

Lectura de Tesis y DEA (2005)

Tesis

ORIGEN DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS Y PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LAS ESCOMBRERAS DE PEÑA DEL HIERRO (FAJA PIRÍTICA IBÉRICA)

Autor:

Antonio J. Romero Baena

Directora:

Isabel González Díez

Centro:

Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola.
Universidad de Sevilla

Fecha de lectura:

9 de Junio de 2005

Tribunal (Doctorado Europeo):

Luis Aires Barros (*Presidente*), José Miguel Nieto Liñán (*Secretario*), Emilio Galán Huertos, Felipe Macías Vázquez, Dieter Rammlair.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El *drenaje ácido de minas* (DAM)* es uno de los principales problemas asociados a la minería de sulfuros metálicos. El DAM se caracteriza por presentar valores de $\text{pH} < 4$, a los que van asociados altos contenidos de Fe^{2+} y SO_4^{2-} disueltos, una elevada conductividad eléctrica y grandes cantidades de elementos traza potencialmente tóxicos, entre los que cabe destacar As, Cd, Pb, Zn, Cu, Hg, Sb, Se, etc.

En España, los principales problemas de DAM están localizados en la Faja Pirita Ibérica (FPI) donde existen numerosas minas de sulfuros abandonadas. Los lixiviados ácidos movilizan los metales pesados que llegan a los ríos Tinto y Odiel (Galán et al., 2003). Una de estas minas abandonadas es Peña del Hierro, situada a 4 km al noreste de Riotinto. El yacimiento está formado por una mineralización de pirita cobriza con leyes del 1-4% en Cu (Pinedo Vara, 1963). Las escombreras de Peña del Hierro ocupan una extensión de 20-25 ha, y de ellas nacen diversos arroyos que constituyen la cabecera del río Tinto.

Los objetivos propuestos para este trabajo han sido:

- Valorar el potencial contaminante de los distintos residuos acumulados en las escombreras en relación con el origen del DAM y la lixiviación de elementos traza.
- Estudiar la formación de «hardpans» y eflorescencias.
- Proponer medidas correctoras que pudieran minimizar el impacto ambiental.

MATERIALES Y MÉTODOS

El plan de trabajo se ha dividido en cuatro bloques: a) escombreras de residuos, b) hardpans desarrollados sobre las escombreras, c) aguas de los distintos arroyos, y d) eflorescencias de sulfatos que precipitan en los cauces de los arroyos. Cada bloque se ha estudiado por separado y se ha dividido en tres fases: trabajos de campo, trabajos de laboratorio y trabajos de gabinete.

Trabajos de campo.

En las escombreras se han tomado muestras fragmentos de roca representativos de cada tipo de material, muestras de hardpans y muestras de material suelto. En los arroyos se han realizado 4 campañas de muestreo de aguas en invierno y verano (septiembre 2000, febrero 2001, marzo 2002 y julio 2002), y se tomaron medidas de pH, conductividad, potencial redox y temperatura. Durante el verano también se han tomado muestras de eflorescencias en los mismos puntos de muestreo (septiembre 2000 y julio 2002).

Trabajos de laboratorio.

En muestras de sondeos de las escombreras suministradas por la empresa RIOTINTO SAL y en las de hardpans se realizó el **análisis textural** y de **tamaño de grano** mediante tamizado. La **superficie específica** se determinó por el método BET en muestras seleccionadas.

La **caracterización mineralógica** de las muestras de escombreras, hardpans y eflorescencias se realizó mediante difracción de rayos-X (DRX) por el método de polvo. Algunas muestras seleccionadas se estudiaron por microscopía electrónica de barrido (MEB) con análisis químicos mediante un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) e imágenes de electrones retrodispersados.

La **caracterización química** de las muestras de escombreras, hardpans y eflorescencias se realizó mediante activación neutrónica instrumental (INAA) y espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y fluorescencia de rayos X (FRX). Las muestras de aguas se analizaron mediante espectroscopia de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), excepto el contenido en sulfatos que se analizó mediante turbidimetría. Con las muestras de hardpans se realizaron probetas pulidas que se escanearon mediante micro-XRF para obtener

mapas superficiales de distribución de elementos en 2 dimensiones.

2.3. Trabajos de gabinete.

Se realizó la cartografía de las escombreras, se estimó el volumen de los distintos materiales y se valoró el potencial ácido de los distintos residuos. Los mapas de distribución de elementos de las probetas se representaron mediante técnicas de falso color en diagramas RGB. Todos los resultados se estudiaron mediante tratamiento estadístico y se pusieron en común para discutirlos y elaborar las conclusiones.

RESULTADOS

Las **escombreras** de Peña del Hierro están formadas mayoritariamente por restos de la roca encajante mezclados entre sí (tobas volcánicas, gossan y pizarras.) También existen residuos originados por la actividad minera, principalmente cenizas de tostación de pirita, localmente llamados *morrongos* (Pinedo Vara, 1963) y, en menor medida, restos de pirita flotada.

Las **escombreras de tobas** presentan alto contenido en cuarzo y moscovita. Los fragmentos de roca tienen, además, un alto contenido en pirita, y en la fracción <2mm es frecuente la presencia de jarosita. El contenido en elementos traza de estas escombreras no es elevado, y principalmente procede de restos de gossan mezclados con las tobas.

Las **escombreras de gossan** presentan un alto contenido en cuarzo, hematites, goethita y óxidos de hierro pobremente cristalinos. Estos materiales son ricos en elementos traza, principalmente As y Pb con concentraciones que superan las 1000 ppm, y Cu, Mo y Zn en contenidos más bajos.

Las **escombreras de cenizas de tostación de pirita** están formadas principalmente por hematites y óxidos de Fe de baja cristalinidad, y presentan altas concentraciones de Pb (>1000 ppm), As y Cu (hasta 1000 ppm), Zn (hasta 500 ppm) y Cd (hasta 4 ppm).

Los **hardpans** se desarrollan principalmente en la superficie de las escombreras de gossan y cenizas de pirita por procesos de disolución, ascenso capilar y precipitación. Los niveles donde predomina la disolución se caracterizan por ser más frágiles y tener bajos contenidos en Fe y elementos traza como As, Pb, Cu, Zn y Mo. Los niveles donde se produce la precipitación se caracterizan por un mayor contenido en Fe y elementos traza, con una superficie específica baja y un mayor tamaño textural. El paralelismo entre la concentración de Fe y los elementos traza sugiere que éstos pueden estar asociados con la precipitación de óxidos amorfos de Fe.

Las **aguas** de los arroyos presentan valores de pH muy ácidos, en la mayoría de los casos inferiores a 2. La concentración de Fe_{tot} y SO_4^{2-} llega hasta 30 y 33 g/l respectivamente y diversos elementos traza presentan altos contenidos (hasta 72 mg/l de As, 0,85 mg/l de Cd, 26 mg/l Co, 160 mg/l de Cu, o 140 mg/l de Zn). Los valores de acidez y concentración de elementos son mayores en las muestras tomadas en verano, lo que indica que las precipitaciones caídas en invierno contribuyen a una pequeña dilución de las aguas. La comparación entre la concentración de elementos en las aguas y los contenidos de las escombreras nos proporciona una forma fácil de estimar la movilidad de los elementos, obteniéndose las siguientes secuencias para elementos mayoritarios y traza respectivamente:

Mg, Ca, S > Al, Fe, Na > K
Mn > Co, Zn, Cd > Cu, Ni >> As, Mo, Cr >> Pb, Hg, Ba.

Las **eflorescencias** precipitadas en los cauces de los arroyos están formadas por sulfatos de Fe, Al y Mg y presentan altos contenidos en Cu y Zn (>100.000 ppm), As y Co (hasta 500 ppm), Cd (hasta 28 ppm) y otros elementos como Mo, Ni y tierras raras como Ce, La o Nd. Desde el punto de vista mineralógico, principalmente están constituidas por coquimbita $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O]$, copiapita $[Fe^{2+}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O]$ y halotriquita $[FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O]$. Eventualmente también aparecen otros minerales como melanterita $[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$, epsomita $[MgSO_4 \cdot 7H_2O]$, hexahidrita $[MgSO_4 \cdot 6H_2O]$, starkeyita $[MgSO_4 \cdot 4H_2O]$ y romboclasa $[HFe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O]$.

Los análisis realizados mediante MEB muestran que la coquimbita presenta un 4% de Al sustituyendo a Fe^{3+} . Copiapita, halotriquita y melanterita presentan sustituciones de Mg por Fe^{2+} , indicando que las aguas poseen un bajo contenido en Fe^{2+} . Epsomita, hexahidrita y melanterita presentan sustituciones de Mn por Mg. Epsomita y melanterita contienen Zn y la melanterita también puede tener Cu. Algunas fases accesorias no identificadas contienen diversos elementos traza como Co, Cu y Zn, y otras fases accesorias contienen tierras raras como Ce, La y a veces Nd.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La principal fuente de **drenaje ácido de minas** en Peña del Hierro la constituyen las escombreras de tobas, debido a que poseen un alto contenido en pirita y a que su granulometría facilita la entrada de aire (Ritchie, 1994). Los arroyos más ácidos emanan al pie de estas escombreras y en uno de ellos el pH se mantiene en torno a 0,7-0,8 de forma constante (excepto después de intensas lluvias). Las escombreras de gossan y cenizas de pirita son **fuentes de elementos traza**, sobre todo si están afectadas por lixiviados ácidos. En concreto, la disolución de los restos de gossan mezclados en las escombreras de tobas constituye una fuente importante de As, Cd, Cu, Mo, Pb y Zn. Además, aporta altos contenidos de Fe, que en las aguas presenta una concentración tres veces mayor a lo esperado para la disolución de la pirita. Las cenizas de tostación de pirita afectadas por DAM aportan Cd, Pb y Zn principalmente. Otros elementos como Mn proceden principalmente de la disolución de la roca madre, y la baja concentración de K es debida a que precipita con la jarosita en las escombreras. De acuerdo con estos resultados, una buena planificación en la disposición de los residuos hubiera sido una forma eficaz y barata de reducir el potencial contaminante de los mismos (Monterroso y Macías 1998).

Cuando las escombreras de gossan y cenizas de pirita no están afectadas por DAM son bastante estables y tienden a desarrollar **hardpans** en superficie, que limitan la infiltración y retienen altos contenidos de elementos traza (Courtin-Nomade et al., 2003). Algunos factores que favorecen la formación de hardpans son el alto contenido en óxidos de Fe, el tamaño de grano fino y la alta compactación de los materiales. La interacción con aguas ácidas es contraproducente, ya que puede disolver los óxidos de Fe. En las escombreras de tobas el desarrollo de hardpans no es habitual, ya que el DAM originado a partir de la oxidación de la pirita y la alta permeabilidad facilitan la lixiviación de las mismas.

La génesis de **drenaje ácido natural** debido a la oxidación de pirita diseminada en la roca madre afecta a uno de los arroyos, que no está influenciado por lixiviados de las escombreras. Este arroyo presenta valores de pH superiores a 3 y los contenidos en elementos traza como As, Cd, Cu y Mo son hasta 100 veces inferiores a los observados en otros arroyos que emanan de las escombreras. Estos resultados indican que la acumulación descontrolada de las escombreras, ha provocado una aceleración de la oxidación de la pirita, ocasionando la disminución del pH de las aguas y la lixiviación de elementos contaminantes. En definitiva, la minería ha magnificado la contaminación de las aguas del entorno, al menos desde el comienzo de la revolución industrial (van Geen *et al.*, 1997).

En cuanto a las **eflorescencias**, el principal factor que controla su formación es la geoquímica de las aguas (Jambor *et al.*, 2000 b). Por ejemplo, en los arroyos más ácidos predomina la coquimbita debido a que las aguas son férricas por la disolución del gossan. La romboclasa suele ir asociada a la coquimbita, sobre todo al final del verano, debido a una menor humedad relativa. Epsomita, hexahidrita y starkeyita, que constituyen una serie de deshidratación, están asociadas con aguas de pH superior a 2,5, dado que la precipitación de minerales ocres enriquece las aguas en Mg. La melanterita está asociada con aguas ferrosas.

La coquimbita es la principal fase acumuladora de As. Cadmio y Zn precipitan con melanterita y epsomita cuando éstas se forman, y en su defecto están asociados a fases accesorias. Copiapita y halotriquitita pueden intervenir en la retención de Co y Ni, y, finalmente, las tierras raras están asociadas a minerales accesorios.

A partir de la concentración de los elementos presentes en los sulfatos normalizadas con los contenidos en las aguas se ha definido un índice de geoacumulación que permite valorar la acumulación de los elementos en las eflorescencias. De acuerdo con este índice, algunos elementos como Mn, Ni, Mo, Co, y As pueden enriquecerse de forma moderada en las sales precipitadas, lo que constituye un fuerte impacto debido a la alta solubilidad que tienen las eflorescencias.

Considerando los actuales focos de contaminación en Peña del Hierro y la calidad de las aguas de arroyada las **medidas correctoras** propuestas son las siguientes (Jambor *et al.*, 2000 a): la *canalización de aguas superficiales*, para reducir la infiltración y gestionar la recogida de aguas; la *adición de enmiendas* a las escombreras de tobas como neutralizantes, aislantes y para inducir la formación de hardpans; y la *acumulación y aislamiento* de pequeñas escombreras con alto potencial ácido.

CARACTERIZACIÓN DEL ENTORNO MEDIOAMBIENTAL DEL MONUMENTO A LA FE DESCUBRIDORA (MONUMENTO A COLÓN) DE HUELVA, E INFLUENCIA EN LA DEGRADACIÓN DE SUS MATERIALES

Autor:

José Manuel Bernabé González

Directora:

María Isabel Carretero León

Centro:

Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla

Fecha de Lectura:

15 de Julio 2005

Tribunal (Doctorado Europeo):

Emilio Galán Huertos (Presidente), Rosario Villegas Sánchez (Secretaria), Luis Antonio Aires Barros, Bernd Fitzner, Manuel Pozo Rodríguez

INTRODUCCIÓN

El «Monumento a la Fe Descubridora», conocido popularmente como Monumento a Colón, es obra de la escultora americana G. Vanderbilt Whitney y se construyó en el transcurso de los años 1927 al 1929. Se encuentra situado en Huelva (SW España), concretamente en la confluencia de los Ríos Tinto y Odiel, lugar conocido como la «Punta del Sebo», antes de su desembocadura al Océano Atlántico. Esta constituido por una estructura de hormigón armado, revestida por sillares de calcarenita, los cuales aparecen unidos entre sí por anclajes metálicos, alcanzando una altura total de 37 metros.

El entorno del monumento presenta un amplio desarrollo industrial que data de 1960, impulsado por las actividades mineras de la Faja Pirítica, a 100 Km en dirección Norte, surgiendo enclaves industriales como el Polo Químico Industrial «Punta del Sebo», ubicado al Norte del monumento, el Polo Químico Industrial «Nuevo Puerto», al Sureste, y el Polo Industrial «Tartesos», a 12 Km en dirección Noreste.

Las principales actividades desarrolladas en el Polo Químico Industrial «Punta del Sebo» son la fabricación de fertilizantes; actividades metalúrgicas y generación de energía eléctrica. En el Polo Químico Industrial «Nuevo Puerto» se agrupan industrias petroquímicas; industrias dedicadas a la generación de hidróxido sódico, cloro y derivados; industrias de producción de pigmentos de TiO₂; e industrias de obtención de amoníaco y urea. Por último, en el Polo Industrial «Tartesos» se desarrollan principalmente actividades de producción de pasta de papel.

A pesar de su reciente construcción, el Monumento a Colón ha sufrido dos restauraciones (1982 y 1999), en las cuales fueron aplicados productos de consolidación e hidrofugación.

OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo se centran en el control medioambiental del entorno del Monumento a Colón y su posible influencia en la degradación de sus materiales de construcción, determinándose las causas y mecanismos de alteración, así como las medidas de prevención y restauración apropiadas.

METODOLOGÍA

La caracterización de la piedra utilizada para la construcción del monumento y de las canteras originales se ha realizado mediante el estudio petrográfico por microscopía óptica y difracción de rayos X (DRX). Además, se han determinado las siguientes propiedades físicas: color; porosidad, densidad real y densidad aparente; capacidad de absorción de agua por los métodos del Tubo de Karsten (o método de la pipa), inmersión total y capilaridad; velocidad de transmisión de ultrasonidos; y resistencia mecánica a la carga puntual. Para determinar el estado de alteración del monumento

se han realizado mapas de alteración y de distribución de metales (usando un detector de metales portátil) sobre planos del monumento previamente levantados, y se han caracterizado los indicadores de alteración mediante DRX y microscopía electrónica de barrido (MEB), con sistema de análisis químico por dispersión de energía de rayos X. El estudio medioambiental del entorno del Monumento a Colón ha consistido en la toma de datos meteorológicos (empleando una estación meteorológica Delta T-Logger) y el estudio de posibles fuentes contaminantes (gases contaminantes, partículas sedimentables, partículas aerosoles y análisis de las aguas de la Ría de Huelva y de lluvia) de la zona en la cual se ubica el monumento. Asimismo se han recopilado los datos climáticos históricos de la estación meteorológica «Huelva Capital» perteneciente al Centro Meteorológico Territorial de Huelva, que comprenden valores de temperatura, insolación, humedad relativa, pluviometría, y velocidad y dirección del viento. La composición química del agua de la Ría de Huelva, de lluvia y de la fracción soluble de las partículas sedimentables se ha determinado mediante técnicas analíticas convencionales: volumetría (Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-), turbidimetría (SO_4^{2-}), espectrofotometría ultravioleta-visible (NO_3^-), espectrometría de absorción atómica (Ca^{2+} , Mg^{2+}) y espectrometría de emisión atómica (Na^+ , K^+). La fracción insoluble de las partículas sedimentables y las partículas aerosoles se han estudiado por MEB y DRX, así como por Emisión de rayos X Inducidos por Protones (PIXE) para el análisis químico de las partículas aerosoles. Se ha realizado asimismo un estudio estadístico con los resultados obtenidos de los análisis químicos mediante matrices de correlación y factores principales.

RESULTADOS

La piedra del Monumento a Colón es una calcarenita bioesparítica de elevada porosidad (21%, principalmente macroporosidad), y alta capacidad de absorción de agua ($425 \text{ Kg/m}^2\text{min}^{0.5}$). Está compuesta principalmente por calcita (80-95%), así como cuarzo y trazas de feldespatos. Presenta una velocidad media de transmisión de ultrasonidos de 2000 m/s (medidas directas), y un índice de resistencia a la carga puntual (I_{s50}) de 6 Kg/cm^2 , clasificándose como una piedra de calidad técnica muy baja. Estos materiales proceden de los niveles superiores de la Formación «Calcarenita de Niebla», posteriormente redefinida como Formación «Niebla».

La piedra presenta un buen estado de agregación, a pesar de su baja calidad técnica. Los principales indicadores de alteración presentes en el monumento son fracturas y fisuras, produciendo en algunas ocasiones pérdida de material en grandes bloques. En menor medida se observa pérdida de material causada por la acción de los contaminantes y/o agentes meteóricos sobre la piedra (acción mecánica de la lluvia, disolución, etc.); o por acción antrópica, debido principalmente a impactos y horadaciones. Se observan también costras, localizadas en zonas resguardadas; y enmugrecimiento, producido principalmente por la colonización biológica por líquenes (en la orientación Norte). La colonización biológica por musgo y plantas superiores aparece de forma esporádica en las zonas inferiores del monumento. De forma generalizada, las orientaciones Norte y Oeste son las que muestran peor estado de conservación.

El área estudiada presenta un clima mediterráneo oceánico y vientos predominantes influenciados por la topografía del terreno, con componente NW, NE y SW.

Los principales focos de contaminación del área son las fuentes fijas, localizadas en los polos químicos industriales del entorno. También existen fuentes móviles (vehículos de gran tonelaje, así como trenes y barcos de mercancías).

Las aguas analizadas, tanto agua de Ría como agua de lluvia, destacan por sus contenidos en sodio y cloro, seguidos de otros iones como magnesio, sulfatos y calcio, en el caso de la Ría, o sulfatos, bicarbonatos, magnesio y calcio, en el caso del agua de lluvia. Esta última presenta un pH ligeramente ácido, por lo que puede provocar cierta disolución sobre los materiales utilizados en la construcción del monumento.

En relación a las partículas atmosféricas, la composición mineralógica es bastante similar entre las fracciones muestreadas (partículas sedimentables y aerosoles), destacando las partículas atmosféricas minerales naturales de origen terrígeno (cuarzo, calcita y feldespatos) concentradas preferentemente en la fracción de partículas sedimentables. Como fases minerales minoritarias destacan dolomita y filosilicatos. Además, se han detectado partículas de halita y silvina, de origen marino, así como partículas biológicas (polen y diatomeas). Las principales fases minerales de origen antrópico son yeso, apatito, esfalerita, pirita, calcopirita y calcosina-covellina, cuyo origen radica en las industrias metalúrgicas y de generación de fertilizantes, que forman las principales actividades industriales del área. Siderita, hematites y ankerita presentan un origen mixto pudiendo proceder de las emisiones ricas en Fe de las industrias metalúrgicas, o del propio terreno. El origen de la barita no se ha determinado con exactitud, pudiendo presentar tanto origen antrópico como natural. Las fases minerales detectadas se concentran principalmente en el periodo estival, debido a la escasez de lluvia y al escaso lavado de la atmósfera. Se han detectado también partículas atmosféricas no minerales, tales como partículas esféricas (espongiformes, lisas y rugosas) e irregulares compuestas entre otros elementos por S, Fe, Si, Ti, V, Pb, Br, Sb, etc., cuyo origen radica principalmente en los procesos de combustión de combustibles fósiles.

DISCUSIÓN

El Monumento a Colón ha sufrido desde su construcción los efectos de los agentes medioambientales, debido a su cercanía al Océano Atlántico y a grandes polígonos industriales. La ubicación del Monumento a Colón y los regímenes de vientos registrados en el área facilitan la llegada de sales solubles a su superficie, principalmente aerosoles marinos compuestos por NaCl, que cristalizan en el interior del sistema poroso. Además de la cristalización de estas sales solubles, el aporte de SO_2 , partículas atmosféricas compuestas por azufre (pirita, calcopirita, esfalerita, calcosina-covellina, etc.), así como otras partículas en cuya composición química aparecen elementos metálicos (Mn, V, Ni, Fe, Cu, etc.), favorecen la generación de costras negras. La acción de la cristalización de sales y la generación de costras no son la principal causa de alteración del monumento. La alta porosidad y sistema poroso que presentan las calcarenitas utilizadas en la construcción del Monumento a Colón son apropiadas para ambientes marinos, por lo que presentan un buen comportamiento frente a la cristalización de sales. La

principal causa de alteración del Monumento es la presencia de anclajes de hierro debido al inadecuado sistema constructivo empleado. El uso de estos anclajes metálicos no protegidos convenientemente, junto con una elevada porosidad y alta capacidad de absorción de agua de la piedra, así como la presencia de NaCl, otras sales solubles, partículas atmosféricas y contaminantes en el ambiente, han facilitado la oxidación del metal, y por tanto su aumento de volumen, generándose tensiones internas que dieron lugar a la generación de fracturas, fisuras y pérdida de material en grandes bloques, principales indicadores de alteración del Monumento.

La aplicación de tratamientos de hidrofugación en las dos restauraciones llevadas a cabo no fueron totalmente efectivos, debido a la alta porosidad de la piedra, por lo que los procesos de oxidación continúan generándose.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las características petrofísicas (alta porosidad y sistema poroso) de la piedra del Monumento a Colón son apropiadas para ambientes marinos, por lo que presenta un buen estado de agregación, no observándose importantes procesos de alteración por cristalización de sales, costras o pérdida de material. Sin embargo, su estado de degradación es elevado debido a la presencia de fisuras y fracturas, principales indicadores de alteración del monumento, y que dan lugar a la pérdida de material (a veces en grandes bloques). Estas fracturas y fisuras han sido provocadas por la elección de un inapropiado sistema constructivo respecto al tipo de piedra utilizado (elevada porosidad y alta capacidad de absorción de agua), y al ambiente donde está ubicado el monumento (ambiente marino e industrial). Los anclajes de hierro (utilizados para la fijación de los sillares) se han oxidado fácilmente, incrementando su volumen y provocando tensiones internas que han dado lugar a la aparición de las fisuras y fracturas.

La protección de la piedra frente a los agentes ambientales no es suficiente para su conservación, ya que los procesos de oxidación de los anclajes de hierro continuarían en el interior del Monumento. Por ello, la propuesta más adecuada sería el desmantelamiento de toda la obra de cantería y sustitución de todos los anclajes metálicos por varillas de fibra de vidrio, o por acero inoxidable con una relación Cr/Ni 18/8, amagnético, de gran resistencia a la oxidación, eliminándose con ello la aparición por esta causa, de nuevas fracturas y fisuras. Los indicadores de alteración que existen en menor grado se tratarían mediante limpieza, aplicación de biocidas, consolidación en su caso, e hidrofugación. Se recomienda así mismo el seguimiento de la evolución del estado de conservación del monumento, mediante inspección visual y empleo de técnicas no destructivas.

INTERACCIÓN ENTRE CADMIO Y CARBONATOS BIOGÉNICOS Y ABIÓGENICOS

Autor:

Pablo Cubillas González

Directores:

Manuel Prieto Rubio y Ángeles Fernández-González

Centro:

Departamento de Geología. Universidad de Oviedo (Asturias)

Fecha de lectura:

21 de febrero de 2005

Tribunal (Doctorado Europeo):

Juan Manuel García Ruiz (Presidente), Amalia Jiménez Bautista (Secretaria), Erick Oelkers, Stephan Kohler y Carlos Manuel Pina Martínez

El estudio del transporte de especies químicas en medios porosos naturales es de vital importancia para una gran cantidad de disciplinas geológicas. En este contexto el conocimiento de los mecanismos que gobiernan la interacción entre los sólidos y las fases acuosas es especialmente importante. Estas interacciones se traducen en procesos de precipitación y de incorporación de superficie que modifican la composición de la fase acuosa y en consecuencia afectan al transporte efectivo en el medio. Este hecho influye de manera determinante en la aplicación de modelos de transporte a numerosos problemas geológicos, como el depósito de minerales de mena, los fenómenos de diagénesis o la migración de residuos tóxicos y nucleares.

Los carbonatos son uno de los grupos minerales más ampliamente distribuidos en la corteza terrestre y están presentes en un gran porcentaje de rocas sedimentarias y sedimentos marinos. Los carbonatos, además se encuentran presentes durante todo o buena parte del recorrido de las aguas naturales a través de la superficie terrestre. Por tanto, el estudio de las interacciones carbonato-disolución acuosa tiene un enorme interés geológico.

La presente Tesis Doctoral presenta los resultados de un estudio exhaustivo de interacción de disoluciones acuosas ricas en cadmio con carbonatos de diferente estructura (aragonito y calcita) y con distinto origen (carbonatos biogénicos y abiogénicos). El cadmio no es un elemento abundante en la corteza terrestre en condiciones naturales; sin embargo, su concentración en el aire, el agua y los suelos se ha incrementado debido a multitud de actividades antrópicas como la minería, la fabricación de plásticos y baterías, su uso en fertilizaciones, etc.

Con el fin de estudiar el proceso de interacción desde diversos puntos de vista y para comprender mejor los subprocesos a través de los que tiene lugar el proceso de interacción se utilizaron diferentes técnicas experimentales e instrumentales. Algunas de las técnicas utilizadas fueron:

- 1- Microscopía de fuerza atómica con la que se puede monitorizar el proceso de interacción en tiempo real.
- 2- Experimentos de sorción a escala macroscópica en reactores cerrados que permiten determinar la capacidad de «atrapamiento» de cadmio de las diferentes muestras evaluadas.
- 3- Experimentos de sorción en gel de sílice que se diseñaron con el fin de obtener fases secundarias de mayor calidad para estudiarlas utilizando técnicas analíticas de caracterización mineral convencionales como la difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido.
- 4- Experimentos en reactores cerrados para medir la velocidad de disolución del carbonato de calcio, la velocidad de precipitación del carbonato de cadmio y además, el efecto de la formación de precipitados en la velocidad de disolución del carbonato de calcio.

Los resultados obtenidos indican que la interacción entre el cadmio y la superficie de los diferentes carbona-

tos utilizados se traduce en un proceso de precipitación de superficie, en el que la nueva fase precipitada es una solución sólida $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{CO}_3$ con estructura tipo calcita. Sin embargo, dependiendo del grado de similitud entre las estructuras cristalográficas del sustrato carbonatado y la solución sólida de neoformación, este proceso de precipitación tiene lugar de formas diferentes.

En el caso de la calcita, al ser ambas estructuras muy similares, la precipitación de la solución sólida tiene lugar a través de un proceso de crecimiento epitaxial, que se traduce en la formación de una capa con un espesor de unos pocos μm . En el caso de los experimentos realizados con aragonito las estructuras son diferentes por lo que la precipitación tiene lugar a través de nucleación tridimensional aleatoria. En este último caso y cuando la concentración inicial de cadmio es lo suficientemente grande, los cristales originales de aragonito son recubiertos por una capa de solución sólida $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{CO}_3$ tipo calcita de un espesor de hasta 10^2m . Esta diferencia en el proceso de precipitación tiene importantes consecuencias en la capacidad de sorción de las diferentes muestras utilizadas. La cantidad de cadmio precipitada en los experimentos realizados con aragonito y carbonato abiogénico es tres órdenes de magnitud mayor que en los experimentos realizados con calcita.

DEA

LAS MINERALIZACIONES DE ZN-(PB) DE ITXASPE (CUENCA VASCO-CANTÁBRICA): MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA DE LOS FLUIDOS

Autora:

Àngels Piqué Vericat

Directora:

Àngels Canals Sabaté

Centro:

Universitat de Barcelona

Fecha de lectura:

21 de Junio de 2005

Tribunal:

Miquel Àngel Cuevas, Domingo Gimeno y M^a José Jurado

La Cuenca mesozoica Vasco-Cantábrica, situada al norte de la Península Ibérica, acoge a un gran número de mineralizaciones hidrotermales de Zn-Pb y Fe, la mayoría encajadas en materiales del complejo Urgoniano y situadas en paleoaltos del zócalo. Son una excepción las mineralizaciones peridiapíricas de Orduña y Murgía, las cuales encajan en materiales de edad jurásica a turoniense.

Este trabajo ha consistido en el estudio de la mineralogía y textura de la mineralización de Zn-(Pb) de Itxaspe y de la geoquímica de los fluidos que la generaron. El objetivo principal era establecer un modelo conceptual genético de la mineralización y también las posibles correlaciones con los yacimientos de Zn-Pb asociados a los diapiros de Orduña y Murgía. El trabajo se ha realizado a partir de muestras de cuatro sondeos

mineralizados con Zn-(Pb), facilitadas por el EVE (Ente Vasco de la Energía). Los estudios mineralógicos y texturales se han llevado a cabo mediante microscopía de luz transmitida y reflejada y también por catodoluminiscencia. Los estudios de geoquímica de fluidos han integrado la microtermometría de inclusiones fluidas y el análisis isotópico de S en sulfuros y sulfatos y de C y O en carbonatos.

Itxaspe se encuentra en el extremo nordeste de la Cuenca Vasco-Cantábrica, en un paleoalto desarrollado durante el rifting aptiense-albiense. En el área afloran carbonatos de plataforma urgonianos, sus equivalentes de talud, como lutitas y areniscas, y materiales de facies flysch supraurgonianos. La mineralización encaja en materiales urgonianos y está ligada a niveles de calizas tipo mudstone y wackestone, así como a niveles de brechas, con fragmentos carbonatados y/o detríticos, situadas a techo de las calizas. Estos materiales, en especial las brechas, presentan también una silicificación importante.

Se han distinguido tres estilos de mineralización, con independencia de la litología del encajante: (1) diseminado; (2) masivo; y (3) en fracturas. La mineralización tiene lugar mayoritariamente como diseminaciones de sulfuros que han reemplazado la roca encajante y localmente lo han hecho de forma masiva. La mineralización en fracturas corresponde a vetas de ancho cm o mm y es el estilo menos importante volumétricamente. La paragénesis consiste principalmente en esfalerita, que puede ir acompañada de galena, bournonita, calcopirita, tetraedrita, pirita, marcasita, calcita, barita, cuarzo, filosilicatos y materia orgánica en forma de betún.

La secuencia paragenética de la mineralización se ha subdividido en los siguientes episodios: (1) episodio pre-mineralización; (2) episodio de mineralización principal; y (3) episodio(s) post-mineralización. Durante el primero se inició el proceso de silicificación del encajante, junto con la precipitación de pirita, marcasita y filosilicatos. El segundo corresponde a la etapa principal de precipitación de sulfuros, que crecieron reemplazando el encajante y ya hacia el final de la etapa también en vetas. A lo largo de este episodio continuó la precipitación de cuarzo y tuvo lugar el emplazamiento de la materia orgánica. La calcita y la barita acompañaron a los sulfuros en los últimos estadios del episodio. Una vez finalizada la precipitación de sulfuros, en el tercer episodio, continuó el proceso de silicificación así como la precipitación de barita y calcita.

El estudio microtermométrico, realizado en más de sesenta inclusiones fluidas en esfaleritas, ha revelado la existencia de un fluido polisalino con una temperatura eutéctica cercana a los -53°C . El hielo es la última fase en fundir y presenta un amplio rango de temperaturas de fusión (T_{mi}), de $-13,4$ a $-5,7^\circ\text{C}$, que corresponden a salinidades entre 17 y 9% equivalente en peso de NaCl. Las temperaturas de homogenización (T_h) tienen una dispersión entre 80 y 152°C . Las T_{mi} y T_h definen trayectorias de covariación que, de acuerdo con los trabajos previos que presentan covariaciones de este tipo, han sido interpretadas como el resultado de un proceso de mezcla de fluidos durante el episodio mineralizante. Es interesante destacar que variaciones de hasta 60° en las T_h han sido medidas en el interior de un solo cristal de esfalerita, hecho que parece incompatible con los modelos de transporte por convección, si todas las inclusiones medidas son primarias.

Las composiciones isotópicas del azufre ($\delta^{34}\text{S}$) de la esfalerita presentan un rango de valores muy amplio, entre +3,5‰ y +17,7‰, y las de la barita oscilan entre +18,3‰ y +23,1‰. Las $\delta^{34}\text{S}$ de la esfalerita son compatibles con una reducción de un sulfato derivado del agua marina, de salmuera de cuenca y/o del lixiviado de evaporitas mesozoicas. Las $\delta^{34}\text{S}$ de las baritas se deberían a la precipitación del sulfato residual más pesado. Las variaciones de $\delta^{34}\text{S}$ de la esfalerita pueden ser debidas al hecho que el H_2S proceda de más de una fuente y/o más de un mecanismo de reducción (BSR, TSR...) y las proporciones de H_2S de las diferentes fuentes o mecanismos varían en el transcurso de la formación de la mineralización.

La mayoría de los carbonatos encajantes tienen valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ compatibles con carbonatos de origen marino del Cretáceo inferior, excepto algunas muestras empobrecidas en ^{18}O . Dado que las variaciones de $\delta^{18}\text{O}$ son sensibles a la temperatura, las muestras empobrecidas se interpretan como la interacción con un fluido caliente. Las calcitas del episodio mineralizante así como las tardías también están empobrecidas en ^{18}O respecto las calizas regionales, evidenciando una precipitación a temperaturas más elevadas. Las variaciones de la $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ se han modelizado en términos de mezcla de fluidos mediante ecuaciones de balance de masas. De acuerdo con los modelos, la proporción del fluido de más temperatura sería de un 82 a un 35% durante el episodio de mineralización principal y las temperaturas de precipitación deducidas se encuentran dentro del rango de temperaturas medidas en las esfaleritas, cogenéticas con las calcitas.

La comparación con los yacimientos peridiapíricos de Orduña y Murgía ha revelado muchas similitudes en la paragénesis, las texturas y la geoquímica de los fluidos, evidenciando la existencia de procesos comunes en la génesis de todos ellos. La mineralización de Zn-(Pb) de Itxaspe presenta características típicas de los yacimientos hidrotermales tipo Mississippi Valley (MVT). El modelo genético propuesto implica la circulación de fluidos calientes, favorecida por las fracturas que limitan el paleoalto de zócalo, los cuales fueron posteriormente diluidos por fluidos de más baja temperatura.

ANÁLISIS MULTIVARIANTE APLICADO AL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA PETROGRAFÍA EN LA PROPAGACIÓN DE ULTRASONIDOS A TRAVÉS DE DOLOMÍAS BRECHOIDES.

Autor:

Javier Martínez Martínez

Directores:

David Benavente García y M^a Ángeles García del Cura.

Centro:

Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante

Fecha de lectura:

19 de julio de 2005

Tribunal:

Antonio Estévez Rubio (Presidente), Juan Carlos Cañaveras Jiménez y M^a Ángeles García del Cura.

Conocer la petrografía y las características petrofísicas de los materiales pétreos es una cuestión de suma importancia que se traduce en un mejor conocimiento científico de los materiales, así como en múltiples ventajas desde un punto de vista económico. El empleo de la técnica de ultrasonidos para la evaluación petrográfica y petrofísica de los materiales es especialmente interesante, ya que constituye una herramienta no destructiva con la que estimar las características texturales, elásticas, mecánicas, etc sin dañar el material analizado. Para conocer la influencia de la petrografía en la propagación de las ondas ultrasónicas es necesario realizar previamente una cuantificación objetiva de los parámetros petrográficos más interesantes, y una vez obtenidos evaluar qué parámetros ultrasónicos son más interesantes como indicadores de dichas características petrográficas.

El estudio concreto de las dolomías brechoides es especialmente complejo debido a que constituyen un material altamente heterogéneo y anisótropo. Por otra parte, las dolomías brechoides poseen un elevado interés en diversos ámbitos por lo que un exhaustivo estudio de sus características petrográficas y petrofísicas puede conllevar interesantes repercusiones en su aplicación.

Para la realización de este estudio se han seleccionado dos rocas mesozoicas del Sureste de la península Ibérica que están en el mercado de la piedra natural como «mármoles comerciales»: el «Beige Serpiente»(subbético) y el «Marrón Emperador» (prebético).

METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA CUANTIFICACIÓN PETROGRÁFICA

La técnica empleada para la cuantificación petrográfica ha sido el análisis digital de imágenes. Para ello ha sido necesario diseñar una metodología específica para este tipo de materiales, ya que su elevada heterogeneidad, su complejidad cromática y la naturaleza de los aspectos a cuantificar, no permitían la extrapolación del procedimiento empleado en otros estudios vistos en bibliografía.

Los aspectos más interesantes de las facies de las variedades de dolomía brechoide consideradas, con vistas a su influencia en la propagación de los ultrasonidos, son:

- la densidad de brechificación,
- la orientación de los clastos,
- la distribución de tamaños de los clastos,
- el contenido en pasta de las probetas,
- el porcentaje de calcita existente en la pasta.

Para cuantificar todos estos aspectos se ha logrado diseñar una metodología acorde con los requisitos exigidos (objetividad y eficacia). Esta metodología se apoya en el tratamiento digital de las imágenes obtenidas mediante el escaneado de las probetas. Dada la complejidad de las características cromáticas de los materiales se ha realizado un análisis multiespectral de imágenes en color, aumentando la calidad de los resultados obtenidos, pero a la vez incrementando también la complejidad del procedimiento.

El cálculo de los parámetros petrográficos necesita el empleo de un elevado número de programas informáticos, lo cual da lugar a una metodología laboriosa. Sin embargo, los resultados obtenidos (recogidos en múltiples parámetros, diagramas y mapas) son altamente satisfactorios y representativos del material.

METODOLOGÍA EMPLEADA PARA EL ANÁLISIS ULTRASÓNICO

Con el fin de realizar un análisis lo más preciso posible de la propagación de las ondas ultrasónicas a través de las dolomías brechoides, se ha diseñado una metodología depurada en la que se incluye el análisis de señales registradas bajo diferentes condiciones. Estos análisis constituyen un aspecto muy interesante de la investigación, ya que por una parte son necesarios para estudiar satisfactoriamente materiales tan complejos como las dolomías brechoides; y por otra constituyen consideraciones que no se realizan en la gran mayoría de trabajos recogidos en bibliografía. La metodología diseñada engloba los siguientes análisis:

- Análisis de señales registradas a partir de ondas polarizadas en la componente P, polarizadas en la componente S y sin polarizar.
- Análisis de señales registradas a partir de ondas centradas en diferentes frecuencias (500 kHz y 1 MHz).
- Análisis de señales registradas a partir de ondas emitidas con una polarización en la componente S y registradas con transductores polarizados en P.

A partir de las señales captadas en estas condiciones se han obtenido gran cantidad de parámetros ultrasónicos. La finalidad de esta detallada caracterización es la de definir de la forma más precisa posible la señal recibida en el transductor receptor, aumentando así la probabilidad de obtener correlaciones más precisas con los parámetros petrográficos.

Los aspectos ultrasónicos cuantificados de la señal son:

- Tiempos de registro de la onda:
 - Tiempo de vuelo de las ondas P y S. A partir de estas medidas se obtienen los parámetros V_p , V_s y V_p/V_s .
 - Tiempo de registro de la máxima amplitud de la onda, obteniéndose los parámetros t_{mp} , t_{ms} y t_{mp}/t_{ms} .
- Energía de la señal.
- Atenuación de la señal.

De estos parámetros cabe destacar el cálculo de la energía y la atenuación de la señal, así como la medida de los tiempos de registro de la máxima amplitud, ya que estos son aspectos que no se consideran en las aplicaciones realizadas frecuentemente de la técnica de ultrasonidos, y sin embargo en este estudio son esenciales, ya que V_p y V_s (parámetros usualmente considerados en la bibliografía) no reflejan totalmente la complejidad de las características petrográficas de las dolomías brechoides.

Influencia de la petrografía de las dolomías brechoides en la propagación de ondas ultrasónicas

El análisis de la influencia de la petrografía de las variedades de dolomía brechoide consideradas en la propagación de las ondas ultrasónicas se ha realizado recurriendo a las siguientes técnicas de análisis multivariante de datos:

- Análisis factorial y de componentes principales.
- Regresión lineal múltiple.
- Matrices de correlación lineal.
- Gráficos de dispersión bivalente.

De este análisis multivariante se concluye que la velocidad de propagación de las ondas depende de los aspectos mineralógicos y microtexturales del material. Por otra parte, la morfología de la señal (la energía con la que se recibe y su atenuación) viene condicionada por los aspectos texturales de las probetas, como el grado de brechificación del material o la orientación preferente observada en los clastos.

Influencia de la mineralogía y microtextura en la velocidad de propagación

La dependencia de la velocidad de propagación de las ondas con la mineralogía y la microtextura viene cuantificada por la relación entre los parámetros V_p , V_s y los parámetros petrográficos que cuantifican el contenido en pasta, el porcentaje de calcita de las probetas y la cantidad de clastos pequeños contenidos en ellas. La disminución que hemos registrado de la velocidad de propagación al aumentar el contenido en pasta y calcita de la probeta es lógica, ya que este mineral está asociado a velocidades de propagación menores que las correspondientes a la dolomita. Además, la pasta que envuelve los clastos del material posee un tamaño de cristales mayor a los medidos en el interior de los clastos. El incremento de los tamaños de los cristales de un material se traduce en un descenso de la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas a su través, por lo que esto también justifica el descenso de la velocidad al aumentar el contenido en pasta de las probetas.

Por otra parte, a partir de los resultados que hemos obtenido se puede concluir que a mayor número de clastos pequeños, menor velocidad de propagación (correlación inversa). Esto probablemente se deba al incremento del contenido en pasta que lleva asociado la disminución del tamaño de los clastos.

Influencia de la textura en la energía y atenuación de la señal.

La energía y la atenuación de la señal se encuentran muy interrelacionadas entre sí, correspondiendo por regla general a las señales con mayor energía los valores más elevados del parámetro que cuantifica la atenuación. Estos aspectos ultrasónicos están condicionados por las características texturales de los materiales, siendo más significativas la interrelación existente con el grado de brechificación del material y la orientación de sus clastos.

Los aspectos más influyentes del grado de brechificación en los valores medidos de energía y atenuación son:

- la densidad de brechificación, y
- el contenido en clastos de gran tamaño.

La correlación existente entre estos parámetros ultrasónicos y petrográficos es directa, es decir, a mayor densidad de brechificación, o mayor contenido en clastos grandes, mayor es la energía y la atenuación con la que se registra la señal. Esto es coherente desde un sentido físico, ya que una alta densidad de brechificación corresponde a un mayor volumen de la probeta donde el tamaño de los clastos es inferior a la sensibilidad de la onda propagada. De esta forma, un volumen mayor de material en el que sus características petrográficas son imperceptibles por la onda se traduce en una señal más energética y con una atenuación mayor de su amplitud respecto al tiempo.

La variedad con una densidad de brechificación y un contenido en clastos grandes más elevado es el Beige Serpiente, habiendo registrado en ella, consecuentemente, una energía y atenuación mayor. En esta variedad hemos observado una disminución más pronunciada de la energía al estudiar la propagación de ondas centradas en una frecuencia cada vez mayor (de 500 Hz a 1 MHz).

Por otra parte, la *orientación de los clastos* juega un papel muy importante en la energía de la señal registrada y su atenuación. La orientación de los clastos la hemos cuantificado atendiendo a la cantidad de clastos (con una elevada elongación) contenidos entre los ángulos límite de la reflexión de las ondas en las interfases calcita-dolomita. Los valores más elevados corresponden al Marrón Emperador, presentando por lo tanto condiciones más desfavorables a la propagación de la onda y en los que, debido al elevado número de reflexiones generadas, la energía y la atenuación será menor.

Del estudio realizado se pueden obtener otras conclusiones igualmente interesantes, de carácter general:

- Las características elásticas de los materiales (módulo de Young y coeficiente de Poisson) dependen de aspectos petrográficos como el grado de brechificación o el contenido en pasta de las probetas. Ambas constantes, pero en especial el módulo de Young, adquieren valores más elevados cuando menor es la densidad de brechificación, es decir, cuanto menos discontinuidades se detectan en el material, y a su vez cuanto mayor es el contenido en pasta en la probeta.
- Las ecuaciones de regresión lineal múltiple analizadas en este estudio poseen un interesante carácter predictivo que permite estimar, en algunos ca-

sos con una elevada precisión, unos parámetros a partir de otros independientes. Esto posee múltiples ventajas en términos de economizar tiempo y recursos empleados, con el consiguiente interés práctico.

Del estudio que hemos realizado de las dos variedades de dolomías brechoides se puede concluir que constituyen dos materiales netamente diferentes, en términos de sus características petrográficas y su comportamiento ultrasónico. Las variables definidas poseen tendencias, comportamientos y valores diferentes, por lo general, según la variedad considerada. Sin embargo los límites de la población de variables del Beige Serpiente y del Marrón Emperador se encuentran ligeramente solapados, existiendo una gradación en las muestras que nos llevan desde los valores más extremos del Marrón Emperador hasta los valores propios del Beige Serpiente.

Este resultado demuestra que la metodología diseñada en el tratamiento digital de imágenes, los resultados obtenidos en el análisis ultrasónico, así como las conclusiones obtenidas en el estudio estadístico multivariante, no se circunscriben a un material concreto, sino que en general, pueden ser aplicados para el conjunto de rocas fracturadas, en general. Es más, sería necesario ampliar este estudio a otros tipos diferentes de facies caracterizadas por una intensa fracturación, con el objetivo de ampliar el rango de valores de los parámetros calculados, así como también incrementar el número de datos disponibles. De esta forma se ratificarían los resultados obtenidos, mejorando las correlaciones e interrelaciones observadas.

Este trabajo se ha realizado dentro del Proyecto MAT 2003-01823 (MEC). El autor ha contado con una beca del CSIC (Unidades Asociadas).