorokita	Lenta (Lab)	8.0-9.0	4624	6571	2247
CM	Des	Rápida (Lab)	9.0-10.0	6566	3095	6982
ST	Des	Rápida (Lab)	9.0-10.0	2981	1601	3142
Reo	Birnesita	Lenta ( <i>in situ</i> )	7.0-8.0	2125	675	10533
Reo	Birnesita	Lenta ( <i>in situ</i> )	7.0-8.0	2215	390	99813
Reo	Todor., Ranc.	Lenta ( <i>in situ</i> )	7.0-8.0	3099	465	85200
Reo	Birnesita	Lenta ( <i>in situ</i> )	7.0-8.0	900	116	54060
Reo	Birnesita	Lenta ( <i>in situ</i> )	7.0-8.0	1042	380	130000
Reo	Birn, Liti, Piro	Lenta ( <i>in situ</i> )	7.0-8.0	420	311	76029

Abreviaturas: Lagos mineros: HER, Herrerías; CB, Corta Brunita; ZP, La Zarza; CM, Cueva de la Mora; ST, San Telmo; Reo, Reocín.

### Contenido de $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$

Los mayores contenidos en  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  medidos por ICP-MS en muestra total corresponden a aquellas con aparente presencia de birnesita o todorokita (Tabla 1). La incorporación de estos cationes parece estar favorecida por estructuras tipo túnel de ambos minerales (Post, 1999; Yin et al., 2012). En comparación, las muestras con presencia de manganita mostraron valores notablemente más bajos, lo cual podría estar relacionado tanto con el menor contenido en Co y Ni del lago de Corta Brunita, como con la estructura cristalina de este mineral. Los minerales formados en los ensayos de neutralización rápida (con desautelsita confirmada por XRD), y los precipitados naturales formados en Reocín (birnesita, todorokita, ranciecita, litioforita, pirocroita) mostraron valores igualmente altos o incluso mayores de estos tres metales (Tabla 1). En el primer caso, el mayor contenido metálico puede obedecer al pH de precipitación, más elevado (9.0-10.0), mientras que en el segundo caso, una cinética de oxidación más lenta, y quizá la mediación de microorganismos, podrían explicar la mayor capacidad de retención de Co, Ni, y sobre todo, de Zn (Wang et al., 2009).

Los análisis puntuales obtenidos mediante SEM-EDS revelan una gran variabilidad en función, aparentemente, de la composición inicial de la solución (Fig. 2). Se han medido contenidos de estos metales muy altos en cristales obtenidos en muestras de agua de La Zarza (0.5-1.2% Co, 1.2-3% Ni, y 0.2-0.9% Zn) y concentraciones casi indetectables en cristales de composición similar obtenidos en aguas de Corta Brunita (Fig. 2).



**Fig. 2.** Contenido en  $[\text{Co}+\text{Ni}+\text{Zn}]$  frente a contenido en Mn medidos por SEM-EDS en cristales de óxidos de Mn formados en diferentes aguas de mina: 1, Brunita y Herrerías; 2 y 3, La Zarza.

## REFERENCIAS

- López-Pamo, E., Sánchez-España, J., Santofimia, E., Reyes, J., Martín Rubí, J.A. (2010): Limnología físico-química del lago formado durante la inundación de la corta de Reocín, Cantabria. *Informe inédito*, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 101 p.
- Post J.E. (1999): Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **96**, 3447-3454.
- Sánchez-España, J., Yusta, I. (2015): Low-crystallinity products of trace metal precipitation in neutralized pit lake waters without ferric and aluminous adsorbent: Geochemical modelling and mineralogical analyses. *Mineral. Mag.*, **79**(3), 781-798.
- Tan, H., Zhang, G., Heaney, P.J., Webb, S.M., Burgos, W.D. (2010): Characterization of manganese oxide precipitates from Appalachian coal mine drainage treatment systems. *App. Geochemistry*, **25**, 389-399.
- Wang, W., Shao, Z., Liu, Y., Wang, G. (2009): Removal of multi-heavy metals using biogenic manganese oxides generated by a deep-sea sedimentary bacterium – *Brachybacterium* sp. Strain Mn32. *Environ. Evolution. Microbiology*, **155**, 1989-1996.
- Yin, H., Tan, W., Zheng, L., Cui, H., et al. (2012): Characterization of Ni-rich hexagonal birnessite and its geochemical effects on aqueous  $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  and As(III). *Geochem. Cosmochim. Acta*, **93**, 47-62.
- Yusta, I., Castellano, A., Aranburu, A., Velasco, F. (2009): Absorción de metales en espeleotemas de Mn-Al-Fe de la Cueva de Lazalday (Zarate, Alava). *Macla*, **11**, 203-204.

# Igneous and sedimentary carbonates of the Cabezo Segura Volcano (Calatrava Volcanic Field)

Fernando Sarrionandia (1), Manuel Carracedo-Sánchez (2), Sonia García de Madinabeitia (2), Eneko Iriarte (3), Jon Errandonea-Martin (2), José Ignacio Gil Ibarguchi (2\*)

(1) Departamento de Geodinámica, Facultad de Farmacia, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 01006 Vitoria (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940 Leioa (España)

(3) Laboratorio de Evolución Humana, Universidad de Burgos, 09001 Burgos (España)

\* corresponding author: josei.gil@ehu.es

**Palabras Clave:** carbonatita, nefelinita, melilita, Cabezo Segura, Calatrava. | **Key Words:** carbonatite, nephelinite, melilitite, Cabezo Segura, Calatrava.

## INTRODUCTION

The Calatrava Volcanic Field (CVF, Ciudad Real province, Spain) constitutes an alkaline, continental intraplate volcanic region formed by ~ 200 volcanoes dispersed over an area of 5000 km<sup>2</sup>. The volcanic activity was effusive and explosive with emission of alkali basic and ultrabasic lavas from ca. 8 to 1 Ma. The existence of carbonatitic rocks in the CVF is a matter of discussion. Several authors interpreted as extrusive carbonatites the carbonates within tephra of some volcanoes, or as mantle-derived the Ca-carbonate inclusions in olivine crystals. Others interpreted the same materials as sedimentary carbonates or, accepting the existence of igneous calcite in some cases, discarded that of carbonatites s. str. (cf. Carracedo Sánchez et al., 2016 and references therein). To shed light on the problem, we present textural and chemical data for: (i) carbonates included in an ultrabasic feeder dyke, (ii) carbonate-rich layers within cone deposits, and (iii) basement limestones. The samples studied are from the Cabezo Segura volcano, which was built up onto lacustrine-palustrine biomicritic limestones rich in macroscopic fossils. This volcano emitted lavas with compositions of picobasalts, basanites and olivine nephelinites. The eruptive styles included Hawaiian-, Strombolian-, violent Strombolian- and phreatomagmatic-phases.

### Carbonates within the feeder dyke

This composite feeder dyke attests to several magmatic pulses and cuts the cone pyroclastic deposits. It is made of porphyritic rocks with micro- to cryptocrystalline, globular groundmass. Phenocrysts are of olivine and clinopyroxene. The groundmass is composed of olivine, clinopyroxene, opaque minerals, nepheline and calcite ± melilitite. The calcite crystals are subrounded to subangular with sizes up to 2 mm, often with palagonite rims (Fig. 1). Some carbonate-bearing globules display

textural features that point to unmixing of a silicate-carbonate melt, like well defined curved meniscus towards the silicate portion, and amoeboid and protrusion shapes. In cases, the carbonate is accompanied by pyroxenes and/or nepheline thus forming globules of carbonate-bearing micro-urtite to micro-melteigite in composition. Carbonates may also occur as xenomorphic interstitial crystals within the groundmass.

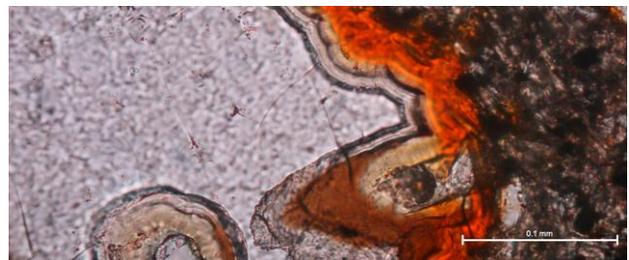


Fig 1. Detail of palagonite rim on calcite crystal of the feeder dyke in the Cabezo Segura volcano. Scale bar 0.1mm.



Fig 3. Homogeneous carbonate layer gradually passing into carbonate-cemented lapilli.

### Carbonates within pyroclastic deposits

Carbonates occur irregularly distributed in the cone deposits. They may exhibit a massive structure and define in some places discrete beds > 15 m long with variable dip and trend. The carbonate deposits appear as aggregates of powdered aspect, poorly consolidated and

enclosing variable amounts of pyroclasts. Carbonates generally exhibit a crystalline texture and may appear rather massive or as coatings/infills of ultramafic pyroclasts, acting as cement that consolidated the original volcanic tephra (Fig. 2). In some places, they also appear as ooidal aggregates. These rocks present a groundmass of micrite and microsparite, which may preserve biogenic microstructures (algae lamination, bioclastic fragments) and ooids. Sr, Ba, REE, Zr-rich phases (e.g., garnet, apatite, perovskite) or xenocrystic olivine, phlogopite and diopside are absent.

### Whole rock element geochemistry

The dyke is composed of ultrabasic rocks (SiO<sub>2</sub> 35.6-39.4 wt %) with CaO 15.6-18.8 wt % and LOIs of 4.2-10 wt %. They are classified in the TAS diagrams as foidites. Trace element contents diagnostic of carbonatites are fairly high: Sr 1069-1554 ppm, Ba 364-497 ppm, Zr 574-625 ppm and La 177-197 ppm. Carbonate beds within pyroclastic deposits have variable contents of SiO<sub>2</sub> (2.2-7 wt %), CaO (36.6-51.9 wt %) and MgO (2.2-13.9 wt %), which reflects variable incorporation of igneous silicate components. They are poor in Ba (73-96 ppm) and La (46-78 ppm), with variable contents of Sr (586-1646 ppm).

### Mineral element and isotope geochemistry

Electron microprobe analyses have shown that carbonates from the feeder dyke and cone beds are rich in CaO (53-61 wt %) with low amounts of FeO (0-0.4 wt %), MgO (0-1.7 wt %), Na<sub>2</sub>O (0-0.2 wt %) and K<sub>2</sub>O (0-0.2 wt %).

Q-ICP-MS laser-ablation elemental analysis allow for a better discrimination of the different types of carbonates and moreover reveal two types of calcite within globular inclusions in the dyke. One type is rich in Sr with up to 4 wt % SrO while the other type has maximum contents of 0.2 wt %. The first type (group I) is very poor in Mg and Rb while the second type (group II) has MgO contents up to 1.3 wt % and 30-60 ppm of Rb. All of them being relatively poor in Ba and Zr. Carbonates in the carbonate-rich levels intercalated within the pyroclastic deposits (group III) are very poor in Sr ( $\leq$  0.35 wt %), Ba ( $\leq$  0.06 ppm) and Zr ( $\leq$  0.05 ppm) with MgO contents up to 1.7 wt % and up to 80 ppm of Rb.

MC-ICP-MS laser ablation Sr isotope analysis yielded fairly good results for the Sr-rich type of globular calcite (group I, Fig. 3) with (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)<sub>i</sub> ratios of 0.703-0.707, which are comparable to the values of 0.703-0.706 obtained for the lavas of this area (Cebriá, 1992). Sr isotope ratios for the Sr poor calcites of the dyke (group II) or for those in the pyroclastic deposits (group III) could not be reliably determined due to their low Sr contents (cf. error bars in Fig. 3).

### Oxygen and carbon isotope geochemistry

Oxygen and carbon isotope values obtained for the carbonate beds in the volcanic cone and for palustrine limestones of the basement attest to light carbon ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < -7.92 \text{ ‰}$ ) and relatively heavy oxygen isotopic compositions ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} > +25.38 \text{ ‰}$ ), that is, far from those of primary carbonatites and close to those of carbonates in equilibrium with meteoric water.

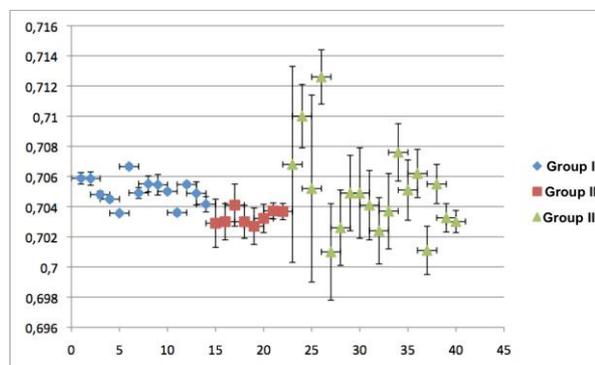


Fig. 3. MC-ICP-MS laser ablation Sr isotope composition of carbonates from groups I, II and III of the Cabezo Segura volcano.

## CONCLUSIONS

Sr-rich calcites within globules of the feeder dyke at Cabezo Segura show textural and geochemical features that allow for an interpretation of them as of primary magmatic origin. Yet, those calcites account for less than 30 % of the analysed calcites in the dyke, which rather prevents that, even accumulated, would form true carbonatites, that is, rocks with more than 50 % magmatic carbonate. The Sr-poor calcites within the same feeder dyke bear chemical characteristics close to those of massive carbonates in beds of the volcanic cone, which, according to their petrography, mineral chemistry and O-C isotope ratios are sedimentary in origin and might have been precipitated from meteoric water.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support by the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (grant CGL2015-63530-P) and the University of the Basque Country UPV/EHU Grupo Consolidado project GIU15/05) is acknowledged.

## REFERENCES

- Carracedo Sánchez, M., Sarrionandia, F., García de Madinabeitia, S., Gil-Ibarguchi, J.I. (2016): Sobre la presencia o ausencia de carbonatitas en la región volcánica del Campo de Calatrava. Nuevas evidencias a partir del microanálisis elemental e isotópico (Sr) de carbonatos. IX Congreso Geológico de España, Geo-Temas, 16 (1) ISSN 1576-5172, 451-454
- Cebriá, J.M. (1992): Geoquímica de las rocas basálticas y leucititas de la región volcánica de Campo de Calatrava, España. Tesis Doctoral, Univ Complutense Madrid, 314 p.

# Análisis morfológico y mineralógico de los materiales que componen las casas cueva en el municipio de Paterna (Valencia)

M.D. Soriano, (1\*), L. García-España (2), M. Montoya, M. (3), V. Pons (2)

(1) Departament de Producció Vegetal. Universitat Politècnica de Valencia, 46021, Valencia (España)

(2) Departament de Biología Vegetal. Universitat de València, 46100, Burjassot (Valencia) (España)

(3) Departamento de Medio Ambiente. Universidad de Lewis de Chicago, Chicago (EEUU)

\* corresponding author: asoriano@prv.upv.es

**Palabras Clave:** Cuevas, materiales calcáreos, suelos. | **Key Words:** Caves, calcareous material, soils.

## INTRODUCCIÓN

Las casas cuevas son una tipología concreta de vivienda bioclimática. Tienen su origen en la población morisca y su existencia se inicia a finales del siglo XVIII y permanece hasta el siglo XIX, donde reaparece su utilización debido a cambios en las condiciones socioeconómicas. Las condiciones geológicas y las características del terreno condicionan la morfología y las propiedades de las casas cueva de Paterna.

El modelado y la formación de este relieve singular de la zona se producen por la disolución y erosión de las rocas carbonatadas existentes como resultantes de fenómenos kársticos. El relieve resultante se produce por la superposición de niveles duros (roca caliza) con otros blandos (roca arcillosa). Las cuevas se desarrollan en el frente de este relieve, el cual puede sufrir procesos de erosión provocando de este modo la inestabilidad y fisuración del conjunto.

Se han descrito 74 cuevas (Fig. 1) (Aranda, 2003), algunas en agrupación de varias cuevas con un espacio o patio común. Su construcción se iniciaba en una hondonada natural que se escavaba pudiendo presentar diferentes estancias.



Fig 1. A Localización del área B Detalle de la zona

El clima de la zona es semiárido, mesotérmico, con poco o ningún superávit de agua en invierno, siendo suaves los inviernos y los veranos cálidos. La influencia del Mediterráneo favorece una moderada humedad relativa en el periodo estival, con un régimen de brisas y marcada estacionalidad de las precipitaciones, (máximo en otoño, secundario en primavera y periodo seco estival de 4 meses). La temperatura anual media es alrededor de 16 °C, siendo enero, el mes más frío (tm 9,5 °C), y agosto el más caluroso (tm 24,1 °C). Siendo frecuentes vientos cálidos tanto del W como del E.

Los objetivos de nuestro trabajo son identificar los suelos y materiales que componen estos espacios singulares.

## METODOLOGÍA

Sobre los distintos materiales de la zona se estudia la composición granulométrica y clase textural de las muestras (método de la pipeta de Robinson), límite líquido y plástico, capacidad de retención de agua, estabilidad estructural (Hennin, et al., 1972), pH, conductividad eléctrica y capacidad de intercambio catiónico (MAPA, 1988), y mineralogía de la fracción obtenida mediante difracción de rayos-X. La estimación semicuantitativa relativa se realiza teniendo en cuenta los poderes reflectantes dados por Martín-Pozas et al., (1969). Se utiliza un difractómetro, Diano, XRD 8000. Para microscopía electrónica (microscopio de barrido HITACHI mod. S-4100 con cañón de emisión de campo, detector BSE ATRATA, sistema de captación de imágenes EMIP3.0, y sistema de microanálisis RONTEC), se prepararon las muestras, siguiendo el método indicado por Beutjspacher & Van Der Marel, (1968). La caracterización de los minerales de la arcilla se realiza mediante la difracción de rayos-X, junto con la microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido.

## RESULTADOS

La configuración global del relieve de la zona de estudio consiste en una ancha faja constituida por una planicie litoral, apoyada en un cinturón montañoso de moderados relieves en general. Se puede distinguir una zona de tránsito situada entre ambas unidades geomorfológicas, constituidas por sedimentos terciarios que presentan un cierto relieve de transición. El origen de la amplia llanura litoral es el relleno progresivo por materiales terrígenos aportados por los relieves mesozoicos de la Cordillera Ibérica y los sedimentos marinos. El perfil de suelo representativo se localiza a 167 m de altitud, en una posición fisiográfica de fondo de valle, con una topografía de terraza de escasa pendiente (2%) y una vegetación de pinar y matorral, predominando *Pinus halepensis*, *Cistus albidus*, *Ulex parviflorus* y *Juniperus oxycedrus*. El material original es aluvial-coluvial junto a sedimentos del Mioceno. No se conoce la profundidad de la capa freática, siendo la pedregosidad superficial muy elevada (40%) con gravas y piedras en superficie. Los suelos se clasifican como Calcisoles háplicos (CLh). Presentan un horizonte O de escaso espesor, seguido de un horizonte A con estructura favorable y moderado contenido en materia orgánica, textura francoareno limosa. Los valores de CIC son bajos incluso en los horizontes Ah. El horizonte Bk es de aproximadamente 30 cm, esta cementado y con elevado contenido en carbonatos, que en las viviendas cueva hace el papel de forjado debido a su dureza. El horizonte Ck desarrolla una capa de roca caliza, porosa de menor dureza, de espesor variable de 40-60 cm (Porta et al., 1994). Los valores de CIC son bajos incluso en los horizontes Ah. Puntualmente se asocian a Luvisoles en zonas de depósitos arcillosos (Soriano et al., 2015).

La roca característica de la zona es del tipo calcárea, calcarenita y conglomerados de gravas y arcillas que forman una costra calcárea de gran dureza. Con microscopía electrónica se observan los cristales de calcita sobre esta roca sedimentaria.

**Tabla 1. Composición mineralógica de la fracción arcilla en los puntos de muestreo. I Illita, K Caolinita, C Clorita, ES esmectita.**

Perfil	I	K	C	ES
Ah	++	+++	-	-
Btk	++	+++	+	+
Ck	+	+++	+	+

Los minerales de la arcilla mayoritarios, identificados mediante la preparación de agregados orientados, son la illita y la caolinita detectadas en la fracción menor de 2 micras. En los horizontes superficiales la composición mineralógica presenta caolinita con relaciones I/K alrededor de 0,4 aumentando en los horizontes Btk y Ck,

junto a una pequeña proporción de clorita y esmectita, con interestratificados 10i-14c y 14c-14e (Besoain, 1985). En los horizontes profundos aumenta el contenido en arena y limo, con señales intensas de calcita en los difractogramas además de feldspatos y otros minerales acompañantes. Siendo el cuarzo mayoritario en las muestras más alteradas (Tabla 1).

En el análisis químico de las muestras destacan los valores de SiO<sub>2</sub> (38%) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15,3%), debido al elevado grado de meteorización, con valores inferiores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,89- 6,23) y valores de CaO y MgO similares, alrededor del 25% siendo consideradas rocas sedimentarias calcáreas. Las calcarenitas contienen principalmente en su composición calcita, cuarzo y micas (Bauluz et al., 2011, Agulleiro et al., 1972).

## REFERENCIAS

- Agulleiro, B., Alonso, J.J. (1972): Geoquímica de las rocas carbonatadas españolas. Boletín R. Soc. Esp. Hist. Nat. **70**, 5-28.
- Aranda, F. (2003): Materia prima. Arquitectura subterránea excavada en Levante. Valencia, Ediciones Generales de la Construcción. p 123.
- Besoain, E. (1985): Mineralogía de arcillas de suelos. Bib. Orton IICA / CATIE, p 1205.
- Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M.J., González-López, J.M. (2011): Very early kaolinization of Weald facies sedimentary deposits in the Iberian Range (NE Spain): Possible origin related to a climatic weathering event. Euroclay 2011- Book of Abstracts, p.45.
- Brindley, G.W. (1980): Quantitative X-ray mineral analysis of clays. In: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. (Brindley, G.W., Brown, G. eds.). Mineralogical Society Monograph, vol. **5**, London, 411-438.
- F.A.O. (1998): World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Report. 84. ISSS-AISS-IBG. ISRIC, p 88.
- MAPA, (1988): Métodos Oficiales de Análisis. Vol. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid.
- Martin-Pozas, J.M., Martin-Vivaldi, J.L., & Rodríguez-Gallego, M. (1989): Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Real Soc. Española Física y Química, Serie B.L.V.: 109–112.
- Porta, J.; López Acevedo, M y Roquero de Laburu C. (1994): Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. p 807.
- Soriano, MD., García-España, L., Lloret, I. (2015): Mineralogía de la fracción arcilla en Luvisoles desarrollados sobre materiales calizos de edad Jurásica en la provincia de Valencia. Más allá de la geología. Libro homenaje al Profesor Teófilo Sanfeliu, 135-138.

# Análisis mineralógico de los suelos y sedimentos retenidos en diques de contención de barrancos subsidiarios del río Júcar (Valencia)

M.D. Soriano (1\*), M.J. Molina (2), L. García-España (3), V. Pons (3)

(1) Departament de Producció Vegetal. Universitat Politècnica de València, 46021, Valencia (España)

(2) Centro de Investigación sobre desertificación, Moncada, València (España)

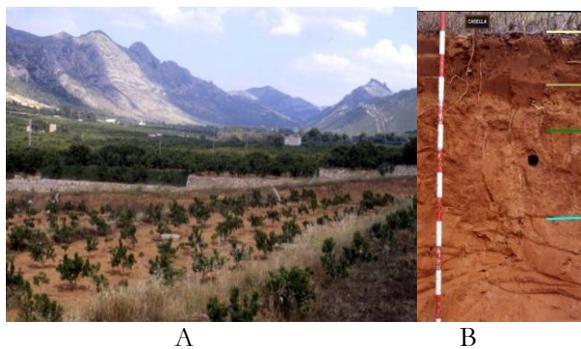
(3) Departament de Biología Vegetal. Universitat de València, 46100, Burjassot (Valencia) (España)

\* corresponding author: asoriano@prv.upv.es

**Palabras Clave:** Sedimentos, diques de retención, suelos. | **Key Words:** Sediments, retention dams, soils.

## INTRODUCCIÓN

Los barrancos subsidiarios del río Júcar en la comarca de la Ribera están controlados por la Confederación Hidrográfica del Júcar, dado la frecuencia de precipitaciones intensas que se suelen producir en que Tras el periodo estival se producen precipitaciones extraordinarias por el paso de las depresiones o vaguadas frías del Jet Stream, que suelen producir episodios de gota fría en la zona, detectándose en estas situaciones picos de aforo de 416 metros por segundo.



**Fig 1.** Barranco subsidiario del río Júcar a su paso por Alcira Perfil de suelo.

Los movimientos orogénicos hicieron hace millones de años que los materiales calcáreos y dolomíticos que integran estas montañas adquirieran formas espectaculares y caprichosas como: la cimas de Les Agulles (555 m), Les Orelles d'Ase (575 m), Les Creus (539 m), La Ratlla (625 m) o la morfología cárstica del Pla del Barber.

El clima de la zona es secosubhúmedo, mesotérmico, con poco o ningún exceso de agua en invierno, siendo suaves los inviernos y los veranos cálidos.

El objetivo de nuestro trabajo es caracterizar los materiales retenidos por los diques de contención distribuidos en barrancos auxiliares del río Júcar en la comarca de la Ribera (Valencia), identificando los materiales sedimentados por sucesivos aportes y los suelos desarrollados en la zona.

## METODOLOGÍA

Se estudia la composición granulométrica y clase textural de los suelos de la zona y de los sedimentos procedentes de los materiales arrastrados y depositados en los diques de retención (método de la pipeta de Robinson, límite líquido y plástico, capacidad de retención de agua, estabilidad estructural (Hennin, et al., 1972), pH y conductividad eléctrica, capacidad de intercambio catiónico (MAPA, 1988), y mineralogía por difracción de rayos-X. La separación de la fracción arena se realiza recogiendo la fracción entre tamices de luces 2 y 0,2 mm.

La caracterización de los minerales de la arcilla se realiza mediante la difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión. La estimación semicuantitativa relativa se realiza teniendo en cuenta los poderes reflectantes dados por Martín-Pozas et al., (1969), el difractómetro utilizado es Diano, XRD 8000.

## RESULTADOS

Los relieves montañosos originan numerosos barrancos en la zona de aguas irregulares, en los que se han construido diques de contención para evitar la fuerza de las aguas y retener los sedimentos a su paso.

Los relieves circundantes están formados de rocas calizo dolomíticas y calizas arenosas. La mineralogía de las arenas se compone principalmente de cuarzo (85%), indicando su composición mayoritaria de sílice. Los minerales de la arcilla muestran la caolinita como mineral

mayoritario identificado mediante la preparación de agregados orientados. Menores cantidades de illita y cuarzo. La caolinita aumenta en los horizontes inferiores BC y CB, no apareciendo más minerales de la arcilla que pequeñas cantidades de clorita e interestratificados 10i-14c y 14c-14v (Besoain, 1985).

**Tabla 1. Composición mineralógica de la fracción arcilla en los puntos de muestreo. I Illita, K Caolinita, C Clorita, Q cuarzo.**

Perfil	I	K	C	Q
Ah	+	++	+	+
BC	+	+++	++	++
C	+	+++	+	++

En las arenas predominan los minerales heredados ortoclasa, plagioclasa, moscovita, biotita, calcita, dolomita, nódulos y concreciones de hierro y de manganeso. Granos de cuarzo sedimentario (formas esféricas o elípticas, con bordes redondeados y con recrecimientos secundarios). A medida que descendemos en el barranco observamos en los suelos de los diques una disminución de arenas frente a un aumento de las arcillas predominando como minerales la caolinita y cuarzo.

La gran mayoría de los minerales encontrados en la fracción arena gruesa son heredados del material original, Como minerales heredados tenemos: cuarzo, ortoclasa, microclina, plagioclasas, moscovita, biotita, dolomita. Como minerales formados por procesos edáficos se ha encontrado: hematites, goethita, y clorita. (Tabla 1). Las razones biotita/cuarzo, plagioclasas/cuarzo, y ortosa/cuarzo en función de la posición del dique y su distribución refleja una disminución de la intensidad de la alteración conforme aumenta la distancia al inicio de la cuenca.

El material aluvial se reconoce constituyendo el sustrato formado por niveles alternantes de arenas y gravas con matriz limosa y/o limo-arenosa marrón y arcillas de tonalidad marrón. La distribución de estos materiales es muy irregular, pues aparecen niveles arcillosos y limosos de considerable potencia hacia el final de barranco.

Los minerales de las arenas son una fracción estable difíciles de alterar y se consideran de gran interés desde el punto de vista de la utilización agrícola, pues los minerales de las arenas al alterarse lentamente representan la fertilidad futura del suelo (Dorronsoro et al., 1988). Por ello la determinación de la mineralogía de las arenas constituye una eficaz medida de las reservas naturales de los suelos.

El perfil de suelo tipo corresponde a un Fluvisol arénico con elevada proporción de la fracción arena, descarbonatado y escaso contenido en sales con valores de pH neutro. Los suelos del fondo de valle poseen la vegetación típica de la rambla rodeados de cultivos de

cítricos El material original se compone de arenas de descalcificación rodeadas de relieves de calizas arenosas, El horizonte A posee una estructura débil, con textura franco arenosa. Los valores de CIC son bajos debido principalmente a la escasa cantidad de arcilla. El horizonte inferior BC, con alta profundidad, tiene características parecidas al horizonte C, ambos descarbonatados.

## REFERENCIAS

- Besoain, E. 1985. Mineralogía de arcillas de suelos. Bib. Orton IICA / CATIE, p 1205.
- Brindley, G.W. (1980): Quantitative X-ray mineral analysis of clays. In: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. (Brindley, G.W., Brown, G. eds.). Mineralogical Society Monograph, vol. 5, London, 411-438.
- Dorronsoro, C.; Arco, J., Alonso, P. (1988): Indices de alteración mineral en las fracciones arena gruesa de suelos. An. Edafol. Agrobiol. 111-134.
- F.A.O. (1998): World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Report. 84. ISSS-AISS-IBG. ISRIC, p 88.
- MAPA, (1988): Métodos Oficiales de Análisis. Vol. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid.
- Martin-Pozas, J.M., Martin-Vivaldi, J.L., Rodriguez-Gallego, M. (1989): Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Real Soc. Española Física y Química, Serie B.L.V.: 109-112.
- Porta, J., López Acevedo, M., Roquero de Laburu C. (1994) Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. p 807.

# Óxidos de Sn-Ti-Nb-Ta en las venas de cuarzo de la Mina Arroyo del Valle Largo, Distrito de Morille-Martinamor (Salamanca)

Susana M<sup>a</sup> Timón Sánchez (1\*), Roberto Martínez Orío (2), Alejandro Díez Montes (3)

- (1) Área de Recursos Minerales. Departamento de Investigación en Recursos Geológicos. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Unidad de Salamanca. Azafranal 48, 37001, Salamanca (España)
- (2) Área de Recursos Minerales. Departamento de Investigación en Recursos Geológicos. IGME. Ríos Rosas 23, 28003, Madrid (España)
- (3) Área de Geología, Geomorfología y Cartografía Geológica. Departamento de Investigación y Prospectiva Geocientífica. IGME. Unidad de Salamanca. Azafranal 48, 37001, Salamanca (España)

\* corresponding author: s.timon@igme.es

**Palabras Clave:** Casiterita, Rutilo, Columbita, Venas de cuarzo | **Key Words:** Cassiterite, Rutile, Columbite, Quartz veins

## INTRODUCCIÓN

En el curso de las investigaciones que se están llevando a cabo para estudiar el potencial de elementos estratégicos (W, Nb, Ta, Li, Mo, etc.) asociados a los depósitos que están siendo o han sido explotados para la extracción de Sn y W en el Macizo Varisco de la Península Ibérica, se ha identificado rutilo rico en Nb y minerales del grupo de la columbita junto a la casiterita que fue objeto de explotación en la mina Arroyo del Valle Largo (Buenavista, Salamanca). La antigua mina se localiza en la parte oriental del Distrito minero de Morille-Martinamor y fue explotada en los años 80 para la extracción de Sn de las venas de cuarzo (JCyL, 1986). En este trabajo se presenta un resumen de las características texturales, mineralógicas y químicas de los óxidos de Sn-Ti-Nb-Ta identificados en estas venas de cuarzo intra y peribatolíticas.

## LAS VENAS DE CUARZO EN LA MINA ARROYO DEL VALLE LARGO

La mina se sitúa en el Complejo Esquisto - Grauváquico de la Zona Centroibérica (ZCI). El depósito consiste en un haz de venas de cuarzo mineralizadas, de dirección N80°E a N120°E y buzamiento 65°S a subvertical, que encajan en los esquistos y cuarcitas de la Formación Monterrubio y en los leucogranitos variscos de los Macizos de Martinamor-Santa Genoveva. Aunque se han observado filones de hasta 20 cm de potencia, generalmente presentan entre 3 y 5 cm de potencia. En las salbandas se observa greisenización cuando intruyen en el leucogranito y turmalinización cuando el encajante es metasedimentario. La composición mineralógica de las venas consta de cuarzo, casiterita, moscovita ± turmalina, con cantidades accesorias de rutilo y columbita. La casiterita está asociada a la moscovita en las zonas de contacto entre las venas y el encajante. Al

microscopio, el cuarzo se presenta en cristales alotriomorfos con fuerte extinción ondulante y rellenando fracturas en forma de cuarzo microcristalino junto a sericita.

## Mineralogía y química de los óxidos de Sn, Ti, Nb, Ta

La casiterita, de color pardo-rojizo, se presenta en cristales con un tamaño aproximado de 5 mm, que pueden formar agregados de 1 a 3 cm de longitud. Los cristales, sub- y euhedrales, muestran maclado en codo y polisintético y un zonado que responde a una alternancia de bandas de color rojo intenso con otras más claras. Las zonas más claras corresponden a SnO<sub>2</sub> casi puro y las más oscuras tienen los contenidos más altos de Nb, Ta y Fe. Las 42 casiteritas analizadas presentan Ti, con contenidos que varían entre 0.22 y 1.0 % en peso en TiO<sub>2</sub>. Las concentraciones de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y FeO alcanzan valores máximos de 0.51%, 0.36% y 0.13% en peso, respectivamente.

La casiterita presenta inclusiones de rutilo y columbita que parecen ser productos de exsolución, se disponen regularmente espaciadas en las zonas más claras de la casiterita y siguiendo direcciones cristalográficas. Además, el rutilo y la columbita se presentan junto con la sericita y el cuarzo microcristalino, rellenando las fracturas de la casiterita. Los tipos texturales definidos no muestran diferencias en su composición química. La química del rutilo revela sustituciones catiónicas del Ti por Nb, en cantidades que varían entre 7.0 y 15.54 % en peso en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Algunos rutilos muestran contenidos máximos de 0.66% en peso en HfO<sub>2</sub> y 0.14% en peso en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La columbita identificada corresponde a manganocolumbita (MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). Este óxido de Nb y Mn muestra contenidos en Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que varían entre 3.5 y 5.5% en peso, y en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre 1.9 y 3.25 % en peso.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

De acuerdo con la química mineral y las relaciones texturales observables, se diferencian dos estadios principales en el desarrollo de las venas de cuarzo mineralizadas de Arroyo del Valle Largo. El estadio de mineralización temprano está representado por la precipitación de casiterita zonada asociada a cuarzo y moscovita. Posteriormente, y tras un proceso de fracturación que es precedido por una deformación dúctil, tiene lugar la precipitación de manganocolumbita y rutilo rico en Nb asociados al cuarzo microcristalino y a la sericita. La presencia de columbita y rutilo en las microfracturas de la casiterita, así como en forma de exsoluciones en zonas donde el óxido de Sn se muestra decolorado y con pérdida de zonación, sugiere la intervención de un fluido hidrotermal posterior a la cristalización de la casiterita y con capacidad para disolverla. Probablemente, este fluido también sería responsable de la incorporación de nuevos elementos en el sistema, como el Hf y el Y, que forman parte de la estructura de la manganocolumbita y del rutilo rico en Nb.

En la casiterita estudiada, el Ti es el catión que sustituye al Sn de manera predominante, presenta un enriquecimiento en Nb con respecto al Ta y en relación al Mn. Estos elementos entran a formar parte de la estructura de la casiterita según la línea de tendencia definida por la sustitución ideal  $3(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} \leftrightarrow (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+} + 2(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$  (Cerný & Ercit, 1985) (Fig. 1). Aunque la composición química de la manganocolumbita y el rutilo rico en Nb indica que la sustitución catiónica descrita anteriormente también es dominante, la proyección entre las líneas  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2$  y  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})$  (Fig. 2), sugiere la entrada de  $\text{Fe}^{3+}$  en su estructura (Neiva, 2008). Algunas de las características texturales y mineralógicas descritas, así como los mecanismos de sustitución catiónica observados en los óxidos de Sn-Ti-Nb-Ta de las venas de cuarzo de Arroyo del Valle Largo, son comunes a los definidos en otros depósitos metálicos similares relacionados con granitos peralumínicos, pegmatitas LCT y venas de cuarzo hidrotermales de la ZCI (Murciego et al., 1997; Neiva, 2008; Llorens & Moro, 2012; Chicharro et al., 2015).

## REFERENCIAS

Cerný, P. & Ercit, S. (1985): Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granitic pegmatites. *Bull. Mineral.*, **108**, 499-532.

Chicharro, E., Martín-Crespo, T., Gómez, D., Oyarzun, R., Villaseca, C. (2015): Geology and gravity modeling of the Logrosán Sn-(W) ore deposits (Central Iberian Zone, Spain). *Ore Geol. Rev.*, **65**, 294-307.

Junta de Castilla y León (1986): Inventario y mapa de indicios mineros de la Comunidad Autónoma de

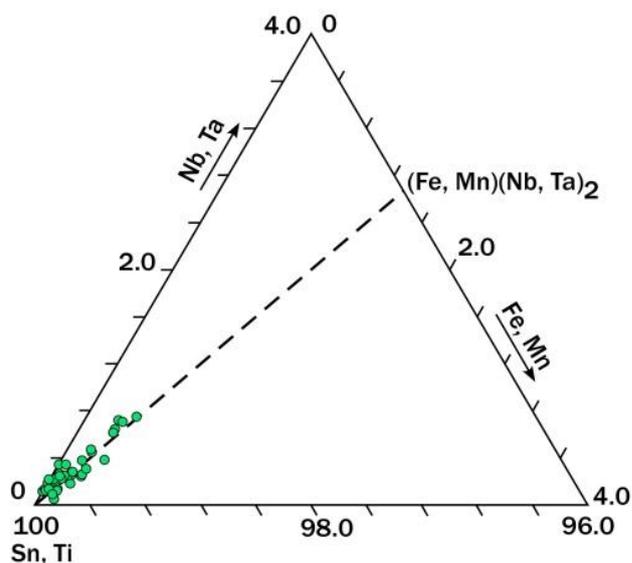


Fig 1. Diagrama triangular (Sn, Ti) - (Nb, Ta) - (Fe, Mn) con la proyección de la composición química de la casiterita de Arroyo del Valle Largo.

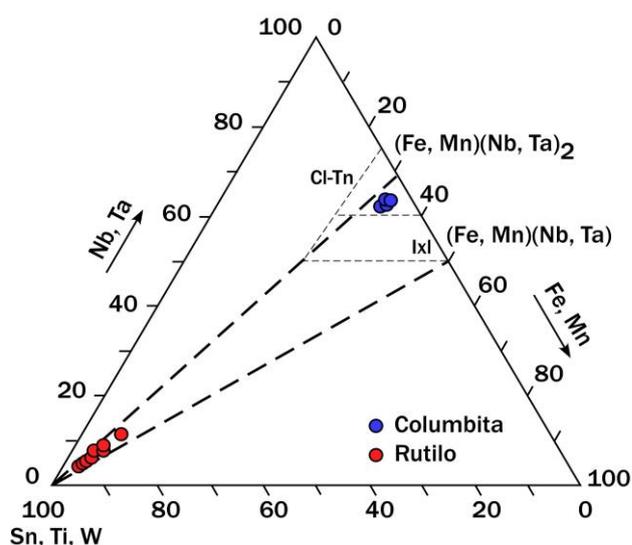


Fig 2. Diagrama triangular (Sn, Ti, W) - (Nb, Ta) - (Fe, Mn) con la proyección de la composición química de las inclusiones de rutilo y columbita de la casiterita de Arroyo del Valle Largo.

Castilla y León. Fase I: (Ávila, Salamanca y Zamora). Informe interno, 8.

Llorens, T. & Moro, M.C. (2012): Oxide minerals in the granitic cupola of the Jálama Batholith, Salamanca, Spain. Part II: Sn, W and Ti minerals in intra-granitic quartz veins. *J. Geosci.*, **57**, 155-171.

Murciego, A., García Sánchez, A., Dusausoy, Y., Martín Pozas, J.M., Ruck, R. (1997): Geochemistry and EPR of cassiterites from the Iberian Hercynian Massif. *Mineral Mag.*, **61**, 357-365.

Neiva, A.M.R. (2008): Geochemistry of cassiterite and wolframite from tin and tungsten quartz veins in Portugal. *Ore Geol. Rev.*, **33**, 221-238.

# Thermogravimetric analysis of a polymetallic copper sulphide

M. Vázquez (1\*), M. Rabaçal, (3), M. Costa (3), I. Moreno-Ventas (1,2)

(1) Department of Ciencias de la Tierra, University of Huelva, 21007, Huelva (España)

(2) Centro de investigación de Química Sostenible (CIQSO) University of Huelva, 21007, Huelva (España)

(3) Mechanical Engineering Department, Instituto Superior Tecnico 1049-001, Lisbon (Portugal)

\* corresponding author: marta.vvazquez@hotmail.com

**Palabras Clave:** Termogravimetría, Autoignición, Sulfuros de cobre, Temperatura de ignición. | **Key Words:** Thermogravimetry, Autoignition, Copper sulphides, Ignition temperature.

## INTRODUCCIÓN

Pyrometallurgical processes extract copper from concentrates between 25-45% copper obtained by flotation from materials with approximately 2% copper. (M.E. Schlesinger et al., 2011)

It is important to know the ignition temperature of the sulphides since there are autoignition phenomena that affect the operations of mining, transportation, stowage of polymetallic sulphides and copper metallurgy.

The different factors that determine the behavior of a polymetallic sulphide in an oxidative process are mainly the sulphur type, grain size, composition of the oxidizing gas and the temperature of the medium.

The oxidation of a polymeric mixture of sulphides implies a "cloud effect" that consists of a particle that goes into ignition causing a local thermal increase around it and can induce the ignition of another nearby particle of higher ignition temperature, despite that the temperature of the combustion gas being lower. The cloud effect can trigger chain ignition reactions at a lower combustion temperature than at a higher ignition temperatures of the sulphides in the mixture.

## METHODOLOGY AND MATERIALS

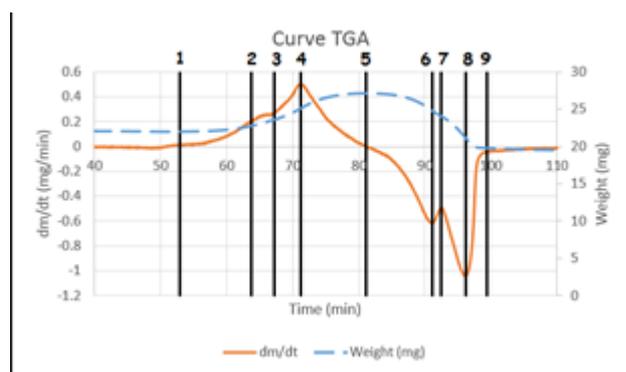
The concentrate studied consists mainly of chalcopyrite (63.13%), chalcocite (17.75%) and pyrite (5.64%). In the granulometric curve of this concentrate a gradual variation in the diameter of the particles is observed, with a percentage in fines (<50  $\mu\text{m}$ ) of 69.45% and a specific surface area of 0.736  $\text{m}^2/\text{g}$ .

The tests were carried out heating the concentrate from 30°C to 1000°C at two different oxygen relative concentration: 21%  $\text{O}_2$  (atmospheric) and 45%  $\text{O}_2$ . The working gas mixtures consisted of  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$ .

The studies were carried out using methods of thermogravimetry (Pyris 1), X-ray diffraction (BRUKER

D8 Advance X-ray diffractometer), and scanning electron microscopy (SEM) (FEI QUANTA 200).

Figure 1 represents a the TGA curve of a sample composed of a mixture of polymetallic sulphides..



**Fig 1.** TGA graph of a model concentrate representing  $dm/dt$  (main axis) and mass (secondary axis) vs. temperature.

The blue curve (dashed line) represents the mass (mg) against time (min), while the orange curve (solid line) represents  $dm/dt$  (mg/min) versus time (min). So the orange curve is a marker of the slope variations of the blue curve.

The vertical lines indicate significant changes in the topology of the curves. The most noteworthy points are the area of mass gain between points 1 and 5 (355-635°C), the zone of mass loss between points 5 and 9 (635-816°C) and the start of ignition at point 4 (541°C).

The TGA curves of monomineral sulphide samples have smoother topologies for both mass gain and loss zone (G. W. Reimers et al., 1987, S.E. Pérez-Fontes et al., 2007).

Figure 1 shows inflections corresponding to points 2 and 3 in the area of mass gain and points 6, 7 and 8 in the

zone of mass loss, due to the processes suffered by the different types of polymetallic sulphides of the mixture.

## RESULTS AND DISCUSSION

Graph of TGA CO-2527 (Fig. 2) shows two curves corresponding to the variation of mass vs. temperature (dashed line) and two curves corresponding to  $dm/dt$  vs. temperature (Solid line) (Blue: 21% oxygen and red: 45% oxygen).

The points indicated as A, B and C are points where collected oxidation residues have been studied with XRD and SEM (Fig3).

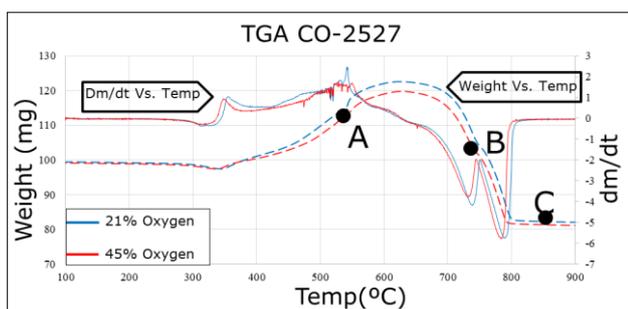


Fig 2. TGA graph representing mass (main axis) and  $dm/dt$  (secondary axis) vs. temperature under two oxidizing conditions.

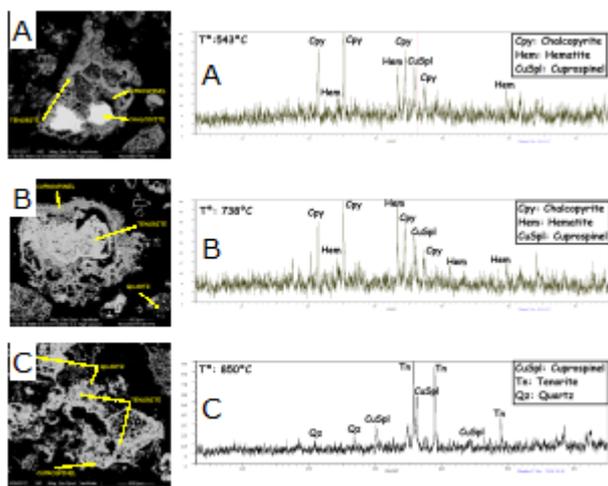


Fig 3: BSE images (left) and diffractograms (right) of TGA residues at indicated temperatures. A and B at 45% Oxygen mixture, C at 21% O<sub>2</sub>.

The residues at point A (543°C) are formed by chalcocite, cuprospinel, tenorite, hematite and quartz.

The residues at point B (738°C) are formed by cuprospinel, tenorite, hematite, chalcopyrite and quartz.

The residues at point C (850°C) are formed by cuprospinel, tenorite and quartz.

## CONCLUSIONS

Increase mass range of the concentrate between 300-650°C.

Mass loss range of the Cdo. between 650-800°C  
Start of the combustion of the Cdo. at 550°C.

Combustion termination point at 800°C.

Maximum point of mass gain at 650°C.

The starting point of the combustion is before the point of maximum mass gain.

Range of competition between gain processes and mass loss between 550-650°C.

The enrichment of O<sub>2</sub> in the working gas hasn't effect on the TGA topology, that is, it doesn't affect the ignition temperatures.

## THANKS

Thanks to Atlantic Copper S.L.U. for supporting this research work.

## REFERENCES

- Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C. and Davenport, W.G. (2011): Extractive Metallurgy of Copper. 5<sup>th</sup> ed. Elsevier Science, 472p.
- Reimers, G.W. & Hjelmstad, K.E. (1987): Analysis of the oxidation of Chalcopyrite, Chalcocite, Galena, Pyrrhotite, Marcasite and Arsenopyrite. Bureau Mines Report of Investigations 9118, 16 p.
- Pérez-Fontes, S.E., Pérez-Tello, M., Prieto-López, L.O., Brown, F., Castellón-Barraza, F. (2007): Thermoanalytical study on the oxidation of sulfide minerals at high temperatures. Minerals and Metallurgical Processing, **24**, 275-283.



Revista de la Sociedad Española de Mineralogía

Sociedad Española de Mineralogía  
Museo Nacional de Ciencias Naturales  
c/ José Gutiérrez Abascal, 2  
28006 Madrid

Organizadores y patrocinadores:



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE  
MADRID