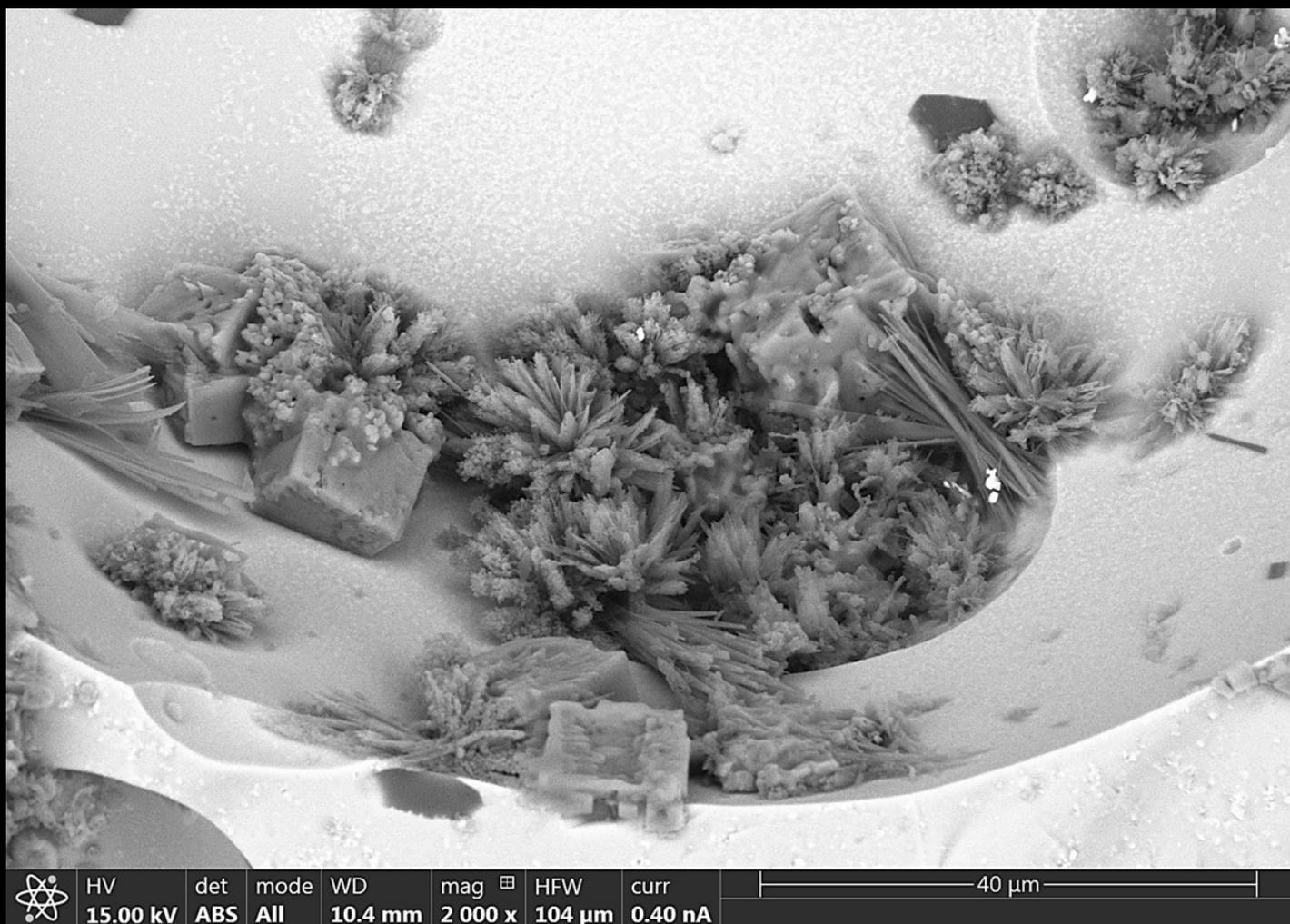




Cristales de yeso y halita neoformados en el esmalte de un azulejo original de la plaza de España (Sevilla). Imagen de electrones retrodispersados obtenida por microscopía electrónica.



	HV	det	mode	WD	mag	HFV	curr	
	15.00 kV	ABS	All	10.4 mm	2 000 x	104 μm	0.40 nA	

40 μm





I. Sumario

XII. Presentación

XIV. Comité Organizador y Equipo Editorial

## CONFERENCIAS PLENARIAS

### **1. Aplicación de la espectroscopía VNIR-SWIR a la prospección y explotación de yacimientos minerales**

Mercedes Suárez

### **4. Arcillas: de la macro a la nano escala**

Blanca Bauluz

### **10. Zeolitas estables basadas en sílice con sistemas 3D de poros extragrandes**

Miguel A. Cambor

### **16. Procesos de disolución-cristalización de bicarbonatos en ambientes superficiales y biogénicos**

Lurdes Fernández-Díaz

### **21. Carbonatos continentales: mitos y datos**

Ana María Alonso Zarza

## COMUNICACIONES

### **24. Retrogradación hidrotermal de clorita a rosadita: efecto sobre las propiedades ópticas**

Zahra Ahmadi, Fernando Nieto, Farhad Khormali, Nicolás Velilla, Morteza Einali, Abbas Maqsoodi Qarabalag, Arash Amini

### **26. Cristalización controlada de apatito nanocristalino sobre membranas orgánicas**

Pedro Álvarez-Lloret, Isabel Navarro- Zabarburú, Adriana Torres-Mansilla, Jaime Gómez-Morales, Susana Calderón-Toledo, Amparo Iris Zavaleta

### **28. Estudio geoquímico y mineralógico de escorias de cobre de la Mina de São Domingos, Portugal**

Gerardo Amaya Yaeggy, José Miguel Nieto, Rafael Pérez-López, Carlos Ruíz Cánovas, Manuel Olías

### **30. Caracterización mineralógica y geoquímica de escorias de fundición de la Faja Pirítica Ibérica**

Gerardo Amaya Yaeggy, Carlos Ruíz Cánovas, Rafael Pérez-López, José Miguel Nieto, Rafael León, Francisco Macías

### **32. Remediación de aguas contaminadas por cadmio mediante el empleo de aragonito biogénico procedente de la jibia de sepia (*Sepia officinalis*)**

Gustavo Hildebrando Apaza Llantoy, Carlos Pérez-Garrido, José Manuel Astilleros



**34. Nanoarquitecturas Metal-Organic Frameworks-arcilla conformadas como películas para uso en purificación de agua**

Pilar Aranda, Lourdes Boizas, Javier Corral, Javier Pérez-Carvajal

**36. Uso de la huella instrumental espectrofotométrica para evaluar muestras aptas en la fabricación de cal**

María Gracia Bagur-González, Giuseppe Cultrone, Salvador Morales Ruano

**38. Proyecto de innovación docente en ESO. Desmitificando catástrofes: volcanes y terremotos**

Cinta Barba-Brioso, Joaquín Delgado

**40. Estudio mediante espectroscopía Raman y Fluorescencia de Rayos X del retablo de San Cornelio y San Cipriano (El Muyo, Segovia)**

Suset Barroso Solares, Óscar Fadón, Pilar Vidal Meler, Ángel Carmelo Prieto, Ana Carmen Pascual Díez, Javier Pinto

**42. Archaeometric study of a broad collection of pre-Roman bronze fibulae from the center of the Iberian Peninsula**

Suset Barroso Solares, Elvira Rodríguez-Gutiérrez, Ana I. Quílez-Molina, Óscar Fadón, Carlos Sanz-Mínguez, Javier Pinto

**44. Efectos de la variabilidad ambiental estacional sobre la mineralogía y la composición de la concha del bivalvo *Argopecten purpuratus***

Adrian Barry-Sosa, Laura Ramajo, Alejandro B. Rodríguez-Navarro

**46. Concentración y distribución de metales críticos en lateritas, bauxitas y lodos rojos**

Blanca Bauluz, Elisa Laita, Alfonso Yuste

**48. Spinel lherzolite xenoliths from the Agras volcano (Valencia, Spain)**

Idael F. Blanco-Quintero, Noé García-Martínez, Lorena Hernández Filiberto, Marina Campos-Gómez, David Benavente, Juan C. Cañaveras, José M. González-Jiménez

**50. Estabilidad del carbonato de magnesio amorfo en función del pH y la temperatura**

Sarah Bonilla-Correa, Cristina Ruiz-Agudo, María P. Asta, Carlos Rodríguez-Navarro, Encarnación Ruiz-Agudo

**52. Assessment of amorphous aluminum oxide as amendment to immobilize antimony in mine wastes**

Marina Campos-Ballesteros, Esther Álvarez-Ayuso

**54. Evaluation of the removal capacity for antimony(V) by illite via adsorption**

Marina Campos-Ballesteros, Esther Álvarez-Ayuso

**56. Megacrystales en el cono piroclástico de La Torrecilla, Campo Volcánico de Calatrava (España)**

Marina Campos-Gómez, Idael F. Blanco-Quintero, Noé García-Martínez, David Benavente, Juan C. Cañaveras, José M. González-Jiménez



**58. How ageing affects laying hen bone quality: a multi-approach study**

Chiara Cappelli, Tattiana Enrich, Elena Macías Sánchez, Pedro Álvarez Lloret, Alejandro Rodríguez Navarro, Joël Gautron

**60. Evaluación del proceso cinético de adsorción de tetraciclina con filosilicatos 1:0, 1:1 y 2:1**

Javier R. Chaparro, Esperanza Pavón, M. Carolina Pazos, María D. Alba

**62. Genesis of the Picachos Cu-(Ag) manto-type deposit, North-Central Chile: a multidisciplinary approach**

Isaac Corral, Lorena Ortega, Rubén Piña, Isabel Fanlo, Dídac Navarro-Ciurana, Norbert Caldera, Xavier Coll

**64. Evaluación de la deserpentinización intrínseca a baja presión a partir de los sulfuros en metaserpentinitas**

L. Samuel Cristóbal, José Alberto Padrón-Navarta, Carlos J. Garrido

**66. Bentonite/chitosan/tetracycline as antimicrobial Material**

Denise de Brito França, Luís Humberto de Oliveira, Lucilane Gomes Oliveira, Edson Cavalcanti da Silva-Filho, Josy Antevelli Osajima, Santiago Medina-Carrasco, Maria del Mar Orta, Maria Gardênnia da Fonseca

**68. Estudio de sedimentos en el embalse del Rumblar, Jaén: incidencia de la minería y análisis de la contaminación por metal(oid)es**

María José de la Torre López, María José Campos Suñol, Javier Rey Arrans, Katheryn López Lasserra, María del Carmen Hidalgo Estévez

**70. Los minerales fibrosos de la arcilla desde el área fuente (Mioceno) hasta su depósito en lagunas hiperalcalinas, Cuenca del Duero**

Pablo del Buey Fernández, María Esther Sanz Montero, Juan Pablo Rodríguez Aranda, Mónica Sánchez Román, Fernando Nieto García

**72. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en suelos y otros materiales. Atlas de imágenes**

Rafael Delgado Calvo-Flores, Juan Manuel Martín-García, Alberto Molinero-García, Rocío Márquez Crespo, Javier Romero Mora, María Isabel Carretero León

**74. Oxihidróxidos de aluminio como fase portadora principal de REE+Y en las bauxitas kársticas de Bahoruco, República Dominicana**

Diego Domínguez-Carretero, Cristina Villanova-de-Benavent, Xavier Llovet, Lisard Torró, Núria Pujol-Solà, Joaquín A. Proenza

**76. Caracterización química y vibracional de un conjunto cerámico atribuido a Niculoso Pisano procedente de la iglesia de Flores de Ávila (Ávila)**

Óscar Fadón, Violeta Hurtado-García, Cristian Berga-Celma, Carlos Sanz-Velasco, Suset Barroso-Solares, Javier Pinto



**78. Análisis de la calidad de talcos de uso industrial como materias primas farmacéutica-cosméticas**

María-Virginia Fernández-González, María-Isabel Carretero, Lorena Guerrero, Juan-Manuel Martín-García, Manuel Sánchez-Marañón, Rafael Delgado Calvo-Flores

**80. Estudio a nanoescala del reemplazamiento de siegenita y cobaltita-gersdorffita por tennantita en el depósito de Co-Cu-(Ni-Ag) de Cerro Minado (Almería, España)**

Amira Rosa Ferreira, Isabel Boullosa, José María González-Jiménez, Lola Yesares, Rubén Piña, Idael F. Blanco-Quintero, Lorena Ortega, Carlos Pinilla, Isabel Fanlo, Dolores García, David Rodríguez, Raquel Vega, Fernando Gervilla

**82. Caracterización geoquímica y evaluación del riesgo de EPTs por contacto dérmico con residuos mineros**

Inmaculada Ferri-Moreno, Iker Martínez-del-Pozo, Pablo Huertas, Pablo Higuera, José Ignacio Barquero-Peralbo, Xabier Arroyo-Rey, José María Esbrí Víctor, Mari Luz García Lorenzo

**84. Exploring the impact of external H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> addition on three Mediterranean agricultural soils**

José Antonio Galán-Pérez, Rafael Celis, Lorraine Foley

**86. Mineralogía de arcillas en suelos forestales en el área septentrional de la provincia de Valencia**

Laura García-España, María Desamparados Soriano, Carmen Orts

**88. Emisiones difusivas de CO<sub>2</sub> en áreas con actividad volcánica reciente (Campo de Calatrava, España)**

Noé García-Martínez, Idael Francisco Blanco-Quintero, Juan Carlos Cañaveras, Ángel Fernández-Cortés, Társilo Girona, David Benavente

**90. Estudio espectroscópico (VNIR-SWIR) de sondeos del yacimiento de uranio de Villavieja (Salamanca)**

Javier García-Rivas, Arelly Leal, Ángel Santamaría, Enrique Martínez, Emilia García-Romero, Mercedes Suárez

**92. Cuantificación de palygorskita en el yacimiento de Maderuelo (Segovia) mediante espectroscopía de reflectancia VNIR-SWIR**

Andrea García-Vicente, Adrián Lorenzo, Ángel Santamaría-López, Mercedes Suárez, Emilia García-Romero

**94. Fluid-rock interactions and sulphur mobility during carbonation of the Point-Rousse ophiolite complex: implications for carbon and sulphur cycling in forearc settings**

Israel David Garduño-Torres, Manuel D. Menzel, José Alberto Padrón-Navarta, Vicente López Sánchez-Vizcaíno, Carlos J. Garrido

**96. Phyllite clays from southeast Spain: an overview on the improvement of their engineering properties by chemical stabilization and biocementation**

Eduardo Garzón, Vanesa García-Garzón, Luis Pérez-Villarejo, Pedro José Sánchez-Soto



**98. Compaction, low gamma radiation and microbial interactions in bentonite: uncovering their combined impact on copper corrosion**

Lidia Generelo-Casajús, Mar Morales-Hidalgo, Marcos F. Martínez-Moreno, Cristina Povedano-Priego, Ana María Fernández, Úrsula Alonso, Fadwa Jroundi, Mohamed L. Merroun

**100. Efecto de incendios en pintura mural y corlas**

Andrea Gil-Torrano, Auxiliadora Gómez-Morón, MàriusVendrell, Pilar Ortiz

**102. New adsorbent for diclofenac based on bentonite**

Lucilane Gomes Oliveira, Denise Brito França, Luis Humberto Oliveira, Josy Antevéli Osajima, Edson Cavalcanti da Silva-Filho, Santiago Medina-Carrasco, Maria del Mar Orta Cuevas, Maria Gardênnia Fonseca

**104. Hilos con historia: análisis de los bordados metálicos del palio de la Virgen del Valle de Sevilla**

Auxiliadora Gómez-Morón, Javier Becerra, Pilar Ortiz

**106. IMMERSE: un proyecto Erasmus+ para desarrollar Excursiones Virtuales sobre Materias Primas Críticas**

Felipe González, José Miguel Nieto, Manuel Toscano, Michael Roach, Shima Hajinia Leilabadi, Bernd D. Lottermoser, Emmanouil A. Varouchakis, Evangelos Machairas

**108. Nanomineralogía del Au en mineralizaciones magmáticas de Cr-Ni de la Serranía de Ronda**

José María González-Jiménez, Rui Liu, Carlos Pinilla, Elena Moreno-Bermúdez, Lola Yesares, Francisco Javier López-Moro, Fernando Gervilla

**110. Transformación de fases en tubos calcínicos de serpúlidos (Clase Polychaeta)**

Christian Grenier, Katarzyna Berent, Alejandro Rodríguez-Navarro, Olev Vinn, Antonio G. Checa

**112. Dinámica molecular de la interacción enzima-sustrato en complejos de sepiolita funcionalizados**

José Manuel Jiménez-Barrera, Tomás Undabeytia, Fernando Madrid, Juan Vázquez-Cabello, Pablo Llombart

**114. Immobilization of enzymes on aminated clays: A comparison using microwave radiation versus conventional methods**

José Manuel Jiménez-Barrera, Fernando Madrid, Juan Vázquez-Cabello, Pablo Llombart, Tomás Undabeytia

**116. Estudio sobre la arena natural llamada "Mascareta" utilizada para la fundición en el ámbito de la orfebrería y el arte decorativo en Sevilla durante el S. XX.**

Keiko Kawabe, Olegario Martín Sánchez

**118. Vermiculitas tratadas hidrotermalmente: capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> e implicaciones geológicas**

Ayoub Lahchich, Pedro Álvarez Lloret, Celia Marcos



**120. Mineralogical and geochemical characterisation of clayey-iron palaeosols from the South Iberian Palaeomargin: palaeoclimatic inferences**

Elisa Laita, Isabel Abad, Matías Reolid

**122. Estudio espectroscópico de lateritas y bauxitas kársticas del Cretácico Inferior de la Serranía de Cuenca (Cordillera Ibérica)**

Elisa Laita, Ángel Santamaría, Blanca Bauluz, Alfonso Yuste, Emilia García-Romero, Mercedes Suárez

**124. Composición química, mineralógica y textural de ladrillos cocidos con ceniza volcánica de La Palma (Islas Canarias) como aditivo**

María López Gómez, Giuseppe Cultrone

**126. Caracterización mineralógica de lateritas y bauxitas kársticas del Cretácico Inferior de la Serranía de Cuenca (Cordillera Ibérica): implicaciones genéticas**

Alejandro Lorenzo, Blanca Bauluz, Marian Fregenal-Martínez, Raúl de la Horra, Elisa Laita, M. Belén Muñoz-García, Alfonso Yuste

**128. El yacimiento de palygorskita de Maderuelo (Segovia)**

Adrián Lorenzo, Andrea García-Vicente, Javier García-Rivas, Emilia García-Romero, Mercedes Suárez

**130. Estudio mineralógico de precipitados minerales generados por contaminación de actividades mineras**

Olivia Lozano Soria, Cinta Barba Brioso, Joaquín Delgado

**132. On the role of silica in the formation of insoluble organic matter in Miller-Urey-type experiments**

Aurora Maíz-Sicilia, Christian Jenewein, Fermín Otálora, Juan Manuel García-Ruiz

**134. Residuos de construcción y su potencial aplicación en el tratamiento de drenaje ácido de minas**

Mario Márquez-Lobo, Antonio Romero-Baena, Cinta Barba-Brioso, Olivia Lozano-Soria, Joaquín Delgado

**136. Valores de fondo y anomalías de uranio y torio en los suelos del suroeste de España**

Domingo Martín, Juan Carlos Fernández-Caliani, Antonio Romero, Joaquín Delgado, Isabel González

**138. Chlorhexidine-clay nanostructured materials of potential interest in biomedical applications**

Celia Martín-Morales, Pilar Aranda, Eduardo Ruiz-Hitzky

**140. Evolución de la morfología y tamaño de iberulitas en la Península Ibérica durante la intrusión de polvo de origen sahariano de 2022**

Iker Martínez-del-Pozo, Xabier Arroyo, Inmaculada Ferri-Moreno, Mari Luz García-Lorenzo, José María Esbrí



**142. Adecuación metodológica para la caracterización geoquímica y mineralógica al estudio de sedimentos marinos**

Salvadora Martínez López, Carmen Pérez Sirvent, María José Martínez Sánchez, Francisco A. Guardiola Abellán, María Luz Tudela Serrano, María de los Ángeles Esteban Abad

**144. Geoquímica de la Calima**

Salvadora Martínez López, Lucia Belén Martínez Martínez, María José Martínez Sánchez, Carmen Pérez Sirvent

**146. Geoquímica de los sedimentos contaminados por prácticas agrícolas del humedal de Laguna Honda (provincia de Jaén, España)**

Antonio Medina Ruiz, Juan Jiménez-Millán, Isabel Abad, Rosario Jiménez-Espinosa

**148. Ensayos termo-hidráulicos con bentonita compactada en celdas a alta temperatura**

Ana María Melón Sánchez, Vanesa Gutiérrez Rodrigo, María Victoria Villar Galicia, Ana Esther González García

**150. H<sub>2</sub> through low-temperature serpentinization at active faults. Ronda peridotite, Betics-Rif**

Inés Membrado-Royo, Guillermo Booth-Rea, Gonzalo Zamora, Carlos J. Garrido

**152. Revalorización de fibras animales para la producción de morteros de cal más sostenibles**

Eduardo Molina-Piernas, María Jesús Pacheco-Orellana, Javier Martínez-López, Salvador Domínguez-Bella, Ángel Sánchez-Bellón

**154. Unravelling Organic-Mediated Pathways in Barium Phosphate Formation: Insights into Marine Barite Nucleation**

L. Monasterio-Guillot, F. Martinez-Ruiz

**156. Monitorización de la concentración de Co y Cu en copiapitas mediante VNIR-SWIR**

Juan Morales, Javiera Gerding, Emilio Piñiñuri, Mercedes Suárez

**158. Evaluating the role of Spanish bentonite indigenous microorganisms in the speciation of uranium over time**

Mar Morales-Hidalgo, Cristina Povedano-Priego, Marcos F. Martínez-Moreno, Jesús J. Ojeda, FadwaJroundi, Mohamed L. Merroun

**160. Atenuación de Pb en soluciones ácidas mediante precipitación epitaxial de anglesita sobre barita**

Juan Morales Sánchez-Migallón, Juan Carlos Fernández Caliani, José Manuel Astilleros García-Monge, Lourdes Fernández-Día

**162. El uso de Imágenes Hiperespectrales aplicado a la caracterización de prototipos de pinturas romanas con pigmentos azules**

Mónica Moreno, Andrea Gil-Torrano, Rocío Ortiz, Pilar Ortiz

**164. Caracterización espectral de sales secundarias en las minas de Tharsis (España) mediante un sensor hiperespectral montado en UAS**

Raúl Moreno-González, Melisa Isgró, María Dolores Basallote, Luis Barbero



**166. Effect of NaOH concentration and temperature on the hydrothermal synthesis of zeolitic materials**

José Manuel Moreno-Maroto, Raúl Fernández, Mercedes Regadío, Jaime Cuevas, Ana Isabel Ruiz, Jacinto Alonso-Azcárate

**168. Evolución geoquímica de bentonita magnésica en condiciones de almacenamiento geológico profundo**

Carlos Mota-Heredia, Jaime Cuevas, Raúl Fernández

**170. Estudio preliminar de los Gypsolites del Plioceno Superior de Lepe (Huelva, SO España): génesis e interpretación paleoambiental**

Fernando Muñoz, Antonio Romero, Alejandro Cosano, Mónica Martín, Luis M. Cáceres, Zain Belaústegui, Domingo Martín, Adolfo Mira

**172. Isótopos de Se evidencian deserpentinización modulada por la infiltración de fluidos reductores procedentes de sedimentos**

Juan Muñoz Alfaro, Stephan König, Claudio Marchesi, Marianne Richter, Romain Tilhac, José Alberto Padrón Navarta, Vicente López Sánchez-Vizcaíno, Carlos J. Garrido

**174. Uso de una organoarcilla granulada como enmienda para reducir la fitotoxicidad de compuestos alelopáticos en el suelo**

María del Valle Muñoz-Muñoz, Rocío López-Cabeza, Rafael Celis

**176. How to remove toxic metal-rich road dust from urban environments? A new eco-friendly remediation approach**

Dídac Navarro-Ciurana, Maite Garcia-Vallès

**178. Ensayos dinámicos y estáticos para la identificación de los procesos de transición en la corrosión**

Paula Nieto Chacón, Ana María Fernández Díaz, Úrsula Alonso de los Ríos, Manuel Mingarro Sainz-Esquerria, Tiziana Missana

**180. Las eflorescencias del interior de la Catedral de Cádiz**

Pilar Ortiz Calderón, Rocío Ortiz Calderón, Mónica Moreno Falcón, Dolores Segura Pachón

**182. Optimización de formulaciones de cementos de fosfato de magnesio para aplicaciones constructivas mediante impresión 3D**

Pilar Padilla Encinas, Jaime Cuevas, Ana Isabel Ruiz, Mercedes Regadío, Moisés Frías, Ana Guerrero, Cristina Marieta, Cynthia Guardia, Raúl Fernández

**184. Análisis de fases de alta temperatura (XRD/FTIR) de cerámicas obtenidas con arcillas procedentes de Chile**

Francisco Pardo, Juana D. Jordá, Borja Ferrández, Manuel M. Jordán

**186. Influence of tidal coefficient and river regime on pollutant dynamics in the Estuary of Huelva**

Rafael Pérez-López, Laura Sánchez-López, Jonatan Romero-Matos, Carlos R. Cánovas



**188. Eliminación de cobre en solución mediante la interacción con cáscaras de huevo de gallina (calcita biogénica)**

Hermes Manuel Pineda Blanco, Carlos Pérez-Garrido, José Manuel Astilleros

**190. Implicaciones genéticas de la presencia de minerales no arcillosos en sepiolitas de la cuenca neógena de Madrid (España)**

Manuel Pozo, Luis Villa, Alejandro Pérez-Abad

**192. Nanocompuestos de TiO<sub>2</sub> dopado con cerio y sepiolita para la inactivación de tetraciclina en el tratamiento de aguas**

Rodrigo Prado Feitosa, Idglan Sá de Lima, Albert Santos Silva, Yuset Guerra Dávila, Edson Cavalcanti da Silva-Filho, Marcelo Barbosa Furtini, Maria del Mar Orta Cuevas, Juan Antonio Cecília, Josy Antevelli Osajima Furtini

**194. Re-minado de balsas de residuos del procesamiento hidrometalúrgico de menas lateríticas Ni-Co, un potencial recurso de metales críticos**

Joaquín A. Proenza, José Alberto Pons, Diego Domínguez-Carretero, Cristina Villanova-de-Benavent, Matías García-Tudela, Thomas Aiglsperger

**196. Modelización termodinámica de la hidratación y estado de oxidación de la cuña de manto (Plateau del Colorado, EEUU)**

María Ramón-Fernández, José Alberto Padrón-Navarta, Françoise Boudier, Carlos J. Garrido

**198. Estudio geoquímico y mineralógico de las alteraciones hidrotermales en zonas de falla de la provincia volcánica neógena del SE de la Península Ibérica.**

Elena Real Fernández, Manuel Pozo Rodríguez, Cristina de Ignacio San José, Enrique Sanz Rubio

**200. Uso de arcillas especiales en la elaboración de materiales absorbentes frente a carbón activo.**

Luisa Recio Rodríguez, Carlos León Egido, Elena Hidalgo Masero, Carlos Domínguez Bernáldez

**202. The authigenic quartz crystals from Villaseca (Cuenca, Spain)**

J. Javier Rey-Samper, César Menor Salván, Antonino Bueno, Miguel Palacios

**204. Petrography and Mineral Chemistry of 49 Equilibrated Ordinary Chondrites from the Atacama Desert, Chile**

Alberto Rodríguez Santiago, Jordi Llorca Piqué, Nuria Sánchez-Pastor

**206. Tratamiento pasivo de escombreras mineras de pirita mediante mezclas con residuos industriales**

Antonio Romero, Francisco Javier Caro, Joaquín Delgado, Cinta Barba Brioso; Olivia Lozano, Domingo Martín, Paloma Campos, Adolfo Miras, Isabel González



**208. Uranio y torio en el drenaje ácido de mina: origen y movilidad en el río Odiel (Huelva, España)**

Jonatan Romero-Matos, Laura Sánchez-López, Carlos R. Cánovas, Francisco Macías, Rafael Pérez-López

**210. Sulfuros de Ni-Cu-Fe enriquecidos en EGP en xenolitos mantélicos del Campo Volcánico Catalán (España)**

Miguel Roquet, Erwin Schettino, Marc Campeny, José María González-Jiménez, Michel Grégoire, Rubén Piña, Mathieu Leisen, Joaquín A. Proenza, Oscar Laurent, Llorenç Planagumà, Xavier Llovet

**212. Mecanismos de formación de carbonatos de magnesio: efecto de aditivos orgánicos de bajo peso molecular**

Encarnacion Ruiz-Agudo, Lisa Huber, Sarah Bonilla-Correa, Francesco Santoro De Vico, Cristina Ruiz-Agudo, Carlos Rodriguez-Navarro

**214. Caracterización mineralógica y geoquímica de las vetas del prospecto Bonza Sur (Proyecto Minero Fruta del Norte, Ecuador)**

Grace Ruiz Moya, Lorena Ortega, Rubén Piña

**216. Influencia mareal en el comportamiento del uranio en un estuario afectado por drenaje ácido de mina**

Laura Sánchez-López, Jonatan Romero-Matos, Rafael Pérez-López

**218. Exploring Crystal Growth Dynamics of Calcium Carbonate and Phosphate in Silica Gels: Effects of Phosphate Concentration on Morphology and Composition**

Nuria Sánchez-Pastor, André Jorge Pinto, Pablo del Buey Fernández, José Manuel Astilleros

**220. Spectral signatures of mineral associations as a proxy in the prospecting of Cu, Ni, and Co in the Sierra de Aramo (Asturias)**

Ángel Santamaría-López, Vaughan Williams, José Daniel Ramírez, Juan Morales, Mercedes Suárez

**222. Desarrollo de hidrogeles de goma de angico con arcilla incorporada para la adsorción de ciprofloxacino**

Albert Santos Silva, Ariane Maria da Silva Santos, Idglan Sá de Lima, Rodrigo Prado Feitosa, Edvani Curti Muniz, Josy Antevelli Osajima Furtini, Santiago Carrasco Medina, Maria Del Mar Orta Cuevas, Edson Cavalcanti da Silva Filho

**224. Formación de barita y una variedad de carbonatos magnésicos en algas verdes continentales**

M. Esther Sanz-Montero, Pablo del Buey, Óscar Cabestrero

**226. Influence of subducted carbonate-rich sediments along Costa Rica volcanic arc**

Pol Suñer-Castillo, Carolina Rosca, Martin Wille, Pilar Madrigal, Stephan König



**228. Characterization of Mixed Fine Construction and Demolition Wastes: Properties and Circular Economy Applications**

María Tijero-Martín, Ana I. Ruiz, Jaime Cuevas, Mercedes Regadío

**230. Caracterización de esmaltes cerámicos de la Plaza de España de Sevilla mediante el uso de técnicas no destructivas**

Laura Toro Murillo, Cinta Barba Brioso, Domingo Martín García, Paloma Campos Díaz de Mayorga, Andrea Gil Torrano, Pilar Ortiz calderón, Isabel González Díez

**232. Cambios de Fase en Cherts sometidos a 1000 °C**

María de Uribe-Zorita, Pedro Álvarez-Lloret, Celia Marcos

**234. Metales críticos en óxidos de manganeso formados en condiciones supergénicas: Estudio preliminar**

Cristina Villanova-de-Benavent, Diego Domínguez-Carretero, Fernando Nieto, Xavier Llovet, Núria Pujol-Solà, Cristina Domènech, Salvador Galí, Joaquín A. Proenza

**236. Muestreo y caracterización de pellets de bentonita sometidos a elevadas temperaturas**

María Victoria Villar Galicia, Vanesa Gutiérrez-Rodrigo, Ana María Melón Sánchez

**238. Micromineralogy of the Aegirine-type ore of the East Orebody of the supergiant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China**

Yaqin Wang, Rui Liu, José María González-Jiménez, Fernando Gervilla

**240. Segregación de fundidos de Ag-Cu-Pb-Bi en el depósito hidrotermal de Svishti Plaz, Balcanes Centrales, Bulgaria**

Lola Yesares, José María González-Jiménez, Thomas Kerestedjian, Fernando Gervilla

**242. Intercambio  $\text{Na}^+$ - $\text{Ca}^{2+}$  por mezcla en húmedo de montmorillonitas homoiónicas: refinamiento de los perfiles de DRX**

Ana Beatriz Zabala, Jaime Cuevas, María Victoria Villar

## Presentación

En este volumen se recogen las conferencias impartidas y las comunicaciones presentadas a la XLI Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía y de la XXVII de Sociedad Española de Arcillas (SEM-SEA 2025) celebrada en Sevilla, con sede en la Universidad Hispalense, durante los días 15-18 de enero de 2025.

En primer lugar quiero agradecer en nombre de el comité organizador la magnífica acogida que ha tenido la reunión conjunta; más de 150 participantes de los que un alto porcentaje está constituido por nuestros "jóvenes investigadores", ellos son el futuro y está claro que lo tenemos garantizado. Se han presentado 110 comunicaciones dentro de nuestras secciones clásicas de Cristalografía, Ciencia de Materiales, Petrología, Arcillas, Yacimientos, Mineralogía, Geoquímica... y estas nos han permitido discutir los últimos avances, establecer colaboraciones a nivel nacional e internacional, en definitiva, seguir luchando por trabajar en algo que nos gusta, lo que constituye uno de los mayores éxitos profesionales que una persona puede tener.

También quiero resaltar la buena disposición, desde el primer momento, de nuestros/as conferenciantes. En concreto de la Dra. Mercedes Suárez (Dpto. Geología, Universidad de Salamanca) con la impartición de la conferencia inaugural sobre la Aplicación de Espectroscopía de VNIR-SWIR a la prospección de yacimientos, de los Drs. Miguel Cambor (Instituto de Ciencias de los Materiales, CSIC, Madrid) Zeolitas estables basadas en sílice con sistemas 3D de poros extragrandes, Blanca Bauluz (Dpto. Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza) Las arcillas de la macro a la nano escala, Ana María Alonso (Instituto Geológico y Minero de España, CSIC) Carbonatos continentales: mitos y datos y Lurdes Fernández (Dpto. Mineralogía y Petrología, Universidad Complutense de Madrid) Procesos de disolución-cristalización de bicarbonatos en ambientes superficiales y diagenéticos.

No me quiero olvidar de la importante labor formativa de los cursos que se organizan dentro de la SEM, y que en este caso versa sobre Caracterización y Diagnóstico del Patrimonio Cultural, el esfuerzo realizado por el comité organizador se ve claramente plasmado en la participación de grandes expertos nacionales e internacionales que proporcionan al curso un gran interés científico y que dará una visión actual de la investigación y desarrollo en este campo.

Se ha intentado también completar la parte científica con aspectos culturales interesantísimos que nos ofrece el entorno en el que se ubica el congreso, con acceso a un patrimonio cultural desconocido incluso para muchos sevillanos, como es la visita a la Plaza de España, por lo que quiero agradecer al Teniente General de la Fuerza Terrestre, D. Carlos Melero las facilidades que nos ha dado para poder visitarla, y también esas magníficas visitas nocturnas al Alcázar, gracias a su Alcaide D. Andrés Luque, y por supuesto a nuestros compañeros Drs. Juan Manuel García Ruiz y Fermín Otálora Muñoz (Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra en Granada, CSIC), por facilitarnos la visita a la exposición El Poder de los Cristales, ubicada en la Casa de la Ciencia, junto a la sede del Congreso. Para culminar la reunión se realizará una visita al Monumento Natural por excelencia de la Sierra Norte sevillana, el Cerro del Hierro.

No me quiero olvidar de los premios que nuestras sociedades convocan para jóvenes investigadores, creo que es un gran aliciente para seguir potenciando las investigaciones en Mineralogía y Ciencia de Materiales lo que hace que se mantenga como una ciencia viva, y por supuesto me encuentro realmente feliz de la creación del Premio Emilio Galán a una trayectoria excelente en el mundo de la Mineralogía, Petrología, la Cristalografía y la Ciencia de Materiales. Además se realizará el homenaje, dado su nombramiento como socio de honor en la anterior reunión de la SEM, del Dr. Fernando Nieto de la Universidad de Granada.

Finalmente quiero agradecer la labor del Comité Organizador, formado por los miembros del área de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Sevilla, así como a los Comités Científicos de ambas sociedades, y a todas las personas que han colaborado en que estos resúmenes vean la luz, decir que sin su ayuda esto no hubiese sido posible. También gracias a las Instituciones como la Universidad de Sevilla, la Universidad Pablo de Olavide, la Sociedad Española de Mineralogía, la Sociedad Española de Arcillas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, el Instituto Geológico y Minero de España, la Sociedad Geológica de España, MUGUS, CITIUS, Casa de la Ciencia, la Consejería de Sostenibilidad y Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, y empresas como Cosentino y Tolsa que aceptaron con ilusión participar y subvencionar esta apuesta científica.

**Isabel González**

Catedrática de Cristalografía y Mineralogía

Universidad de Sevilla

# Comité Organizador.

## Coordinadores de la reunión

Cinta Barba Brioso  
Antonio Romero Baena

## Secretario

Joaquín Delgado Rodríguez

## Tesorero

Domingo Martín García

## Vocales

Patricia Aparicio Fernández  
Paloma Campos Díaz de Mayorga  
María Isabel Carretero León  
Isabel González Díez  
Olivia Lozano Soria  
Adolfo Miras Ruiz  
Fernando Muñoz Guinea  
Pilar Ortiz Calderón



Sociedad Española de Mineralogía

Revista de la Sociedad de Española de Mineralogía  
Museo Geominero del Instituto Geológico y Minero de España  
Ríos Rosas, 23, 28003 Madrid

<http://www.semineraLes>

## EQUIPO EDITORIAL MACLA

### Directores:

Nuria Sánchez Pastor  
Javier García Rivas

### Consejo de redacción:

Cinta Barba Brioso Joaquín  
Delgado Rodríguez  
Domingo Martín García  
Antonio J. Romero Baena

### Comité Científico:

Juntas directivas de la SEM y SEA

DISEÑO: Soma Dixital, S.L.

### MAQUETACIÓN

Nuria Sánchez Pastor  
Javier García Rivas

ISSN 2659-9864

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

# Aplicación de la espectroscopia VNIR-SWIR a la prospección y explotación de yacimientos minerales

Mercedes Suárez

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

\* corresponding author: [msuarez@usal.es](mailto:msuarez@usal.es)

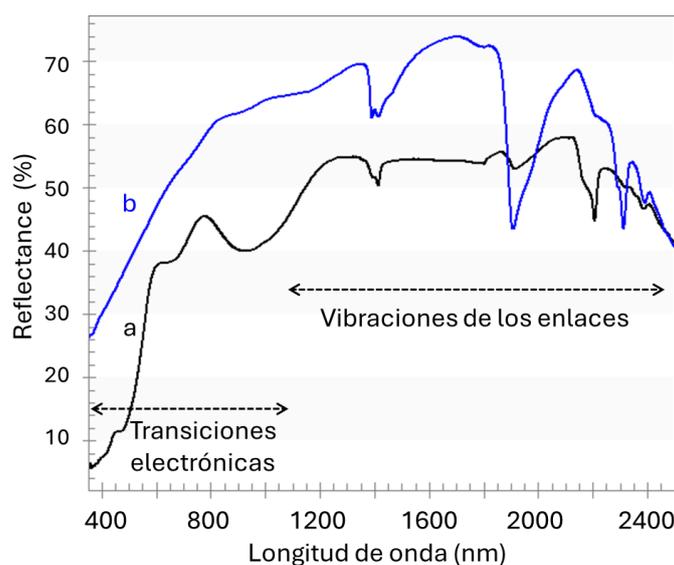
**Palabras Clave:** Espectroscopia VNIR-SWIR, Yacimientos minerales, Teledetección. **Key Words:** VNIR-SWIR spectroscopy, Ore deposits, Remote sensing.

La espectroscopía de reflectancia en el intervalo de longitudes de onda del visible y el infrarrojo cercano y de onda corta, también denominada espectrorradiometría VNIR-SWIR (de sus siglas en inglés), es una técnica de especial interés en geología y en astrogeología ya que es la base de los estudios de composición de superficies planetarias. Por otra parte, el gran desarrollo de los estudios espectroscópicos en estas longitudes de onda está relacionado con los estudios mediante teledetección, ya que la radiación solar reflejada por la superficie del terreno en este intervalo de longitudes de onda presenta rasgos discriminatorios de la composición mineral de una roca. Esta técnica se ha aplicado a la prospección de yacimientos minerales desde hace décadas, siendo pioneros trabajos como el de Goetz y Rowan (1981), en el que se usaron datos de espectrometría aerotransportada para cartografiar alteraciones hidrotermales en áreas mineras y estableciendo un vínculo claro entre firmas espectrales en el VNIR-SWIR y los minerales de alteración. A partir de ese momento, la espectroscopía de reflectancia VNIR-SWIR ha sido utilizada de manera relativamente frecuente en exploración minera ya que se trata de una técnica de bajo coste, rápida y no destructiva, que permite la adquisición y tratamiento de un elevado número de datos en poco tiempo. Sin embargo, es en los últimos años cuando la espectroscopía VNIR-SWIR ha suscitado un creciente interés gracias al desarrollo tecnológico de espectrorradiómetros portátiles y sensores proximales y remotos de gran resolución espectral.

De una manera muy sencilla, se puede decir que en un espectro de reflectancia se compara la cantidad de radiación electromagnética incidente y reflejada por una superficie, de manera que, si existe una diferencia entre ambos valores para una determinada longitud de onda, esa diferencia estará relacionada con la absorción de la energía correspondiente por los materiales que componen dicha superficie, y dará lugar a un rasgo de absorción en el espectro (Figura 1). Las absorciones que se producen en el intervalo de longitud de onda VNIR-SWIR, desde 450 nm hasta 2500 nm, son debidas a procesos de transiciones electrónicas en la corteza de átomos que pertenecen al grupo de los elementos de transición y tierras raras (en el visible) y a vibraciones de los enlaces en las estructuras cristalinas (en el infrarrojo cercano y de onda corta) (Hubbard and Crowley, 2005). Así pues, podemos obtener información sobre la composición química y la estructura, es decir podemos identificar la composición mineralógica. No obstante, no todos los minerales tienen una buena respuesta espectral en este intervalo de longitudes de onda, siendo idóneo para el estudio de minerales hidratados, en particular los filosilicatos, así como sulfatos y carbonatos entre otros, además de aquellos minerales que contengan átomos correspondientes a elementos de transición y tierras raras. Sin embargo, aún en el caso en el que minerales de interés económico no presenten rasgos característicos en ese intervalo de longitudes de onda, el uso de la espectroscopía VNIR-SWIR sigue siendo una herramienta ampliamente empleada ya que, frecuentemente, se utiliza la identificación de otras fases minerales como *proxy* (Tuşa et al., 2020). La identificación de los diferentes minerales formadores de rocas mediante esta técnica se basa en los trabajos de Hunt (1977), Hunt y Asley (1979) y Clark (1999). En muchos casos, la identificación de los minerales se realiza por comparación con bibliotecas espectrales (*Spectral Feature Fitting*), como la biblioteca espectral ASTER Spectral Library o las contenidas en el software de análisis de imágenes como ENVI. Por otra parte, en los últimos años las tareas de clasificación e interpretación se han visto beneficiadas por el uso de métodos de *machine learning* (Tuşa et al., 2020, Shirmard et al., 2022). No obstante, al utilizar bibliotecas espectrales hay que tener en cuenta que el espectro resultante de una mezcla de minerales puede no ser el resultado de la suma de los espectros individuales, ya que los límites de detección varían fuertemente de unos minerales a otros y dependen de cuáles sean los otros minerales con los que aparecen (Santamaría, et al., 2024 y Santamaría y Suárez, 2024).

Además del análisis de los rasgos de absorción, su posición, anchura, posible presencia de hombros, la reflectancia global, la obtención de índices de absorción como la relación de intensidad entre determinadas bandas, etc... para la

interpretación y el uso de los datos de reflectancia se pueden realizar distintos tratamientos como por ejemplo: a) la corrección de ruido, b) el *continuum removal*, que normaliza los espectros un *continuum* ajustado resaltando las bandas de absorción específicas de los minerales (Santamaría et al., 2024), c) el ajuste de polinomios, que después de ajustar un polinomio al espectro divide el espectro original por el ajuste, de manera que se facilita la comparación entre espectros, d) la obtención de la primera y segunda derivada, que normalizan los espectros y permiten resaltar pequeñas diferencias en la curvatura de los rasgos de absorción, siendo especialmente útiles cuando se solapan bandas de absorción de distintos minerales (Cudahy y Caccetta, 2007), f) tratamientos estadísticos como el análisis de componentes principales, regresión de mínimos cuadrados parciales, análisis discriminante lineal, entre otros, utilizados para reducir la dimensionalidad de los datos y resaltar las variaciones espectrales más significativas, ayudando a discriminar clases de minerales y detectar patrones en grandes conjuntos de muestras (Tangestani, 2006; Pour y Hashim, 2012).



**Figura 1.** Espectros de reflectancia. a) muestra con importante contenido en óxidos de Fe (goethita y hematites). b) muestra con ausencia de rasgos en el visible y marcadas bandas de absorción a  $\sim 1400$  y  $\sim 1900$  nm indicando la presencia de un mineral hidratado (esmeclita trioctaédrica).

Los espectros de reflectancia pueden ser obtenidos de manera puntual sobre una superficie, bien a corta distancia o mediante sonda de contacto, o de manera remota cuando el sensor está embarcado en aviones o satélites, si bien en los últimos años se ha incorporado una nueva escala de trabajo, denominada teledetección proximal, en la que se utilizan cámaras sobre soportes o drones (Khan et al., 2023, Schodlok et al., 2024) que posibilitan una gran resolución espacial. Por otra parte, también en los últimos años, han comenzado a aparecer trabajos en los que se utilizan sensores proximales hiperespectrales para el monitoreo de testigos de sondeo realizando identificaciones mineralógicas con gran detalle, siendo precursor el estudio realizado por Haest et al., (2012), entre otros. Con respecto a la resolución espectral, tanto los espectrorradiómetros de campo como las cámaras y los sensores aerotransportados pueden ser: 1) multispectrales: obtienen datos de un número de longitudes de onda determinado, como por ejemplo el conocido Thematic Mapper de Landsat que obtiene datos de 7 longitudes de onda, 4 en el visible y 3 en el infrarrojo, y 2) hiperespectrales: cuando obtienen datos de todas las longitudes de onda correspondientes al intervalo VNIR-SWIR, con resoluciones espectrales que pueden ser inferiores a 10 nm.

Principalmente, hay tres campos de estudio en geología en los que se realizan trabajos de identificación mineral mediante espectroscopía VNIR-SWIR: suelos, exploración extraplanetaria y prospección y estudio de yacimientos minerales. Con respecto a los yacimientos minerales, a principios de la década de los 90 del siglo pasado, compañías mineras comenzaron a usar espectrorradiómetros portátiles en la exploración de yacimientos epitermales de Au y de pórfidos cupríferos, particularmente para la detección de minerales de alteración, como la caolinita, alunita y sericita. A partir de este momento son cada vez más frecuentes los trabajos en los que datos puntuales o remotos se utilizan en prospección y exploración de yacimientos tanto de menas metálicas como de minerales industriales de manera que, en los últimos años, son abundantes los trabajos en los que esta técnica se ha utilizado para cartografiar o caracterizar yacimientos (Peyghambari y Zhang, 2021) y para identificar minerales de la ganga y los halos de alteración asociados a distintas menas en las fases de exploración, (Crosta et al., 2003, Di Tomasso y Rubinstein,

2007, Rowan et al., 2006,...). Actualmente, el uso de teledetección proximal mediante cámaras para la adquisición de imágenes de alta resolución espacial y espectral combinado con métodos de *machine learning* posibilita el análisis mineralógico de grandes cantidades de testigos de sondeo de manera rápida y no destructiva.

## REFERENCIAS

- Clark, R.N. (1999). Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. In: Rencz AN ed Remote sensing for the Earth sciences, Manual of remote sensing, Volume 3 third edition: New York. John Wiley and Sons, Inc, New York, 3-58.
- Crosta, A.P., De Souza Filho, C.R., Azevedo, F., Brodie, C. (2003). Targeting key alteration minerals in epithermal deposits in Patagonia, Argentina, using ASTER imagery and principal component analysis. *Int. J. of Remote Sens.*, **24**(21), 4233-4240.
- Cudahy, T. J., & Caccetta, M. (2007). Mapping hydrothermal alteration using hyperspectral VNIR-SWIR-TIR data. *Econ. Geol.*, Vol. 102.
- Di Tomasso, I., Rubinstein, N. (2007). Hydrothermal alteration mapping using ASTER data in the Infiernillo porphyry deposit, Argentina. *Ore Geol. Rev.*, **32**, 275-290.
- Goetz, A. F. H., and Rowan, L. C. (1981). Mineral identification from orbit: Initial results from the Shuttle Multispectral Infrared Radiometer. *Science*, **211**(4484), 827-829.
- Haest; M., Cudahy, T., Laukamp, C., Gregory, S. (2012). Quantitative Mineralogy from Infrared Spectroscopic Data. I. Validation of Mineral Abundance and Composition Scripts at the Rocklea Channel Iron Deposit in Western Australia. *Econ. Geol.*, **107** (2): 209-228.
- Hubbard, B.E. and Crowley, J.K., (2005). Mineral mapping on the Chilean–bolivian Altiplano using co-orbital ALI, ASTER and Hyperion imagery: data dimensionality issues and solutions. *Remote Sens. Environ.*, **99** (1), 173-186.
- Hunt, G. (1977). Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. *Geophysics* **42**, 501–513
- Hunt, G.R., Ashley, P. (1979). Spectra of altered rocks in the visible and near infrared. *Econ. Geol.* **74**,1613-1629.
- Khan, A., Ali, M., Khan, S., Ullah, Z., Faisal, S., Ahmad, L. (2023). An integrated approach for rapid exploration of carbonatites and related mineral resources. *Resour. Geol.*, **73**, e12321.
- Peyghambari, S., Zhang, Y. (2021). Hyperspectral remote sensing in lithological mapping, mineral exploration, and environmental geology: An updated review. *J. Appl. Remote Sens.*, **15**(3),031501.
- Pour, A. B., Hashim, M. (2012). The application of ASTER remote sensing data to porphyry copper and epithermal gold deposits. *Ore Geol. Revi.*, **44**, 1-9.
- Rowan, L.C., Schmidt, R.G., Mars, J.C. (2006). Distribution of hydrothermally altered rocks in the Reko Diq, Pakistan mineralized area based on spectral analysis of ASTER data. *Remote Sens.f Environ.* **104**(1), 74-87.
- Santamaría, A., García-Romero, E, Suárez, M. (2024). Detection limits of kaolinities and some common minerals in binary mixtures by short-wave infrared spectroscopy. *Appl. Clay Sci.* **250**, 107269.
- Santamaría, A., Suárez, M. (2024). Limits for the Identification of Smectites Mixed with Common Minerals Based on Short-Wave Infrared Spectroscopy. *Minerals*, **14**(11), 1098.
- Shirmard, H., Farahbakhsh, E., Müller, R.D., Chandra, R. (2022). A review of machine learning in processing remote sensing data for mineral exploration. *Remote Sensi. Environ.*, **268**,112750.
- Schodlok, M., Frei, M., Hahne,K., Neugschwentner, B. (2024). UAV based hyperspectral mapping of a magnesite deposit in the Hochfilzen region, Austria, International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS), 2110-2112.
- Tangestani, M. H. (2006). Evaluation of the efficiency of Principal Component Analysis (PCA) technique in enhancing spectral anomalies related to hydrothermal alterations. *Int. J. Remote Sens.*, **27**(17), 3647-3654
- Tuşa, L., Kern, M., Khodadadzadeh, M., Blannin, R., Gloaguen, R., Gutzmer, J. (2020) Evaluating the performance of hyperspectral short-wave infrared sensors for the pre-sorting of complex ores using machine learning methods *Miner. Eng.*, **146**, 106150.

# Arcillas: de la macro a la nanoescala

**Bauluz, B \*(1), Yuste, A. (1), Mayayo, M.J (1), Laita, E (2), Lorenzo, A (1)**

(1) Instituto de Ciencias Ambientales de Aragón, Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza, Zaragoza (España)

(2) Departamento de Geología- CEACTEMA. Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas s/n, 23071, Jaén (España)

\* corresponding author: [bauluz@unizar.es](mailto:bauluz@unizar.es)

**Palabras Clave:** Ball Clays, Caolín, Microscopía electrónica. **Key Words:** Ball Clays, Kaolin, Electron microscopy.

## INTRODUCCIÓN

La investigación en arcillas en España siempre ha tenido gran importancia. Numerosos grupos de investigación españoles se centran en el estudio de estos materiales, en la caracterización de los procesos que los forman y en sus aplicaciones industriales.

En general, las arcillas se forman en medios geológicos de baja temperatura de hasta 200-250°C. Pueden, por tanto, formarse en ambientes sedimentarios (suelos, sedimentos, rocas sedimentarias), ambientes hidrotermales y durante la diagénesis de enterramiento. El estudio de los filosilicatos en sedimentos y rocas ricas en arcillas formadas en series sedimentarias no es una tarea fácil, ya que estos sedimentos y rocas suelen contener mezclas de filosilicatos de diversos orígenes: autigénicos, detríticos o incluso diagenéticos. Los filosilicatos autigénicos/detríticos podrían aportar información sobre las condiciones del medio (ambientales, climáticas, químicas), mientras que los filosilicatos diagenéticos, serían consecuencia de procesos de compactación y evolución posterior y podrían transformar las asociaciones mineralógicas primarias.

Es fundamental, por tanto, utilizar una metodología de trabajo que sea acorde con los objetivos de la investigación. Sin duda estas investigaciones necesitan ser abordadas a diversas escalas. En primer lugar, a escala de afloramiento para identificar litologías, facies, estructura de los materiales, realizar levantamiento de perfiles, etc. Una vez caracterizados los afloramientos, plantearemos el muestreo representativo de las diferentes litologías del perfil (o sondeos) que serán analizadas por diferentes técnicas.

## TÉCNICAS ANALÍTICAS

Probablemente la primera técnica que habitualmente se utiliza en la caracterización en rocas arcillosas es la difracción de Rayos-X (DRX), técnica ampliamente utilizada en Mineralogía, Petrología y Ciencia de materiales. De un modo relativamente sencillo, la DRX nos permite determinar los minerales presentes en las muestras objeto de estudio, sus proporciones relativas, determinar politipos, cristalinidades, etc. Esta técnica es especialmente útil ya que las arcillas presentan tamaños desde unas pocas micras a tamaños nanométricos y la DRX permite su caracterización independientemente del tamaño de los minerales.

Una vez determinadas las fases minerales presentes, es necesaria la caracterización textural y composicional de las muestras. Si la cohesión que tienen las muestras permite la elaboración de láminas delgadas o probetas pulidas, éstas pueden ser estudiadas por microscopía óptica (luz transmitida y/o reflejada). Si bien el pequeño tamaño de los minerales de la arcilla dificulta su visualización con esta técnica, ya que su resolución solo permite hacer observaciones a escala milimétrica-centimétrica.

Por este motivo, para este tipo de estudios se utilizan habitualmente microscopios electrónicos de barrido de emisión de campo (FESEM) en los que, obteniendo imágenes de electrones secundarios a partir de fragmentos de las muestras podemos visualizar la morfología y tamaños de las fases presentes. Adicionalmente, si las muestras están pulidas (ej. laminas delgadas), es posible obtener imágenes con electrones retrodispersados que arrojan información composicional ya que muestran en colores grises las fases de bajo peso molecular y en colores blancos las que tienen

altos pesos moleculares. Podríamos decir que son imágenes “similares” a las de los microscopios ópticos, pero, sin duda, con mayor resolución y magnificación e información composicional.

El paso siguiente consiste en hacer una caracterización a escala nanométrica de las arcillas, para lo cual es necesario usar la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Para utilizar esta técnica necesitamos que las muestras sean transparentes a los electrones, es decir, extraordinariamente delgadas (del orden de 50-100nm). En este microscopio es posible la adquisición de imágenes estructurales de las arcillas (imágenes de franjas reticulares) y de imágenes de difracción de electrones (SAED). Estas imágenes hacen posible la visualización de intercrecimientos e interestratificados entre arcillas, transiciones laterales entre fases y determinación de politipos.

Con la HRTEM podemos analizar partículas arcillosas, depositadas en una rejilla de cobre recubierta con carbono, visualizar la morfología (2D) de las partículas y realizar análisis puntuales (tipo EDS). En este tipo de preparaciones se pierde la información textural.

Es posible, también, analizar muestras que preserven la textura. Para esto hay que recurrir a diversas técnicas de preparación de muestras. Posiblemente la técnica más clásica es el uso de aros de cobre (u otros metales). Previamente se elabora una lámina delgada en la que la muestra esté adherida al vidrio con un material que se funde al aplicarle calor a baja temperatura. Después, se adhiere a la muestra un aro de cobre en la zona objeto de estudio. Posteriormente, se recorta el aro y se calienta el vidrio para que el aro con la muestra se despegue del vidrio. Finalmente, utilizando una adelgazador iónico, se adelgaza la muestra hasta obtener espesores nanométricos utilizando iones de Ar<sup>+</sup>.

También es posible preparar las muestras impregnándolas previamente con resina y cortándolas posteriormente con un microtomo, obteniendo láminas de espesor nanométrico.

Por último, la técnica que actualmente más se está utilizando para la preparación de muestras que se quieren estudiar a escala nanométrica es el FIB (*Focused Ion Beam*), que está disponible en equipamientos tipo Dual Beam. Se trata de microscopios electrónicos de barrido, que además del haz de electrones disponen de otro haz, habitualmente de iones de Ga<sup>+</sup>. Con esta técnica es posible extraer lamelas perpendiculares a la superficie de la muestra de espesores nanométricos. Las lamelas se extraen habitualmente de muestras planas, si bien es posible extraerlas de muestras irregulares, aunque implica una mayor dificultad. Primero, se selecciona la zona de donde se quiere extraer la lamela (que se protege depositando Pt), seguidamente, se extrae la lamela excavando trincheras con los iones de Ga<sup>+</sup> y, finalmente, se adelgaza con iones de galio hasta obtener espesores del orden de 50-80nm.

## EJEMPLOS DE YACIMIENTOS DE ARCILLAS

En este resumen presentamos algunos ejemplos de yacimientos de arcillas que se han investigado a escala macro, micro y nanométrica combinando las técnicas explicadas en el anterior apartado.

### Depósitos de *Ball Clays*

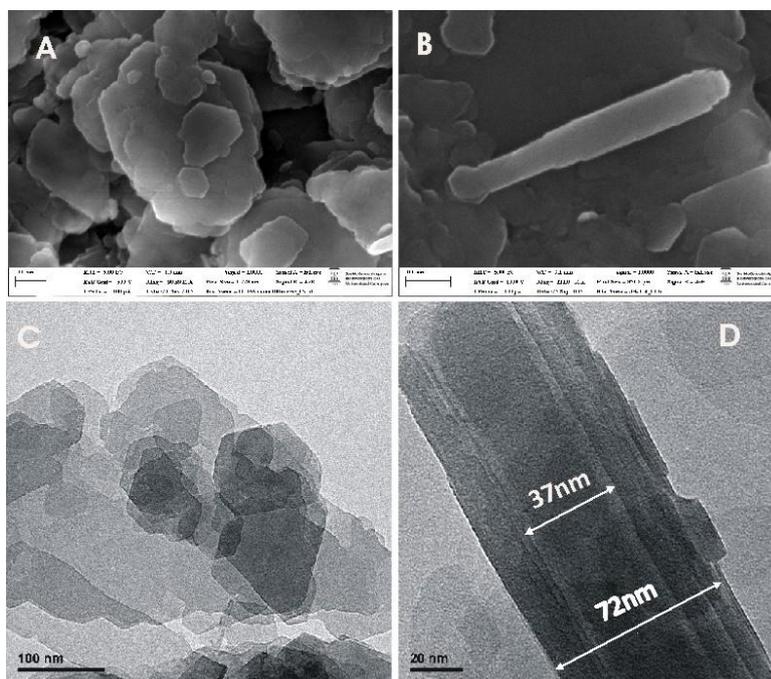
Las *Ball Clays* son arcillas plásticas, que están formadas por caolinita (25-80%), illita y moscovita (10-30%), cuarzo de grano fino e interestratificados illita/esmectita (I/S). Presentan, además, materia orgánica (hasta un 4%) y bajos contenidos en óxidos colorantes (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>). Cada uno de estos componentes tienen una función específica en los procesos tecnológicos de fabricación de cerámicas. El término *Ball Clay* posiblemente deriva de las primeras prácticas mineras inglesas, en las que la arcilla se cortaba en las canteras, produciendo cubos o "bolas" de aproximadamente 25 cm que pesaban alrededor de 15-17 kg (Wilson, 1998). Las propiedades cerámicas de estas arcillas dependen del contenido de minerales arcillosos, pero también de la cristalinidad de la caolinita y de la illita. Estas características influyen en la distribución del tamaño de grano y en la superficie específica de las arcillas. Las *Ball Clays* suelen tener proporciones importantes de partículas de tamaños <1 μm (50–90%), e incluso <0,20 μm (25–40%).

En el SE de la Cordillera Ibérica (NE de España) se encuentran depósitos arcillosos ricos en caolinitas asociados a depósitos de carbón, que pueden considerarse arcillas plásticas en el sentido de Wilson (1998). Estos depósitos de arcillas, estudiados por Bauluz et al., (2021), se localizan en las cuencas de Oliete-Ariño, Utrillas-Aliaga y Castellote y constituyen las Formaciones Escucha y Utrillas (Albiense, Cretácico Inferior). Están formados por arcillas y limos

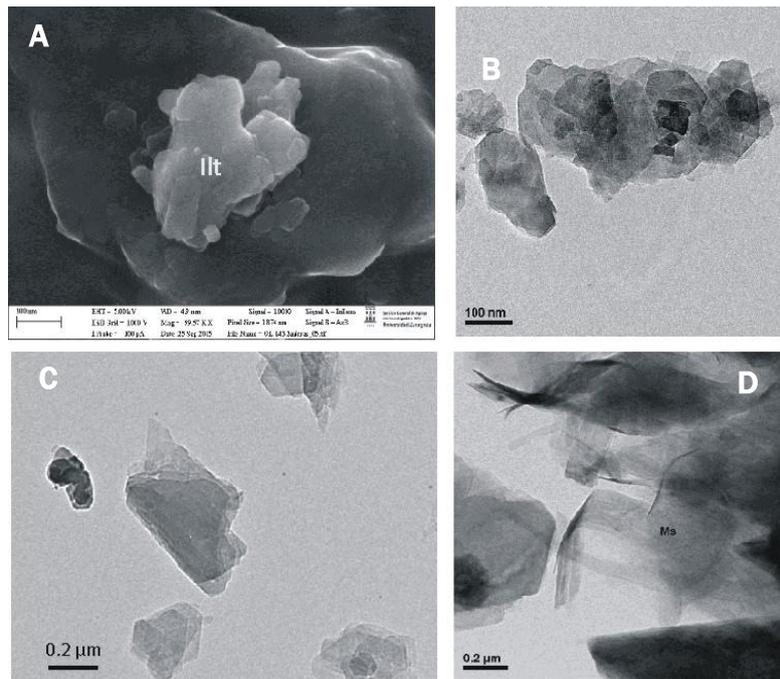
de grano fino de colores grisáceos y negruzcos dependiendo del contenido en materia orgánica. Estas litologías están intercaladas con importantes niveles de carbón subbituminoso. A principios del Albiense, la sedimentación en estas áreas era típica de un ambiente marino costero, evolucionando posteriormente a un ambiente de marismas con llanuras pantanosas de agua dulce. Las condiciones ambientales y climáticas fueron apropiadas para el desarrollo de abundante vegetación que posteriormente se transformó en depósitos de turba que contenían partes prístinas de plantas, plantas en descomposición, productos de descomposición e incluso carbón vegetal.

Para el estudio se combinaron diversas técnicas como la DRX para la identificación de fases minerales y la determinación de la cristalinidad de las arcillas, FESEM para determinar la morfología de las arcillas, utilizando imágenes de electrones secundarios, e imágenes composicionales a partir de láminas delgadas utilizando la señal de electrones retrodispersados. Se aplicó además HRTEM para determinar la nanotextura de las arcillas, politipos, presencia de intercrecimientos e interestratificaciones. Para este estudio previamente se impregnaron las muestras con resina blanca (*London White Resin*) siguiendo el protocolo de Kim et al. (1995), posteriormente se prepararon láminas delgadas en las que se adherieron aros de cobre en las zonas de interés. A continuación, la muestra con el aro fue despegada y adelgazada en una adelgazador iónico mediante iones  $Ar^+$ . Adicionalmente, se observaron en el HRTEM muestras de arcillas en polvo dispersas previamente en etanol puro que fueron depositadas en una rejilla de cobre recubierta con carbono.

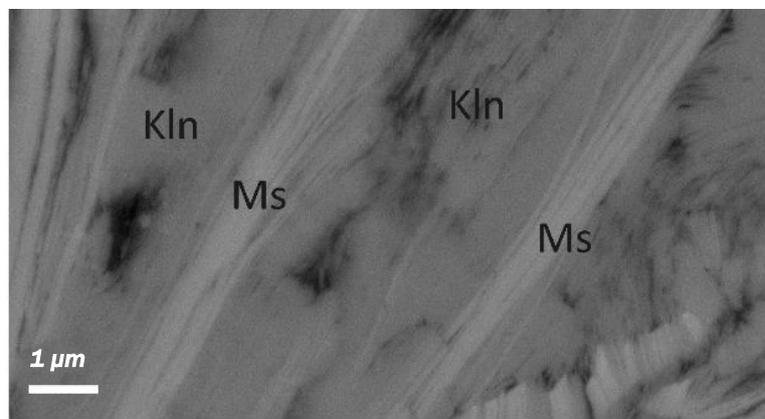
El estudio combinado por las diferentes técnicas muestra que a escala micrométrica y nanométrica (FESEM y HRTEM) las caolinitas tienen morfologías euhedrales (Fig. 1), indicando una cristalización *in situ*. En contraposición, las illitas presentan morfologías anhedrales y están deterioradas e incluso deshilachadas, sugiriendo un origen detrítico (Fig. 2). Adicionalmente, hay texturas que reflejan intercrecimientos caolinita-mica, e incluso transiciones capa a capa de  $10\text{\AA}$  a  $7\text{\AA}$ , de fases micáceas por caolinita. A escala micrométrica (FESEM) también se observan reemplazamientos de las micas por caolinita (Fig. 3).



**Figura 1.** A y C.: Imágenes de caolinitas euhedrales. Microscopio Electrónico de Barrido y de Transmisión, respectivamente. B y D: Imágenes de halloysitas. Microscopio Electrónico de Barrido y de Transmisión, respectivamente.

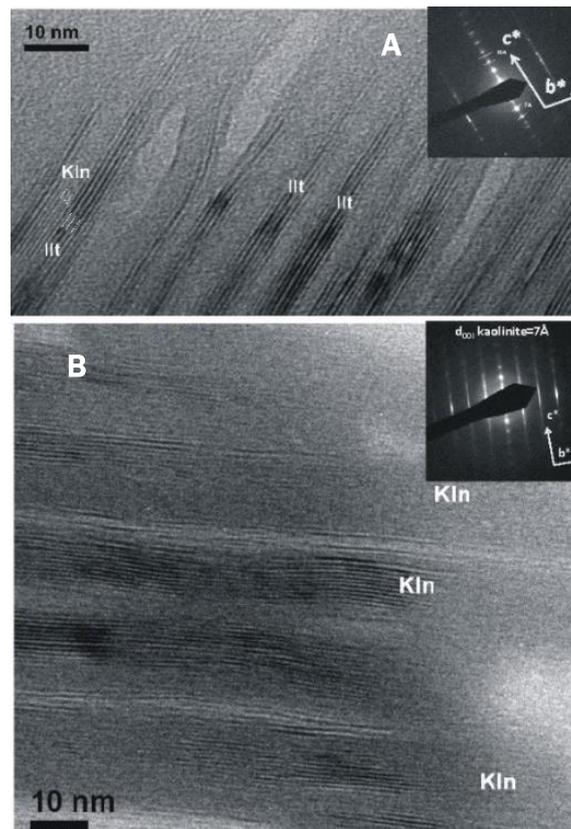


**Figura 2.** Imágenes de illitas alotriomorfas y deshilachadas. A: Imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido. B, C y D: Imágenes de Microscopio Electrónico de Transmisión. Ill=Illita, Ms=micas



**Figura 3.** Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido. Micas (Ms) reemplazadas por caolinita (Kln).

A escala nanométrica (HRTEM), las imágenes muestran la existencia de intercrecimientos mica-caolinita de hasta 30nm de espesor, así como interestratificaciones complejas y desordenadas entre la mica, caolinita e interestratificaciones I/S, evidenciando procesos de reemplazamiento de micas por caolinita y por I/S (Fig. 4). Según las imágenes de alta resolución, la matriz de las rocas es heterogénea, con áreas donde las illitas y las caolinitas ricas en defectos cristalinos están dispuestas subparalelamente con espesores de entre 5-20nm. Se observa además que las matrices de estas rocas presentan relaciones complejas entre las diferentes arcillas, observándose interestratificaciones irregulares entre Kln/IS, I/IS e IS/S. En general, los patrones de difracción (SAED) sugieren que estas arcillas presentan politipos desordenados (Fig. 4).



**Figura 4.** A. Imagen HRTEM de la matriz de las rocas en la que se muestra que la caolinita (Kln) está interestratificada con capas de illita (Ill). En el recuadro superior derecho se muestra el patrón de difracción que refleja que estas arcillas tienen politipos desordenados. fig. 4B. Imagen HRTEM de la matriz de las rocas que muestra zonas ricas en caolinita (Kln) con defectos cristalinos como terminaciones de las capas y franjas reticulares onduladas. En el cuadrado superior derecho se observan el patrón de difracción que sugiere politipos desordenados. Kln=caolinita, Ill=illita.

Las texturas de las illitas y la presencia de diferentes tipos de interestratificados complejos sugieren que las fases expandibles y la caolinita son productos de la alteración de las moscovitas. La efectividad en la alteración fue probablemente una consecuencia del bajo pH que se desarrolló en el medio debido a la presencia de fluidos ácidos ricos en compuestos orgánicos.

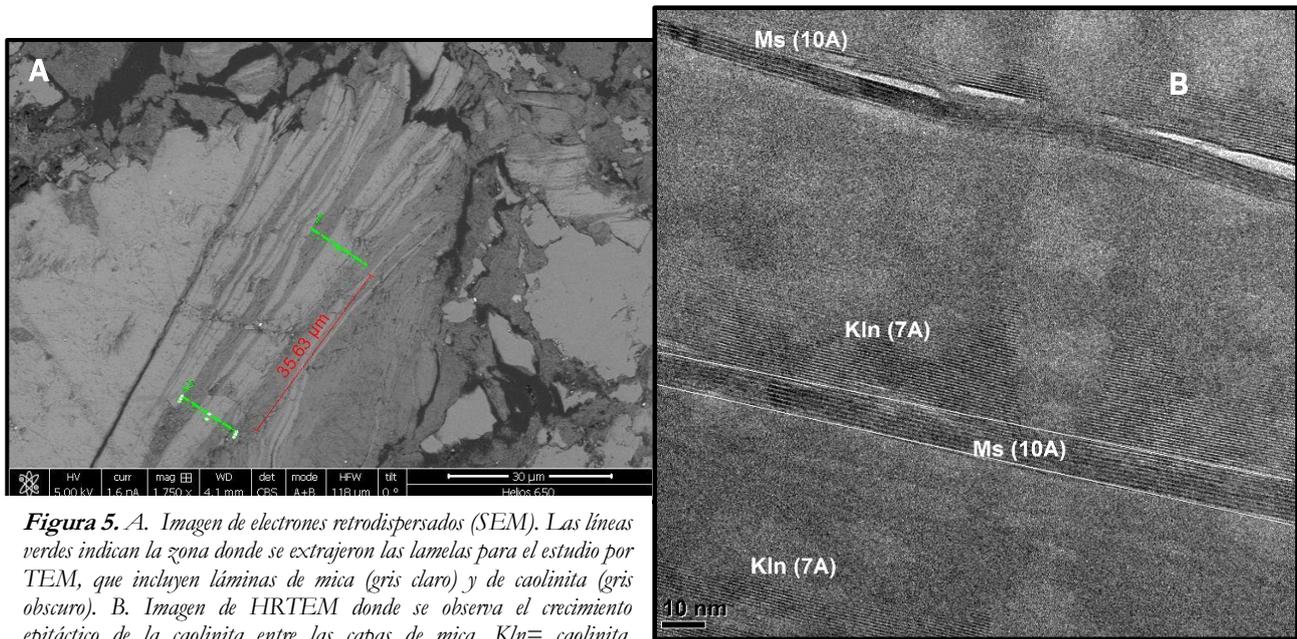
### Depósitos de Caolín

El yacimiento de caolín de Burela (Galicia) es posiblemente el yacimiento de caolín más grande de España. Este yacimiento se ha explotado de modo intermitente desde los años 60. Según Galán et al., (2016), el proceso de caolinitización se produjo a partir de rocas ígneas ácidas tipo granito, y pudo deberse a la mezcla de fluidos hidrotermales y meteóricos. Esto se apoya en las temperaturas de cristalización del caolín determinadas a partir de análisis isotópicos de oxígenos e hidrógeno, que arrojaron temperaturas entre 15° y 36°C.

Recientemente se han investigado ocho muestras de este yacimiento con diversos grados de alteración, desde el granito prácticamente fresco hasta el caolín puro, con el objetivo determinar los mecanismos de la alteración. Para el estudio se han combinado diversas técnicas como DRX, microscopía óptica (MO), FESEM y HRTEM.

Los estudios de MO y FESEM mostraron que en las rocas menos alteradas se observa cuarzo sin alterar junto con feldespato potásico y albita con evidencias de alteración incipiente. En estas rocas se observan, además, micas inalteradas, en las que se observa el crecimiento de caolinita entre las familias de exfoliación de las micas (Fig. 5A). Conforme incrementa el grado de alteración, las láminas de las micas se separan, adquiriendo una apariencia

deshilachada, difuminándose los bordes. En algunos casos, las micas son reemplazadas total o parcialmente por óxidos de hierro. Se observan además óxidos de titanio y fosfatos tipo apatito. Los feldespatos potásicos y la albita, prácticamente desaparecen, se desestabilizan y cristalizan agregados tipo “book” de caolinita formando la matriz de las rocas. Las muestras más alteradas están formadas casi exclusivamente por caolinita de morfologías euhedrales.



**Figura 5.** A. Imagen de electrones retrodispersados (SEM). Las líneas verdes indican la zona donde se extrajeron las lamelas para el estudio por TEM, que incluyen láminas de mica (gris claro) y de caolinita (gris oscuro). B. Imagen de HRTEM donde se observa el crecimiento epitáctico de la caolinita entre las capas de mica. Kln= caolinita, Ms= mica moscovita.

Con el objetivo de determinar si el crecimiento de la caolinita entre las láminas de las micas implicaba un reemplazamiento al menos parcial de las micas, se prepararon dos lamelas con el Dual Beam para su estudio por HRTEM. La extracción de estas lamelas se realizó en el contacto entre la mica y la caolinita (Fig. 5A), tras el proceso de adelgazamiento de las lamelas.

Las imágenes de alta resolución muestran que no hay un reemplazamiento de la mica por caolinita si no que la mica aporta el sustrato apropiado para el crecimiento epitáctico de la caolinita (Fig. 5B), mientras que los feldespatos aportarían el aluminio necesario para la cristalización de la caolinita. Relaciones texturales similares entre micas y caolinitas han sido descritas Arostegui et al. (2001) en ambientes diagenéticos.

## REFERENCIAS

- Arostegui, J., Irabien, M. J., Nieto, F., Sanguesa J., Zuluaga, M.C. (2001): Microtextures and origin of muscovite-kaolinite intergrowths in sandstones of the Utrillas formation, Basque Cantabrian basin, Spain. *Clays & Clay Min.*, 49, 529-539.
- Bauluz, B.; Mayayo, M.J.; Laita, E.; Yuste, A., (2021): Micro- and Nanotexture and Genesis of Ball Clays in the Lower Cretaceous (SE Iberian Range, NE Spain). *Minerals*, 11, 1339.
- Kim, J.W., Peacor, D.R., Tessier, D., and Elsass, F. (1995): A technique for maintaining texture and permanent expansion of smectite interlayers for TEM observations. *Clays & Clay Min.*, 43, 51–57.
- Galán, E., Aparicio, P., Fernández-Caliani, J.C., Miras, A., Márquez, M.G., Fallick, A. E., Clauer, N. (2016): New insights on mineralogy and genesis of kaolin deposits: The Burela kaolin deposit (Northwestern Spain). *App. Clay Sci.* 131, 14–26
- Wilson, I.R. (1998). The constitution, evaluation and ceramic properties of ball clays. *Ceramica* 1998, 44, 287–288.

# Zeolitas estables basadas en sílice con sistemas 3D de poros extragrandes

**Miguel A. Camblor**

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM-CSIC. c/ Sor Juana Inés de la Cruz, 3, 28049, Madrid (España)

## Resumen

En esta presentación mostraré tres nuevas zeolitas basadas en sílice, muy estables térmica e hidrotérmicamente, que contienen por primera vez sistemas tridimensionales interconectados de poros extragrandes (más de 12 tetraedros en la ventana que limita la difusión). Discutiré sus métodos de preparación y su estabilidad, así como la clara ventaja de su mayor porosidad en procesos de catálisis y adsorción en los que intervienen moléculas de gran tamaño. Dos de las zeolitas se han obtenido a través de métodos inéditos hasta ahora (condensación topotáctica de un silicato en cadena y reacción de expansión entre cadenas).

**Palabras clave:** Zeolitas; síntesis; poros extragrandes; estabilidad; catálisis; adsorción

## Abstract

In this presentation I will show three new silica-based zeolites, very thermally and hydrothermally stable, containing for the first time interconnected 3D systems of extra-large pores (more than 12 tetrahedra in the diffusion-limiting window). I will discuss their preparation methods and stability, as well as the clear advantage of their increased porosity in catalysis and adsorption processes involving large molecules. Two of the zeolites have been obtained through previously unprecedented methods (1D to 3D topotactic condensation and interchain expansion).

**Key-words:** Zeolites; synthesis; extralarge pores; stability; catalysis, adsorption

## INTRODUCCIÓN

La gran variabilidad estructural y composicional de las zeolitas está en la base de su enorme éxito comercial, dado que brinda la oportunidad de un ajuste fino para aplicaciones específicas (Camblor y Hong, 2010). Estas incluyen, entre otras, aplicaciones basadas en el intercambio de cationes, procesos catalíticos y de adsorción/separación. Sin embargo, el tamaño de los poros limita el tamaño de las moléculas que pueden acceder al espacio zeolítico interior donde tienen lugar la adsorción y la catálisis. Una de las zeolitas más porosas, el catalizador de gran éxito con estructura tipo faujasita [9] tiene poros de alrededor de 7,4 Å de apertura libre. La dimensionalidad del sistema de poros de la zeolita también es de gran importancia. En primer lugar, para un tamaño de poro similar, una mayor dimensionalidad implica

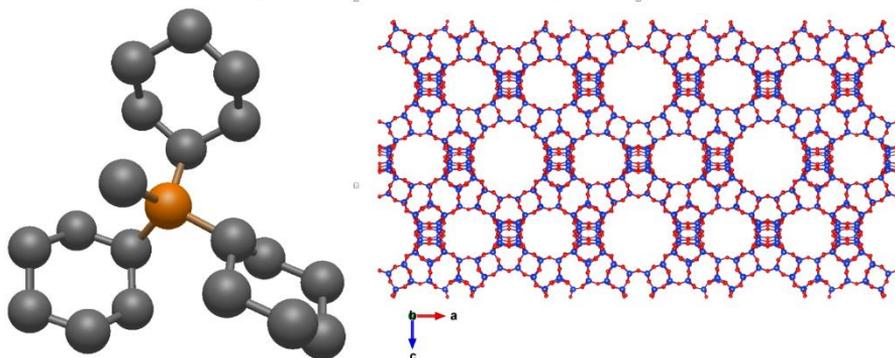
una mayor porosidad y una mejor difusión molecular. En segundo lugar, una mayor dimensionalidad puede impedir la obstrucción de los poros por subproductos o impurezas en una corriente tratada.

Pese al gran interés práctico de disponer de zeolitas más porosas para tratar moléculas de mayor tamaño y a pesar del enorme esfuerzo realizado en los últimos 80 años en todo el mundo, sólo muy recientemente ha sido posible sintetizar zeolitas estables con un sistema 3D de poros extragrandes (para un review de síntesis de zeolitas de poro extragrande ver Yu et al. 2024).

### ZEO-1: síntesis hidrotermal

La primera zeolita estable con un sistema 3D de poros extragrandes, ZEO-1, fue sintetizada a través de un tratamiento hidrotermal convencional a una temperatura relativamente alta (190 °C) usando el catión triciclohexilmetilfosfonio (Lin et al. 2021). El uso de un catión fosfonio (Fig. 1, izquierda) en lugar de amonio es importante por al menos dos razones (Yu et al. 2024). Primero, siendo el P mayor que el N, admite sustituyentes de mayor tamaño. En segundo lugar, los cationes fosfonio son típicamente más estables que los amonio en las condiciones de la síntesis de zeolitas. La alta temperatura requerida por ZEO-1 para cristalizar sugiere un energía de activación aparente global alta. Y, contrariamente a lo que se podría suponer, no llevó a una fase densa, termodinámicamente más estable, sino a una zeolita con un sistema de poros de tamaño grande (12 tetraedros) y extragrande (16 tetraedros), todos ellos interconectados (Fig. 1, derecha) alcanzando los 11,5 Å de apertura.

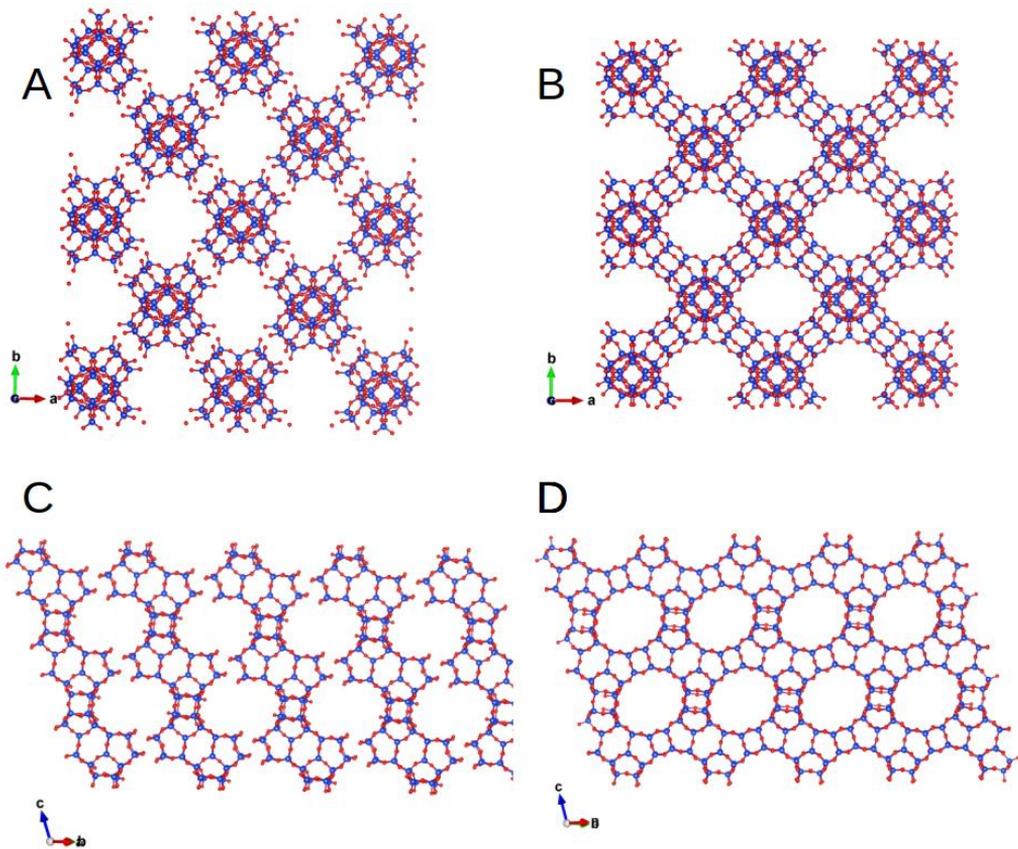
Dado que ZEO-1 es un aluminosilicato, en forma calcinada posee centros ácidos activos en catálisis ( $[AlOSi_4H]^+$ ). La alta porosidad de ZEO-1 (con una superficie específica de más de 1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, record entre las zeolitas) le permite superar a las zeolitas tipo faujasita (sistema 3D de poro grande) tanto en adsorción de moléculas colorantes como en el craqueo catalítico de crudo pesado.



**Fig.1.** El catión  $Cy_3MeP^+$  (Izquierda) dirige la cristalización de ZEO-1 la primera zeolita con un sistema 3D de poros extragrandes (y poros grandes) interconectados, claramente visibles en la imagen de la derecha. Azul Si o Al, rojo O, negro C, dorado P.

### ZEO-3: condensación topotáctica de un silicato en cadena

Cuando la síntesis tipo ZEO-1 se realiza sin aluminio y a menor temperatura (175 °C) se obtiene un silicato en cadena complejo, ZEO-2, en el que las cadenas se mantienen juntas mediante enlaces de hidrógeno y atracción coulombica. Al calcinar, ZEO-2 condensa topotácticamente (es decir, la cadena misma no se altera, simplemente condensan cadenas vecinas) para dar lugar a una zeolita con poros de 16, 14 y 14 tetraedros en diferentes direcciones, ZEO-3 (Li et al. 2023, Fig. 2). Este es el primer ejemplo en zeolitas de una condensación topotáctica 1D a 3D (silicato en cadena a tectosilicato). Mientras que ZEO-2 contiene tanto átomos de Si de tipo  $Q^3$  como  $Q^4$ , ZEO-3 sólo contiene Si  $Q^4$ , dado que la condensación se produce a través de  $Q^3$  terminales en cadenas adyacentes.



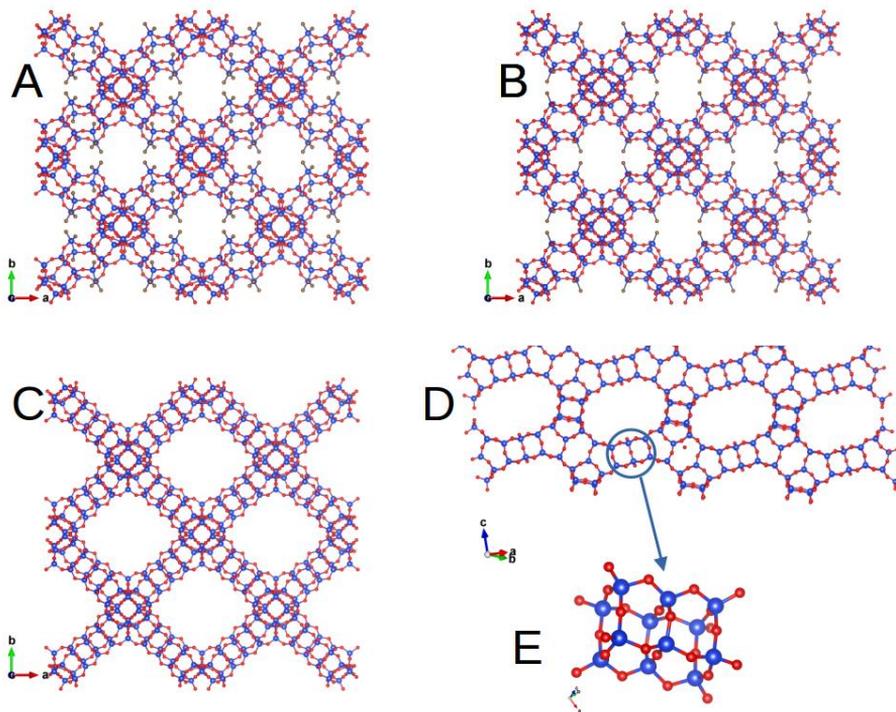
**Fig.2.** El silicato en cadena ZEO-2 (A y C) condensa topotácticamente al calcinar, dando lugar a la zeolita ZEO-3 con un sistema 3D de poros extragrandes (16 tetraedros, B, 14 tetraedros, D).

Con poros de casi 11 Å, ZEO-3 posee una superficie específica similar a la de ZEO-1 y es capaz de absorber contaminantes en corrientes líquidas más eficientemente que

la zeolita Beta (poros 3D grandes) de composición silícea. También es capaz de retener compuestos orgánicos volátiles de corrientes gaseosas y devolverlos para su recuperación de una manera mucho más efectiva que la Beta, incluso en presencia de agua.

### ZEO-5: reacción de expansión entre cadenas

La tercera zeolita que discutiremos parte del mismo silicato en cadena, ZEO-2, y va un paso más allá: es posible introducir silanos entre las cadenas, reaccionando con los silanoles terminales para dar lugar a un material (ZEO-4A o ZEO-4B, dependiendo del silano) que contiene aún los grupos orgánicos presentes en el silano. Sin embargo, cuando se calignan estos materiales se produce una condensación, de nuevo topotáctica, que da lugar a un mismo material, ZEO-5, que es una zeolita de poro extragrande (20, 16 y 16 tetraedros, llegando a casi 17 Å) con una superficie específica que alcanza los 1800 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, superando a ZEO-1 y ZEO-3 (Fig. 3, Gao et al. 2024). ZEO-5 contiene una unidad estructural nunca vista antes en zeolitas, un triple anillo de 4 tetraedros (dos cubos compartiendo una cara).



**Fig.3.** Al introducir silanos entre las cadenas de ZEO-2 se obtienen, dependiendo del silano, ZEO-4A (A) y ZEO-4B (B), que contienen grupos metilos (marrón) originalmente en el silano y carecen por tanto de una conectividad zeolítica completa. Sin embargo, su calcinación elimina esos grupos y produce una condensación topotáctica, dando lugar a una única zeolita, ZEO-5, con un sistema 3D de poros extragrandes (20 tetraedros, C, 16 tetraedros, D) y una nueva unidad estructural *t4r* (E).

Es posible introducir Ti en ZEO-5 mediante tratamientos con vapores de  $\text{TiCl}_4$  a 300 °C, resultando un catalizador de oxidación que supera al catalizador comercial, Ti-HMS, en la epoxidación selectiva de propeno usando hidropéroxido de cumeno (una reacción limpia que sólo produce óxido de propileno y agua). Esto es así a pesar de que los poros de Ti-HMS son mayores de los de ZEO-5, demostrándose una mayor actividad intrínseca de Ti-ZEO-5.

## DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

La determinación estructural de zeolitas es, generalmente, muy complicada, debido a la complejidad que suelen tener sus estructuras y al tamaño generalmente muy pequeño (micro-, submicro- o nanométrico) de sus cristales. Por ejemplo, los cristales de ZEO-1 miden menos de 200 nm y su estructura, con una celda unidad de casi  $47000 \text{ \AA}^3$  y una celda asimétrica con 21 Si y 43 O, es una de las más complejas que se han resuelto. Afortunadamente, desde hace poco más de una década, la cristalografía de difracción de electrones ha experimentado grandes avances que permiten convertir un microscopio de transmisión en un difractómetro de electrones. Es posible ahora obtener datos con calidad de monocristal combinando la difracción de electrones de múltiples cristales, tomados a diferentes ángulos. En estos trabajos se usó la técnica *cRED* (Zhang et al. 2009), difracción de electrones bajo rotación continua para resolver las estructuras, que luego se refinaron por el método de Rietveld usando datos de radiación sincrotrón (en el caso de ZEO-5 combinado con datos de difracción de neutrones, debido a la incredulidad de un referee). Las estructuras propuestas fueron plenamente coincidentes con datos de microscopía de alta resolución y mostraron un buen acuerdo con los resultados de resonancia magnética nuclear en ángulo mágico de  $^{29}\text{Si}$ .

## CONCLUSIONES

Las zeolitas discutidas en este trabajo demuestran que el límite de porosidad en zeolitas estaba lejos de haberse alcanzado. También demuestran que es posible obtener materiales no convencionales usando técnicas no convencionales. Por último, muestran las ventajas de ese aumento de porosidad en procesos tanto de adsorción como catalíticos.

## REFERENCIAS

- Cambor, M. A., Hong, S. B. (2010): Synthetic Silicate Zeolites: Diverse Materials Accessible through Geoinspiration, in "Porous Materials"; John Wiley & Sons, Ltd, 2010; 265–325.
- Gao, Z. R., Yu, H., Chen, F. J., Mayoral, A., Niu, Z., Niu, Z., Li, X., Deng, H., Márquez-Álvarez, C., He, H., Xu, S., Zhou, Y., Xu, J., Xu, H., Fan, W., Balestra, S. R. G., Ma, C.,

- Hao, J., Li, J., Wu, P., Yu, J., Cambor, M. A. (2024): Interchain Expanded Extra-Large Pore Zeolites, *Nature*, **628**, 99-103.
- Li, J., Gao, Z. R., Lin, Q.-F., Liu, C., Gao, ., Lin, C., Zhang, S., Deng, H., Mayoral, A., Fan, W., Luo, S., Chen, X., He, H., Cambor, M. A., Chen, F. J., Yu, J. (2023): A 3D Extra-Large Pore Zeolite Enabled by 1D-to-3D Topotactic Condensation of a Chain Silicate, *Science*, **379**, 283-287.
- Lin, Q.F., Gao, Z. R., Lin, C., Zhang, S., Chen, J., Li, Z., Liu, X., Fan, W., Li, J., Chen, X., Cambor, M. A., Chen F. J., (2021): A Stable Zeolite Catalyst with Intersecting Three-Dimensional Extra-Large Plus Large Pores, *Science*, **374**, 1605-1608.
- Yu, H., Villaescusa, L. A., Gao, Z. R., Cambor, M. A. (2024): Stable Silica-Based Zeolites with Three-Dimensional Systems of Extra-Large Pores, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, in press, 10.1002/anie.202412170

# Procesos de disolución-cristalización de biocarbonatos en ambientes superficiales y diagenéticos

Lurdes Fernández-Díaz (1, 2)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad Complutense de Madrid, C/José Antonio Nováis 12, 28040, Madrid (España)

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

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

## Resumen

Muchos indicadores utilizados en reconstrucciones paleogeográficas, paleoambientales y paleoclimáticas se basan en información geoquímica almacenada en biocarbonatos fósiles. La diagénesis puede alterar esta información. En este trabajo se revisan los avances recientes en la comprensión de (1) los procesos que sufren los biocarbonatos durante la diagénesis y (2) la influencia que factores texturales, microestructurales y de contenido de materia orgánica en su desarrollo. Este conocimiento ayudará a usar estos indicadores geoquímicos de forma más rigurosa y fiable.

**Palabras clave: Biocarbonato, Diagénesis, Porosidad, Reacciones-Disolución-Cristalización.**

## Abstract

Many indicators used in paleogeographic, paleoenvironmental and paleoclimatic reconstructions are based on geochemical information stored in fossil biocarbonates. Diagenesis can alter this information. This work reviews the latest advances in the understanding of (1) the processes that biocarbonates undergo during diagenesis and (2) the influence of textural, microstructural and organics content features in their progress. This knowledge will allow for a more rigorous and reliable use of these geochemical indicators.

**Key-words: Biocarbonate, Diagenesis, Porosity, Dissolution-Crystallization Reactions.**

## INTRODUCCIÓN

Los carbonatos se encuentran entre los minerales más importantes como formadores de roca en la litosfera. El carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) es el componente principal de las rocas calizas. En los sedimentos, el origen del carbonato cálcico puede ser estrictamente abiogénico, haber sido mediado por la actividad metabólica de microorganismos, o ser estrictamente biogénico. Este último es el caso, por ejemplo, del carbonato cálcico secretado por mayoría de los invertebrados acuáticos para formar sus tejidos duros (Weiner and Dove, 2003). En

ambientes superficiales y subsuperficiales, el carbonato cálcico se presenta mayoritariamente como calcita, el polimorfo estable, o como aragonito, que se forma como una fase metaestable (Arvidson and Morse 2014). Otras formas, como el polimorfo vaterita, el carbonato cálcico amorfo o la fase hidratada ikaita ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), son mucho menos frecuentes, se asocian a ambientes concretos y suelen tener carácter estacional (Hodson et al. 2015, Mandra et al. 2023, Sanchez-Pastor et al. 2016).

Muchos de los indicadores utilizados en reconstrucciones de paleogeográficas, paleoambientales y paleoclimáticas se basan en información geoquímica contenida en biocarbonatos fósiles. Esta información puede verse modificada durante la diagénesis, lo que comprometería la calidad de las reconstrucciones basadas en ella. La diagénesis de los biocarbonatos se inicia en el mismo momento de morir el organismo y progresa durante el enterramiento y la litificación. Sin embargo, no siempre es fácil identificar grados de alteración diagénética en biocarbonatos fósiles, ni evaluar su impacto sobre la calidad los indicadores. En este trabajo, se describen las características que convierten a los biocarbonatos en significativamente distintos de sus equivalentes abiogénicos, se revisan los avances recientes en la comprensión de los procesos que sufren los biocarbonatos durante la diagénesis y se discuten los factores que determina la cinética de estos procesos y el grado de alteración diagénética alcanzado.

Naturaleza y características texturales y microestructurales de los biocarbonatos.

Los biocarbonatos que constituyen los tejidos duros de muchos invertebrados son materiales compuestos, que incorporan un componente mineral rígido y otro orgánico, cuyo comportamiento es elástico o visco-elástico (Weiner and Dove, 2003). Esta combinación es responsable de que los biocarbonatos tengan un mucho mejor comportamiento mecánico que sus equivalentes abiogénicos. El componente mineral está formado por nanocristales de calcita y/o aragonito, muy raramente vaterita, agregados en unidades cristalinas micrométricas y submicrométricas. A su vez, estas unidades pueden aparecer organizadas formando láminas de tamaño micro- a macrométrico. El componente orgánico lo constituyen combinaciones de biopolímeros (proteínas, polisacáridos, lípidos, etc) que aparecen organizados en membranas y entramados de fibrillas. Las membranas encapsulan a las unidades cristalinas y a las láminas, mientras que las fibrillas están ocluidas en el interior de dichas unidades. Ambos componentes están interconectados de forma estrecha, lo que da lugar al desarrollo de patrones texturales y microestructurales jerarquizados a todas las escalas. Estos patrones son característicos de cada especie de organismo productor y, además, varían de unas zonas del tejido duro a otras, dependiendo de su papel funcional (Checa et al. 2016).

## **APROXIMACIÓN EXPERIMENTAL AL ESTUDIO DE LA ALTERACIÓN DIAGENÉTICA DE BIOCARBONATOS**

Distintos autores han apuntado a la existencia de un sesgo positivo en la representación de esqueletos calcícos frente aragoníticos en el registro fósil, debida a una destrucción preferente de estos últimos durante la diagénesis como consecuencia de la menor estabilidad de la fase aragonito (Cherns and Wright, 2011). De hecho, tradicionalmente se ha considerado que los bioaragonitos preservados en rocas sedimentarias tienen una afectación diagénética mínima y la información geoquímica que contienen es fiable. Sin embargo, está

idea ha sido desafiada con frecuencia. Por ello, el mayor esfuerzo experimental reciente se ha centrado en investigar la respuesta a la diagénesis de biocarbonatos aragoníticos. En concreto, en la actualidad se cuenta con una información detallada la respuesta de una variedad de microestructuras frecuentes en las conchas aragoníticas de moluscos acuáticos (granular, lamelar, prismática, nacarada, etc.) y en esqueletos de corales (acicular esferulítica) (Casella et al., 2017, 2018; Forjanés, 2023; Forjanés et al., 2022; Pederson et al. 2019). Aunque el esfuerzo experimental ha sido menor, también se cuenta con una extensa información sobre la respuesta diagenética de varias microestructuras calcíticas (prismática, lamelar-foliada y lamelar-en bloques) que también se encuentran en conchas de moluscos (Forjanés et al. en preparación). Esta información se ha obtenido a partir de experimentos en los que se han usado muestras biogénicas y abiogénicas y disoluciones acuosas de composición similar a la de fluidos diagenéticos de origen meteórico y marino. El estudio de los cambios sufridos por las muestras a combinado una variedad de técnicas analíticas (termogravimetría, difracción de rayos-X y de electrones retrodispersados, de microscopía electrónica de emisión de campo y de microscopía de fuerza atómica), que han aportado información mineralógica, textural, microestructural y de contenido de materia orgánica.

## **ETAPAS DE LA ALTERACIÓN DIAGÉNÉTICA DE BIOCARBONATOS**

La alteración diagenética de los biocarbonatos se desarrolla a través de una secuencia de etapas. Independientemente de cuál sea la naturaleza mineral del biocarbonato, durante la primera etapa se inicia produce la degradación del componente orgánico. Como consecuencia de esta degradación, se genera una porosidad secundaria cuyo volumen, características de interconectividad y permeabilidad que derivan de la cantidad, composición y distribución de los biopolímeros inicialmente presentes en biocarbonato y que, por tanto, tiene un carácter específicas para cada microestructura dentro del tejido duro que produce cada organismo concreto. Las características de esta porosidad juegan un papel determinante del grado de avance que puedan alcanzar las etapas de alteración diagenética subsiguientes. La segunda y tercera etapa muestran características similares en todos los biocarbonatos, sean calcíticos, aragoníticos o compuestos por ambos polimorfos. En la segunda etapa se produce una disolución preferente de cristalitas de menor tamaño. La tercera etapa se acopla a la segunda y consiste en la precipitación sintaxial carbonato cálcico abiogénico, que contribuye al crecimiento de las unidades cristalinas con un mayor tamaño inicial. Esta precipitación contribuye a una reducción de la porosidad general del bicarbonato. Este carbonato abiogénico que se forma en la tercera etapa muestra una naturaleza mineralógica idéntica al original, con el que está altamente co-orientado. Para distinguirlo es necesario llevar a cabo un estudio de detalle del grado de co-alineamiento estructural dentro de las unidades cristalinas y un análisis estadístico de la distribución de tamaños de los cristales y comparar los datos correspondientes a las muestras alteradas con los de muestras sin alterar. Invariablemente, se observa una reducción del porcentaje de cristales pequeños y un aumento de los cristales grandes en las muestras alteradas. Este cambio en la distribución de tamaños muestra características compatibles con un envejecimiento de Ostwald, y se interpreta como resultante del desarrollo de una reacción acoplada de disolución-cristalización, promovida por el efecto combinado de la mayor solubilidad de los biocarbonatos con respecto a sus equivalentes biogénicos y de los cristales más pequeños con respecto a los de mayor tamaño.

El desarrollo o no de una subsiguiente cuarta etapa diagenética dependerá de las características concretas de la evolución de la porosidad del biocarbonato durante las etapas segunda y la tercera. Cuando la cuarta etapa tiene lugar, avanza a través del reemplazamiento pseudomórfico y progresivo de las microestructuras preexistentes. Este reemplazamiento implica el acoplamiento de las velocidades de disolución del biocarbonato original y el carbonato abiogénico formado en la tercera etapa (aragonito en las estructuras aragoníticas y calcita en las calcíticas) por calcita abiogénica. De nuevo, es la diferencia de solubilidad entre los distintos tipos de carbonato la que conduce la reacción.

## **FACTORES DETERMINANTES DE LA CINÉTICA DE LA ALTERACIÓN DIAGENÉTICA DE BIOCARBONATOS**

Todos los estudios experimentales muestran que el grado de alteración diagenética mostrado por los distintos biocarbonatos aumenta con el tiempo y la temperatura a la que se desarrolla el proceso. Sin embargo, bajo idénticas condiciones experimentales no todos los biocarbonatos alcanzan la misma etapa diagenética. Las diferencias en la respuesta diagenética se ha podido correlacionar con las características concretas de las distintas microestructuras carbonáticas y que resultan de la interrelación la organización de los componentes mineral y orgánico a distintas escalas. La distribución del componente orgánico entre membranas, que se degradan lentamente, y entramados de fibrillas, más susceptibles a sufrir una degradación rápida, condiciona el volumen, distribución y evolución de la porosidad generada en la primera etapa diagenética. Durante la segunda y tercera etapa diagenética, la proporción de pequeños cristallitos frente a cristales más grandes y la organización de estos últimos puede dar lugar a procesos de amalgamamiento que generen estructuras compactas y libres de porosidad. Cuando esto ocurre, alteración diagenética queda inhibida, pudiendo limitarse el desarrollo de la segunda y tercera etapa e impidiéndose el inicio de la cuarta etapa. Con consecuencia de ello, en las muestras alteradas quedan preservados polimorfo original, la mayor parte de la microestructura del biocarbonato y, en gran medida, la información geoquímica que contenía. Se ha encontrado altos a medios grados de preservación de estas características originales en microestructuras aragoníticas nacaradas, en bloques y prismáticas de las conchas de distintos moluscos, así como en la microestructura fibroso-radial de esqueletos de corales.

En aquellos casos en los que durante la primera etapa se genera un alto volumen de porosidad interconectada, y este no se reduce significativamente durante las etapas segunda y tercera, la cuarta etapa puede alcanzar también un desarrollo considerable, traducándose en el reemplazamiento masivo de la por calcita abiogénica, una destrucción masiva de la microestructura original y la pérdida de información geoquímica que almacenaba el biocarbonato. Este tipo de destrucción prácticamente completa de las características originales del biocarbonato se ha encontrado en microestructuras aragoníticas lamelares, granulares y prismáticas y en microestructuras calcíticas foliadas en bloques en conchas de moluscos.

## AGRADECIMIENTOS

Parte de los estudios que se resumen en este trabajo han sido financiados por el proyecto PID2021–125467NB-I00 (Ministerio Español de Ciencia, Innovación y Universidades). Este trabajo se ha beneficiado de las discusiones que la autora ha mantenido con los doctores J. M. Astilleros, I. Coronado, P. Forjanes, E. Griesshaber y W. W. Schmahl.

## REFERENCIAS

- Casella, L. A., Griesshaber, E., Yin, X., Ziegler, A., Mavromatis, V., Müller, D., Ritter A. C., Hippler, Harper, E. M., Dietzel, Immenhauser, A., Schöne, B. R., Angioloni, L., Schmahl, W. W. (2017). Experimental diagenesis: insights into aragonite to calcite transformation of Arctica islandica shells by hydrothermal treatment. *Biogeosciences*, *14*, 1461-1492.
- Casella, L. A., He, S., Griesshaber, E., Fernández-Díaz, L., Greiner, M., Harper, E. M., Jackson, D.J., Ziegler, A., Mavromatis, V., Dietzel, M., Eisenhauer, A., Schöne, B. R., Veintemillas-Verdaguer, S., Brand, U., Schmahl, W. W. (2018). Hydrothermal alteration of aragonitic biocarbonates: assessment of micro- and nanostructural dissolution–reprecipitation and constraints of diagenetic overprint from quantitative statistical grain-area analysis. *Biogeosciences*, *15*, 7451-7484.
- Checa, A. G., Macías-Sánchez, E., Harper, E. M., & Cartwright, J. H. (2016). Organic membranes determine the pattern of the columnar prismatic layer of mollusc shells. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, *283*(1830), 20160032.
- Cherns, L., Wright, V. P. (2011). Skeletal mineralogy and biodiversity of marine invertebrates: size matters more than seawater chemistry. Geological Society, London, Special Publications, 358, 9-17.
- Forjanes, P. (2023). Chemical, textural, and microstructural evolution of Ca-carbonates and sulphates during diagenesis: an experimental study. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. pp. 328.
- Forjanes, P., Simonet Roda, M., Greiner, M., Griesshaber, E., Lagos, N. A., Veintemillas-Verdaguer, S., Astilleros, J. M., Fernández-Díaz, L., Schmahl, W. W. (2022). Experimental burial diagenesis of aragonitic biocarbonates: from organic matter loss to abiogenic calcite formation. *Biogeosciences*, *19*(16), 3791-3823.
- Hodson, M. E., Benning, L. G., Demarchi, B., Penkman, K. E., Rodriguez-Blanco, J. D., Schofield, P. F., Versteegh, E. A. (2015). Biomineralisation by earthworms—an investigation into the stability and distribution of amorphous calcium carbonate. *Geochemical transactions*, *16*, 1-16.
- Mandera, S., Coronado, I., Fernández-Díaz, L., Mazur, M., Cruz, J. A., Januszewicz, B., Fernández-Martínez, E., Cózar, P., Stolarski, J. (2023). Earthworm granules: A model of non-classical biogenic calcium carbonate phase transformations. *Acta biomaterialia*, *162*, 149-163.
- Pederson, C., Mavromatis, V., Dietzel, M., Rollion-Bard, C., Nehrke, G., Jöns, N., Jchum, K. P., & Immenhauser, A. (2019). Diagenesis of mollusc aragonite and the role of fluid reservoirs. *Earth and Planetary Science Letters*, *514*, 130-142.
- Sánchez-Pastor, N., Oehlerich, M., Astilleros, J. M., Kaliwoda, M., Mayr, C. C., Fernández-Díaz, L., Schmahl, W. W. (2016). Crystallization of ikaite and its pseudomorphic transformation into calcite: Raman spectroscopy evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *175*, 271-281.
- Weiner, S., & Dove, P. M. (2003). An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, *54*, 1-29.

# Carbonatos Continentales: Mitos y Datos

Ana María Alonso Zarza, Andrea Martín-Pérez, Álvaro Rodríguez-Berriguete, Rebeca Martín-García

(1) Instituto Geológico y Minero de España, IGME, CSIC. C/Ríos Rosas 23. 28003 Madrid. (España)

(2) Research Centre of the Slovenian Academy of Sciences and Arts (ZRC SAZU), Novi trg 2, SI-1000, Liubiana, Eslovenia.

(3) Eriksfiord AS, Professor Olav Hanssens vei 7 A. 4021 Stavanger, Norway.

(4) Dpto. Mineralogía y Petrología, Universidad Complutense de Madrid, C/ José Antonio Novais, 12. 28040 – Madrid, España.

**Palabras clave:** Carbonatos continentales, Calcretas, Karst, Dolomita, Ríos.

**Key-words:** Continental carbonates, Calcretes, Karst, Dolomite, Rivers

## Introducción

Los carbonatos continentales se forman en una amplia variedad de ambientes que incluyen ríos, lagos, cuevas, suelos o manantiales. En todos los casos se forman en la interfase entre la hidrosfera, litosfera, atmósfera y biosfera, es decir en la zona crítica, que es ese ambiente en el que la vida se encuentra con las rocas. La zona crítica incluye todos los ecosistemas terrestres y en ella tienen lugar las interacciones entre los procesos bióticos y abióticos que regulan los hábitats naturales y determinan la disponibilidad de recursos naturales. La zona crítica incluye los suelos que contienen la mayor reserva de biodiversidad del planeta. En esta presentación nos centraremos en tres casos muy concretos de tres ambientes diferentes, en los que el estudio de los carbonatos continentales de alguna forma ha puesto de manifiesto datos y procesos algo inesperados.

## Las calcretas de la isla de Gran Canaria

Las calcretas formadas en contextos volcánicos han recibido menos atención que las formadas en ambientes sedimentarios. En contextos volcánicos una gran parte de las calcretas se han formado en áreas que no tienen rocas carbonáticas previas. En el caso de la isla de Gran Canaria, las calcretas se sitúan preferentemente en las zonas norte y este de la isla, bajo la influencia directa de la SAL (Saharan Air Layer). Esta circulación afecta a las Islas Canarias durante más del 30% del año, con importantes episodios de calima, que resultan en una tasa media de sedimentación de polvo eólico de 15.6 g/m<sup>2</sup> año.

Los perfiles de calcreta se desarrollan sobre sustratos variados que incluyen rocas volcánicas, y detríticas (gravas, arenas y lutitas) que en ocasiones contienen bioclastos. Los perfiles son multiepisódicos incluyendo horizontes laminares, masivos, brechoides, pisolíticos, ooidales o peloidales. Los valores isotópicos  $\delta^{18}\text{O}$  +0.86 to -3.24 ‰ y  $\delta^{13}\text{C}$  -3.26 a -9.18 ‰. Las relaciones de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  varían entre 0.707504 y 0.708860, indicando que el calcio fue aportado por el polvo eólico del Sahara.

El análisis detallado de los perfiles muestra la interrelación a gran y pequeña escala de procesos de sedimentación, erosión y pedogénesis. La formación de calcretas refleja un clima relativamente más húmedo. Los horizontes laminares potentes brechificados a techo indican procesos de sedimentación (más áridos) seguidos por épocas más húmedas de instalación vegetal y formación de calcretas, la posterior erosión causó la brechificación en periodos de escasa sedimentación y pedogénesis. La laminación de pequeña escala indica ciclos similares, pero de periodos cortos.

La situación de las calcretas está controlada por la dirección de aporte de polvo eólico desde el este, pero también por el clima y la vegetación que favorecieron el desarrollo de las calcretas en las áreas relativamente áridas de zonas baja altitud. El clima y la vegetación quedan reflejados también en los valores isotópicos

con valores de carbono más negativos en los perfiles situados a altitudes más altas. Los rasgos de las calcretas indican un fuerte control biogénico, a macro y microescala como: trazas de raíces, microesferulitos, granos con cubiertas, peloides, trazas de insectos y los horizontes laminares y prismáticos.

En definitiva, en islas volcánicas las calcretas no solo reflejan los controles ambientales sobre su formación, sino también el papel del abastecimiento de calcio a partir de polvo eólico. También muestran la influencia de los macro y microorganismos en la fijación del carbonato en los suelos, y así estos son sumideros naturales de CO<sub>2</sub> (Alonso-Zarza et al., 2020).

### **La dolomita de la Cueva de Castañar**

La Cueva de Castañar, Cáceres, es única debido a su situación en un área en el que hay escasos rasgos kársticos, pues hay pocas formaciones carbonáticas. Fue declarada Monumento Natural por la Junta de Extremadura en 1997. La temperatura media de la cueva es de 17°C y la humedad relativa del 99.5 %. La roca de caja de la cueva incluye pizarras, grauvacas y dolomías y magnesitas. Los espeleotemas de la cueva están formados por calcita, aragonito, huntita, dolomita, magnesita, hidromagnesita y una variedad de arcillas magnesianas difíciles de caracterizar. Los minerales magnesianos de la cueva se reconocen formando parte del moon-milk, y en recubrimientos de fibrosos de aragonitos y costras. La dolomita tiene un aspecto mate blanco o anaranjado y aparece tapizando o reemplazado aragonito y/o huntita. Forma esferoides de 50-500 µm con textura fibroso radial y bandeado concéntrico. El bandeado de estos esferoides está formado por bandas claras dolomíticas y bandas pardas (microscopio óptico) ricas en sílice. Bajo el microscopio electrónico se observan masas de cristales (1 a 5 micras de dolomita) mezclados con velos irregulares de fibras, que solo contienen Mg y Si. Estos velos están formados fundamentalmente por kerolita y sepiolita. La única materia orgánica, detectada mediante pirólisis analítica (Py-GC/MS), corresponde a hidrocarburos pesados compatibles con la materia orgánica de la roca del sustrato.

Como resumen, la formación de dolomita en la cueva de Castañar está directamente relacionada con las películas de Si y Mg y tiene lugar por la transformación de minerales (huntita) inestables en un ambiente vadoso (Martín-Perez et al., 2021).

### **Los carbonatos continentales de los barrancos de los Pirineos**

La imagen visual de muchos ríos y arroyos de los Pirineos presenta como rasgo característico que muchos de estos lechos y de los sedimentos, a veces de tamaño muy grueso, están tapizados por capas de color blanquecino. Esto es especialmente vistoso en los barrancos de Orós y Oliván en la provincia de Huesca, en las que los clastos oscuros del flysch aparecen totalmente blanquecinos. Son arroyos de alta energía. La temperatura del agua varía entre 6 y 20° a lo largo del año y el pH parece muy constante y de alrededor de 8.3. Los clastos de la carga de fondo del río están cubiertos por costras de carbonato de color beige y con superficies rugosas. Estas costras son concéntricas e irregulares y llegan a tener un espesor de varios cm. El carbonato también utiliza como soporte plantas y puede aglutinar clastos formando así pequeñas barreras. El carbonato es LMC y siempre está laminado. Se distinguen básicamente láminas formadas por cristales gruesos y láminas micríticas/microesparíticas. Las láminas más llamativas son las láminas cristalinas gruesas formadas por cristales que se disponen en abanicos con terminaciones euhedrales y que incluyen siempre filamentos microbianos (Alonso-Zarza y Rygaloff, 2017).

Este es uno más de los casos en los que aparentemente no esperamos que se puedan formar carbonatos, pero es evidente que en estos ambientes fríos y de montaña la disolución de las rocas carbonáticas circundantes debido a las bajas temperaturas y la desgasificación por la alta energía son factores críticos. Los organismos son importantes, pero tienen un papel secundario. La laminación refleja un control anual/estacional difícil de precisar. Las láminas cristalinas gruesas sin rasgos biogénicos, se formarían en periodos de mayor descarga de agua y mayor desgasificación mecánica, con menor presencia de biofilms.

Las láminas cristalinas gruesas con rasgos biógenicos y las micríticas/microesparíticas, mayor presencia de biofilm, menor descarga y posiblemente menor desgasificación mecánica.

## Conclusiones

Los tres casos aquí descritos constituyen claros ejemplos de la alta variedad y complejidad de los ambientes en los que se pueden formar carbonatos continentales. Son el resultado de una enorme variedad de los complejos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en la zona crítica y que operan a distintas escalas temporales. La composición de la roca de caja, el clima, la vegetación, la temperatura del agua, o los mecanismos de desgasificación hacen posible esta casi ubicua presencia de carbonatos continentales en muchos ambientes y condiciones en los que a priori pueden no ser esperados.

## Referencias

- Alonso-Zarza, A.M., A. Rygaloff. (2017): Fluvial carbonate occurrences in high energy rivers: Examples from the Gállego River Tributaries, Pyrenees, Huesca. *Geogaceta*, **61**, 151-154.
- Alonso-Zarza, A. M., Rodríguez-Berriguete, Á., Martín-Pérez, A., Martín-García, R., Menéndez, I., Mangas, J. (2020): Unravelling calcrete environmental controls in volcanic islands, Gran Canaria Island, Spain. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **554**, 109797.
- Martín-Pérez, A., La Iglesia, Á., Almendros, G., González-Pérez, J. A., Alonso-Zarza, A. M. (2021): Precipitation of kerolite and sepiolite associated with Mg-rich carbonates in a cave environment. *Sedimentary Geology*, **411**, 105793.

# Retrogradación hidrotermal de clorita a tosudita: efecto sobre las propiedades ópticas

Zahra Ahmadi (1, 2), Fernando Nieto (2\*), Farhad Khormali (3), Nicolás Velilla (2), Morteza Einali (3), Abbas Maqsoodi Qarabalag (3), Arash Amini(1)

(1) Department of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources (GAU), Sha-hid Beheshti St, 4913815739, Gorgan, Iran.

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Spain

(3) Department of Mining Exploration and Processing, Amirkabir University of Technology (AUT), Tehran, Iran.

\* corresponding author: [nieto@ugr.es](mailto:nieto@ugr.es)

**Palabras Clave:** Interestratificado clorita/esmectita, TEM, Alteración argílica. **Key Words:** chlorite/smectite mixed-layers, TEM, Argillic alteration.

## INTRODUCCIÓN

Las propiedades ópticas de las cloritas son bien conocidas y aceptadas a nivel general. No obstante, son frecuentes las referencias, incluso en libros de texto, a comportamientos ópticos anómalos. En un estudio sistemático de los yacimientos de Cu ligados al Arco Magmático Cenozoico de Kerman (KCMA), en Irán, se han identificado interestratificados clorita/esmectita (C/S), intercrecidos con clorita, de un tamaño de grano suficiente para su identificación y estudio óptico. Sus propiedades ópticas, ligeramente variables a nivel de grano y entre granos son compatibles con las de la clorita, a excepción de sus signos óptico y de elongación. Describimos e identificamos la naturaleza del interestratificado, su génesis y el efecto de las capas de esmectita interestratificadas sobre las propiedades ópticas de la clorita.

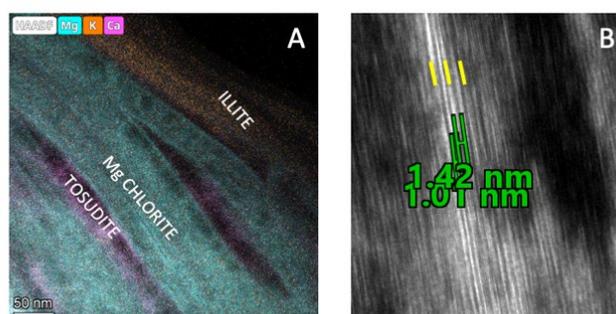
## CONTEXTO GEOLÓGICO Y MUESTRAS

Todas las muestras estudiadas en el área de SinAbad contenían C/S, de acuerdo con la información obtenida (ver después) mediante Difracción de Rayos X (XRD). El área de SinAbad se localiza en el sector SE del KCMA, que incluye grandes complejos magmáticos del Eoceno con amplia variedad de rocas volcánicas y piroclásticas que abarcan composiciones máficas, intermedias y félsicas. Están intruídos por stocks graníticos a granodioríticos, de edad Mioceno principalmente. Una extensa alteración hidrotermal argílica afectó al granito y a las rocas encajantes, por lo que ha sido objeto de exploración para pórfidos de cobre.

## RESULTADOS

Las rocas estudiadas son dacitas principalmente y están constituidas por plagioclasa y cuarzo, en una matriz félsica de grano fino, sobre los que se desarrolla la alteración de tipo hidrotermal a clorita e illita. La clorita forma cristales laminares en intercrecimientos subparalelos de hasta 500  $\mu\text{m}$  de tamaño. Sus propiedades ópticas son las de una clorita magnesiana, pero presentan signo de elongación + y signo óptico -, al contrario de lo previsible (Albee, 1962). A nivel de microscopía electrónica de barrido (SEM) aparecen en láminas bien desarrolladas y cristalinas, pero presentan ciertas diferencias composicionales en los mapas. La difracción de rayos X sobre la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  y concentrados ricos en clorita, separados magnética y manualmente, ha permitido identificar, junto a los picos normales de clorita, una serie racional de picos compatibles con un interestratificado a 28Å, que expande a 30Å con etilenglicol y contrae a 24Å en el calentamiento a 350°. En microscopía electrónica de transmisión (TEM), las zonas cloríticas aparecen formadas por paquetes de tamaño variable entre 10 y 50 nm. En alta resolución (Fig. 1B), los paquetes están constituidos por un predominio de láminas a 14Å, pero la aparición de láminas a 24 Å es frecuente, habiéndose identificado paquetes en los que esta periodicidad se mantiene hasta para más de 5 láminas coherentes. Frecuentemente, es posible reconocer que están formadas por una lámina a 14Å (clorita) + una a 10Å (esmectita contraída en el vacío del TEM). Se han observado transiciones laterales entre capas a 14Å y 24Å. Los mapas composicionales (Fig. 1A), obtenidos mediante High Angle Annular Dark Field, permiten identificar zonas cuya composición es básicamente la de una clorita magnesiana, intercrecidas paralelamente con otras en las que se reconoce presencia significativa de Ca y K y disminución de los picos del Mg y Fe. Los análisis cuantitativos

obtenidos sobre dichas áreas se extienden en un amplio rango de composiciones. Este rango de composiciones es coincidente con el obtenido en análisis tanto de microsonda electrónica como de SEM. No obstante, los análisis obtenidos en el TEM extienden claramente el rango de composiciones hacia los extremos, debido a su mejor resolución espacial y la posibilidad de seleccionar zonas aparentemente homogéneas sobre los mapas obtenidos en HAADF (Fig. 1A). Las composiciones extremas son compatibles con clorita magnesiana y tosudita, un interestratificado regular de capas de clorita di-trioctaédrica y esmectita dioctaédrica (Billon et al., 2016). Las escasas composiciones puras de clorita son compatibles, según geotermometría de cloritas (Bourdelle, 2021) con un amplio rango de temperaturas, entre  $>300^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ . La comparación de las composiciones obtenidas para las tosuditas de SinAbad con las descritas mediante microsonda electrónica en areniscas de Níger por Billon et al. (2016), pone de manifiesto composiciones similares, aunque con mayor grado de sustitución tetraédrica de Al por Si, en SinAbad, compensada por una mayor proporción, y consecuentemente carga, de cationes interlaminares



**Fig 1.** Mapa composicional (A) e imagen de alta resolución (B), con franjas reticulares predominantes a  $14\text{\AA}$  y algunas a  $24(14+10)\text{\AA}$ .

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las ligeras diferencias en propiedades ópticas y de composición a nivel de microsonda electrónica y SEM ponen de manifiesto que las zonas cloríticas incluyen diversas proporciones de las dos composiciones extremas identificadas en TEM, clorita magnesiana (clinocloro) e interestratificado clorita/esmectita (tosudita); su mezcla a una escala inferior a la  $\mu\text{m}$  hace que su composición pura sólo pueda ser determinada a nivel TEM. Los dos espaciados reconocidos en las franjas reticulares, 14 y  $24\text{\AA}$ , se corresponden con las dos series racionales de picos identificados en XRD y su segregación en determinadas zonas permite su diferenciación y análisis en mapas de TEM (Fig. 1A).

Ambas fases reflejan estadios sucesivos en la alteración hidrotermal del material volcanogénico original. La clorita ha cristalizado en un amplio rango de temperaturas entre  $>300$  y  $100^{\circ}\text{C}$ , y posteriormente ha sufrido un proceso de transformación parcial en tosudita, previsiblemente a menor temperatura y con un cambio en la composición del fluido alterante. Por su similitud estructural, la tosudita ha heredado las direcciones cristalográficas de la clorita, por lo que las áreas ocupadas por ambos minerales aparecen indiferenciadas para técnicas de menor resolución espacial.

La alternancia de capas esmectíticas, con presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  estructural, en la dirección del parámetro c de la clorita reduce su polarizabilidad y consecuentemente el índice de refracción en la dirección Z (Bloss, 1994), haciendo que este pase de ser el índice mayor ( $\gamma$ ) al menor ( $\alpha$ ) y produciendo el cambio en los signos óptico y de elongación del material clorítico como se observa en microscopía óptica, mientras que los índices paralelos a las capas basales permanecen aproximadamente inalterados.

## REFERENCIAS

- Albee, A. L. (1962). Relationships between the mineral association, chemical composition and physical properties of chlorite series. *American Mineralogist*, **47**, 851–870.
- Billon, S., Patrier, P., Beaufort, D., Sardini, P., Wattinne-Morice, A. (2016): Occurrence of tosudite in the Guezouman, Tarat and Tchirezrine 2 formations, hosts of uranium deposits in Niger (Tim Mersoï basin). *Clay Miner.*, **51**, 635–651. DOI: 10.1180/claymin.2016.051.4.07
- Bloss, F.D. (1994): *Crystallography and crystal chemistry*. Mineralogical Society of America. Washington, 545 p.
- Bourdelle, F. (2021): Low-temperature chlorite geothermometry and related recent analytical advances: a review. *Minerals*, **40**, 130. DOI: 10.3390/min11020130

# Cristalización controlada de apatito nanocristalino sobre membranas orgánicas

Pedro Álvarez-Lloret (1\*), Isabel Navarro-Zabarburú (2), Adriana Torres-Mansilla (1), Jaime Gomez-Morales (3), Susana Calderón-Toledo (2), Amparo Iris Zavaleta (2)

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

(2) Laboratorio de Biología Molecular, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima (Perú)

(3) Laboratorio de Estudios Cristalográficos. IACT-CSIC, 18100, Armilla (España)

\* corresponding author: [pedroalvarez@uniovi.es](mailto:pedroalvarez@uniovi.es)

**Palabras Clave:** Apatito, Superficie orgánica, Materiales biomiméticos. **Key Words:** Apatite, Organic surface, Biomimetic materials.

## INTRODUCCIÓN

La cristalización de apatito es fundamental en diversos procesos de biomineralización e ingeniería de biomateriales. El apatito constituye el principal componente inorgánico de tejidos mineralizados, como huesos y dientes, los cuales presentan una estructura única formada por cristales de tamaño nanocristalino incrustados en una matriz orgánica, compuesta principalmente de colágeno (Pasteris et al., 2008). En el desarrollo de materiales biomiméticos el apatito sintético debe replicar las propiedades cristalinas y composicionales presentes en estos tejidos mineralizados.

Los materiales híbridos matriz orgánica-apatito sintético han mostrado un gran potencial en diversas aplicaciones industriales y tecnológicas. Investigaciones previas han evaluado su uso en ámbitos biomédicos, incluyendo apósitos para heridas, ingeniería de tejidos, “stents” vasculares y sustitutos óseos (Been et al., 2021; Ingole et al., 2019). Además, con objeto de facilitar su compatibilidad en el tejido, es crucial que estos biomateriales sintéticos presenten estabilidad química en distintas condiciones de pH y temperatura, así como una porosidad y densidad adecuadas para su integración en el tejido huésped (Mondal et al., 2023). Asimismo, estos materiales deben ofrecer una resistencia mecánica adecuada para soportar las cargas fisiológicas asociadas a cada función, y una biodegradabilidad controlada que permita la sustitución gradual del material por el tejido regenerado.

El método de cristalización por difusión de vapor en gota sedente (SDVD, por sus siglas en inglés) ha sido utilizado previamente para sintetizar cristales de apatito nanocristalino, permitiendo la precipitación en superficie con alta reproducibilidad, utilizando para ello condiciones experimentales controladas (Iafisco et al., 2010). En el presente estudio, esta metodología se ha empleado en la mineralización de dos superficies orgánicas de origen natural: la membrana de la cáscara de huevo y una membrana de celulosa obtenida por asimilación bacteriana (Machado et al., 2016). Los composites membrana orgánica/apatito obtenidos se han caracterizado fisicoquímica, morfológica y microestructuralmente con el fin de identificar las propiedades clave del material para potenciales aplicaciones biomédicas, como la regeneración ósea guiada.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Síntesis de composites membrana orgánica/apatito

Se emplearon dos superficies orgánicas: 1) una membrana de cáscara de huevo de gallina doméstica *Gallus gallus* obtenida mediante remoción manual, y 2) una membrana de celulosa bacteriana, sintetizada a partir de *Komagataeibacter sp. SU12*, en un medio basado en residuos de productos de mango (*Mangifera indica*).

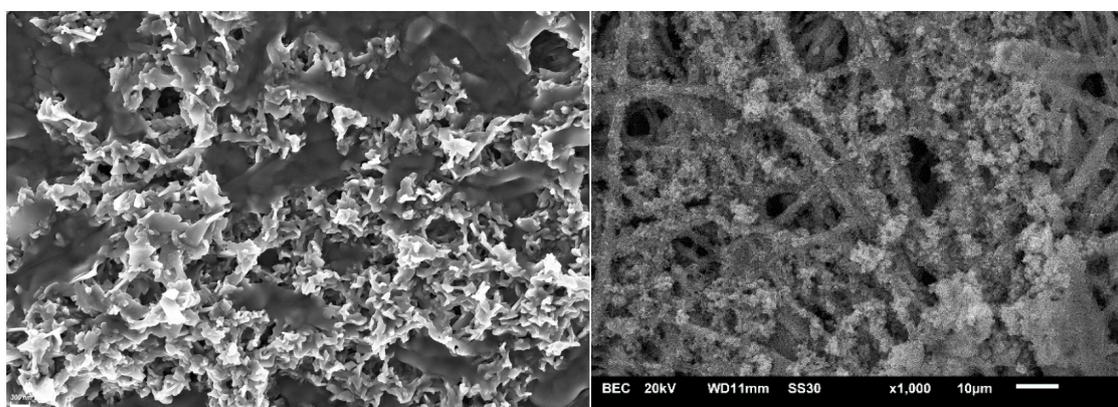
Los ensayos de cristalización controlada mediante el método SDVD se realizaron en un dispositivo denominado "seta de cristalización" (Triana Sci. & Tech., Spain). Para ello, se depositaron microgotas (mezclando soluciones de  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) sobre la superficie de las membranas orgánicas. El pH de las gotas se reguló mediante difusión de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ , producto de la descomposición de una solución de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  colocada en la cámara inferior de la seta, que actúa como reservorio. La duración de los experimentos fue de 1, 3, 5, 7 y 15 días.

## Caracterización de los materiales sintetizados

Los materiales híbridos obtenidos se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) para la identificación de las morfologías cristalinas y la distribución mineral en las superficies de las membranas. Por otra parte, se empleó la difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas formadas, y las espectroscopías FTIR y Raman para conocer los grupos funcionales característicos de los componentes orgánicos e inorgánicos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método SDVD posibilitó la formación de apatito nanocristalino en las superficies de las membranas de la cáscara de huevo y la celulosa bacteriana, proporcionando un control preciso de la cristalización durante los tiempos de reacción experimentales. La precipitación de apatito sobre la superficie de las membranas se distribuyó heterogéneamente formando agregados cristalinos (Figura 1). La cantidad de deposición mineral aumentó con el tiempo, recubriendo superficialmente las fibras entrecruzadas de ambos materiales. Las espectroscopías vibracionales FTIR y Raman identificaron los grupos orgánicos funcionales de las membranas biológicas y los modos de vibración molecular característicos del apatito:  $\nu_1$ - $\nu_3$   $\text{PO}_4^{3-}$  (grupos fosfatos) y  $\nu_3$   $\text{CO}_3$  (grupos carbonatos).



**Fig 1.** Mineralización controlada de apatito nanocristalino sobre una membrana orgánica de celulosa bacteriana (izquierda; escala 300 nm) y en la superficie externa de membrana de cáscara de huevo (derecha; escala 10  $\mu\text{m}$ ).

Los nuevos materiales híbridos presentan importantes ventajas de biocompatibilidad para su uso en dispositivos biomédicos y procedimientos como la regeneración ósea guiada u otras aplicaciones en odontología. Además, el uso de residuos de la producción de mango como sustrato para la producción de celulosa bacteriana y residuos de las industrias de ovoproductos, ofrece una solución sostenible y rentable para el desarrollo de nuevos biomateriales.

**Agradecimientos:** Financiación del MCIU/AEI, proyecto PID2020-116660GB-I00 y 2023-151538NB-100.

## REFERENCIAS

- Been, S., Choi, J., Cho, H., Jeon, G., Song, J.E., Bucciarelli, A., Khang, G. (2021) Preparation and characterization of a soluble eggshell membrane/agarose composite scaffold with possible applications in cartilage regeneration. *J Tissue Eng Regen Med.* **15**(4):375-387.
- Iafisco, M., Morales, J. G., Hernández-Hernández, M.A., García-Ruiz, J.M.; Roveri, N. (2010) Biomimetic Carbonate-Hydroxyapatite Nanocrystals Prepared by Vapor Diffusion. *Adv. Eng. Mater.* **12** (7), B218-B223.
- Ingole, V.H., Vuherer, T., Maver, U., Vinchurkar, A., Ghule, A.V., Kokol, V. (2019) Mechanical Properties and Cytotoxicity of Differently Structured Nanocellulose-Hydroxyapatite Based Composites for Bone Regeneration Application. *Nanomaterials (Basel)* **10** (1), 25.
- Machado, R.T.A., Gutierrez, J., Tercjak, A., Trovatti, E., Uahib, F.G.M., Moreno, G.P., Nascimento, A.P., Berreta, A.A., Ribeiro, S.J.L., Barud, H.S. (2016) *Komagataeibacter rhaeticus* as an alternative bacteria for cellulose production. *Carbohydr Polym.* **5**; 152:841-849.
- Mondal, S., Park, S., Choi, J., Vu, T.T.H., Doan, V.H.M., Vo, T.T., Lee, B., Oh, J. (2023) Hydroxyapatite: A Journey from Biomaterials to Advanced Functional Materials. *Advances in Colloid and Interface Science* **321**, 103013.
- Pasteris, J., Wopenka, B., Valsami-Jones, E. (2008): Bone and Tooth Mineralization: Why Apatite? *Elements* **4**, 97-104.

# Caracterización mineralógica y geoquímica de escorias de fundición de la Faja Pirítica Ibérica

Gerardo Armando Amaya Yaeggy (1\*), Carlos Ruíz Cánovas (1), Rafael Pérez-López (1), José Miguel Nieto (1), Rafael León (1), Francisco Macías (1)

(1) Dpto. de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medioambiente, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071-Huelva, España

\* corresponding author: [gerardo.amaya@dcu.uhu.es](mailto:gerardo.amaya@dcu.uhu.es)

**Palabras Clave:** Escorias de fundición, Pirometalurgia, Caracterización, Valorización. **Key words:** melting slags, Pyrometallurgy, Characterization, Valorization.

## INTRODUCCIÓN

Durante la actividad minera se genera un volumen importante de residuos de extracción y procesamiento, que pueden producir impactos ambientales, especialmente en minas abandonadas. Sin embargo, debido a deficiencias en las tecnologías de procesamiento de mineral, muchos elementos de interés económico pueden quedar retenidos en estos residuos. En este sentido, los residuos generados por la metalurgia de sulfuros polimetálicos de la Faja Pirítica Ibérica pueden incluir elementos que tienen potencial para ser recuperados. Este estudio se centra en la caracterización geoquímica y mineralógica de escorias de fundición abandonadas en el distrito minero de Riotinto (Huelva), incluyendo un estudio sobre la movilidad de los elementos peligrosos y de interés contenidos en las mismas.

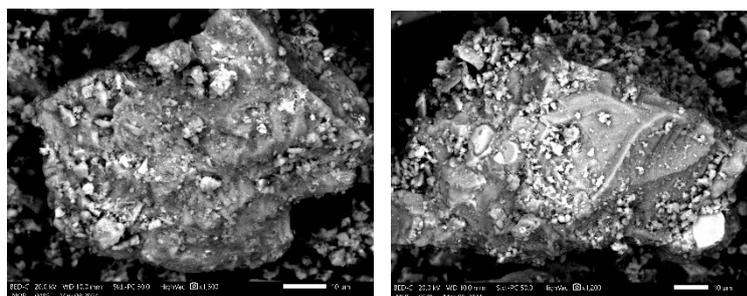
## MÉTODOS

Para la realización de la caracterización se tomaron dos muestras representativas del escorial. Se determinó la composición química total de las escorias mediante una digestión multiácidos (HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, y HF) seguida por un análisis mediante ICP-OES e ICP-MS en MS Analytical (Langley, Canada). La calidad del procedimiento analítico fue contrastada mediante un material de referencia (OREAS 904), con recuperaciones que oscilaron entre el 94 y 106%. Las muestras fueron examinadas además mediante FESEM-EDS. La movilidad de los principales elementos contenidos en las escorias se estudió mediante un procedimiento de extracción secuencial (BCR) en cuatro etapas (i.e., fracción intercambiable, reducible, oxidable y residual) (Rauret et al., 2001).

## RESULTADOS Y DISCUSION

Las escorias estudiadas están compuestas principalmente por Fe (40 %), seguido por Ca (3 %), S (2 %) y Al (0.9 %). Se encontraron niveles importantes de Cu (4648 ppm), Pb (2258 ppm) y Zn (>10000 ppm). También se encontraron concentraciones significativas de elementos traza, como Cr (247 ppm), Co (228 ppm), As (115 ppm) y tierras raras e itrio (32 ppm). El resto de las concentraciones de elementos mayoritarios (%) y minoritarios (ppm) se presenta en la Tabla 1.

Elemento	%	Elemento	ppm
Fe	40.5	Zn	>10000
Ca	2.99	Cu	4648
S	1.97	Pb	2258
Al	0.91	Cr	247
K	0.46	Co	228
Mg	0.25	As	115
Na	0.14	Mn	524
Ti	0.04	REY	32



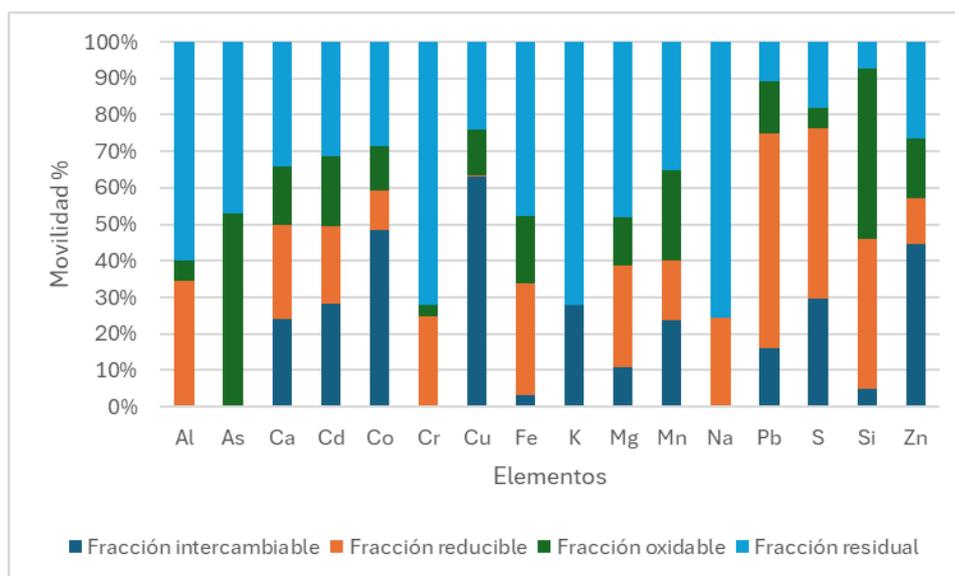
**Tabla 1.** Concentraciones de elementos mayoritarios y minoritarios

**Fig1.** Imágenes SEM-EDS de fayalita (izq) y magnetita (der)

Las partículas heterogéneas con distintas fases minerales se pueden observar en las imágenes captadas por SEM-EDS. Las fases minerales fayalita y magnetita (Figura 1), típicas en escorias de fundición (Piatak, et al, 2014), fueron identificadas y son coherentes con la concentración alta en hierro que presenta la escoria. Otras fases que también han sido identificadas son la jarosita y la anglesita. Esto es coherente respecto a la concentración de elementos minoritarios de la escoria debido a que la anglesita es un sulfato de plomo y la jarosita es un sulfato de potasio y hierro.

Los resultados de la extracción secuencial muestran distintos comportamientos para los elementos en las distintas fracciones. Desde un punto de vista ambiental, la exposición de estos residuos a condiciones ambientales puede liberar metales potencialmente tóxicos para el entorno. Cabe destacar una movilidad alta en la fracción más disponible para Cu (62 %), Zn (45 %), Co (48 %) o Cd (28 %). Algunos de estos elementos están también contenidos en otras fracciones potencialmente móviles (oxidable y reducible) suponiendo un riesgo para el medio ambiente en función de un cambio en las condiciones ambientales. De hecho, estos elementos junto con la existencia de S en la fracción oxidable indica que el residuo tiene potencial para generar drenaje ácido de mina. Otros elementos como Al, Fe, Si, Cr y Mn presentan movilidad en la fracción residual, lo que puede darse al estar inmovilizados en la matriz cristalina de los minerales.

Sin embargo, si pensamos en el residuo como un recurso potencial, los resultados de la caracterización indican que la escoria contiene cantidades significativas de metales de interés económico, especialmente cobre, zinc y plomo, que podrían ser objeto de procesos de valorización. Además, estos elementos, al estar en la fracción más disponible, son de especial interés ante futuros esfuerzos de valorización por su interés económico. Sin embargo, la estabilidad de los minerales que componen la escoria puede limitar la potencial movilidad de algunos elementos, lo que sugiere la necesidad de obtener información para optimizar un procedimiento de valorización.



*Fig 2. Resultados de la Extracción secuencial siguiendo el protocolo BCR*

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha sido financiado por el proyecto CuSlag2RM - ERA-MIN3 (PCI2024-153497) a través de MICIU/AEI/10.13039/501100011033.

## REFERENCIAS

- Nadine M. Piatak, Michael B. Parsons, Robert R. Seal II. (2014): Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Appl. Geochem.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.009>
- G. Rauret, M. Pueyo, D. Lück, M. Yli-Halla, H. Muntau, P. Quevauviller, Philippe & J. López-Sánchez. (2001): Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimized three-step sequential extraction procedure. *J Environ Monit.* **3(2)**, 243–250 DOI: 10.1039/b010235k.

# Estudio geoquímico y mineralógico de escorias de cobre de la Mina de São Domingos, Portugal

Gerardo Amaya Yaeggy (1), José Miguel Nieto (1\*), Rafael Pérez-López (1), Carlos Ruíz Cánovas (1), Manuel Olías (1)

(1) Dpto. de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medioambiente, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071-Huelva, España

\* corresponding author: [jmnieto@uhu.es](mailto:jmnieto@uhu.es)

**Palabras Clave:** Escorias de cobre, Caracterización, Valorización. **Key words:** Copper slags, Characterization, Valorization.

## INTRODUCCIÓN

Desde tiempos antiguos el distrito minero de São Domingos (Portugal), en la Faja Pirítica Ibérica, ha sido explotado de manera extensiva hasta su cierre en 1966. Las actividades mineras produjeron cantidades importantes de residuos mineros, tanto de extracción como de procesado mineral, entre los que encontramos escorias de fundición (aprox. 4.5 Mt). La exposición de estas escorias a condiciones ambientales puede provocar la liberación de metales y metaloides peligrosos en suelos y cuerpos de agua cercanos (Álvarez-Valero et al., 2008). Sin embargo, entre estos metales y metaloides se pueden encontrar elementos con potencial de valorización por su interés económico, por tanto, es importante estudiar su movilidad y capacidad de extracción en estos residuos. Este estudio se centra en la caracterización geoquímica y mineralógica de escorias de fundición abandonadas en São Domingos, incluyendo un estudio sobre la movilidad de los elementos peligrosos y de interés contenidos en las mismas.

## MÉTODOS

Para el estudio se analizaron muestras representativas de escorias de fundición abandonadas distribuidas por toda la mina. La composición química total se determinó mediante fusión con  $\text{LiBO}_2$  seguida por un análisis de espectroscopía de emisión atómica y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES/MS). Complementariamente se analizó la mineralogía mediante microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS) y difracción de rayos X (XRD). Siguiendo un procedimiento de extracción secuencial (BCR) en cuatro etapas (Sahuquillo et al., 1999), se estudió también la movilidad de los principales elementos contenidos en las escorias.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

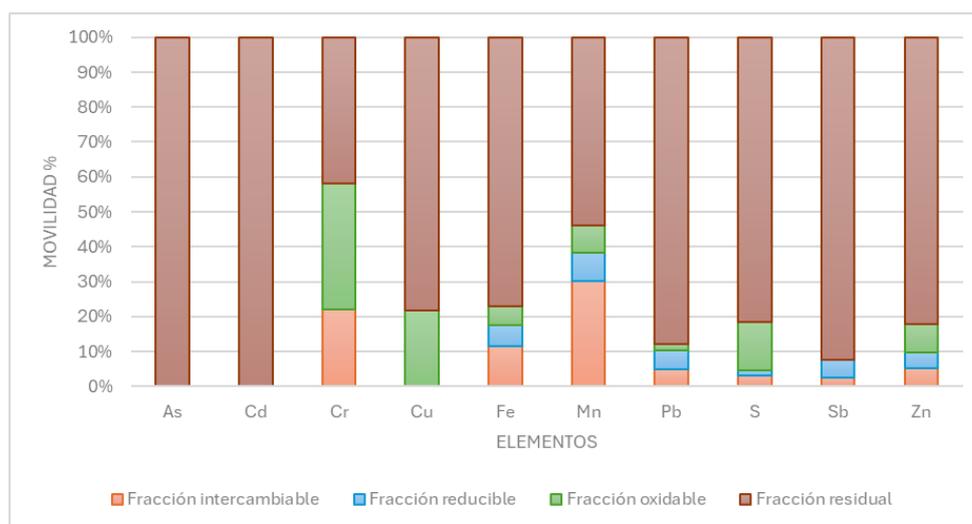
El análisis químico de las escorias muestra que se componen principalmente por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (60%) y  $\text{SiO}_2$  (29%), seguido por  $\text{CaO}$  (4.3%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1.6%) y  $\text{K}_2\text{O}$  (0.21%). Se encontraron además niveles importantes de Zn (>10000 ppm), Cu (3500 ppm) y Pb (2600 ppm), además de concentraciones significativas de elementos traza como As (220 ppm), Co (200 ppm) y Sn (110 ppm). El resto de concentraciones de elementos mayoritarios y minoritarios se presenta en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Concentraciones de elementos mayoritarios (%) y minoritarios (ppm).

Elemento	%	Elemento	ppm
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	59.58	Zn	>10000
$\text{SiO}_2$	28.61	Cu	3500
$\text{CaO}$	4.27	Pb	2600
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.64	As	220
$\text{K}_2\text{O}$	0.21	Co	200
$\text{TiO}_2$	0.12	Sn	110
$\text{MgO}$	0.11	Ni	30
$\text{Na}_2\text{O}$	0.10	Ba	25

El análisis mineralógico de las escorias muestra una mezcla mayoritaria de minerales de hierro como fayalita (15-25%) y magnetita (hasta 40%), acompañada de cantidades notables de cuarzo (hasta 35%) y pequeñas cantidades de otros minerales secundarios tales como hematites y goethita (hasta 15%) y pirita (hasta 10%). Estos minerales coinciden con fases típicas de escorias de fundición de cobre (Piatak, et al, 2014). En menor cantidad se encontraron minerales secundarios de alteración como yeso y jarosita.

En cuanto a los resultados de la extracción secuencial se muestran distintos comportamientos para los elementos según la movilidad presentada en cada fracción, considerando que las fracciones más móviles son la intercambiable, reducible y oxidable (Figura 1). El As y Cd se encuentran en su totalidad en la fracción residual, por lo que podrían estar inmovilizados en la estructura cristalina de los minerales. Elementos como Cr (22%) y Mn (30%) presentan mayor movilidad en la fracción intercambiable, mientras que la fracción oxidable presenta un porcentaje de movilidad importante para Cr (36%), Cu (22%), S (12%) y Zn (8%), lo cual plantea riesgos ambientales significativos.



**Fig 1.** Resultados de la Extracción secuencial siguiendo el protocolo BCR

## CONCLUSIONES

Los resultados aportan información esencial para la formulación de estrategias de remediación en el área y resaltan la necesidad de monitorear estos residuos para mitigar el impacto ambiental. Sin embargo, la principal conclusión del trabajo podría ser la necesidad de realizar estudios futuros para explorar la posibilidad de valorizar los metales contenidos en las escorias, principalmente los que se encuentran en las fracciones más móviles como Cu y Mn.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha sido financiado por el proyecto CuSlag2RM - ERA-MIN3 (PCI2024-153497) a través de MICIU/AEI/10.13039/501100011033.

## REFERENCIAS

- Álvarez-Valero, A.M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán M. A., Nieto J. M., Sáez R., Delgado J., Caraballo M. (2008): Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environ. Geol.*, **55**, 1797–1809, DOI: 10.1007/s00254-007-1131-x.
- Piatak, N., Parsons, M.B., Seal II, R.R. (2014): Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Appl. Geochem.*, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.04.009.
- Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M. (1999): Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, **382**, 317-327.

# Remediación de aguas contaminadas por cadmio mediante el empleo de aragonito biogénico procedente de la jibia de sepia (*Sepia officinalis*)

Gustavo Hildebrando Apaza Llantoy (1), Carlos Pérez-Garrido (2), José Manuel Astilleros (2,3\*)

(1) Círculo de Investigación en Minería y Medio Ambiente. Universidad Nacional Agraria La Molina, 15024, Lima (Perú)

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

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

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

**Palabras Clave:** Cadmio, Biomineral, Aragonito, Descontaminación. **Key Words:** Cadmium, Biomineral, Aragonite, Remediation

## INTRODUCCIÓN

Son numerosos los estudios en los que se emplean biominerales para la eliminación de metales pesados del agua mediante una disminución de su biodisponibilidad. Se trata de materiales que suelen poseer superficies porosas, con una elevada superficie específica, alta solubilidad y reactividad en comparación con su contrapartida abiogénica (Mann et al., 1989). Entre los diferentes biominerales, la jibia de la sepia es especialmente apropiada ya que es una fuente abundante y renovable de aragonito ( $\text{CaCO}_3$ ) biogénico, y al ser su material reciclable puede emplearse en la economía circular. Estos materiales, debido a su elevada reactividad, son susceptibles de ser modificados composicional y texturalmente, como por ejemplo su transformación a hidroxiapatito ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), con el objetivo de mejorar sus propiedades (Reinares-Fisac et al., 2017). El objetivo del presente estudio es determinar: a) los mecanismos de sorción que operan sobre la superficie de estos materiales biogénicos (primario y modificado) tras su interacción con aguas contaminadas en cadmio, y b) su efectividad en la eliminación de este elemento.

## MÉTODOS

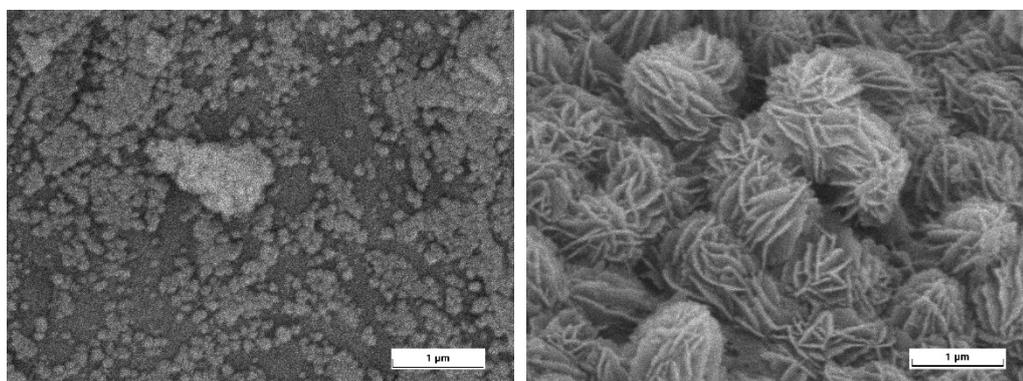
Los materiales empleados fueron fragmentos de jibia de sepia (1,0 -1,6 mm de diámetro) de origen primario (Ar) o transformados a hidroxiapatito (HAp) tras hacerlos interaccionar con una solución 2M de fosfato amónico dibásico durante 24 horas y a 100° C. Previamente, se determinó la superficie específica (mediante el método BET) de ambos materiales. Estos fragmentos se pusieron en contacto con soluciones de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{CdCl}_2$ ) de diferente concentración (50 y 500 ppm) y tiempos de interacción comprendidos entre 5 minutos y 7 días. La interacción se llevó a cabo utilizando 0,5 g de fragmentos y 50 mL de solución de cadmio en tubos de polipropileno sometidos a una agitación utilizando un mezclador de rodillos (Stuart SRT2) a temperatura ambiente (aprox. 20°C). Una vez terminados los experimentos, se extrajeron los fragmentos sólidos para su posterior análisis mediante SEM-EDX y DRX. Las concentraciones de cadmio en las soluciones fueron analizadas mediante ICP-OES.

## RESULTADOS

Los resultados del análisis BET mostraron un incremento notable de la superficie específica de las muestras de HAp (5,00  $\text{m}^2/\text{g}$ ) en comparación con el Ar (0,93  $\text{m}^2/\text{g}$ ). En los experimentos de interacción de los fragmentos de Ar con soluciones de 50 y 500 ppm se observó un rápido descenso del Cd en solución hasta alcanzar valores finales por debajo de 1 ppm (0,69 y 0,66 ppm, respectivamente). En el caso del HAp se obtuvo valores de concentración muy bajos (0,22 ppm) cuando se emplearon 50 ppm, comparables a los resultados obtenidos en los experimentos en los que se empleó Ar. Sin embargo, en los experimentos en los que se empleó una alta concentración de Cd (500 ppm) la disminución de la concentración de este elemento se produjo lentamente, obteniendo una concentración final muy elevada (177 ppm).

El estudio de los fragmentos de Ar y HAp recuperados tras la interacción con las diferentes soluciones de  $\text{CdCl}_2$  mostró la formación de nuevos precipitados sobre la superficie en el caso de los fragmentos de Ar (Fig. 1) tapizando la superficie y mostrando en EDX una alta proporción de Cd. Además, los análisis de DRX confirmaron la presencia de otavita ( $\text{CdCO}_3$ ) en aquellas muestras con mayores tiempos de reacción y concentración. En cuanto a los

fragmentos de HAp, aparentemente presentaron el mismo aspecto que los de Ar a baja magnificación. Sin embargo, al observar la superficie en detalle (Fig. 1) se observó que se encontraba completamente recubierta por pequeños cristales de hidroxiapatito en forma de pequeños agregados. Los análisis de EDX llevados a cabo sobre la superficie de estos fragmentos, confirmó la presencia de Cd, aunque con valores más bajos que los obtenidos en la superficie de los fragmentos de Ar. Sin embargo, los resultados de DRX en las muestras de HAp no mostraron la presencia de nuevas fases minerales tras la interacción con las soluciones ricas en Cd, ni siquiera para tiempos de reacción prolongados.



**Fig 1.** Imágenes de electrones retrodispersados de la superficie de fragmentos de jibia de sepia (Ar) (imagen izquierda) mostrando precipitados romboédricos de otavita, y fragmentos de jibia de sepia modificados (HAp) mostrando agregados de hidroxiapatito tapizando toda la superficie (imagen derecha). Ambas imágenes corresponden a la interacción de 50 ppm de  $\text{Cd}^{2+}$  durante 6 horas.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La interacción de soluciones de cadmio con fragmentos de la jibia de sepia dependió en gran medida del tipo de sustrato utilizado (primario o modificado), condicionando los mecanismos de sorción involucrados en la eliminación del cadmio en solución. A partir de los datos obtenidos, se ha comprobado que la eliminación del cadmio utilizando Ar se produce mediante un proceso de disolución-precipitación, en el cual el aragonito se disuelve, aportando al medio  $\text{CO}_3^{2-}$  que reacciona rápidamente con el Cd en solución para dar lugar a una fase sólida (otavita,  $\text{CdCO}_3$ ) de solubilidad muy baja (Stipp et al., 1993). Este proceso es muy efectivo y rápido ya que el Ar posee una superficie específica muy elevada, proporcionando una interacción continua de la superficie con la solución.

Por otro lado, los fragmentos de HAp se han mostrado muy eficaces a la hora de eliminar Cd en solución cuando se encuentra en bajas concentraciones (50 ppm). Sin embargo, cuando la concentración de Cd en el medio es elevada (500 ppm), la efectividad se ve drásticamente reducida. Este doble comportamiento se puede explicar mediante un mecanismo de sorción diferente al observado con Ar. Mientras que para los fragmentos de Ar predomina un proceso de disolución-precipitación, en el caso de HAp el mecanismo de sorción principal debe ser la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  sobre la superficie de los cristales de hidroxiapatito. Este hecho podría explicar la alta efectividad en la eliminación de  $\text{Cd}^{2+}$  en solución, siempre que existan superficies disponibles para su adsorción. Una vez alcanzado un cierto umbral, las superficies no tendrían capacidad para adsorber más  $\text{Cd}^{2+}$  de la solución, deteniéndose el proceso. Aun así, se ha observado que el proceso de adsorción en HAp se producen de forma más rápida (en solo unas pocas horas) que los procesos de disolución-precipitación sobre Ar, debido principalmente a la mayor superficie específica lograda en la transformación de aragonito a hidroxiapatito.

## REFERENCIAS

- Reinares-Fisac, D., Veintemillas-Verdaguer, S., & Fernández-Díaz, L. (2017). Conversion of biogenic aragonite into hydroxyapatite scaffolds in boiling solutions. *CrystEngComm*, *19*(1), 110-116.
- Stipp, S. L., Parks, G. A., Nordstrom, D. K., Leckie, J. O. (1993). Solubility-product constant and thermodynamic properties for synthetic otavite,  $\text{CdCO}_3$  (s) and aqueous association constants for the Cd(II)- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  system. *Geochim. Cosmochim. Acta* *57*, 2699-2713.
- Mann, S., Webb, J., Williams, R. J. P. (1989). *Biomineralization. Chemical and Biochemical Perspectives*. VCH Publishers (UK), 221 p.

# Nanoarquitecturas Metal-Organic Frameworks-arcilla conformadas como películas para uso en purificación de agua

Pilar Aranda (1\*), Lourdes Boizas (1), Javier Corral (1), Javier Perez-Carvajal (1)

(1) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid (España)

\* corresponding author: [pilar.aranda@csic.es](mailto:pilar.aranda@csic.es)

**Palabras Clave:** montmorillonita, MOF, nanoarquitecturas, membranas. **Key Words:** montmorillonite, MOF, nanoarchitectonics, membranes.

## INTRODUCCIÓN

La presencia de contaminantes de distinta naturaleza, especialmente los denominados emergentes, va aumentando con el paso de los años debido a factores humanos que incluyen las excreciones humanas y de animales de granja. Estos contaminantes, que se disuelven en el agua como moléculas o partículas de reducido tamaño (nanómetros) requiere de la búsqueda de alternativas para mitigar el problema asociado a su presencia en el agua. Tradicionalmente se han propuesto soluciones basadas en costosos sistemas de filtración que requieren el uso de presión externa para impulsarlos o a través de la adsorción de estos contaminantes en materiales microporosos cuya recuperación del medio acuoso es compleja. Para reducir el rango de presión necesario y permitir el flujo de agua de manera eficiente se utilizan películas finas y materiales porosos de alta difusión. En este contexto podrían ser especialmente útiles los compuestos del tipo de las denominadas redes metal-orgánicas (MOFs). Estos sólidos están formados por partículas cristalinas que suelen presentar alta porosidad debido a la organización estructural conferida por el enlace de coordinación entre los átomos de metales o agrupación de metales y las moléculas orgánicas que actúan como ligandos (Yan, et al., 2022). No obstante, el empleo extensivo de MOFs presenta un gran reto en relación a su procesado, por lo que habitualmente es necesario su combinación con materiales de otra naturaleza, generalmente agentes aglomerantes y polímeros. En este contexto, en el presente estudio nos hemos planteado el desarrollo de un nuevo sistema basado en el desarrollo de nanoarquitecturas (Ruiz-Hitzky, et. al. 2012) del tipo MOF/arcilla a fin de abordar su conformación como películas y su posterior su uso en eliminación de contaminantes. En concreto se ha explorado el uso de MOFs de la familia UiO-66, preparados a partir de  $ZrCl_4$  y ácido tereftálico (Cavka, et al., 2008), ya que presenta una estructura cristalina con tamaño de poro del orden de 1 nm, además de alta estabilidad térmica y química. Este MOF se ha asociado a una arcilla laminar tipo esmectita, en concreto una montmorillonita de Wyoming y su heteroestructura ha sido conformado como películas, evaluando las propiedades de eliminación de azul de metileno, elegido como contaminante modelo, en aguas.

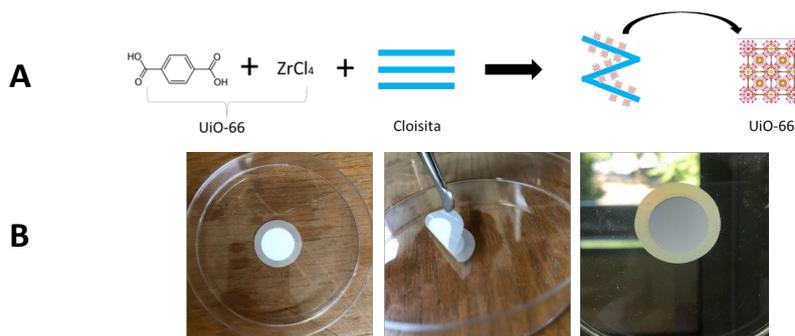
## EXPERIMENTAL

Se ha utilizado una montmorillonita tipo Wyoming comercializada con el nombre Cloisita®Na por Southern Clay Products ( $Na_{0,33}(AlMg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$ ; ccc: 93 mEq/100g). En la preparación del MOF UiO-66 se ha empleado  $ZrCl_4$  (99 %, Aldrich), ácido tereftálico (98 %, Aldrich) y N,N-dimetilformamida (DMF) (99,8 %, Sigma-Aldrich). En la preparación de las membranas se han usado como soportes películas de policarbonato de 0,1  $\mu m$  de poro y un tamaño de 25 mm y 47 de diámetro (Whatman). Para la preparación de la nanoarquitectura UiO-66/montmorillonita se a partir de los precursores de MOF disueltos en DMF y en presencia de la arcilla, en una relación para obtener una proporción en peso 1/4 MOF/arcilla. La mezcla se mantuvo a 120°C durante 24 h. A continuación, se centrifugó, se lavo 3 veces con DMF y finalmente el sólido recuperado se dispersó en metanol (99,5%, Scharlau) para intercambiar el disolvente. Finalmente, el sólido se secó a 120°C por 2 h. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (FE-SEM) y se determinaron las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para establecer sus características texturales. Las membranas UiO-66/montmorillonita se prepararon a partir de una dispersión inicial de 0,5% m/v de la nanoarquitectura en agua, preparando distintas diluciones a partir de las cuales se usan volúmenes conocidos para filtrar a vacío sobre los soportes de policarbonato, a fin de obtener membranas de distintas superficies y espesores.

Las membranas se caracterizaron mediante FE-SEM y se emplearon en la eliminación de azul de metileno en agua en concentración de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  mediante un proceso de filtración por gravedad. Para establecer la capacidad de adsorción de azul de metileno por las películas, se realizaron experimentos donde la membrana se mantuvo en un volumen similar de la disolución durante 24 h.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La Fig. 1 muestra un esquema del proceso de preparación de las nanoarquitecturas UiO-66/montmorillonita y el aspecto de las membranas preparadas a partir de ella. Mediante DRX se confirma la formación del UiO-66 y el mantenimiento de la estructura de la montmorillonita si bien se produce un ligero desplazamiento del pico 001. Las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  confirman la naturaleza porosa de las nanoarquitecturas obtenidas y las imágenes de FE-SEM confirman que el MOF se presenta en forma de nanopartículas de unos 200 nm que se asocian sobre las partículas de la arcilla que aparecen desorganizadas. La efectividad de separación de azul de metileno en el proceso de membrana varía con el espesor de la misma, observándose que para un volumen similar de líquido la velocidad de paso y la concentración del azul metileno en el líquido permeado la película con un espesor de 86 micras de espesor y 1,7 cm de diámetro alcanza un flujo de  $155 \text{ L/h m}^2$  y se consigue la total eliminación del contaminante. Cuando se compara con la eficacia en un proceso de adsorción puro, manteniendo inmersa la película en una la disolución de azul metileno hasta equilibrio, se comprueba que no es posible eliminar por completo este de la disolución. Este resultado sugiere que en el proceso de separación utilizando la película como membrana deben concurrir varios fenómenos asociados a la conformación como película en el proceso de eliminación de sistemas procesados a partir de la heteroestructura MOF-arcilla. Estos resultados confirman el potencial de este tipo de heteroestructuras tanto en la fabricación de películas como su uso posterior en procesos eficientes de eliminación de contaminantes en agua.



**Fig. 1.** Esquema del proceso de formación de las nanoarquitecturas MOF/arcilla (A) e imágenes del aspecto de las membranas formadas (B).

## AGRADECIMIENTOS

El estudio es parte del proyecto de I+D+i PID2022-137889OB-I00, financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033/ y “FEDER Una manera de hacer Europa”. J. P.-C. agradece la ayuda Ramon y Cajal ref. RYC-2022-037460-I, financiada por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y FSE+.

## REFERENCIAS

- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. & Lillerud, K. P. (2008): A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J. Amer. Chem. Soc.*, **130**, 13850–13851. DOI: 10.1021/ja8057953.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Bolver, C. (2012): Nanoarchitectures based on clay materials. Capítulo 4 en: “Manipulation of Nanoscale Materials: An Introduction to Nanoarchitectonics”, K. Ariga, ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 87–111.
- Yan, C., Jin, J., Wang, J., Zhang, F., Tian, Y., Liu, C., Zhang, F., Cao, L., Zhou, Y., Han, Q. (2022): Metal–organic frameworks (MOFs) for the efficient removal of contaminants from water: Underlying mechanisms, recent advances, challenges, and future prospects. *Coord. Chem. Rev.*, **468**, art. #214595. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214595.

# Uso de la huella instrumental espectrofotométrica para evaluar muestras aptas en la fabricación de cal

María Gracia Bagur-González (1,2), Giuseppe Cultrone (3), Salvador Morales Ruano (2,3\*)

(1) Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. Universidad de Granada-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 18100 Armilla-Granada (España)

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

\* corresponding author: [smorales@ugr.es](mailto:smorales@ugr.es)

**Palabras Clave:** cal, espectrofotómetro, huella instrumental. **Key Words:** lime, spectrophotometer, instrumental fingerprint.

## INTRODUCCION

De los numerosos afloramientos calizos, con contenidos arcilloso y silíceo variable, que aparecen en Granada (y en general en Andalucía), para este trabajo se han seleccionado muestras de materias primas a priori aptas para la fabricación de cales procedentes de cuatro zonas de la provincia de Granada, partiendo del trabajo de Rodríguez Ávila (1912), en el cual sobre la base del índice hidraulicidad y del contenido en arcillas, identificaba un conjunto de afloramientos que, al menos preliminarmente, reunían las características adecuadas para su utilización como materia prima para la obtención de cales hidráulicas naturales. En concreto, los materiales utilizados proceden de afloramientos de calizas, calizas silíceas, margocalizas o margas de Sierra Elvira, Montefrío y Calicasas (Zonas Externas, Cordilleras Béticas), de edades diferentes (Sierra Elvira, Jurásico; Montefrío, Cretácico Superior-Paleógeno; Calicasas: Neógeno -Instituto Geológico y Minero de España, 1988a, 1988b, 1992-). Los detalles sobre estos materiales han sido descritos en trabajos previos (Morales et al. (2022), Parra-Fernández et al. (2024)).

El espectrofotómetro es un instrumento que se usa comúnmente para la determinación del color de los materiales. Este equipo, que aporta valores diferenciales respecto a otras técnicas de estudio como son el hecho de ser portátil, rápido en la obtención de datos y no destructivo, permite obtener el espectro de reflectancia de las muestras en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 360 y 740 nm. De acuerdo con Cultrone et al. (2005), habitualmente los colores son expresados mediante los sistemas CIELab (que utiliza los valores  $L^*a^*b^*$ ) o CIELCh (que utiliza los parámetros  $L^*C^*h^*$ ). En este trabajo, puesto que apenas se observan diferencias de color entre los materiales estudiados, se propone abordar el problema por una vía diferente, consistente en trabajar con los valores del espectro completo obtenido del espectrofotómetro, que se puede considerar como la huella instrumental de cada muestra analizada, combinado con la aplicación de técnicas quimiométricas que permitan distinguir agrupamientos naturales de muestras.

## METODOLOGÍA

Para este trabajo se han utilizado 55 muestras procedentes de los afloramientos de Sierra Elvira, Montefrío y Calicasas. Estas muestras han sido asignadas a un tipo de cal hidráulica natural (NHL-2, NHL-3.5, NHL-5, en los que los números se refieren a su resistencia a la compresión en MPa a los 28 días), de cemento natural o a materiales inadecuados para la producción de este tipo de cales, de acuerdo con Parra-Fernández et al. (2024). Las muestras fueron analizadas mediante un espectrofotómetro Konica Minolta CM-700d. Para el tratamiento quimiométrico de los datos se ha utilizado el paquete informático PLS\_Toolbox® en entorno MATLAB®.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Con los datos obtenidos del espectrofotómetro, tras ensayar con varios algoritmos para el preprocesado de datos espectrales, los mejores resultados se obtuvieron con la aplicación de un suavizado sobre cada huella instrumental usando un filtro de Savitzky-Golay (primera derivada y ajuste polinómico de segundo orden). Esto dio lugar a la generación de una matriz preprocesada de las 55 muestras con 39 valores de longitudes de onda (360-720 nm, cada 10 nm). Dicha matriz se utilizó como base para realizar el estudio quimiométrico. Tras su autoescalado, se aplicaron métodos de reconocimiento de pautas no supervisados para observar el agrupamiento natural de las muestras, con independencia del tipo de muestra en función de las litologías. El Análisis Jerárquico de Clusters (HCA) se realizó

utilizando como distancia de medida la de Mahalanobis y como criterio de aglomeración el método de Ward. Utilizando como criterio interno de aglomeración dos tercios de la distancia máxima obtenida en la aglomeración ( $D_{\text{máxima}}$ ), se observaron tres agrupamientos. De ellos, un grupo contiene mayoritariamente las muestras que, de acuerdo con Parra-Fernández (2024), pertenecerían a alguno de los tipos de NHL definidos en dicho trabajo. Los otros dos grupos contienen muestras con bajo contenido en CaO, muestras con bajo índice de cementación y algún cemento natural, por lo que no son susceptibles de ser utilizadas para la fabricación de cales. El análisis de componentes principales (PCA) indicó que cuatro componentes explican el 96,59% de la varianza acumulada del modelo. Atendiendo a los *scores* recibidos para las dos primeras componentes (que explican un porcentaje de varianza total igual a 77,20%) se observa la aparición de tres grupos, de características generales similares a los *clusters* obtenidos en el HCA. Considerando a continuación sólo las muestras del grupo apto para la fabricación de cales hidráulicas naturales, se procedió a realizar un nuevo reconocimiento de pautas no supervisadas, utilizando los mismos criterios para la distancia y aglomeración descritos anteriormente. Mediante el HCA se observó la aparición de dos agrupamientos. En este caso, un grupo contiene mayoritariamente las muestras que, de acuerdo con Parra-Fernández et al. (2024), pertenecerían a los tipos NHL-3.5 y NHL-5, mientras que el otro grupo contiene principalmente muestras caracterizadas como NHL-2 o aglomerante natural con elevada hidraulicidad. El análisis de PCA indicó que cuatro componentes explican el 96,18% de la varianza acumulada del modelo. Atendiendo a los *scores* recibidos para las dos primeras componentes (que explican un porcentaje de varianza total igual a 73,75%) se observa la aparición de dos agrupamientos, de nuevo, de características generales similares a los *clusters* obtenidos en el HCA.

## CONCLUSIÓN

Con el procedimiento expuesto anteriormente, se pone de manifiesto que, mediante el uso combinado de un analizador portátil (como es el espectrofotómetro) y la aplicación de técnicas quimiométricas a las huellas instrumentales, permite distinguir en primer lugar entre muestras aptas y no aptas para la fabricación de cales hidráulicas naturales y, a continuación, dentro de las muestras aptas, entre muestras con NHL-2 y NHL-3.5, y muestras con NHL-5, convirtiendo este procedimiento en una herramienta muy útil como método de *screening*.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con muestras tomadas para el proyecto de investigación PID2020-119838RA-100 de la Agencia Estatal de Investigación y del Ministerio de Ciencia, Innovación e Universidad. Anna Arizzi y Clara Parra Fernández participaron también en la toma de muestras y aportaron sus sugerencias para este trabajo.

## REFERENCIAS

- Cultrone, G., Cazalla, O., Rodríguez, C., de la Torre, M.J., Sebastián, E. (2005) Técnicas no destructivas aplicadas a la conservación del patrimonio arquitectónico. Colorimetría. Boletín del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico, **53**, 6-10
- Instituto Geológico y Minero de España (1988a): Mapa geológico de España. Escala 1:50.000. Hoja 1009/19-41. Granada. DL: M-30.451 <https://info.igme.es/cartografiadigital/geologica/Magna50Hoja.aspx?Id=1009> [consulta: 29 octubre 2024].
- Instituto Geológico y Minero de España (1988b): Mapa geológico de España. Escala 1:50.000. Hoja 1008/18-41. Montefrío. DL: M-30.452 <https://info.igme.es/cartografiadigital/geologica/Magna50Hoja.aspx?Id=1008> [consulta: 29 octubre 2024].
- Instituto Geológico y Minero de España (1992): Mapa geológico de España. Escala 1:50.000. Hoja 990/18-40. Alcalá la Rea. DL: M-10.720-1992. <https://info.igme.es/cartografiadigital/geologica/Magna50Hoja.aspx?Id=990> [consulta: 29 octubre 2024].
- Morales Ruano, S., Arizzi, A., Cultrone, G., Parra-Fernández, C., Bagur González, M.G. (2022) Geoquímica de niveles carbonatados de la provincia de Granada utilizables para la fabricación de cal hidráulica natural: datos preliminares. Macla: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, **26**, 132-133
- Parra-Fernández, C., Arizzi, A., Secco, M., Cultrone, G. (2024): The manufacture of natural hydraulic limes: Influence of raw materials' composition, calcination and slaking in the crystal-chemical properties of binders. Cement and Concrete Research, **185**, 107631. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2024.107631>
- Rodríguez Ávila, M. (1912): Investigaciones analíticas sobre cales hidráulicas de la provincia de Granada. Congreso de la Asociación Española para el Progreso de la Ciencia. Sección 3º Ciencias Físico Químicas, 19-32.

# Proyecto de innovación docente en ESO. Desmitificando catástrofes: volcanes y terremotos

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

(1) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla, 41014, Sevilla (España).

\* corresponding autor: [cbarba@us.es](mailto:cbarba@us.es)

**Palabras Clave:** Riesgo, volcán, erupción, terremoto, scape-room. **Key Words:** Risk, volcano, eruption, earthquake, scape-room.

## INTRODUCCIÓN

Las Ciencias de la Tierra son una de las cuatro Ciencias Básicas reconocidas por la Agencia Estatal de Investigación (<https://www.aei.gob.es/>), pero actualmente siguen sin tener un trato proporcional en el currículo educativo de las enseñanzas obligatorias. Como consecuencia de su escasa presencia en Educación Primaria y Secundaria, la geología carga el lastre de ser una ciencia relacionada con catástrofes. Nuestra sociedad recurre a geólogos ante episodios naturales “catastróficos”: terremotos, que a veces desencadenan tsunamis, erupciones volcánicas, colapsos de laderas que arrastran barrios enteros, inundaciones que sumergen pueblos... se resaltan sus consecuencias, pero poco se analizan socialmente sus causas, ya que nuestra sociedad es poco crítica y prefiere echar balones fuera, como en el reciente episodio de la Dana de Valencia “la lluvia no sabe llover”. Aunque es cierto que la mayoría estos eventos no pueden evitarse, si pudieran minimizarse sus consecuencias, si la sociedad tuviese algo más de conocimiento sobre el funcionamiento terrestre.

A la vista de situaciones geológicas de interés social (la erupción del volcán de la Palma en septiembre de 2021, el terremoto de Marruecos en septiembre de 2023 o los continuos terremotos precedentes a erupciones volcánicas desde enero de 2024 en Grindavík, Islandia) se desarrolló este proyecto, durante el tercer trimestre del curso 23/24, como aporte de una información social necesaria, abordada desde la enseñanza secundaria. El objetivo fue acercar a los estudiantes de centros de secundaria de Sevilla información relevante sobre erupciones volcánicas y terremotos, aprendiendo desde la práctica del alumnado, de forma lúdica e investigativa.

## DESCRIPCIÓN DE LA INTERVENCIÓN

La intervención se diseñó para ocupar dos sesiones de una hora de la asignatura Biología y Geología, de 1º ESO, en los centros IES Punta del Verde (3 líneas) y Colegio Mercedes (2 líneas), y con alumnos de 1º de Bachillerato del IES Federico Mayor Zaragoza (1 línea). Esto supuso un total de 150 estudiantes.

### Trabajo formativo inicial

La sesión se inició con una sesión introductoria desarrollada a partir de preguntas relacionadas con las dos temáticas propuestas: **1. Terremotos:** ¿Qué provoca un terremoto? ¿Cómo se llama el punto donde se origina? ¿pueden producirse en el mar? ¿hay zonas más propensas que otras? ¿cómo se propaga y se mide la energía de un terremoto? **2. Volcanes:** ¿qué provoca un volcán? ¿dónde pueden producirse? ¿hay zonas más propensas que otras? ¿son peligrosos? ¿qué tipos hay? ¿qué sale de los volcanes? ¿siempre se comporta igual un volcán? La actividad participativa se desarrolló con cartelería ilustrativa de apoyo y sobre un mapamundi tectónico (Fig. 1).

Los últimos 15 minutos de la sesión se expuso un muestrario de productos volcánicos (piroclastos y rocas de distinto tipo) por el aula, mientras seguía el debate grupal sobre las características de las muestras que iban pasando por las manos de los presentes.

### Actividad grupal “scape-room Salvaos de la erupción”

Habiendo trabajado los aspectos teóricos, como actividad para reconocer el aprovechamiento de la sesión, se diseñó un scape-room para ser realizado por equipos de 5 personas, en los que los concursantes tuvieron que solucionar 5 retos consecutivos con enigmas tanto analógicos como interactivos (Fig. 2).

Reto 1: ubicar una erupción volcánica y un terremoto históricos sobre el mapa.

Reto 2: calcular el epicentro de un terremoto mediante triangulación sísmica (Giner-Robles et al. s.f.)

Reto 3: crear una simulación de terremoto a partir de ciertas condiciones (<https://www.iris.edu/app/10.5/>).

Reto 4: resolver las condiciones de erupción de un volcán determinado (<https://nationalgeographic.org/forces-nature/vol-create.html>).

Reto 5: completar un crucigrama y extraer un código de letras para abrir la puerta al búnker de seguridad.



*Fig. 1. Mapa tectónico con tarjetas del Reto 1 colocadas*



*Fig. 2. Alumnas resolviendo los retos 2 y 3 del scape-room*

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El desarrollo de la actividad fue un éxito en todas sus intervenciones. De las seis veces que se realizó la actividad sólo en un centro hubo una línea de alumnos de 1º ESO en la que un único grupo consiguió completar el recorrido en la hora disponible para ello. En el resto de las intervenciones los grupos lograron acabar la actividad. El tiempo necesitado para finalizar el scape fue en término medio 48 minutos. El grupo ganador absoluto lo logró en 37 minutos. A todos los participantes se premió con una libreta y bolígrafo, y los ganadores de cada línea consiguieron un libro sobre volcanes que donaron a la biblioteca del centro.

El desarrollo de los retos fue correctamente solventado por la mayoría de los equipos, retrasándose a veces por el uso deficiente de los equipos informáticos (mala escritura con teclado, errores en la introducción de direcciones web...) o necesidad de traducción de términos en inglés.

La actividad fue evaluada al finalizar la intervención por los alumnos de manera informal, indicando que les había parecido muy interesante, que habían reforzado y aprendido conceptos y contenidos que desconocían y que ni imaginaban. Todos los alumnos solicitaban más actuaciones similares.

Los docentes de los tres centros involucrados nos solicitaron al finalizar la intervención que la repitamos en este curso 24/25, añadiendo las líneas de 4º ESO que no se habían contemplado en la primera intervención. De esto podemos concluir que es una intervención adecuada para apoyar la enseñanza de ciencias de la tierra y despertar vocaciones geológicas entre los alumnos y alumnas de secundaria, lo que se busca con otros proyectos similares como Geo-school (Calonge et al., 2012) o Mivide (Delgado et al., 2024).

## AGRADECIMIENTOS

Actividad financiada por la Convocatoria de Ayudas para Actividades de Divulgación Científica (IV.2). VII Plan de Investigación y Transferencia Universidad de Sevilla, anualidad 2024.

## REFERENCIAS

- Calonge, A., López, M. D., Meléndez, G., & Fermeli, G. (2012): Geoschools, el reto de mejorar la enseñanza de la Geología en la Educación Secundaria Europea. En A. Miguel Sarmiento, M. Cantano Martín, & G. Ruiz de Almodóvar Sel (eds.), Comunicaciones del XVII Simposio sobre Enseñanza de la Geología. ISBN 978-84-15633-09-9, pp. 48-53.
- Delgado, J., Barba-Brioso, C., Campos, P., Martín, D. & Carretero, M.I. (2024): Proyecto MIVIDE: Minerales en la Vida Cotidiana y el Desarrollo. En A. Ruiz Constán, C. Marín Lechado & A. Pedrera Parias (eds.), Geotemas, 20, pp. 507-510. <https://www.youtube.com/watch?v=vxzNMXXaINE>
- Giner-Robles, J.L., Pozo, M., Carenas, B., Domínguez, C., García, A., Regadío, M. & De Soto, I.S. (s.f.): Riesgo sísmico: localización de un sismo. Geodocente Open Courseware Consortium. Universidad de Madrid. 11 pp.

# Archaeometric study of a broad collection of pre-Roman bronze fibulae from the center of the Iberian Peninsula

Suset Barroso Solares (1,2,3\*), Elvira Rodríguez-Gutiérrez (1,2), Ana I. Quílez-Molina (1,3), Óscar Fadón (1,3), Carlos Sanz-Mínguez (1,2), Javier Pinto (1,2,3)

(1) Study, Preservation, and Recovery of Archaeological, Historical and Environmental Heritage (AHMAT) Research Group, Condensed Matter Physics, Crystallography, and Mineralogy Department, Faculty of Science, University of Valladolid (Spain), Paseo de Belen 7, 47011 Valladolid (Spain)

(2) Centro de Estudios Vacceos Federico Wattenberg, Faculty of Philosophy and Literature, University of Valladolid, Valladolid, Spain

(3) BioEcoUVA Research Institute on Bioeconomy, University of Valladolid (Spain)

\* corresponding author: [suset.barroso@uva.es](mailto:suset.barroso@uva.es)

**Palabras clave:** Fluorescencia de rayos X, Composición elemental, Pintia, Vacceos. **Key Words:** X-ray fluorescence, Elemental composition, Pintia, Vacceos.

## INTRODUCTION

This work summarizes the results of an archaeometric study of pre-Roman bronze fibulae found at the Pintia site (Padilla de Duero/Peñañiel, Valladolid, Spain), located in the center of the Northern plateau of the Iberian Peninsula. Pintia was a large Vaccean city that developed in the second Iron Age, from the 5th century BC. overcoming the change of era in the Romanization process, at which time it could house around 8 to 10 thousand people (Pinto *et al.*, 2021; Sanz Mínguez, 1997). The archaeological research carried out on this site, over more than four decades, has provided important findings, among which it is worth highlighting the collection of fibulae with some 370 specimens, which places it in second place after Numancia (Soria) regarding the total number of this kind of finding (Rodríguez Gutierrez, 2024). This large set is also relevant both for the diversity of models and for the perfect state of conservation of many of the pieces, constituting a magnificent testimony of the metallurgical activity of the Vaccean people (Fig. 1). At the same time, there are a series of pieces that find their parallels among the finds of other bordering ethnic groups (Celtiberia, Vetonia and Autrigón world) and in more distant regions, such as Tras Os Montes, Gallaecia or even Central Europe (Rodríguez Gutierrez, 2024).

## SAMPLES AND METHODS

With the aim of improving our knowledge about Vaccean metalwork, and trying to look for evidence of its political and commercial relationships with other cultures, a selection of sixty-three fibulae from the archaeological site of Pintia (Fig. 1.a) has been studied by X-ray Fluorescence. For the analysis, a portable Micro-FRX ELIO X-ray Fluorescence (XRF) spectrometer (Bruker) was used, equipped with a rhodium X-ray microfocus tube (10-50 kV, 5-200  $\mu$ A, 4 W) and a 50 mm<sup>2</sup> SDD detector with CUBE technology. The spectrometer has a motor and control software to make elemental composition maps of up to 10 x 10 cm<sup>2</sup>. The measurements were made in air at 40 kV, 80  $\mu$ A and 60 seconds of data collection. At each point studied, two point measurements were made separated by 100  $\mu$ m and the obtained signal was averaged. The qualitative and quantitative analysis of the results obtained was carried out using the ESPRIT Reveal software, being able to detect elements from Al to U.

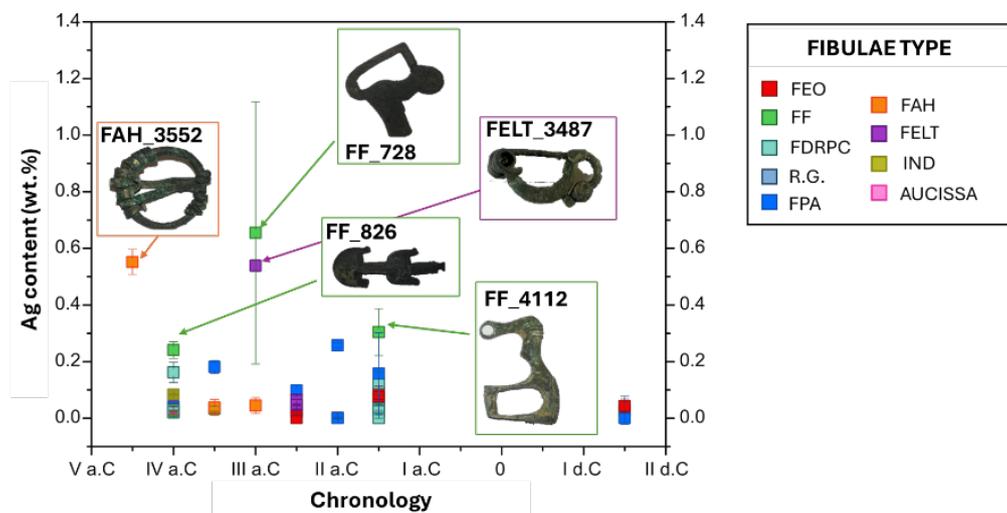
Several parts of each fibula were studied, reaching a total number of three hundred and ninety points analyzed, to ensure the representativeness of the obtained results, as well as to identify differences between the pieces that make up the most complex specimens. Moreover, elemental composition maps were obtained for some representative or complex pieces (Fig. 1.b).



**Fig 1.** (a) Examples of bronze fibulae recovered at Pintia with diverse morphologies. (b) Example of an elemental composition map of a fibulae with bronze and bone parts.

## RESULTS AND CONCLUSIONS

The obtained results allow for the identification of the main composition of the bronze alloys, generally presenting very low amounts of lead (< 5 wt.%) and a broad range of tin (generally between 5 and 40 wt.%). However, a significant number of pieces with high lead contents (from 10 to 75 wt.%) are also found in this collection. In addition, it was possible to evaluate the effects of the patina on a representative selection of pieces that present polished areas, obtaining a good qualitative agreement between the results obtained from the patina and the polished surfaces (e.g., correlative order regarding tin content is generally preserved, although notable tin enrichment on the patina was detected, while measured lead contents are rather stable), in good agreement with previous results (Holakooei *et al.*, 2021). Finally, the hypotheses about a possible different provenance of some notable pieces have been reinforced by the detection of anomalous contents of some elements (e.g., silver, antimony, gold, etc.) (Figure 2).



**Fig 2.** Ag content (weight %) of the studied fibulae from Pintia.

## REFERENCES

- Holakooei, P. Oudbashi, O. Mortazavi, M. Ferretti, M. (2021): On, under and beneath the patina: Evaluation of micro energy dispersive X-ray fluorescence quantitative data on the classification of archaeological copper alloys, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **178**, 106128, DOI: [10.1016/j.sab.2021.106128](https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106128)
- Pinto, J. Prieto, A.C. Coria-Noguera, J.C. Sanz-Mínguez, C. Souto, J. (2021): Investigating glass beads and the funerary rituals of ancient Vaccaei culture (S. IV-I BC) by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, **52**, 170–185. DOI: [10.1002/jrs.6049](https://doi.org/10.1002/jrs.6049)
- Rodríguez Gutiérrez, E. (2024): Las fibulas de la «Vacceia», siglos V al I a.C. Diversidad tipológica y composicional. *Desperta Ferro*, **55**, 1-6.
- Sanz Mínguez, C. (1997): Los vacceos: cultura y ritos funerarios de un pueblo prerromano del valle medio del Duero. La necrópolis de Las Ruedas, Padilla de Duero (Valladolid), *Arqueología en Castilla y León, Memorias 6*, Valladolid, Junta de Castilla y León., Valladolid.

# Estudio mediante espectroscopía Raman y Fluorescencia de Rayos X del retablo de San Cornelio y San Cipriano (El Muyo, Segovia)

Suset Barroso Solares (1,2,3\*), Óscar Fadón (1,3), Pilar Vidal Meler (4), Ángel Carmelo Prieto (1,2), Ana Carmen Pascual Díez (4), Javier Pinto (1,2,3\*)

(1) Study, Preservation, and Recovery of Archaeological, Historical and Environmental Heritage (AHMAT) Research Group, Condensed Matter Physics, Crystallography, and Mineralogy Department, Faculty of Science, University of Valladolid (Spain), Paseo de Belen 7, 47011 Valladolid (Spain)

(2) Centro de Estudios Vacceos Federico Wattenberg, Faculty of Philosophy and Literature, University of Valladolid, Valladolid, Spain

(3) Bio Couva Research Institute on Bioeconomy, University of Valladolid (Spain)

(4) Centro de conservación y restauración de Bienes Culturales de Castilla y León (CCRBC), Dirección General de Patrimonio, Junta de Castilla y León, C. Carretera, 2, 47130 Simancas, Valladolid

\* Corresponding author: [javier.pinto@uva.es](mailto:javier.pinto@uva.es)

**Palabras Clave:** Pigmentos, Maestro de los Luna, Restauración. **Key Word:** Pigments, Maestro de Los Luna, Restoration.

## INTRODUCCIÓN

En la nave lateral de la iglesia parroquial de El Muyo (Segovia) puede encontrarse un retablo dedicado a San Cornelio y San Cipriano, titulares del templo, que pudiera corresponder al retablo mayor original. El retablo es de estilo gótico y consta de seis tablas que muestran diversos pasajes de la vida de ambos santos, pudiendo haberse perdido otras tablas en su traslado, en torno al 1700, a su nuevo emplazamiento en la nave lateral. El estilo de las tablas se corresponde con el del Maestro de los Luna, pintor español activo entre 1480 y 1500, perteneciente al estilo hispano-flamenco castellano. Con este nombre se hace referencia a uno de los dos pintores que colaboran en el retablo de la capilla de Santiago de la catedral de Toledo, que fue fundada por Álvaro de Luna. Dicho retablo, encargado en 1488, fue pintado por Sancho de Zamora y Juan de Segovia, siendo este último a quien generalmente se ha atribuido ser el Maestro de Los Luna. Entre las obras atribuidas, por sus similitudes estilísticas, a este autor se encuentran el citado retablo de San Cornelio y San Cipriano, las tablas de San Francisco y San Antonio (Museo de Bellas Artes de Bilbao) y cuatro tablas conservadas en el Museo del Prado. Un aspecto repetitivo en las obras de este autor es el empleo como modelo de la obra *La Virgen con el Niño* de Rogier van der Weyden, siendo una de las tablas centrales del retablo de San Cornelio y San Cipriano un ejemplo de ello. Sorprende por tanto encontrar un retablo de tan reputado autor en una localidad que, a día de hoy, no alcanza los diez habitantes, siendo necesario profundizar en su estudio y garantizar su preservación. En este trabajo se analiza por primera vez este retablo mediante técnicas físico-químicas no destructivas, con el objeto de identificar la paleta de pigmentos empleada en su elaboración.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El retablo de San Cornelio y San Cipriano consta de seis tablas representando varias escenas del martirio de los Santos titulares (Fig. 1.a), así como una representación de la Virgen con el Niño en la calle central (Fig. 1.b). El retablo se encontraba muy deteriorado, siendo recientemente restaurado recuperando su esplendor original. Para el estudio físico-químico mediante espectroscopía Raman y fluorescencia de rayos X se han seleccionado un total de 45 puntos de análisis en zonas originales, evitando las zonas en las que ha sido necesario llevar a cabo una reintegración pictórica, a fin de identificar la paleta de pigmentos original empleada en la realización del retablo.

El equipo instrumental utilizado para el análisis Raman, que opera en modo macroscópico, es un espectrómetro Raman BWTEK i-Raman, modelo BWS415-785. Se trata de un dispositivo totalmente portable, con excitación proporcionada por la radiación de un diodo laser de 100 mW de potencia y longitud de onda ( $\lambda_0$ ), de 785 nm. Los tiempos de adquisición utilizados están comprendidos entre 1 y 10 s, ajustando la potencia del láser de modo que se asegure la total inocuidad de la interacción láser sobre la muestra. El haz incidente se dispone perpendicular al plano de la muestra y es focalizado a través de un cabezal, que también colecta la radiación dispersada Raman en configuración de retrodispersión. Con estas condiciones experimentales se obtiene una resolución espectral máxima entorno a los 5  $\text{cm}^{-1}$ . El espectrómetro permite analizar un rango espectral comprendido entre los 120 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

El equipo instrumental utilizado para el análisis de Fluorescencia de Rayos X (FRX) es un espectrómetro de micro-FRX ELIO (Bruker) equipado con un tubo microfoco de rayos X de rodio (10-50 kV, 5-200 A, 4 W) y un detector SDD de 50 mm<sup>2</sup> con tecnología CUBE (Fig. 1.a). El espectrómetro cuenta con motorización y software de control para realizar mapas de composición elemental de hasta 10 x 10 cm<sup>2</sup>. En cada punto estudiado se realizaron dos medidas puntuales separadas por 100 µm y se promedió la señal obtenida. El análisis cualitativo y cuantitativo de los resultados obtenidos se realizó empleando el software ESPRIT Reveal.



**Fig 1.** (a) Retablo de San Cornelio y San Cipriano durante su estudio mediante fluorescencia de rayos X. (b) Detalle de la tabla central representando a la Virgen con el Niño (Fuente: CCRBC). (c) Mapa de la presencia de mercurio (Hg) en un detalle del rostro y manto de la Virgen.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio de la composición elemental mediante FRX del conjunto de áreas estudiadas, cubriendo toda la gama cromática del retablo, muestra una presencia ubicua de azufre (S) y calcio (Ca), que se asocia al empleo de yeso ( $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) como bases dispersantes, habiéndose identificado ambos minerales mediante espectroscopía Raman en diversas áreas. Igualmente se encuentran en todas las áreas pequeños contenidos de estroncio (Sr), posiblemente asociado a la presencia de estroncianita ( $\text{SrCO}_3$ ) como impureza del carbonato cálcico. Por otra parte, pueden encontrarse grandes concentraciones de plomo (Pb) en todas las tonalidades, destacando principalmente en las zonas más claras. Debe matizarse que la técnica de FRX proporciona datos que no incluyen únicamente la capa pictórica, sino que tiene cierta capacidad de penetración, y que dependiendo del elemento detectado es posible obtener información de un mayor o menor rango de profundidad, siendo los elementos pesados, como el Pb, los más susceptibles de detectarse hasta mayores profundidades, por lo que los valores “absolutos” obtenidos mediante la cuantificación no deben ser interpretados como valores exactos de la composición de la capa pictórica, sino más bien como valores relativos de la abundancia de cada elemento en el área estudiada, incluyendo las posibles capas subyacentes. Aun así, estos resultados sugieren la existencia de una capa de preparación blanca de hidrocerusita ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), junto a su empleo como pigmento base de las áreas blancas y como accesorio para matizar las tonalidades de las carnaciones y de algunas áreas marrones. La presencia de plattnerita ( $\text{PbO}_2$ ), determinada mediante espectroscopía Raman en las áreas analizadas, puede ser correlacionada con procesos de degradación sufridos por la hidrocerusita. Con respecto a otras tonalidades, destaca el empleo de bermellón (HgS), confirmando su presencia mediante espectroscopía Raman, como pigmento en las áreas rojas, particularmente concentrado en el manto de la Virgen (Fig. 1.c), y en las carnaciones matizado con compuestos de plomo; así como el empleo de compuestos de cobre (Cu) en las áreas azules y verdes. En estas zonas los espectros Raman obtenidos no permitieron confirmar completamente la composición exacta de los pigmentos, probablemente por su degradación, si bien los registros Raman de algunas áreas analizadas y los resultados de su composición elemental sugieren el empleo de malaquita y azurita ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ). En las zonas doradas se identifica el uso de oro (Au) junto con un bol arcilloso, mientras que en zonas con una tonalidad anaranjada se detectan concentraciones importantes de Hg y Pb, pero muy bajos de S, lo que sugiere en ese caso el uso de óxido de mercurio para proporcionar esa tonalidad. Este estudio ha puesto de manifiesto la riqueza de la paleta pictórica empleada en la confección de este magnífico retablo, pudiendo ser un punto de partida para profundizar en el estudio de la obra del Maestro de los Luna.

## REFERENCIAS

- de Cáceres, F. C. (1986). El Maestro de los Luna y el retablo de El Muyo. Boletín del Seminario de Estudios de Arte y Arqueología: BSAA, **52**, 372-378.
- Vagnini, M. Vivani, R. Sgamellotti, A. Miliani, C. (2020). Blackening of lead white: Study of model paintings. J. Raman Spectrosc, **51**(7), 1118-1126. DOI: 10.1002/jrs.5879

# Efectos de la variabilidad ambiental estacional sobre la mineralogía y la composición de la concha del bivalvo *Argopecten purpuratus*

Adrian Barry-Sosa (1\*), Laura Ramajo (2,3), Alejandro B. Rodríguez-Navarro (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18001, Granada (España)

(2) Center for Climate and Resilience Research (CR)2, Santiago (Chile)

(3) Centro de Estudios Avanzados en Zonas Áridas (CEAZA), Coquimbo (Chile)

\* corresponding author: [abarrysosa@ugr.es](mailto:abarrysosa@ugr.es)

**Palabras Clave:** Cocha bivalvos, Acidificación oceánica, Microestructura. **Key Words:** Bivalve shell, Ocean acidification, Microstructure.

## INTRODUCCIÓN

El bivalvo *Argopecten purpuratus* (Lamarck, 1819), de la familia Pectinidae (Fig. 1), tiene un área de distribución amplia a lo largo de la costa pacífica de Sudamérica, desde el norte de Perú hasta Chile. Por su hábitat, este bivalvo está sometido a importantes cambios ambientales ligados a procesos de upwelling estacionales. Este fenómeno, que se produce como resultado de la interacción de vientos de componente sur y suroeste con la corriente de Humbolt, provoca el ascenso de aguas más profundas hacia la superficie del océano. Como consecuencia, se produce un incremento en la productividad debido a una mayor abundancia de nutrientes, pero también se da una disminución de la temperatura, el oxígeno y del pH. La intensidad con la que se produce este fenómeno es variable a lo largo del año, siendo los meses de primavera y verano donde sus efectos son mayores. Estudios previos han demostrado que estos cambios conllevan cambios fisiológicos en el organismo (e.g. Ramajo et al., 2022). El presente estudio pretende examinar si las respuestas a dichas condiciones de estrés afectan a la composición y a la mineralogía de la concha de *A. purpuratus*. Los resultados derivados de este estudio tienen una relevancia doble. Por una parte, permiten obtener datos de cómo determinadas especies de bivalvos responden a condiciones de estrés en su hábitat, en especial aquellas relacionadas con una disminución del pH, lo que facilita comprender cómo podrían ser sus respuestas frente al proyectado proceso de acidificación oceánica (IPCC 2014). Por otro lado, *A. purpuratus* es una especie de interés económico con un valor de exportación neto de 168 millones de dólares USA (Loaiza et al., 2020), por lo que cambios ambientales que afecten a su supervivencia pueden causar pérdidas económicas de entidad.



Fig 1. Vista general de la concha de *A. purpuratus*. Escala: 3 cm.

## MÉTODOS

Para los análisis mineralógicos, se usaron 82 individuos de 4 estaciones (Invierno  $n = 25$ , otoño  $n = 18$ , primavera  $n = 21$ , verano  $n = 18$ ), cuyos tamaños iniciales estaban comprendidos entre los 10 y los 90 mm. Estos individuos fueron originalmente recolectados de la línea de cultivo de *OSTIMAR S.A* ( $30^{\circ}16'49.4''S$ ;  $71^{\circ}34'03.7''W$ ) a 9 m de profundidad. La microestructura de la concha se ha caracterizado empleando la difracción de rayos X (DRX), el porcentaje de materia orgánica intra- e inter- cristalino se ha determinado usando termogravimetría (TGA), mientras que la composición del periostraco se ha determinado mediante espectroscopía de infrarrojos (FTIR). Además, también se ha medido la abundancia de Mg y Sr a través de espectrometría de emisión óptica (ICP-OES).

## RESULTADOS

Los análisis de DRX revelaron un grado de co-orientación de los cristales de calcita en la concha bastante alto, con una dispersión media de unos  $20^{\circ}$  en el verano y de  $15^{\circ}$  en el invierno. Sin embargo, no se observaron diferencias estadísticamente significativas relacionadas ni con la estación ni con el tamaño de los individuos en el grado de co-orientación de los cristales. Los análisis de TGA revelaron diferencias significativas ( $p < 0.001$ ) entre estaciones tanto en el porcentaje de agua perdido como en el de materia orgánica inter- e intra- cristalina. En el caso del agua, las muestras del invierno experimentaron una mayor pérdida de peso (media: 0.48%), mientras que tanto para la materia orgánica intercristalina como para la intracristalina esta pérdida fue mayor durante el otoño (media: 0.81% y 3.82%, respectivamente). Los análisis de FTIR también revelaron diferencias significativas tanto en la señal de carbonatos ( $p < 0.001$ ), que está inversamente relacionada con el grosor del periostraco, así como en las señales de polisacáridos ( $p < 0.001$ ) y la señal correspondiente a la suma de todos los componentes del periostraco ( $p = 0.005$ ). Tanto la señal del periostraco como de las de los polisacáridos fue mayor durante la primavera, mientras que la de los carbonatos fue mayor durante el invierno. Finalmente, mediante el uso de ICP-OES se observó que tanto el ratio de Mg:Ca como de Sr:Ca era mayor durante el verano (5.422 y 1.801 mmol/mol, respectivamente) que en el resto de las estaciones, aunque estas diferencias resultaron no ser significativas.

## CONCLUSIONES

El conjunto de datos mineralógicos obtenidos sobre *A. purpuratus* revela que los estresores ambientales a los que está sometido el organismo provocan respuestas que se manifiestan en la composición de su concha. Si bien estos cambios no dan lugar a modificaciones significativas en su estructura cristalográfica o la composición inorgánica del mineral, sí lo hacen modificando la abundancia de materia orgánica, así como la composición del periostraco. Es posible que estos cambios en la matriz orgánica y en el periostraco permitan dar una respuesta más rápida a variaciones ambientales repentinas, aumentando las posibilidades de supervivencia del organismo.

## REFERENCIAS

- IPCC (2014): Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, 151 pp.
- Loaiza, I., Pillet, M., De Boeck, G. and De Troch, M. (2020): Peruvian scallop *Argopecten purpuratus*: From a key aquaculture species to a promising bioindicator species, *Chemosphere*, 239, 124767, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124767>.
- Ramajo, L., Sola-Hidalgo, C., Valladares, M., Astudillo, O. and Inostroza, J. (2022): Size matters: Physiological sensitivity of the scallop *Argopecten purpuratus* to seasonal cooling and deoxygenation upwelling-driven events. *Front. Mar. Sci.* 9:992319. doi: 10.3389/fmars.2022.992319

# Concentración y distribución de metales críticos en lateritas, bauxitas y lodos rojos

Blanca Bauluz (1\*), Elisa Laita (2), Alfonso Yuste (1)

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

(2) Departamento de Geología - CEACTEMA. Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas sn, 23071, Jaén (España)

\* corresponding author: [bauluz@unizar.es](mailto:bauluz@unizar.es)

**Palabras Clave:** Bauxitas, Lateritas, Lodos rojos, Metales críticos. **Key Words:** Bauxites, Critical metals, Laterites, Red muds.

## INTRODUCCIÓN

Los procesos de meteorización química a partir de los cuales se forman rocas ricas en aluminio (ej. lateritas y bauxitas) dan lugar también a la concentración de metales que son considerados críticos por la Unión Europea (European Commission, 2023), entre los que se incluyen Be, Sr, Sc, V, Co, Nb, Hf, Ta, W, Ga, Bi, Ge, As, Sb y los elementos de las tierras raras (REE). Además, los residuos de bauxita resultantes de la extracción de alúmina mediante el proceso Bayer (lodos rojos), también son una valiosa fuente de estos metales (Binnemans et al., 2015). Estos metales tienen un gran interés económico dadas sus numerosas aplicaciones relacionadas con la generación de energías alternativas y en la producción de vehículos no contaminantes (Goodenough et al., 2017). Por ello, este trabajo se centra en la caracterización mineralógica y geoquímica de lateritas, bauxitas y lodos rojos con el fin de evaluar la concentración de metales críticos en estos materiales y determinar qué fases minerales controlan su distribución.

## METODOLOGÍA Y DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Se han analizado un total de 25 lateritas y 22 bauxitas del NE de la Península Ibérica. Las lateritas proceden de cuatro perfiles continentales del Cretácico Inferior del SE de la Cordillera Ibérica mientras que las bauxitas proceden de depósitos de bauxitas kársticas del Cretácico localizados en las Sierras Exteriores del Pirineo y en la Serranía de Cuenca. También se han analizado tres bauxitas y sus correspondientes lodos rojos suministrados por tres compañías: Alteo (Francia), Mytilineos S.A. (Grecia) y una empresa española cuyo nombre es confidencial.

Las lateritas y algunas bauxitas kársticas habían sido previamente caracterizadas desde un punto de vista mineralógico (Laita et al., 2020, Laita et al., 2021). Las lateritas están principalmente formadas por caolinita, fases tipo illita, esmectita, cuarzo, hematites, goethita y proporciones menores de ortoclasa, ilmenita, rutilo, anatasa y diásporo. Las bauxitas se componen principalmente de boehmita, caolinita, hematites, goethita, gibbsita y proporciones menores de rutilo y anatasa. Se llevaron a cabo análisis geoquímicos del contenido en elementos traza de las muestras en los Laboratorios Actlabs (Canadá) mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) y se determinó la mineralogía de las bauxitas y los lodos rojos suministrados por las empresas mediante difracción de rayos X (DRX) en la Universidad de Zaragoza. Utilizando el software systat13, se realizaron matrices de correlación a partir de los datos mineralógicos y geoquímicos de las lateritas, las bauxitas y los lodos rojos. Se analizaron, además, diferentes fracciones de lodos rojos por ICP-MS (<0,15/53, <53/20 y <20 µm), para determinar en qué fracción se concentran los metales críticos y se seleccionaron 4 muestras de lateritas y 4 muestras de bauxitas kársticas con alto contenido en metales críticos para identificar mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM) y de transmisión (TEM) qué fases minerales contienen los metales.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las bauxitas proporcionadas por las empresas griega y española están formadas principalmente por gibbsita (~88%) mientras que en la bauxita griega el mineral dominante es el diásporo (69%). Las tres muestras contienen también proporciones menores de boehmita, goethita, anatasa, rutilo, hematites y calcita (<5-10%). Los tres lodos rojos están formados principalmente por gibbsita (18-48%), hematites (16-29%) y goethita (5-19%) junto con diásporo, boehmita y calcita (5-15%), nyererita y ussingita (5-8%) y proporciones menores de anatasa, rutilo y albita (<5%).

Los resultados de ICP-MS muestran que las bauxitas kársticas tienen un contenido promedio en metales críticos de 1302 ppm mientras que el de las lateritas es de 772 ppm, lo que refleja que la concentración de estos metales es mayor cuanto mayor es el proceso de meteorización química. Por otro lado, el contenido en metales críticos de los lodos rojos proporcionados por las empresas es de 2152 ppm, que si se compara con el de las bauxitas de las que proceden (1146 ppm), refleja que el factor de enriquecimiento de metales críticos en estos residuos bauxíticos es casi el doble. Además, entre las fracciones de los lodos rojos analizadas, los metales críticos se concentran más en la fracción <math><20\ \mu\text{m}</math> (2320 ppm).

De acuerdo con las matrices de correlación, en las lateritas, aquellos metales críticos pertenecientes al grupo de los metales de transición (Sc, V, Co, Nb, Hf, Ta, W), al de otros metales (Ga y Bi) y al de los metaloides (As y Sb) presentan una buena correlación con la caolinita, goethita y hematites, mientras que los alcalinotérreos (Be y Sr) tienen buena correlación con la illita y las REE con la caolinita. Los resultados de TEM muestran la presencia de monacita, xenotima, zircón, óxidos de La y óxidos de Ce formando fases discretas (nanopartículas que forman agregados de hasta 100 nm) que están adsorbidas en la superficie de la caolinita. Todo esto indicaría que tanto los óxidos de Fe y Ti, como los minerales de la arcilla controlan la distribución de los metales críticos en las lateritas (Laita et al., 2024).

En las bauxitas kársticas, solo los metales de transición, otros metales y metaloides tienen buena correlación con el hematites y la goethita, por lo que podrían estar adsorbidos en la superficie de estos minerales. La ausencia de correlación de las REE con los minerales que forman las bauxitas se debe a que se encuentran en fosfatos y circones que no se detectaron por DRX, pero se observaron en el FESEM. Estos minerales presentan tamaños mayores que las fases observadas en las lateritas (1-10  $\mu\text{m}$ ). Los fosfatos están enriquecidos en tierras raras ligeras (La, Ce, Pr, Nd y Sm) y/o tierras raras pesadas (Gd, Dy, Er e Yb) e Y, mientras que los circones están enriquecidos en Y.

Por último, en las bauxitas suministradas por las empresas, la mayoría de los metales presentan en general buena correlación con la boehmita, calcita, diásporo y hematites, mientras que la correlación es negativa con la gibbsita. Por el contrario, en los lodos rojos, ningún metal se correlaciona con la boehmita, algunos sí se correlacionan con diásporo, hematites y anatasa y todos (excepto el grupo de otros metales) se correlacionan con nyereita y ussigita. Esto indicaría que, tras la extracción de la alúmina de las bauxitas, los metales críticos pasan a incorporarse a aquellos minerales que se han formado durante el proceso Bayer, así como a los que son resistentes a dicho proceso.

## REFERENCIAS

- Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Pontikes, Y. (2015). Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review. *J. Clean. Prod.*, **99**, 17–38. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.02.089
- European Commission (2023). Study on the critical raw materials for the EU 2023. Final Report. DOI: 10.2873/725585.
- Goodenough, K.M. Wall, F., Merriman, D. (2017). The rare earth elements: demand, global resources and challenges for resourcing future generations. *Nat. Resour. Res.*, **27**, 201–216. DOI: 10.1007/s11053-017-9336-5
- Laita, E., Bauluz, B., Aurell, M., Badenas, B., Canudo, J.I., Yuste, A. (2020). A change from warm/humid to cold/dry climate conditions recorded in lower Barremian clay-dominated continental successions from the SE Iberian Chain (NE Spain). *Sediment. Geol.*, **403**, 105673. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2020.105673
- Laita, E., Bauluz, B., Mayayo, M.J., Yuste, A. (2021). Mineral and textural transformations in mixtures of Al-rich and Al–K-rich clays with firing: Refractory potential of the fired products. *Ceram. Int.*, **47(10)**, 14527–14539. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.02.032
- Laita, E., Bauluz, B., Yuste, A. (2024). The role of clay minerals in the concentration and distribution of critical metals in lateritic palaeosols from NE Iberia. *Appl. Clay Sci.*, **249**, 107264. DOI: 10.1016/j.clay.2024.107264

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2021-123127OB-I00) y es parte de la ayuda JDC2022-048348-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea “NextGenerationEU”/PRTR”

# Spinel lherzolite xenoliths from the Agras volcano (Valencia, Spain)

Idael F. Blanco-Quintero (1\*), Noé García-Martínez (1), Lorena Hernández Filiberto (2), Marina Campos-Gómez (1), David Benavente (1), Juan C. Cañaveras (1), José M. González-Jiménez (2)

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

(2) Institut für Mineralogie, Universität Münster, Corrensstrasse 24, Münster 48149, Germany

(3) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-UGR, 18100 Armilla, Granada (España)

\* corresponding author: [if.blanco@ua.es](mailto:if.blanco@ua.es)

**Key words:** xenolito, lherzolitas con espinela, Cofrentes. **Key Words:** xenolith, spinel lherzolite, Cofrentes

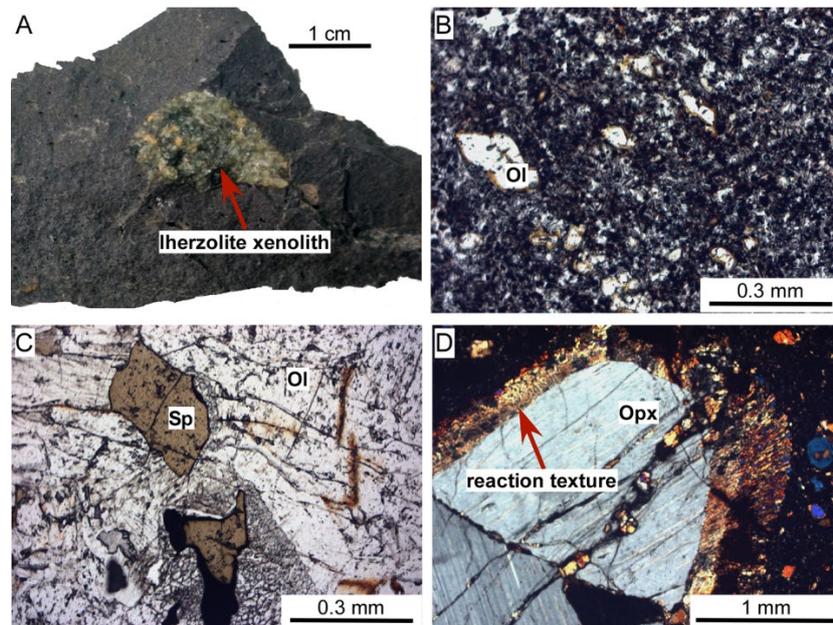
## INTRODUCTION

Mantle xenoliths are wisps of the mantle carried up to Earth's surface by erupting magmas in volcanic systems. They are the most faithful samples for the upper mantle underlying both oceanic and continental lithospheres, especially for igneous processes (i.e., metasomatism or partial melting) entailing the formation of volcanic fields, associated with tectonothermal events such plate break-up, plume impacts or subduction. Mantle xenoliths are common in on-craton and off-craton regions, including those Neogene-Quaternary volcanic fields known in the Iberian Peninsula (Campos de Calatrava Volcanic Field in Ciudad Real, The Catalan Volcanic Field, Cabo de Gata-Cartagena Volcanic Belt and the Levante region in the Autonomous Community of Valencia). In the case of Levante region, the volcanism are described in three areas being: Cofrentes, Picassent and Columbretes islands. In the Cofrentes region (Valencia province) crop out 3 volcanic centers, aligned following a NNW-SSE direction, known as Cerro de Agras (the largest), Los Frailes and Castillo de Cofrentes (Fernández Navarro and Sabater Diana, 1907; Ancochea et al., 1983). The volcanic rocks were described as limburgites (dark-coloured volcanic rock without feldspar) having geochemical affinity of olivine nephelinites (Ancochea et al., 1983; Ancochea y Huertas, 2004). In the region, the volcanism was dated as late Pleistocene-Pliocene (2.6-1.0 Ma; Saez-Riduejo and Lopez Marinas, 1975). The mantle xenoliths described in the area are mainly dunites, harzburgites and spinel-bearing lherzolites (Seghedi et al., 2002; Ancochea and Huertas, 2004).

## RESULTS AND DISCUSSION

This study targeted ultramafic xenoliths from the Cerro de Agras volcanic center, which is a monogenetic effusive cone of 1 km wide and approximately 100 m high. The eruption style was mainly strombolian and minor lava flow, producing alkali basalts. The rocks are aphanitic and show a porphyritic texture (Fig. 1A), mostly composed of olivine crystals, which developed alterations to iddingsite (Fig. 1B). The ultramafic xenoliths (n=20) are fragments up to 3 centimeters hosted in the alkali basalts. They are mostly unaltered, medium grained, spinel lherzolites exhibiting protogranular texture, characterized by large (2–3 mm) crystals of olivine and orthopyroxene, and smaller (200-300 µm) clinopyroxene and spinel (Fig. 1C). Locally, orthopyroxenes contain exsolutions of clinopyroxene. Noteworthy, almost all xenoliths studied contain interstitial glass, and in the rim, the pyroxenes develop a sieve (spongy) texture. These characteristics very likely evidencing interaction between the mantle rock and infiltrating host alkali basaltic magma (Fig. 1D) due to pyroxenes-magma chemical and/or thermal disequilibrium. Their origin are debated mainly by the significance in understanding the mantle processes like mantle metasomatism, partial melting, melt-mantle interactions. However, the petrographic features suggest mineral equilibrium in between these four minerals (olivine + orthopyroxene + clinopyroxene + spinel).

The semi-quantitatively mineral composition was determined using a Scanning Electron Microscope (JEOL IT500HR), operated at 20 kV, at the *Servicios Técnicos de Investigación* (University of Alicante). Olivine grains are homogeneous in composition, being rich in Mg and very low Ca contents, with their Mg# (Mg/(Mg+Fe)) ranging from 0.86 to 0.91. Orthopyroxenes are enstatites with Mg# varying from 0.86 to 0.90. Clinopyroxenes are augitic with Ca ranging from 0.82 to 0.94 apfu (atoms per formula unit) and Mg# from 0.91 to 0.92. Spinel are Al- and Mg-rich, with Al# (Al/(Al+Cr)) ranging from 0.80 to 0.84 and Mg# ranging from 0.70-0.76. Thermobarometric determinations using the mineral compositions indicate pressures ranging 17 to 20 kbar and temperatures between 1200 to 1260 °C.



**Fig 1.** (A) spinel lherzolite in volcanic rock; (B) olivine crystals in a glassy groundmass containing opaque minerals and olivine microcrystals partially altered by iddingsite; (C) spinel grains included in the xenolith; (D) pyroxene-rich corona in lherzolite xenolith.

There is no consensus in the scientific literature relate to what triggered this magmatism, due to the lack of detailed study of many volcanic centers and their hosted mantle xenoliths. Although the most accepted interpretation relates it with intraplate alkaline magmatism, associated to intercontinental rifting. Current geology and tectonics features do not indicate that this magmatism can become active again, at least in the next thousands or millions of years. However, they constitute unique natural examples to characterize both the basalt (magmatic liquid) and the mantle from which this liquid comes.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been funded by the projects: PID2022-139990NB-I00 of the Ministry of Science, Innovation and Universities and CIAICO/2023/179 of the Generalitat Valenciana.

## REFERENCIAS

- Ancochea, E. (1983): Evolución espacial y temporal del volcanismo reciente de España Central. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 487 p.
- Ancochea, E. y Huertas, M.J. (2004). La región volcánica de Levante. En Vera, J.A. (Ed) Geología de España. SGE-IGME, 675-676.
- Fernández-Navarro, L. y Sabater-Diana, G. (1907). Excursión al volcán de Cofrentes (Valencia). Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural, 7, 368-384.
- Sáenz-Ridruejo, C. y López-Marinas, J.M. (1975). La edad del vulcanismo del Cofrentes (Valencia). *Tecniterrae*, 6, 8-14
- Seghedi, I., Brändle, J.L., Szakács, A., Ancochea, E. y Vaselli, O. (2002). El manto litosférico en el sureste de España: Aportaciones de los xenolitos englobados en rocas alcalinas del mioceno-plioceno. *Geogaceta*, 32, 27-30.

# Estabilidad del carbonato de magnesio amorfo en función del pH y la temperatura

Sarah Bonilla-Correa (1\*), Cristina Ruiz-Agudo (2), Maria P. Asta (1), Carlos Rodríguez-Navarro (1), Encarnación Ruiz-Agudo (1)

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

(2) Departamento de Química, Universidad de Konstanz, 78457 Konstanz, Alemania.

\* corresponding author: [sbonilla@ugr.es](mailto:sbonilla@ugr.es)

**Palabras Clave:** Carbonato de magnesio amorfo, pH, baja temperatura **Key Words:** Amorphous magnesium carbonate, pH, low temperature.

## INTRODUCCIÓN

Numerosas investigaciones llevadas a cabo en las últimas décadas muestran que en ambientes naturales como entornos marinos, lagos, ríos o cuevas, los carbonatos de calcio y/o magnesio pueden formarse a partir de precursores amorfos siguiendo procesos de cristalización no clásica, siendo estos procesos fundamentales también en la formación de biominerales (Lippmann, 1973; Deelman, 2003). Gran parte de estos estudios se ha enfocado en comprender la formación, estabilidad y procesos de recristalización del carbonato de calcio amorfo (ACC) y de calcio y magnesio (ACMC) amorfos bajo una amplia variedad de condiciones ambientales. Las etapas iniciales en la formación del carbonato de magnesio han sido, comparativamente, mucho menos exploradas. Por ello, es necesario profundizar en los mecanismos de formación y cristalización del carbonato de magnesio amorfo (AMC) a bajas temperaturas (0-25°C), predominantes en ciertos entornos como lagos, cuevas, sistemas de agua subterránea o suelos. Estos procesos a baja temperatura desempeñan un papel crucial en la captura de CO<sub>2</sub> atmosférico y en la creación de depósitos sedimentarios que, con el tiempo, pueden convertirse en rocas carbonatadas, integrándose así en el ciclo global del carbono (p. ej. Morse & Mackenzie 1990).

Un estudio reciente en la cueva de Nerja sugiere que el AMC desempeña un papel crucial como un precursor en la formación de carbonatos cristalinos de Ca-Mg en los depósitos de "moonmilk", presentes en ambientes de baja temperatura (18,1 ± 0,1 °C en promedio anual) y pH cercano a la neutralidad (8,0 ± 0,2). En estos depósitos se ha identificado AMC, junto con fases cristalinas como huntita (CaMg<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) y dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (Bonilla-Correa et al., 2024). Este hallazgo motivó la investigación de la formación de AMC bajo diversas condiciones de pH y temperatura para evaluar su influencia en la estabilidad del AMC, con el objetivo de entender las condiciones que favorecen la aparición de las fases cristalinas huntita y dolomita, encontradas en conjunto con este precursor amorfo.

## METODOLOGIA

La síntesis de AMC se realizó añadiendo una solución de MgCl<sub>2</sub> 0,1M a una velocidad de 0,1 ml/s en 100 mL de una solución de carbonato/bicarbonato (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + KHCO<sub>3</sub>) de igual concentración, ajustando la proporción para alcanzar el pH deseado (entre 10 y 11,25, Tabla 1), manteniendo constante la concentración de ion carbonato en solución (c[CO<sub>3</sub>] = 0,044M). La composición de la solución de carbonato/bicarbonato se calculó con el software PHREEQC para fijar un pH y concentración total del carbonato. La titración se llevó a cabo con un sistema Metrohm Titrino 905, controlado por ordenador mediante el software Tiamo, monitorizando conductividad, transmitancia y pH de la solución. La síntesis se realizó a tres temperaturas (22, 18 y 10°C), manteniendo constantes las concentraciones de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + KHCO<sub>3</sub> debido a la baja variación del pH con la temperatura (<0,05). El precipitado se secó a 40°C en condiciones de vacío y se caracterizó mediante: (1) espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrómetro FTIR de Agilent Cary 630 en el rango de frecuencia de 400-4000 cm<sup>-1</sup>, resolución 2 cm<sup>-1</sup> y 100 acumulaciones; (2) termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) con un equipo TGA/DSC de Mettler-Toledo, en el rango de temperatura de 25-950 °C, velocidad de calentamiento de 10 K/min, flujo de aire de 120 mL/min; (3) microscopía electrónica de transmisión (TEM) usando un microscopio Thermo Fisher Scientific TALOS F200X del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada y (4) Resonancia Magnética Nuclear (NMR) en un espectrómetro de estado sólido Bruker

de 500 MHz utilizando la técnica Magic Angle Spinning (MAS) en el Centro de Instrumentación Científico-Técnica de la Universidad de Jaén (Jaén, España).

**Tabla 1.** Concentraciones totales del carbonato y bicarbonato de potasio y las cantidades mezcladas para obtener el pH deseado.

pH	Concentración [M]	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [mL]	KHCO <sub>3</sub> [mL]
11,25	0,050	100	0
11,00	0,054	95	5
10,75	0,062	87	13
10,50	0,075	80	20
10,25	0,097	70	30
10,00	0,114	60	40

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de las curvas de transmitancia, se identificaron tanto el momento de inicio de la nucleación del AMC como el periodo de estabilidad de dicha fase amorfa, para cada uno de los pHs y temperaturas ensayadas, antes de su transformación en la fase cristalina estable (nesquehonita, MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, en todos los casos). Se observó que, al disminuir el pH, el periodo de estabilidad del AMC disminuye, y por debajo de un pH de 10,35, la fase amorfa se vuelve inestable, transformándose inmediatamente en la fase cristalina. A menor temperatura, la formación del AMC es más lenta y su tiempo de estabilización es más corto, facilitando su transformación en nesquehonita. Estos resultados sugieren que el pH y la temperatura juegan un papel clave en el control de la estabilidad temporal del AMC, de forma que, en condiciones de pH elevado, es más fácil mantener estable el AMC, evitando su cristalización. A partir de estos resultados, y en comparación con el caso de la cueva de Nerja, donde se encontró AMC estable a una temperatura de 18,1 ± 0,1 °C y un pH de 8,0 ± 0,2, sugieren que la estabilidad de la fase amorfa podría no estar determinada exclusivamente por las condiciones fisicoquímicas de la solución a partir de la que precipita, sino por la presencia de compuestos orgánicos, posiblemente de origen bacteriano. Estos hallazgos sugieren que la formación de huntita y dolomita en la cueva no ocurre exclusivamente de manera abiótica, sino que es posible que compuestos orgánicos (posiblemente sustancias exopoliméricas, EPS, derivadas de la actividad microbiana) jueguen un papel crucial en su precipitación. Esto abre nuevas perspectivas para investigar el rol de los microorganismos presentes en este entorno, y cómo contribuyen al proceso de mineralización en sistemas de carbonatos mixtos de calcio y magnesio.

## CONCLUSIONES

Nuestro estudio muestra que el pH es clave en la estabilidad del AMC, disminuye con el pH y la temperatura, de forma que se transforma instantáneamente en fases cristalinas a pH inferiores a 10,5 y a temperaturas ≤18 °C. La observación de AMC (junto con fases cristalinas de Ca y Mg) en ambientes naturales a pHs y temperaturas iguales o inferiores a 18°C, como en el caso de los *moonmilk* de la cueva de Nerja, parecen sugerir un papel importante de la actividad (micro)biológica en la mineralización de carbonatos de calcio y magnesio.

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España (PID2021-125305NB-I00), la Junta de Andalucía (EMERGIA20\_38594), la Unidad de Excelencia Carbonatos de la Universidad de Granada y el grupo de investigación de fisicoquímica de la Dra. Cristina Ruiz-Agudo en Universidad de Kontanz, Alemania.

## REFERENCIAS

- Bonilla-Correa, S., Ruiz-Agudo, E., Asta Andrés, M. P., Huber, L., Jiménez de Cisneros, C., and Liñán-Baena, C.: Non-Classical Crystallization in Moon-Milk Deposits in the Nerja Cave, Spain. EGU24, p.18784, DOI: 10.5194/egusphere-egu24-18784, 2024.
- Deelman, J. C. (2003). Low-temperature formation of dolomite and magnesite. Eindhoven: Compact disc publications.
- Lippmann, F. (1973). Crystal Chemistry of Sedimentary Carbonate Minerals. In: Sedimentary Carbonate Minerals. Minerals, Rocks and Inorganic Materials, vol 6. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-642-65474-9\_2
- Morse, J. W., & Mackenzie, F. T. (1990). Geochemistry of sedimentary carbonates. Elsevier.

# Assessment of amorphous aluminum oxide as amendment to immobilize antimony in mine wastes

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

(1) Department of Environmental Geochemistry, IRNASA (CSIC), C/ Cordel de Merinas 40-52, 37008 Salamanca (Spain)

\* corresponding author: [esther.alvarez@irnasa.csic.es](mailto:esther.alvarez@irnasa.csic.es)

**Palabras Clave:** Sb, Óxido de Al, Estabilización, Residuos mineros. **Key Words:** Sb, Al oxide, Stabilization, Mine wastes.

## INTRODUCTION

The exploitation of antimony (Sb)-bearing deposits has resulted in an important legacy of mine wastes within the environment. In general, these wastes have been poorly handled, especially in the case of former mine exploitations, causing the pollution of surrounding areas. Moreover, unless appropriate measures are implemented to mitigate the off-site migration of Sb from mine wastes, they constitute nowadays an ongoing source of this potentially toxic element (Guo et al., 2014). Several approaches have been proposed to manage these mine wastes, including encapsulation processes, aimed to confine wastes within a matrix that restricts their weathering, and stabilization methods, aimed to immobilize the Sb labile forms occurring in wastes. Different materials have been proven to retain Sb, comprising inorganic materials, organic products, and biosorbents (Long et al., 2020). Thus, they could act as feasible amendments to stabilize Sb mine wastes. Of them, metal oxides such as iron, aluminum, or manganese oxides highlight for their important role in controlling the mobility of Sb in the environment. Moreover, it has been found that Sb is mostly adsorbed on them via the formation of inner-sphere complexes (Mitsunobu et al., 2010; Ilgen & Trainor, 2012; Sun et al., 2019), thus strongly binding Sb. The main objective of this work was to assess the potential of an amorphous aluminum oxide as stabilizing agent of Sb mine wastes, studying its performance to attenuate Sb leaching from them.

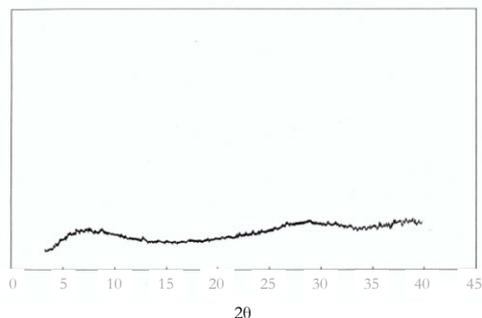
## MATERIALS AND METHODS

The aluminum oxide used as an adsorbent in this study was synthesized using the method described by Sims & Bingham (1968). Accordingly, a 2 M NaOH solution was slowly added to a 1.5 M AlCl<sub>3</sub> solution in a volume ratio of 2:1 under continuous stirring. The obtained precipitate was washed thoroughly with deionized water, centrifugated, and dried at 70 °C for 24 h. The prepared solid was characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer. Mine wastes resulting from the former San Antonio mine were considered in this study. This mine exploited the most important stibnite (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) ore deposit in Spain from 1940 to 1986. Its main mineral association is constituted by quartz–stibnite–scheelite (CaWO<sub>4</sub>). Mine wastes were collected from a small mine dump where small-sized rocks (< 10 mm) are accumulated. Mine waste rocks were sampled from the dump surface at different places, put together, and homogenized to generate a single composite sample. The minerals composing these mine waste rocks mainly include silicates and carbonates together with minor/trace amounts of iron oxyhydroxides and sulfides, as previously determined (Álvarez-Ayuso et al., 2022). Stabilization studies were carried out by adding increasing amounts of the synthesized solid to a fresh determined amount of mine waste rocks in order to obtain aluminum oxide/mine waste ratios of 0, 1, 2, 5, 10, and 25%. The obtained mixtures were shaken for homogenization during 5 min by means of a vertical rotary shaker. The treatment effectiveness was assessed by leaching studies. Thus, amended mine waste rocks were subjected in triplicate to the European leaching standard test EN-12457-4 (2002). Accordingly, treated wastes were shaken with deionized water at a liquid/solid ratio of 10 L/kg for 24 h using a vertical rotary shaker working at 10 rpm. After sedimentation and filtration, the extracts derived from this test were analyzed for Sb by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry using a Varian 720-ES instrument.

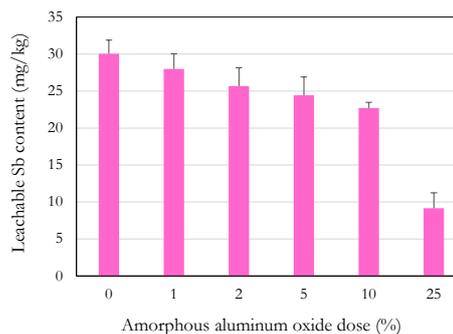
## RESULTS AND DISCUSSION

According to the XRD analysis performed on the synthesized solid (Fig. 1), no minerals were detected, indicating its amorphous character.

Fig. 2 shows the leaching behavior of treated mine waste rocks determined according to the European leaching standard test EN-12457-4 (2002). The incorporation of the amorphous aluminum oxide progressively decreased the leachable Sb content in mine wastes with the increasing amendment application, ranging from 30.0 mg/kg (0% amendment) to 9.2 mg/kg (25% amendment). The Sb leaching decreases achieved values of 6.8, 14.6, 18.7, 24.4, and 69.5% when the amorphous aluminum oxide was applied at doses of 1, 2, 5, 10, and 25%, respectively. Despite the important reduction in the leachable Sb content in mine waste rocks treated with the highest amendment dose, the limit value (5 mg/kg) established for the acceptance of wastes at hazardous waste landfills (Council Decision 2003/33/EC) was still exceeded. Higher amendment applications would be necessary to further decrease the leachable Sb content in mine waste rocks and thus make them acceptable at controlled landfills. Therefore, the amorphous aluminum oxide shows a great potential to stabilize Sb mine wastes, albeit relatively important amendment doses (> 25%) are required if their acceptance at controlled landfills is the goal.



**Fig 1.** XRD pattern of synthesized solid.



**Fig 2.** Leaching behavior of treated mine waste rocks.

## ACKNOWLEDGMENTS

The present study was carried out under the project PURVAL (Grant number: PID2022-141352OB-I00) funded by Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN), Spain/Agencia Estatal de Investigación (AEI), Spain/Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) "A way of making Europe", European Union (EU) and the project "CLU-2019-05 – IRNASA/CSIC Unit of Excellence" funded by the Junta de Castilla y León (Spain) and cofinanced by the EU [European Regional Development Fund (ERDF) "Europe drives our growth"].

## REFERENCES

- Álvarez-Ayuso, E., Murciego, A., Rodríguez, M.A., Fernández-Pozo, L., Cabezas, J., Naranjo-Gómez, J.M., Mosser-Ruck, R. (2022): Antimony distribution and mobility in different types of waste derived from the exploitation of stibnite ore deposits. *Sci. Total Environ.*, **816**, 151566.
- Council Decision 2003/33/EC of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC. *Off. J. Eur. Commun.*, **L11**, 27-49.
- EN-12457-4 (2002): Characterization of Waste - Leaching-Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges - Part 4: One Stage Batch Test at a Liquid to Solid Ratio of 10 L/kg for Materials with Particle Size below 10 mm (Without or With Size Reduction). European Committee for Standardization, Brussels.
- Guo, X., Wang, K., He, M., Liu, Z., Yang, H., Li, S. (2014): Antimony smelting process generating solid wastes and dust: Characterization and leaching behaviors. *J. Environ. Sci. (China)*, **26**, 1549-1556.
- Ilgen, A.G. & Trainor, T.P. (2012): Sb(III) and Sb(V) sorption onto Al-rich phases: hydrous Al oxide and the clay minerals kaolinite KGa-1b and oxidized and reduced nontronite NAu-1. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 843-851.
- Long, X., Wang, X., Guo, X., He, M. (2020): A review of removal technology for antimony in aqueous solution. *J. Environ. Sci. (China)*, **90**, 189-204.
- Mitsunobu, S., Takahashi, Y., Terada, Y., Sakata, M. (2010): Antimony(V) incorporation into synthetic ferrihydrite, goethite, and natural iron oxyhydroxides. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 3712-3718.
- Sims, J.R. & Bingham, F.T. (1968): Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials. II. Sesquioxides. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **32**, 364-369.
- Sun, Q., Cui, P.-X., Liu, C., Peng, S.-M., Alves, M. E., Zhou, D.-M., Shi, Z.-Q., Wang, Y.-J. (2019): Antimony oxidation and sorption behavior on birnessites with different properties ( $\Delta$ -MnO<sub>2</sub> and triclinic birnessite). *Environ. Pollut.*, **246**, 990-998.

# Evaluation of the removal capacity for antimony(V) by illite via adsorption

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

(1) Department of Environmental Geochemistry, IRNASA (CSIC), C/ Cordel de Merinas 40-52, 37008 Salamanca (Spain)

\* corresponding author: [esther.alvarez@irnasa.csic.es](mailto:esther.alvarez@irnasa.csic.es)

**Palabras Clave:** Sb, Illite, Adsorción, Sulfato, Áreas mineras. **Key Words:** Sb, Illite, Adsorption, Sulfate, Mining areas.

## INTRODUCTION

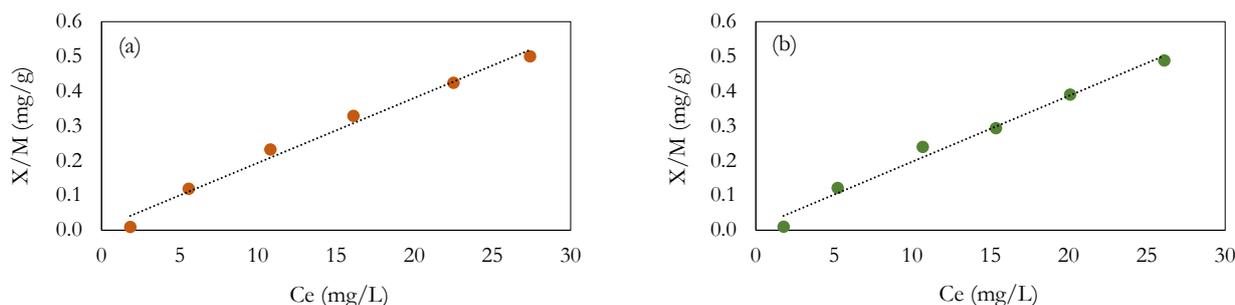
Antimony (Sb) is a potentially toxic element, being considered a priority pollutant. It is emitted to the environment by natural (weathering of rocks and volcanic activities) and anthropogenic (mining/metallurgical activities, energy production from fossil fuels, pigment production, ceramic/glass manufacture, shooting practices, road traffic, and waste incineration and disposal) sources. These latter are the main responsible for environmental pollution by Sb (Tang et al., 2023). Particularly, the exploitation of Sb ore deposits is regarded as its primary anthropogenic source (Guo et al., 2014). Stibnite ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) is the main profitable ore of Sb. This mineral readily dissolves under atmospheric conditions, releasing Sb. Different stibnite weathering products can attenuate its spread into the environment, with Sb oxides, iron antimonates, and calcium antimonates being its most efficient sinks. Additionally, iron (oxyhydr)oxides and iron (oxy)hydroxy sulfates commonly present in mine scenarios also importantly scavenge this element. Recently, it has been indicated that clays can also play a significant role in the immobilization of Sb in polluted clayey soils and wastes (Drahota et al., 2023). Of clay minerals, illite is the most abundant in Earth's upper crustal environments and particularly is also one of the most found clays in soils (Warr, 2022), predominating in soils of arid and high-latitude regions (Ito & Wagai, 2017). Illite is a dioctahedral, potassium-deficient mica-like mineral having a non-expandable 10-Å c-spacing. This clay has a variable charge due to edge sites and un-completed bonds of approximately 5 meq/100 g, contributing considerable to its cation exchange capacity (Meunier & Velde, 2004). These variable charge positions can also act as adsorption sites for anionic species such as  $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ , which is the soluble form of Sb(V) under a wide pH range. The main objective of this work was to establish the removal capacity for Sb(V) by illite via adsorption to assess its potential contribution to sequester Sb in areas impacted by mining activities.

## MATERIALS AND METHODS

An illite sample from Ariño (Teruel, Spain), supplied by the MYTA, SA Company (SAMCA Group), was employed in this study. This mineral sample was characterized to determine its mineralogical composition, specific surface area (SSA), and cation exchange capacity (CEC). The mineralogical composition was determined by X-ray powder diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer, the SSA was analyzed by the single point method using a Micromeritics Flow Sorb II 2300 analyzer, and the CEC was determined by the ammonium acetate method. Batch adsorption studies to establish the adsorption isotherms of Sb(V) on the illite sample were performed in polypropylene flasks (50 mL) by subjecting an illite sample dose of 10 g/L to an interaction period of 48 h with Sb(V) solutions of different concentration (1-35 mg/L) adjusted to pH 8. These adsorption studies were performed in absence and presence of ammonium sulfate (0.5 M). The interaction period was carried out on a rotary shaker in a thermostatic chamber set at 22 °C. After the interaction period, the adsorbent was separated using a centrifugation step (4000 rpm) over 10 min and Sb was analyzed in the obtained supernatants by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry using a Varian 720-ES instrument.

## RESULTS AND DISCUSSION

As determined by XRD, the illite sample was composed of illite, quartz, chlorite, plagioclase, and K-feldspar. Its SSA and CEC showed values of 40 m<sup>2</sup>/g and 20.2 meq/100 g, respectively. The adsorption isotherms obtained for the removal of Sb(V) by the illite sample are shown in Fig. 1.



**Fig 1.** Adsorption isotherms for the removal of Sb(V) by illite: (a) absence of sulfate and (b) presence of sulfate.

According to the classification of Giles et al. (1960), the isotherms for the adsorption of Sb(V) on the illite sample at the studied Sb(V) concentration range are C-type (constant partitioning). A linear partitioning was produced between the equilibrium concentrations ( $C_e$ ) of Sb(V) in solution and the Sb(V) amounts ( $X/M$ ) removed by the illite sample in both absence and presence of sulfate [ $R^2 = 0.9856$  ( $p < 0.001$ ) and  $R^2 = 0.9850$  ( $p < 0.001$ ), respectively]. This isotherm type is characteristic of substances removed at relatively quite low levels. The distribution coefficient ( $K_d$ ) [ $K_d = (X/M)/C_e$ ] for both isotherms showed a value of 0.019 L/g. The maximum adsorption capacity attained by the illite sample at the studied Sb(V) concentration range exhibited values of 0.500 mg/g in absence of sulfate and 0.489 mg/g in presence of sulfate. Similar Sb(V) adsorption capacities were found in both circumstances. Therefore, sulfate seems not to compete effectively with Sb(V) for adsorption sites on illite, indicating that this clay could tightly bind Sb(V). Accordingly, illite may successfully sequester Sb(V) in mining areas impacted by the weathering of sulfidic mine wastes, where sulfate is a ubiquitous anion. Sulfate has been found to be mostly removed on variable charge minerals such as aluminum oxides by the formation of outer-sphere complexes (Wijnja & Schulthess, 2000), whereas Sb(V) is mostly adsorbed on these phases and on clays such as kaolinite by the formation of inner-sphere complexes (Ilgen & Trainor, 2012). The different binding strength found in the adsorption of sulfate and Sb(V) on these phases makes Sb(V) outcompetes for their variable charge sites.

## ACKNOWLEDGMENTS

The present study was carried out under the project PURVAL (Grant number: PID2022-141352OB-I00) funded by Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN), Spain/Agencia Estatal de Investigación (AEI), Spain/Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) "A way of making Europe", European Union (EU) and the project "CLU-2019-05 – IRNASA/CSIC Unit of Excellence" funded by the Junta de Castilla y León (Spain) and cofinanced by the EU [European Regional Development Fund (ERDF) "Europe drives our growth"].

## REFERENCES

- Drahota, P., Venhauerova, P., Strnad, L. (2023): Speciation and mobility of arsenic and antimony in soils and mining wastes from an abandoned Sb–Au mining area. *Appl. Geochem.*, **152**, 105665.
- Giles, C.H., McEwans, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960): Studies in adsorption: Part IX. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use on diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of soils. *J. Chem. Soc.*, **786**, 3973-3993.
- Guo, X., Wang, K., He, M., Liu, Z., Yang, H., Li, S. (2014): Antimony smelting process generating solid wastes and dust: Characterization and leaching behaviors. *J. Environ. Sci. (China)*, **26**, 1549-1556.
- Ilgen, A.G. & Trainor, T.P. (2012): Sb(III) and Sb(V) sorption onto Al-rich phases: hydrous Al oxide and the clay minerals kaolinite KGa-1b and oxidized and reduced nontronite NAu-1. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 843-851.
- Ito, A. & Wagai, R. (2017): Data Descriptor: Global distribution of clay-size minerals on land surface for biogeochemical and climatological studies. *Sci. Data*, **4**, 170103.
- Meunier, A. & Velde, V. (2004): *Illite-Origins, evolution and metamorphism*. Springer-Verlag, Berlin, 286 p.
- Tang, H., Hassan, M.U., Nawaz, M., Yang, W., Liu, Y., Yang, B. (2023): A review on sources of soil antimony pollution and recent progress on remediation of antimony polluted soils. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **266**, 115583.
- Warr, L.N. (2022): Earth's clay mineral inventory and its climate interaction: A quantitative assessment. *Earth Sci. Rev.*, **234**, 104198.
- Wijnja, H. & Schulthess, C.P. (2000): Vibrational spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanism on Fe and Al (hydr)oxide surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 286-297.

# Megacristales en el cono piroclástico de La Torrecilla, Campo Volcánico de Calatrava (España)

Marina Campos-Gómez (1\*), Idael F. Blanco-Quintero (1), Noé García-Martínez (1), David Benavente (1), Juan C. Cañaveras (1), José M. González-Jiménez (2)

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

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

\* corresponding author: [marina1264ame@gmail.com](mailto:marina1264ame@gmail.com), [if.blanco@ua.es](mailto:if.blanco@ua.es)

**Palabras Clave:** Megacristales, Campo Volcánico de Calatrava, piroclastos **Key Words:** Megacrystals, Calatrava Volcanic Field, pyroclasts

## INTRODUCCIÓN

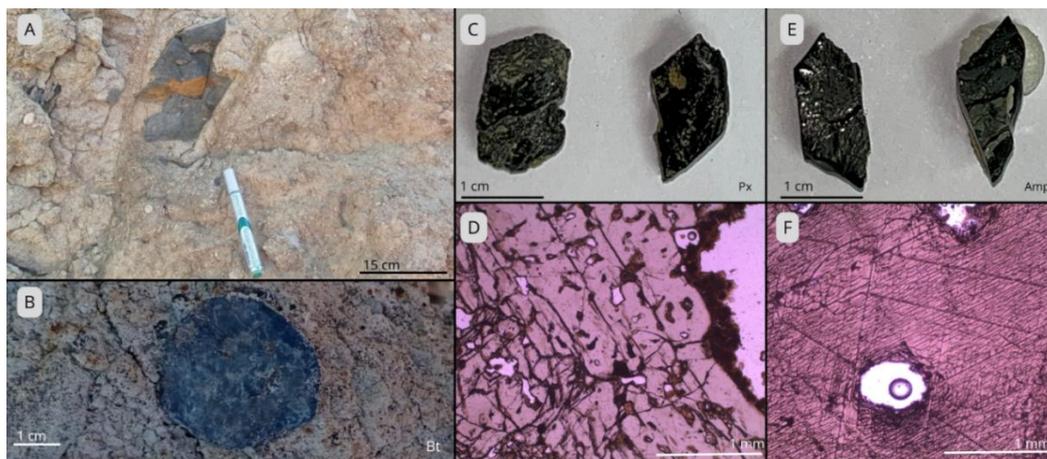
Los campos de volcanes monogenéticos son el contexto más valioso para estudiar de forma directa la génesis y evolución de magmas primarios que, generados por fusión parcial profunda, son extruidos a través de conductos volcánicos translitosféricos hacia la superficie (Villaseca et al., 2019). Un claro ejemplo es el del Campo Volcánico de Calatrava (CVC) en Ciudad Real, España, en el cual se conocen más de 300 edificios volcánicos con distintas morfologías y procesos eruptivos, con un periodo de actividad desde el Mioceno (7.4 Ma) hasta el Cuaternario (Ancochea y Huertas, 2021; y referencia allí incluidas). En este campo volcánico, los magmas primarios suelen contener una carga heterogénea de cristales con características composicionales y texturales complejas, las cuales son relevantes para interpretar la profundidad y las tasas de almacenamiento, transporte, fraccionamiento y mezcla del magma. Estos datos también son útiles para comprender los mecanismos que desencadenan una erupción volcánica y controlan sus características. Entre el material eruptivo aparecen diferentes enclaves mantélicos y corticales, así como cristales minerales individuales, incluso de grandes dimensiones. Estos megacristales pueden haberse formado por distintos procesos, entre los que se incluyen: (i) xenocristales, ajenos al magma e incorporados por este en su ascenso a través del manto o la corteza; (ii) antecristales, formados en estadios iniciales del magma e incorporados por magmas posteriores; (iii) fenocristales, derivados del último pulso que los trasladó hasta su posición actual (c.f., Villaseca et al., 2019).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Torrecilla es un pequeño cono de piroclastos de caída y oleadas piroclásticas que está situado al suroeste de Poblete, al borde de la nacional N-420, en la provincia de Ciudad Real. El afloramiento está relacionado geográficamente con los volcanes Cabezo de Segura I y II (Ancochea, 1982) y se encuentra fosilizado por calizas del Plioceno. Los piroclastos son principalmente tamaño lapilli, y en la parte alta del afloramiento abundan bombas de rocas volcánicas mezclados con fragmentos de cuarcitas y pizarras del basamento Ordovícico (Fig. 1). Las rocas volcánicas (tamaño bomba) están afectadas por procesos de palagonitización. La superposición de materiales sugiere que en el cono se combinaron erupciones estrombolianas y freatomagmáticas. Por otra parte, en el afloramiento se reconocen megacristales inalterados de piroxenos (0.5-1.5 cm), anfíboles (0.5-2 cm) y flogopitas (0.5-5cm). (Fig. 1). Los cristales de piroxenos en muestra de mano presentan un tono verdoso oscuro siendo incoloros a ligeramente rosas en microscopía de luz transmitida polarizada, sin presencia de pleocroísmo. No se observa zonación en estos cristales. Es destacable la presencia de fracturas y desarrollo de textura tamiz donde han precipitado inclusiones de óxidos mezclados con material vítreo. Los megacristales de anfíbol presentan un pleocroísmo marcado, cambiando de tonalidades pardas de oscura a clara, sin desarrollo de zonaciones. Estos cristales presentan una mayor relación largo/ancho y también presentan inclusiones de óxidos con tonos anaranjados y con una fracturación muy marcada. Al contrario que en los piroxenos, no se aprecian texturas de tamiz en los cristales de anfíbol ni bordes de reacción. En estos cristales se observan muchas inclusiones fluidas, las que aparecen siguiendo los planos de clivaje. Los

crisales de flogopita son de un color pardo oscuro compuesta de la sucesión de escamas características del grupo de las micas, en muestra de mano. Los bordes de estos crisales están ligeramente redondeados, pero se observa la forma pseudo-hexagonal típica de sus crisales.

La composición química mineral se determinó de forma semicuantitativa utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL IT500HR), operado a 20 kV, en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. Los megacrisales de piroxeno (normalizados a 6 Oxígenos) se clasifican como diópsidos, ricos en Mg# (0.90-0.93), y están empobrecidos en Ti (<0.4 apfu; átomos por fórmula unidad) y Na (<0.19 apfu). Los megacrisales de anfíbol (normalizados a 23 O) son pobres en Si (6.20-6.40 apfu) y ricos en Mg# (0.84-0.93). Presentan además composiciones cálcicas, con alto Ca<sub>B</sub> (1.61-1.64 apfu) y moderado Na (0.91-0.97 apfu). Los crisales de mica (normalizados a 22 O) presentan composición de flogopita con Mg# (0.88-0.89), y moderados valores en <sup>VI</sup>Al (0.37-0.43 apfu) y en Ti (0.38-0.40 apfu).



**Fig 1.** (A) afloramiento de la zona de estudio en la que se pueden observar piroclastos de diferente tamaño y xenolitos corticales; (B) megacristal de flogopita; (C) megacristales de piroxeno; (D) fotomicrografías del piroxeno presentando la textura tamiz en lámina delgada en nicoles paralelos, (E) megacristales de anfíbol; (F) fotomicrografías de anfíbol en lámina delgada con el típico clivaje a 120° en nicoles paralelos.

La composición mineral de estos megacrisales indican composiciones ricas en Mg en todas las fases minerales (máficas) que se encuentran en el afloramiento de La Torrecilla. La presencia de textura tamiz en los clinopiroxenos sugiere que posterior a su cristalización pudieron verse afectados por procesos de desequilibrio, sugiriendo mezcla de magma. Alternativamente, esta textura puede haberse producido por un evento descompresivo (como el que llevó los crisales hasta la superficie) o reabsorciones provocadas al ser transportados los megacrisales por el magma durante su ascensión o incluso que pudieran haberse formado ese tipo de textura en el momento de su formación. La ausencia de esta textura en los anfíboles y flogopitas sugiere que estos últimos pudieron estar en equilibrio con el magma que los transportó a la superficie y por tanto cristalizados a partir de este mismo magma. Además, su composición (hidratada) indica que provienen de un magma más rico en volátiles que permitió la formación de fases hidratadas.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos: PID2022-139990NB-I00 del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y CIAICO/2023/179 de la Generalitat Valenciana.

## REFERENCIAS

- Ancochea, E. (1982): Evolución espacial y temporal del volcanismo reciente de España Central. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 675 p.
- Ancochea, E., & Huertas, M.J. (2021): Radiometric ages and time–space distribution of volcanism in the Campo de Calatrava Volcanic Field (Iberian Peninsula). *Journal of Iberian Geology*, 47, 209–223.
- Villaseca, C., Dorado, O., & Orejana, D. (2019): Mineral chemistry of megacrysts and associated clinopyroxenite enclaves in the Calatrava volcanic field: crystallization processes in mantle magma chambers. *Journal of Iberian Geology*, 45(3), 401–426.

# How ageing affects laying hen bone quality: a multi-approach study

Chiara Cappelli (1\*), Tattiana Enrich (1), Elena Macías Sánchez (3), Pedro Álvarez Lloret (2), Alejandro Rodríguez Navarro (1), Joël Gautron (4)

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

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

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

(4) INRAE, Université de Tours, BOA, 37032, Nouzilly (France)

\* corresponding author: [chiaracappelli@ugr.es](mailto:chiaracappelli@ugr.es)

**Palabras Clave:** hueso de gallina, grado de mineralización, proteínas colágenas, trastornos óseos. **Key Words:** hen bone, mineralization degree, collagenous proteins, skeletal disorders.

## INTRODUCTION

The nanocomposite nature of bone (multiphase material formed by the arrangement of an organic matrix and a mineral phase), together with its hierarchical organization and characteristic ultrastructure, provides this mineralized tissue with exceptional mechanical properties (Reznikov et al. 2018; Tertuliano & Greer 2016). The bone scaffold is based on collagen protein molecules organized in arrays forming fibrils with alternating gap and overlap zones. These fibrils are closely associated with approximately equal volume of carbonated hydroxyapatite (cHAp) crystals (Grandfield et al. 2018) distributed as intra- and extra-fibrillar phase, roughly oriented with the c-axis parallel to the long axis of the fibrils. The balance between mineral phase and organic matrix (comprising collagenous and non-collagenous proteins, proteoglycans, lipids) assures the quality of the bone tissue and its alteration may lead to skeletal disorders. Laying hens are particularly prone to bone deterioration towards the end of the intensive egg laying cycle due to physiological stresses. Although the daily Ca mobilization to form eggshell is identified as the driving process for the bone demineralization and mineralization cycle in hens (Alfonso-Carrillo et al. 2021), it is still unclear which structural modifications cause the decline of bone quality in laying hens with age. The analysis of bone samples taken at different stages of the hen laying cycle can give insights into the structural and compositional changes related to the decrease of bone quality. To this end, tibiae from laying hens 17 (pullets) to 90-weeks-old individuals were analyzed by different techniques to characterize both the bulk composition of cortical and medullary tissues and the bone structure at microscale. The collected data reveal consistent trends that illustrate how key parameters, such as the degree of mineralization, vary with age, allowing for some initial conclusions to be drawn.

## METHODOLOGY

Samples of bones from laying hens have been provided by the bio-archive of partner research centers. Tibiae of hens from different age group (17, 28, 57, 90 weeks old) have been selected for a total of 12 specimens for each age. Cortical and medullary tissue of tibiae fragments were separated for infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG), 2D and powder X ray diffraction (XRD) analyses. Slides of  $\sim 1 \times 1 \times 0.5$  cm<sup>3</sup> of the same samples have been treated by a standardized protocol for chemical fixation (4% paraformaldehyde and 2% glutaraldehyde in cacodylate buffer solution; dehydration in a graded acetone series) and embedded in Spurr resin for Scanning Electron Microscopy (SEM) imaging and chemical composition estimates by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). After the extraction of bone fragments for the bulk analysis and microscopy observations, representative specimens were fixed and analyzed by X-ray computed  $\mu$ -tomography ( $\mu$ CT).

## RESULTS

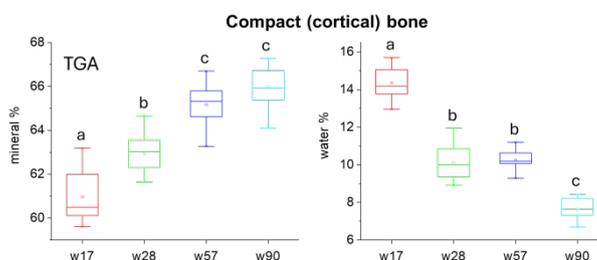
The obtained results may be described as follows:

In agreement with TG data, the mineral percentage of the cortical tissue increases from the week 17 (before the start of egg-laying) to the week 57-90 (end of the laying) (Fig. 1), while at the same time water content decreases. Similar trend was observed for the medullary tissue, whose mineral/organics ratio increases notably with the age.

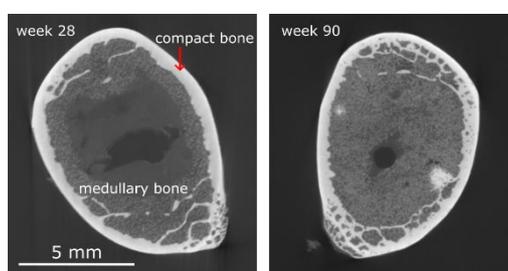
The bone mineral carbonation estimated by FTIR increases with age in both tissues. The collagen content, measured by the same technique, is stable up to 57 weeks in the cortical bone being higher at 90 weeks while increases from 17 to 28 weeks remaining stable afterwards in the medullary bone.

CHAp crystal size measured by XRD apparently changes in length and width being shorter and wider at 90 weeks in the cortical bone and bigger in size with the age in the medullary bone.

SEM and  $\mu$ CT images confirm the increasing mineralization degree with the age, especially for medullary tissue (Fig. 2).



**Fig 1.** TG analyses: mineral (left) and water (right) content (%) in hen tibiae bone samples as a function of age (17-90 weeks).



**Fig 2**  $\mu$ CT images of horizontal sections of hen tibiae bone samples of different ages.

## CONCLUSIONS

Through remodelling processes, the amount and composition of structural and more labile (medullary) bone tissues are regulated during the hen's life cycle. In younger hens (week 28-57), calcium for eggshell calcification is likely mobilized from both medullary and cortical tissues which are less mineralized. Higher mineralization and carbonate substitution with the age result in stiffer but more brittle bones (Boskey & Coleman, 2010). Further aspects, such as mineral/collagen arrangement, collagen structure and crystal shape, should be considered to have a full comprehension of the factors defining the mechanical properties of the ageing hen bone. For this reason, micro and nanoscale study (transmission electron microscopy, synchrotron techniques, atom probe tomography) of hen bones samples is the focus of an ongoing complementary investigation.

## REFERENCES

- Reznikov, N., Bilton, M., Lari, L., Stevens, M. M., Kröger, R. (2018): Fractal-like hierarchical organization of bone begins at the nanoscale. *Science* **360**. DOI:10.1126/science.aao2189.
- Tertuliano, O. A. & Greer, J. R. (2016): The nanocomposite nature of bone drives its strength and damage resistance. *Nature Materials* **15**, 1195-1202, DOI:10.1038/nmat4719.
- Grandfield, K., Vuong, V., Schwarcz, H. P. (2018): Ultrastructure of bone: hierarchical features from nanometer to micrometer scale revealed in focused ion beam sections in the TEM. *Calcif Tissue Int* **103**, 606-616. DOI:10.1007/s00223-018-0454-9.
- Alfonso-Carrillo, C., Benavides-Reyes, C., de Los Mozos, J., Dominguez-Gasca, N., Sanchez-Rodríguez, E., Garcia-Ruiz, A. I., Rodriguez-Navarro, A. B. (2021): Relationship between bone quality, egg production and eggshell quality in laying hens at the end of an extended production cycle (105 Weeks). *Animals* **11**, 623. DOI.org/10.3390/ani11030623.
- Boskey, A. L., & Coleman, R. (2010). Aging and bone. *Journal of dental research*, 89(12), 1333-1348. DOI.org/10.1177/0022034510377791.

# Evaluación del proceso cinético de adsorción de tetraciclina con filosilicatos 1:0, 1:1 y 2:1

Javier R. Chaparro<sup>1,2,\*</sup>, Esperanza Pavón<sup>1,3</sup>, M. Carolina Pazos,<sup>2</sup> María D. Alba<sup>1</sup>

(1) Instituto Ciencia de los Materiales de Sevilla (CSIC-US). Avda. Américo Vespucio, 49. 41092-Sevilla (España).

(2) Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia - UPTC. Avenida central del norte 39-115 Boyacá, (Colombia)

(3) Departamento de Física de la Materia Condensada. Universidad de Sevilla. Avda. Reina Mercedes s/n. 41012-Sevilla, (España).

\*corresponding author: [javchabar@alum.us.es](mailto:javchabar@alum.us.es)

**Palabras Clave:** Tetraciclina, adsorción, antibióticos, filosilicatos **Key Words:** Tetracycline, adsorption, antibiotics, phyllosilicates

## INTRODUCCIÓN

El uso excesivo de antibióticos provoca numerosos problemas ambientales y de salud. De hecho, las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) no pueden eliminar dichos contaminantes de manera eficiente, lo que conduce a catalogarlos como contaminantes emergentes y a fomentar la resistencia bacteriana (Chaturvedi et al., 2021). Entre ellos, la tetraciclina (TC) es el más abundante en los efluyentes. Este antibiótico se utiliza tanto en medicina humana como veterinaria y en el sector agrícola debido a su bajo coste, su amplio espectro de actividad y su alta solubilidad en agua (Hamdi et al., 2024). Existen numerosos estudios de adsorción de TC en una amplia variedad de minerales arcillosos, (Haciosmanoğlu et al., 2022), sin embargo, no hay un conocimiento profundo sobre el papel que juega la estructura y composición de los minerales arcillosos en el mecanismo que controla la cinética de adsorción. Por tanto, los objetivos de este estudio han sido: i) aplicar modelos cinéticos difusionales y de reacción para explicar la velocidad de adsorción global de TC en un conjunto de 4 filosilicatos con diferentes composiciones químicas y empaquetamientos, 2 naturales: 1:1 Caolinita (KGa<sub>2</sub>), 2:1 Montmorillonita (SAz) y 2 sintéticos: 1:0 Kanemita (KN) que es un material laminar constituido por capas individuales de tetraedros de SiO<sub>4</sub> con iones de sodio hidratados en las capas intermedias y 2:1 Mica sintética de alta carga (M2), ii) relacionar los parámetros cinéticos de adsorción y difusión con dichas características.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Adsorción de tetraciclina

La adsorción de cloruro de tetraciclina comercial (Sigma-Aldrich ref. T3383, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·HCl) por los filosilicatos se llevó a cabo siguiendo un protocolo descrito previamente (Maged et al., 2020). Se transfirieron 25 mg de cada mineral arcilloso a un bote topacio con 10 ml de la disolución de TC a pH 5 (A este pH, la TC existe como un zwitterión, [TCH]<sup>±</sup>) en concentraciones de 5 ppm y 50 ppm. Las muestras se agitaron en un agitador orbital a 25 °C y 136 rpm durante un tiempo variable entre 0 y 96 h. A continuación, los componentes sólidos se separaron por filtración. En paralelo, se realizaron los mismos experimentos en ausencia de adsorbente. Las concentraciones iniciales y finales de TC en los sobrenadantes se determinaron mediante espectrofotometría UV-vis utilizando un espectrofotómetro UV-vis PerkinElmer, modelo Thermo Scientific Evolution 201. La linealidad y el rango de concentración se determinaron con una recta de calibrado de disoluciones de TC en el rango 1-50 ppm, utilizando el área bajo la curva en el rango de 233-500 nm, lo que produjo una linealidad óptima (R<sup>2</sup> > 0,99). Las medidas se realizaron por triplicado.

### Modelado cinético de la adsorción.

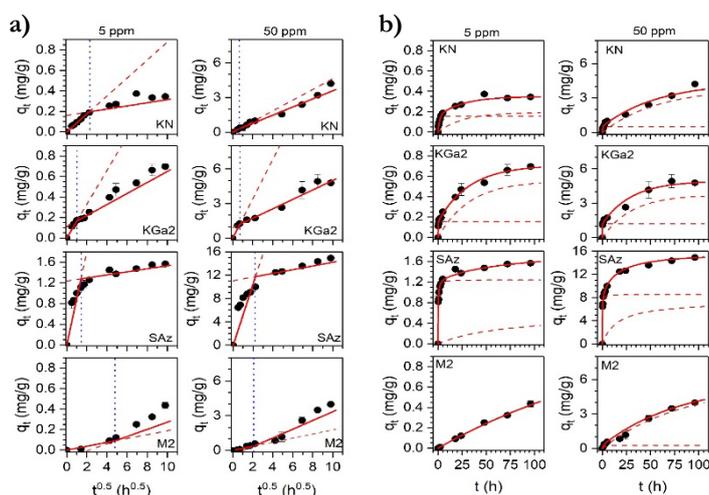
Los modelos utilizados para describir el proceso cinético de adsorción de TC sobre los filosilicatos fueron: modelos de reacción (ecuaciones cinéticas de pseudoprimer orden (PPO) y/o la ecuación de pseudosegundo orden (PSO)) y modelos de difusión (ecuaciones cinéticas de difusión externa (ET) y de intrapartícula modificado (IP)).

### Caracterización textural de los filosilicatos

Las isoterms de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> para la evaluación de las propiedades texturales (área superficial, volumen total de poros y diámetro de poro) se realizaron a 77 K, utilizando un micromeritics TRIFLEX modelo 3Flex2015.

## RESULTADOS

El mejor ajuste difusional de los datos experimentales en todos los filosilicatos se obtuvo con el modelo IP modificado. Los gráficos de  $q_t$  vs  $t^{0.5}$  y los dos segmentos del ajuste del modelo IP se muestran en la Fig. 1a. La línea del modelo del primer paso pasa por (0,0) porque representa la cinética de difusión intrapartícula, sin embargo, el segundo segmento intercepta el eje y, esta intersección se conoce como parámetro C que está estrechamente relacionado con el efecto de la capa límite. El efecto de la capa límite es mayor cuando el valor de C es más alto y el efecto de la adsorción de la superficie en el paso de control de la velocidad aumenta (Murugesan et al., 2011). El valor del efecto de capa límite (C) se correlaciona entonces con el área superficial de cada material (Tabla 1), siguiendo ambos la misma tendencia  $M2 < KN < KGa2 < SAz$ .



Filosilicatos	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_T^a$ ( $cm^3/g$ )
KN	16.8	$1.1 \cdot 10^{-1}$
KGa2	24.0	$1.5 \cdot 10^{-1}$
SAz	79.3	$1.7 \cdot 10^{-1}$
M2	5.8	$3.9 \cdot 10^{-2}$

**Tabla 1.** Área superficial y volumen total de poro de los filosilicatos

**Fig. 1.** a) Ajuste lineal del modelo IP modificado de la cinética de adsorción de TC sobre filosilicatos, b) Ajuste cinético en dos etapas de los modelos cinéticos de reacción en la adsorción de TC sobre filosilicatos. Las líneas discontinuas indica el ajuste a un modelo de adsorción individual y la línea sólida indica la suma de los dos modelos.

Los gráficos de  $q_t$  vs  $t$  y los segmentos de los ajustes de los modelos de reacción se muestran la Fig. 1b. El mejor ajuste en los materiales 1:0 (KN) y 1:1 (KGa2) es la combinación de dos etapas que se ajustan con dos modelos cinéticos de PPO, lo que indica que la adsorción en sitios activos es el resultado de fuerzas de atracción débiles. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por el modelo cinético de IP, donde se observó un efecto de capa límite muy débil (valor C bajo). La cinética del filosilicato 2:1 de baja carga (SAz) se ajustó a una combinación de dos modelos cinéticos de PSO y con un efecto límite muy alto, por lo tanto, el paso cinético de control puede ser la adsorción por mecanismo de intercambio catiónico y formación de complejos con  $Ca^{2+}$ . Finalmente, la cinética del filosilicato 2:1 de alta carga (M2) se ajustó adecuadamente a un modelo cinético único de PPO con una constante cinética muy baja debido a su baja área superficial y volumen poroso, además de una alta atracción electrostática que dificulta la expansión de capas 2:1 y por tanto no hay intercambio catiónico.

## REFERENCIAS

- Chaturvedi, P., Shukla, P., Giri, B. S., Chowdhary, P., Chandra, R., Gupta, P., & Pandey, A. (2021). Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. *Environmental research*, 194, 110664. DOI: 10.1016/j.envres.2020.110664.
- Hamdi, S., Gharbi-Khelifi, H., Barreiro, A., Mosbahi, M., Cela-Dablanca, R., Brahmi, J., & Álvarez-Rodríguez, E. (2024). Tetracycline adsorption/desorption by raw and activated Tunisian clays. *Environmental Research*, 242, 117536. DOI: 10.1016/j.envres.2023.117536.
- Haciosmanoğlu, G. G., Mejías, C., Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2022). Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*, 317, 115397. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115397.
- Maged, A., Iqbal, J., Kharbish, S., Ismael, I. S., & Bhatnagar, A. (2020). Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: Characterization, sorption and mechanistic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121320. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2019.121320.
- Murugesan, A., Ravikumar, L., SathyaSelvaBala, V., SenthilKumar, P., Vidhyadevi, T., Kirupha, S. D., Kalaivani, S. S., Krithiga, S., & Sivanesan, S. (2011). Removal of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyazomethineamides: Equilibrium and kinetic approach. *Desalination*, 271(1–3), 199–208. DOI: 10.1016/j.desal.2010.12.029

# Genesis of the Picachos Cu-(Ag) manto-type deposit, North-Central Chile: a multidisciplinary approach

Isaac Corral (1,2\*), Lorena Ortega (2), Rubén Piña (2), Isabel Fanlo (3), Dídac Navarro-Ciurana (1), Norbert Caldera (1,4), Xavier Coll (1)

(1) Departament de Geologia. Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra (Spain)

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

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

(4) Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, 08038, Barcelona (Spain)

\* corresponding author: [Isaac.Corral@uab.cat](mailto:Isaac.Corral@uab.cat)

**Palabras Clave:** Mineralogía, Geoquímica, Raman, Picachos. **Key Words:** Mineralogy, Geochemistry, Raman, Picachos.

## INTRODUCTION

The Coastal Cordillera of Northern Chile hosts numerous volcanic/sedimentary-hosted stratabound copper deposits termed “manto-type”, forming an economically important cupriferous metallogenic belt in Chile that represents the third largest source of copper of the country (Maureira et al., 2023 and references therein). Two groups of stratabound Cu-(Ag) deposits occur parallel to the Coastal Cordillera (Fig 1A): 1) hosted by the Jurassic volcanic and volcanoclastic sequence of La Negra Formation (e.g., Mantos Blancos, Michilla, Las Luces), and 2) hosted by Lower Cretaceous volcanic and volcano-sedimentary units such as Lo Prado, Veta Negra, Quebrada Marquesa and Arqueros Formations (e.g., El Soldado, Talcuna, Uchumi, Lo Aguirre). Here, a multidisciplinary approach to unravel the genesis of the Picachos deposit has been performed. It includes core logging, petrography, SEM-EDS, EMPA (sulfides), whole-rock geochemistry, Raman spectroscopy (minerals and carbonaceous material) and, stable and radiogenic isotope (sulfides, carbonates) studies.

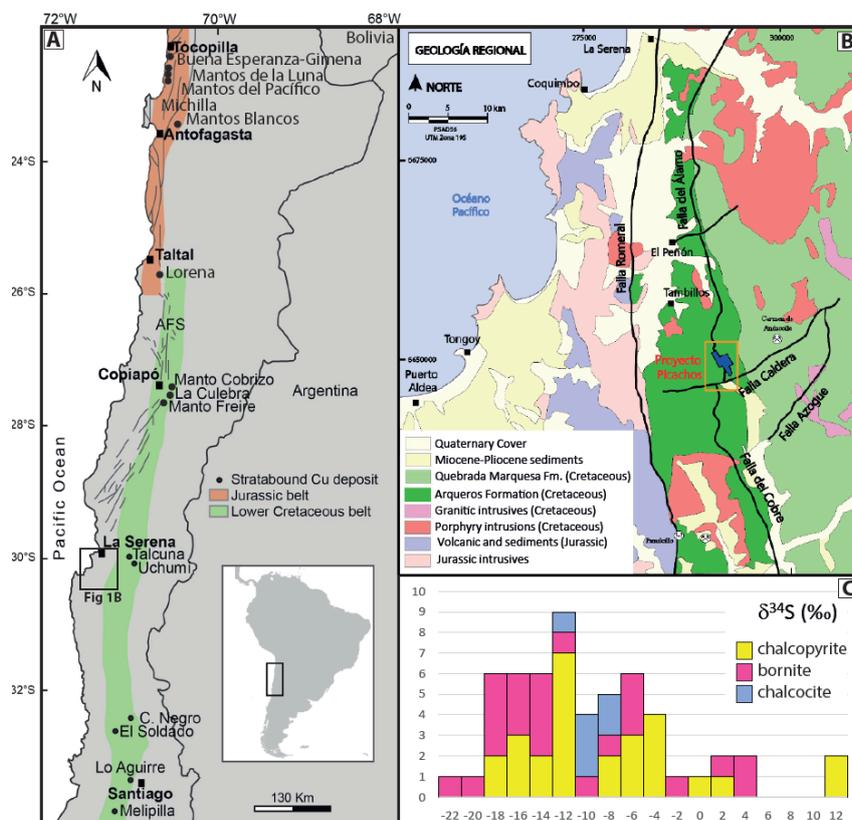
## PICACHOS DEPOSIT GEOLOGY

The Picachos Cu-(Ag) deposit is hosted by the Arqueros/Quebrada Marquesa volcano-sedimentary Formations (Berriasian-Albian; Fig. 1B). These are intruded by Lower to Upper Cretaceous calc-alkaline granitoids and overprinted by very low-grade regional metamorphism and hydrothermal alteration. Cu-(Ag) mineralization consists in stratabound manto-type bodies (10-40m) as well as in mineralized veins of up to 5cm thick. It has a strong lithological and structural control, being specially concentrated in the intersection between marine sequences and NW-trending normal faults. Picachos shows a mineral zonation characterized by an external zone constituted by pyrite ± pyrrhotite and a proximal zone constituted by bornite – chalcopyrite – pyrite – chalcocite ± sphalerite – galena - tetrahedrite/tennantite (Baza et al., 2018; Merinero et al., 2019). Mineral resources are estimated at approximately >25 Mt @ 1-2% Cu and 25g/t Ag.

## RESULTS AND INTERPRETATION

Petrography and whole-rock geochemistry revealed that organic matter-rich limestones (locally strongly silicified) were deposited in a shallow marine basin. Mineralization ore grade could be up to 20% Cu and 140g/t Ag. Silver occurs associated with polybasite – acanthite, tetrahedrite – tennantite, bornite and locally galena. Raman spectroscopy of carbonaceous material associated with mineralization indicates a temperature range of 210 to 240°C. The  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfides (-22.0 to -4.0‰; Fig. 1C) suggest a polygenic sulfur source, where sulfur from bacteriogenically reduced seawater sulfate predominates with minor input of magmatic sulfur (-2.0 to +4.0‰) and at lesser extent of sulfur from thermochemically reduced seawater sulfate (~12.0‰). The depleted C and O isotopic values of mineralization-related calcites ( $\delta^{13}\text{C}$ : -5.0 to -2.2‰;  $\delta^{18}\text{O}$ : +12.6 to 22.0‰) may be explained by an interaction of hydrothermal fluids with the regional organic matter-rich limestones. This interaction has been modeled assuming the isotopic composition of Cretaceous marine carbonates ( $\delta^{13}\text{C}$ : +3.0‰;  $\delta^{18}\text{O}$ : +26.0‰) and a

hydrothermal fluid ( $\delta^{13}\text{C}$ :  $-12.0\text{‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O}$ :  $+5.0\text{‰}$ ) at a temperature range of  $100 - 240^\circ\text{C}$  with a  $\text{CO}_2$  content of 0.1 mole fraction. The estimated composition (C and O) of mineralizing fluids is consistent with a magmatic-hydrothermal fluid mixed with basinal brines equilibrated with organic matter-rich carbonates. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values of mineralized calcite veins and host rocks are close to those of Lower Cretaceous igneous and sedimentary rocks, therefore the ore forming fluids are inferred to have been equilibrated with the volcano-sedimentary sequence.



**Fig 1.** Geology and stable isotope geochemistry of the Picachos Cu-(Ag) deposit. A) Regional geology showing the manto-type deposit belts of northern Chile (Herazo et al., 2020; Maureira et al., 2023). B) Local geology of the Picachos deposit (Modified after Panca, 2015). C)  $\delta^{34}\text{S}$  composition of sulfides from the Picachos mineralization. Abbreviations: AFZ = Atacama Fault Zone.

## CONCLUSIONS

The Picachos Cu-(Ag) structurally/lithologically controlled deposit was probably formed in Lower Cretaceous times. Mineralizing fluids resulted from a complex interaction between sedimentary/bacteriogenic sulfides and hydrothermal fluids (surficial+basinal) equilibrated with the host rocks. Ore minerals (e.g., bornite, chalcopyrite, tetrahedrite – tennantite) precipitated at a  $100 - 240^\circ\text{C}$  triggered by a distally emplaced magmatic intrusion.

## REFERENCES

- Baza, A., Piña, R., Ortega, O., Lunar, R., Fanlo, I. (2018) Estudio petrológico y mineralógico de la mineralización de Cu-(Ag) de tipo manto del prospecto Shaft 40 (Proyecto Minero Picachos, Chile). *Macla* **23**, 15-16.
- Herazo, A., Reich, M., Barra, F., Morata, D., del Real, I., and Pagès A. (2020): Assessing the role of bitumen in the formation of stratabound Cu-(Ag) deposits: Insights from the Lorena deposit, Las Luces district, northern Chile. *Ore Geol. Rev.*, **124**, 103639.
- Maureira, I., Barra, F., Reich, M., and Palma, G. (2023): Geology of the Altamira and Las Luces deposits, Coastal Cordillera, northern Chile: implications for the origin of stratabound Cu-(Ag) deposits. *Miner. Depos.*, **58**, 379-402.
- Merinero, R., Ortega, L., Lunar, R., Piña, R., and Cárdenes, V. (2019). Framboidal chalcopyrite and bornite constrain redox conditions during formation of their host rocks in the copper stratabound mineralization of Picachos, north-central Chile. *Ore Geol. Rev.*, **112**, 103037.
- Panca, F. (2015): Exploration program updates and drilling campaign results 2014-II, Picachos Project, IV Region, Coquimbo, Chile. Technical Report, 75 p.

# Evaluación de la deserpentinización intrínseca a baja presión a partir de los sulfuros en metaserpentinitas

L. Samuel Cristóbal (1\*), José Alberto Padrón-Navarta (1), Carlos J. Garrido (1)

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

\* Corresponding author: [samuel.cristobal@csic.es](mailto:samuel.cristobal@csic.es)

**Palabras Clave:** Deserpentinización, Azufre, Sulfuros, Fluidos, Fugacidad de oxígeno. **Key Words:** Deserpentinization, Sulphur, Sulphides, Fluids, Oxygen fugacity.

## INTRODUCCIÓN

El origen de las diferencias en el estado de oxidación y el contenido de volátiles entre los magmas primitivos de arco volcánico y las dorsales medio-océánicas es incierto (Padrón-Navarta *et al.*, 2023). Una de las hipótesis más aceptadas sugiere que los fluidos procedentes de la laja de subducción —fundamentalmente procedentes de la deshidratación de serpentinitas con antigorita— oxidan la cuña del manto (Evans, 2012). Sin embargo, el potencial oxidante de los fluidos resultantes de la deshidratación de serpentinitas sigue siendo un tema de debate. Aunque los modelos termodinámicos predicen una alta fugacidad de oxígeno y presencia de sulfatos en condiciones intrínsecas —es decir, sin influencia de fluidos externos— estas características no se observan de manera consistente en muestras naturales ni en experimentos (Padrón-Navarta *et al.*, 2023). Con el objeto de determinar la especiación del azufre —lo que determina su capacidad oxidante y movilidad— en los fluidos generados por la deserpentinización intrínseca, hemos investigado las asociaciones minerales de sulfuros en las metaserpentinitas y metaperidotitas de Valmalenco (Alpes, N. Italia), considerado un ejemplo natural de deserpentinización a baja presión. El macizo ultramáfico de Valmalenco constituye un caso excepcional de metaserpentinitas, ya que registra serpentinitización de fondo oceánico seguida de un metamorfismo regional durante la colisión alpina y, más tarde, el metamorfismo de contacto debido a la intrusión de la granodiorita de Bergell, lo que provocó la deshidratación de las metaserpentinitas a baja presión y la formación de metaperidotitas con olivino-talco (Trommsdorff *et al.*, 2005). Las serpentinitas de Valmalenco son un excelente referente para comparar modelos termodinámicos con observaciones naturales. Su simplicidad reduce variables como presión y temperatura en la deserpentinización, y la escala y continuidad del macizo minimizan el efecto de las variaciones del protolito en el frente de deshidratación. Además, el extenso conocimiento geológico de la zona refuerza estas ventajas (p.ej. Peretti, 1988; Trommsdorff *et al.*, 2005; Clément *et al.*, 2019).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En función de las asociaciones primarias de silicatos, las muestras estudiadas de Valmalenco pueden agruparse en tres litologías: (i) *serpentinitas* (antigorita [Atg; símbolos minerales según Warr (2021)] + magnetita [Mag]  $\pm$  olivino [Ol]  $\pm$  diópsido [Di]  $\pm$  tremolita [Tr]  $\pm$  clorita [Chl]  $\pm$  sulfuros), (ii) *serpentinitas parcialmente reaccionadas o transicionales* (Atg + Ol + talco [Tlc] + Mag  $\pm$  Chl  $\pm$  Tr  $\pm$  sulfuros), y (iii) *metaperidotitas de olivino-talco* (Ol + Tlc + Chl + Mag  $\pm$  Tr  $\pm$  sulfuros). Estas muestras, recogidas a lo largo de un transecto de 1,5 km perpendicular a la intrusión, incluyen la reacción de descomposición de la antigorita a baja presión (Clément *et al.*, 2019). Las asociaciones observadas de óxidos, sulfuros y aleaciones son: (1) pentlandita [Pn; (FeNi)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>] + awaruita [Awr; FeNi<sub>3</sub>] + heazlewoodita [Hzl; Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>] + Mag; (2) Pn + Hzl + Mag; (3) Pn + Mag; (4) Pn + pirrotita [Pyh] + Mag. En muestras específicas, incluidas entre los olivinos metamórficos, aparece la asociación: (5) Pn + Hzl + millerita [Mlr; NiS] + Mag. Nuestras observaciones coinciden con las de Peretti (1988) sobre el metamorfismo regional y parte del metamorfismo de contacto. Las serpentinitas del metamorfismo regional carecen de pirrotita, presentando Mag  $\pm$  Pn  $\pm$  Awr  $\pm$  Hzl, y cuando contienen Mag, Awr y Pn, indican bajas condiciones de fugacidad de azufre ( $f_{S_2}$ ) y oxígeno ( $f_{O_2}$ ), aproximadamente 3-4 unidades logarítmicas por debajo del tampón fayalita-magnetita-cuarzo (FMQ). En las serpentinitas afectadas por el metamorfismo de contacto, la asociación dominante es Mag  $\pm$  Pn  $\pm$  Pyh, lo que sugiere un aumento en  $f_{S_2}$  respecto a las serpentinitas regionales. Sin embargo, esta asociación no implica necesariamente un incremento en  $f_{O_2}$ , salvo en las inclusiones (asociación nº5), donde se alcanzan valores de FMQ+1. El contenido de azufre se mantiene aproximadamente constante durante el metamorfismo regional (387  $\pm$  197 ppm) hasta las

serpentinitas transicionales ( $355 \pm 185$  ppm). Sin embargo, en las metaperidotitas de olivino-talco, la mayoría de las muestras contienen en promedio un mayor contenido en azufre, además de ser altamente variable ( $643 \pm 603$  ppm), con valores que pueden alcanzar los 1800 ppm, superando ampliamente a los valores máximos de las serpentinitas regionales, lo que podría indicar la entrada de azufre al sistema y, por tanto, condiciones de deserpentinización extrínseca (Fig. 1) (Padrón-Navarta *et al.*, 2023). Esta conclusión se ve reforzada por las predicciones de los modelos termodinámicos intrínsecos de las asociaciones minerales de sulfuros y el contenido en azufre, realizadas usando el software *Perple\_X* (vs. 7.1.6) usando la base de datos termodinámicos de Holland & Powell (2011) y la de fases minerales en el sistema Fe-Ni-S adaptada a *Perple\_X* de Evans *et al.* (2017). Los resultados de los modelos predicen la total ausencia de sulfuros y azufre en las rocas tras la deshidratación de la antigorita, así como una secuencia de asociaciones de sulfuros que contrasta claramente con las observaciones naturales. Asimismo, los modelos termodinámicos estiman que la  $fO_2$  a lo largo de la aureola de metamorfismo de contacto en Valmalenco deberían oscilar entre FMQ+3,5 y FMQ+4 muy lejos de los valores calculados en base a las asociaciones minerales de sulfuros, que alcanzan valores menores de FMQ+1.

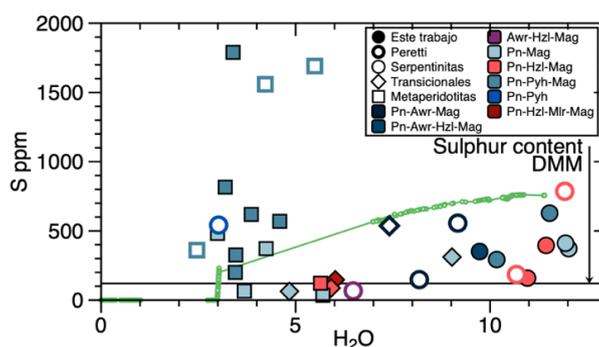


Fig. 1. Diagrama de contenido en agua (% H<sub>2</sub>O) vs azufre (S ppm), cada asociación mineral de sulfuros es representada con un color específico. La línea de puntos verdes se corresponde con el contenido de azufre predicho por el modelo.

## CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos en Valmalenco revelan importantes discrepancias entre las predicciones de los modelos termodinámicos intrínsecos y las observaciones naturales. Mientras que los modelos intrínsecos anticipan la ausencia de sulfuros y un alto potencial oxidante durante la deshidratación de la antigorita, las muestras naturales muestran, por el contrario, asociaciones de sulfuros que incluyen pirrotita y un mayor contenido de azufre, lo que indica la posible intervención de fluidos externos durante el proceso de deserpentinización.

## AGRADECIMIENTOS Y REFERENCIAS

Este trabajo ha sido posible gracias al contrato doctoral FPU22/04874 del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, y los proyectos PROYEXCEL\_00757 financiado por la Junta de Andalucía y FEDER y el proyecto ERC-Oz (HE/ERC-COG/0227) del European Research Council.

Clément, M., Padrón-Navarta, J. A., & Tommasi, A. (2019). Interplay between Fluid Extraction Mechanisms and Antigorite Dehydration Reactions (Val Malenco, Italian Alps). *Journal of Petrology*, 60(10), 1935–1962.

Evans, K. A. (2012). The redox budget of subduction zones. *Earth-Science Reviews*, 113(1), 11–32.

Evans, K. A., Reddy, S. M., Tomkins, A. G., Crossley, R. J., & Frost, B. R. (2017). Effects of geodynamic setting on the redox state of fluids released by subducted mantle lithosphere. *Lithos*, 278–281, 26–42.

Holland, T. J. B., & Powell, R. (2011). An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *Journal of Metamorphic Geology*, 29(3), 333–383.

Padrón-Navarta, J. A., López Sánchez-Vizcaíno, V., Menzel, M. D., Gómez-Pugnaire, M. T., & Garrido, C. J. (2023). Mantle wedge oxidation from deserpentinization modulated by sediment-derived fluids. *Nat. Geoscience*, 16, 3.

Peretti, A. (1988). *Occurrence and stabilities of opaque minerals in the Malenco serpentinite (Sondrio, Northern Italy)* (p. 182 Bl.) [Doctoral thesis. Swiss Federal Institute of Technology Zurich ETH].

Trommsdorff, V., Montrasio, A., Hermann, J., Müntener, O., Spillmann, P., & Giere, R. (2005). The geological map of Valmalenco. *Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen* (Vol. 85, Issue 1, pp. 1–13). Stäubli.

Warr, L. N. (2021). IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, 85(3), 291–320.

# Bentonite/chitosan/tetracycline as antimicrobial material

Denise de Brito França (1), Luís Humberto de Oliveira (1), Lucilane Gomes Oliveira (2,3), Edson Cavalcanti da Silva-Filho (1), Josy Antevéli Osajima (1), Santiago Medina-Carrasco (3\*), Maria del Mar Orta (4), Maria Gardênnia da Fonseca (2)

(1) Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados. Universidade Federal do Piauí, 64049-550, Teresina-PI (Brazil)

(2) Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE - LACOM). Universidade Federal da Paraíba, 58051-900, João Pessoa-PB (Brazil)

(3) Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS). Universidad de Sevilla, 41012, Sevilla (España)

(4) Departamento de Química Analítica da Facultad de Farmacia. Universidad de Sevilla, 41012, Sevilla (España)

\* corresponding author: [sanmedi@us.es](mailto:sanmedi@us.es)

**Palabras Clave:** Bentonita, Polisacárido, Antibiótico. **Key Words:** Bentonite, Polysaccharide, Antibiotic.

## INTRODUCTION

New antimicrobial materials have recently been reported, and clay minerals are interesting materials for this proposal (Santos et al., 2024). Bentonite (Bent) is a clay constituted predominantly by montmorillonite ( $\geq 50\%$ ), which is a 2:1 phyllosilicate (Brigatti et al., 2013). Although the clay does not have significant antimicrobial activity, its interaction with antimicrobial agents can modify this action (Santos et al., 2024). In this study, the antibacterial properties of materials based on the incorporation of tetracycline (TC) into the chitosan/Bent composite were evaluated against Gram-positive and gram-negative bacteria. Chitosan (CS) is a biocompatibility polysaccharide derived from chitin composed of glucosamine and *N*-acetyl-*D*-glucosamine linked by  $\beta$ -(1,4)-glycosidic bonds, which exhibits antimicrobial properties, while TC is an antibiotic drug commonly used in medicine, livestock and agriculture (El-Alfy et al., 2020). Therefore, the effect of two different antimicrobial agents incorporated into the clay sample was investigated.

## METHODS

### Preparation of the CS/Bent nanocomposite and TC incorporation

Na-Bent was supplied by Bentonisa do Nordeste Company. The chemical composition of clay is SiO<sub>2</sub> (52.98%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18.35%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.96%), TiO<sub>2</sub> (0.18%), CaO (0.01%), MgO (2.47%), Na<sub>2</sub>O (2.56%), and K<sub>2</sub>O (0.22%). CS/Bent nanocomposite was obtained by reacting Na-Bent (74.6 cmol(+) kg<sup>-1</sup> CEC) with CS solution in 100% CEC proportion at pH 5.0 under microwave heating at 50 °C for 30 min. For TC incorporation, Na-Bent or CS/NaBent samples were dispersed in 100 mg L<sup>-1</sup> TC solution at pH 4.0 and the mixture reacted for 60 min at 25 °C under orbital agitation. The samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetry (TGA/DTG).

### Antibacterial assays

The antibacterial properties of the materials were evaluated against *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC-25922) and *Staphylococcus aureus* (*E. aureus*, ATCC 25923) using the direct contact test, following previous procedures (CLSI, 2012).

## RESULTS AND DISCUSSION

The incorporation of TC in the NaBent and CS/Bent samples was evaluated by X-ray diffraction (XRD), FTIR, and TG/DTG analysis. Na-Bent's XRD results indicated that the main phase was montmorillonite (Mt), with quartz, anorthite, and gypsum impurities, according to the literature (Santos et al., 2024). The reflection at 7.24° corresponded to the basal space ( $d_{001}$ ) of 1.21 nm, characteristic of sodium Mt (Silva et al., 2021). The CS/Bent nanocomposite exhibited a  $d_{001}$  values of 1.84 and 1.25 nm. The higher 001 basal reflection is indicative of the CS intercalation in Mt. After drug incorporation the value of  $d_{001}$  changed to 1.49 nm for Bent-TC and 1.72 nm for

CS/Bent-TC due to the TC intercalation in the interlayer space of the Mt. FT-IR spectra of the samples confirmed the presence of the biopolymer and drug in the clay. Na-Bent presented the characteristic bands of Mt, while the CS/Bent nanocomposite exhibited new bands at 2940 and 2890  $\text{cm}^{-1}$  associated to -CH anti symmetrical and symmetrical vibrations, and at 1538  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}_3^+$ ) and at 1373  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}_2$  and  $\delta\text{CH}_3$ ). TC loaded samples also showed characteristic bands of the drug in the range between 1540-1544, 1502-1509, 1457-1466, assigned to C=O stretching vibration in ring C,  $\text{NH}_2$  amide, C=C stretching (Parolo et al., 2010), respectively. Furthermore, the bands at 1382 and 1308-1322  $\text{cm}^{-1}$  were assigned to  $\text{CH}_3$  and tertiary C-H bending, respectively (Parolo et al., 2010). TG/DTG curves showed that the Bent-TC and CS/Bent-TC hybrids exhibited higher total mass losses compared to those of Na-Bent and CS/Bent precursor materials, respectively, indicating the presence of the drug in the samples. Bent-TC sample exhibited mass losses of 10.4% in the range of 163-435  $^\circ\text{C}$  attributed to the thermal decomposition of the intercalated drug. The mass loss in the temperature range of 170-455  $^\circ\text{C}$  was attributed to the thermal degradation of the polysaccharide chains for CS/Bent (7.8%), and both drug and polysaccharide chains and drug for CS/Bent-TC (9.4%). These mass loss events were used to estimate the percentage of organic content in the samples and suggest the higher incorporation of TC in Na-Bent in relation to the CS/Bent nanocomposite. Antibacterial tests against *S. aureus* and *E. coli* strains are presented in Fig.1. TC-loaded samples exhibited higher antibacterial properties compared to those of the precursor materials. The inhibitory action of Bent-TC and CS/Bent-TC was 64 and 77% for *S. aureus*, respectively, and approximately 88% for *E. coli*. The results showed the potential of the prepared solids as antimicrobial materials and the best performance of Cs/Bent-TC for Gram-positive bacteria.

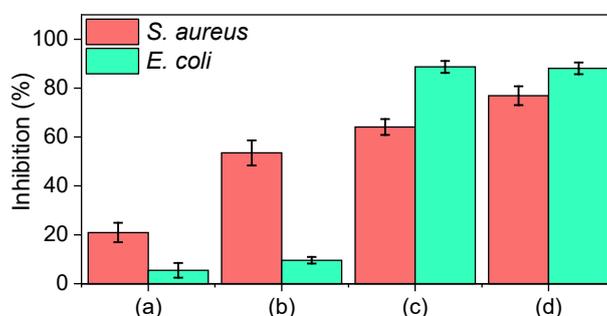


Fig. 1. Inhibitory action for (a) Na-Bent, (b) CS/Bent, (c) Bent-TC, and (d) CS/BentTC against *S. aureus* and *E. coli* bacteria.

## CONCLUSIONS

Intercalation hybrids were obtained by incorporation of CS and TC molecules in clay sample. The loaded solids showed excellent antimicrobial activities against *S. aureus* and *E. coli* bacteria. The presence of the polysaccharide in Na-Bent improved the antimicrobial activity of Gram-positive bacteria.

## REFERENCES

- Brigatti, M.F., Galán, E., Theng, B.K.G. (2013): Structure and mineralogy of clay minerals, in: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam, pp. 21–81. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X
- CLSI (2012). Performance standards for antimicrobial susceptibility testing; Twenty-second informational supplement. CLSI document M100-S22. Clin. Lab. Stand. Institute, Wayne, PA.
- El-Alfy, E.A., El-Bisi, M.K., Taha, G.M., Ibrahim, H.M., 2020. Preparation of biocompatible chitosan nanoparticles loaded by tetracycline, gentamycin and ciprofloxacin as novel drug delivery system for improvement the antibacterial properties of cellulose based fabrics. Int. J. Biol. Macromol. **161**, 1247–1260. DOI: 10.1016/J.IJBIOMAC.2020.06.118
- Parolo, M.E., Avena, M.J., Pettinari, G., Zajonkovsky, I., Valles, J.M., Baschini, M.T. (2010). Antimicrobial properties of tetracycline and minocycline-montmorillonites. Appl. Clay Sci. **49**, 194–199. DOI: 10.1016/j.clay.2010.05.005
- Santos, A.N., França, D.B., Oliveira, L.H., Lima, I.S., Osajima, J.A., Silva-Filho, E.C., Rigout, B., Jaber, M., Fonseca, M.G. (2024). Zn(II) loaded silylated bentonites as antibacterial materials: Influence of the surface functionalization. Appl. Surf. Sci. **659**, 159878. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2024.159878
- Silva, J.C.S., França, D.B., Rodrigues, F., Oliveira, D.M., Trigueiro, P., Silva Filho, E.C., Fonseca, M.G. (2021). What happens when chitosan meets bentonite under microwave-assisted conditions? Clay-based hybrid nanocomposites for dye adsorption. Colloids Surf., A **609**, 125584. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125584

# Estudio de sedimentos en el embalse del Rumblar, Jaén: incidencia de la minería y análisis de la contaminación por metal(oid)es

María José de la Torre López (1\*), María José Campos Suñol (1), Javier Rey Arrans (1), Katheryn López Lasserra (1), María del Carmen Hidalgo Estévez (1)

(1) Departamento de Geología, EPSL y CEACTEMA, Universidad de Jaén, 23700, Linares, Jaén (España)

\* corresponding author: [mjtorre@ujaen.es](mailto:mjtorre@ujaen.es)

**Palabras Clave:** Minería abandonada, Metal(oid)es, Sedimentos contaminados, SEM. **Key Words:** Abandoned mining, Metal(loid)s, Polluted sediments, SEM.

## INTRODUCCIÓN

El embalse del Rumblar, situado en el municipio de Baños de la Encina (Jaén), abastece a más de 89.000 habitantes de 12 municipios de la provincia de Jaén (Baños de la Encina, Guarromán y Bailén, entre otros). Uno de sus principales aportes hídricos es el río Rumblar, formado en el propio embalse al unirse el río Pinto y el río Grande. Este último discurre por el distrito metalogénico filoniano de La Carolina (Jaén), que se caracteriza por la existencia de importantes mineralizaciones de sulfoantimoniuros de Pb-Ag y sulfuros de Cu-Fe, entre otros, que han sido históricamente objeto de explotación mediante minería subterránea. Tras el cierre y abandono de las explotaciones, estas drenan aguas (tanto ácidas como alcalinas) enriquecidas en metal(oid)es a los cauces de la cabecera del Rumblar (Hidalgo et al., 2010; de la Torre et al., 2022). A ello se suma la existencia en la subcuenca del río Grande de numerosas balsas de finos, con un enorme volumen de residuos mineros aún sin oxidar (Mendoza et al., 2020).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se han obtenido 15 muestras de sedimentos procedentes del lecho de los ríos Grande y Pinto, así como de los sectores de cola del embalse del Rumblar (desembocaduras de los ríos citados). Se han analizado los sedimentos de lecho vivo del cauce (canal central), bajo lámina de agua, en la llanura de inundación y en depósitos de barras laterales.

Se ha determinado la composición mineralógica mediante DRX y el contenido en metal(oid)es mediante ICP-Masas. Las muestras se han estudiado, asimismo, mediante SEM-EDX, con objeto de determinar la naturaleza, distribución y granulometría de las fracciones ricas en metal(oid)es.

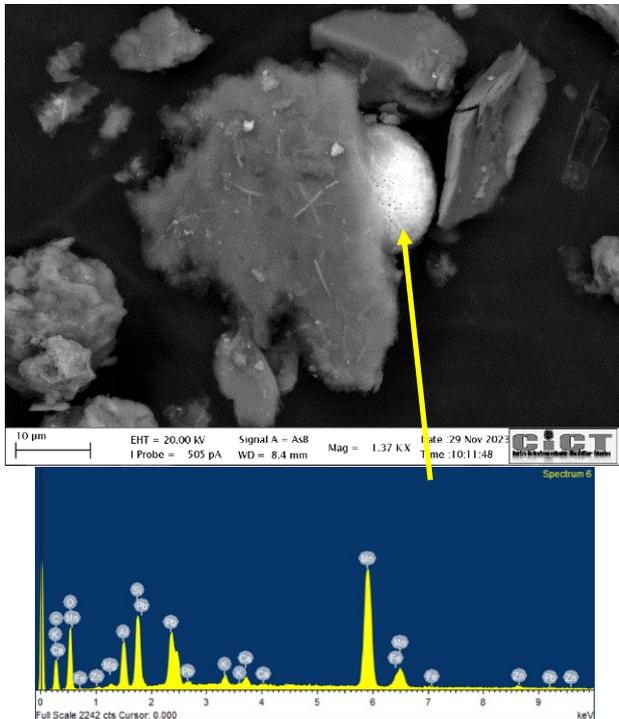
## RESULTADOS

Los resultados de DRX indican que los sedimentos están constituidos fundamentalmente por cuarzo y filosilicatos (moscovita/illita). En las zonas más arenosas (canales centrales y barras laterales bajas) el contenido en cuarzo está en torno al 70% y los filosilicatos suponen un 25-30%. Los sedimentos de las barras laterales intermedias/altas y de la cola del embalse son bastante más ricos en filosilicatos, llegando a una proporción de 50/50 respecto al cuarzo. Todas las muestras tienen trazas de clorita/caolinita, siempre en proporciones que no superan el 6%. Las muestras del río Grande y de la cola del embalse contienen proporciones muy bajas de carbonatos (dolomita, calcita y ankerita), que no están presentes en el río Pinto. Sin embargo, en estas últimas aparecen trazas de talco.

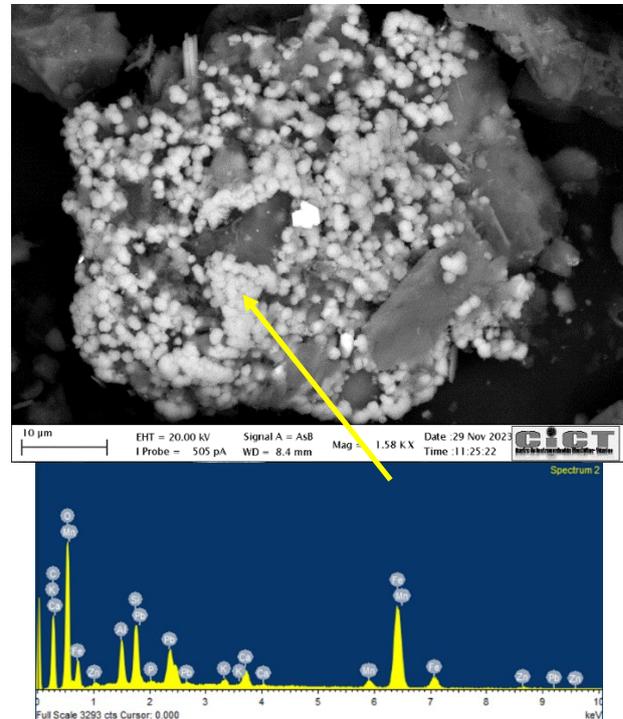
Respecto al contenido en metal(oid)es de los sedimentos estudiados, en el sector del Pinto no se observan valores anómalos, mientras que en la desembocadura del Grande se superan los Niveles Genéricos de Referencia para As, Ba y Pb en todos los ambientes sedimentarios analizados (Decreto 18/2015, Junta de Andalucía). Especialmente alarmante es el contenido en Pb, que supera en un orden de magnitud el valor máximo del NGR.

Las imágenes obtenidas mediante SEM en modo de electrones retrodispersados, junto con los análisis EDX indican que los metal(oid)es (Pb, Fe, Mn, Ba y Zn, así como As y Sb en menor proporción) se encuentran en algunos granos detríticos

dispersos en el conjunto de los sedimentos (galena y barita mayoritariamente). Estos granos detríticos son más abundantes y de mayor tamaño (en torno a 100  $\mu\text{m}$ ) en los sedimentos del río Grande que en los del río Pinto (10-20  $\mu\text{m}$ ). Los metal(oid)es aparecen también adsorbidos por restos vegetales (figura 1) y agregados de filosilicatos, así como en fases neoformadas tales como pirita y oxihidróxidos de Fe (figura 2).



**Fig 1.** Grano de polen en los sedimentos del canal central del río Grande y análisis del mismo (SEM-EDX).



**Fig 2.** Fases neoformadas sobre un agregado de filosilicatos y composición (SEM-EDX) (canal central, desembocadura del río Grande en el embalse).

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los resultados indican que los sedimentos estudiados procedentes del río Grande y de la cola del embalse tienen un contenido en metales notablemente mayor a los Niveles Genéricos de Referencia, circunstancia que no se identifica en los sedimentos del río Pinto. El estudio de los sedimentos mediante SEM-EDX es congruente con estos datos y señala que en los materiales del río Grande los metal(oid)es están presentes tanto en granos detríticos como adsorbidos en agregados de filosilicatos y en partículas orgánicas. Se ha observado también, aunque en escasa proporción, la precipitación de fases neoformadas. Estos datos permiten deducir la existencia de un proceso de removilización a partir de los residuos mineros, que implica un riesgo latente para la calidad de las aguas del embalse del Rumbiar.

Esta publicación es parte del proyecto de I+D+i PID2021-123506OB-I00, financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033/ y FEDER/UE.

## REFERENCIAS

- De la Torre, M.J; Hidalgo, M.C; Rey, J.; Martínez, J.; Mendoza, R. (2022) Movilidad de metal(oid)es en el distrito minero de Linares-La Carolina, escombrera de La Manzana. *Macla*, **26**, 190-191.
- Hidalgo, M.C., Rey, J., Benavente, J., Martínez, J. (2010): Hydrogeochemistry of abandoned Pb Sulphide mines: the mining district of La Carolina (southern Spain). *Environ. Earth Sci.*, **61**, 37-46.
- Mendoza, R.; Martínez, J.; Rey, J.; Hidalgo, M.; Campos, M. (2020) Metal(loid)s Transport in Hydrographic Networks of Mining Basins: The Case of the La Carolina Mining District (Southeast Spain). *Geosciences*, **10**, 391.
- Junta de Andalucía. Decreto 18/2015. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía; Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. <https://www.juntadeandalucia.es/boja/2015/38/3>

# Los minerales fibrosos de la arcilla desde el área fuente (Mioceno) hasta su depósito en lagunas hiperalcalinas, Cuenca del Duero

Pablo del Buey Fernández (1, 2\*), María Esther Sanz Montero (2), Juan Pablo Rodríguez Aranda (2), Mónica Sánchez Román (3), Fernando Nieto García (1)

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

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

(3) Department of Earth Sciences. Vrije Universiteit Amsterdam. 1081 HV Amsterdam (The Netherlands)

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

**Palabras Clave:** MET, Palygorskita, Lutitas, Margas. **Key Words:** TEM, Palygorskite, Mudstones, Marlstones.

## INTRODUCCIÓN

La palygorskita (Plg) es un mineral de la arcilla abundante en los ambientes lagunares, en los cuales pueden coexistir partículas detríticas y autigénicas. A consecuencia de esto, el origen de la Plg en ambientes lacustres puede ser controvertido. Así, la identificación del origen de distintas poblaciones de Plg y sus áreas fuentes, es crucial para elucidar condiciones paleoambientales en sistemas lacustres. La cuenca del Duero presenta facies lacustres que contienen paragénesis minerales ricas en Plg. En relación con la autigénesis de Plg se pueden distinguir dos procesos, neoformación y transformación, este último a partir de minerales de la arcilla (Suárez et al., 1994). Los minerales de la arcilla detríticos en sistemas lacustres actuales suelen presentar rasgos texturales de degradación debido a su depósito en nuevas condiciones hidroquímicas, por ejemplo, valores superiores de pH (Millot, 1970). En el caso de la neoformación de los minerales de la arcilla fibrosos, Plg y sepiolita (Sep), la sobresaturación es el parámetro principal de precipitación, favorecido por altos valores de pH (8-9,5), alta relación Mg+Fe/Si y baja  $P_{CO_2}$  entre el agua y el sedimento (Galán y Pozo, 2011). El objetivo de esta investigación es analizar los procesos deposicionales de minerales de la arcilla fibrosos, detríticos y autigénicos, en lagunas hiperalcalinas, así como en margas, dolo-margas y lutitas lacustres de edad Miocena (área fuente). Las lagunas son: Bodón Blanco, Caballo Alba y Las Eras. Se caracterizan por presentar valores de pH entre 9 y 11,3; una alta concentración de  $CO_3^{2-}$  y Cl<sup>-</sup> superior a la de  $SO_4^{2-}$  aunque existen ligeras diferencias entre ellas, variando entre composiciones de Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>- $SO_4^{2-}$ - $HCO_3^-$  frecuentes en Caballo Alba y Las Eras y Na<sup>+</sup>- $HCO_3^-$  también en Bodón Blanco (Cabestrero y Sanz-Montero, 2018) y la concentración de K<sup>+</sup> en disolución es de un orden de magnitud superior en Las Eras.

## MATERIALES Y MÉTODOLÓGÍA

El trabajo se llevó a cabo levantando una columna estratigráfica de 9,5 m de espesor en una cantera de edad Miocena a 1 km hacia el NE de la laguna de Caballo Alba, coordenadas 41°14'58.50"N//4°35'38.33" O. Esta sección estratigráfica está compuesta de margas, dolo-margas y lutitas depositadas en un ambiente lacustre. La mineralogía de estos materiales se analizó mediante difracción de rayos-X con la preparación del agregado orientado para favorecer la identificación de los minerales de la arcilla. También fueron estudiadas las paragénesis de minerales de la arcilla de 26 muestras de sedimento superficial de las 3 lagunas. Las muestras fueron analizadas en un difractómetro BRUKER D8 Advance, radiación Cu K<sub>α</sub> ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) y un rango de 2 a 65° 2 $\theta$ , con un tamaño de paso de 0.02° 2 $\theta$  y un tiempo de 0,5 s/paso. Para cada muestra, se han obtenido 3 difractogramas: secado al aire, solvatación con etilén-glicol y tratamiento térmico a 550° C durante 2 horas. Por último, se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) las partículas de Plg, Sep y esmectitas (Sme), procedentes de las muestras de margas, dolo-margas y lutitas del Mioceno, además del sedimento superficial de las tres lagunas. Para este fin, se emplearon los microscopios JEOL 3000F (300 kV) y JEOL JEM 2100 (200 kV) del CNME de la UCM y Thermo Fisher Talos F200X (200 kV) del CIC de la UGR.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las paragénesis de minerales de la arcilla de la columna estratigráfica de los depósitos del Mioceno lacustre muestran diferencias de muro a techo. La paragénesis completa está constituida por: mica (Mca), caolinita (Kln), clorita (Chl), Sep, Plg y Sme. Solo la asociación Mca-Kln-Plg es ubicua en toda la sección estratigráfica. La paragénesis completa sin Sme se reconoce en las margas y las dolo-margas, en cambio, las lutitas del techo de la serie presentan contenidos notables de Sme junto con Mca, Kln y Plg. En relación con las paragénesis de minerales de la arcilla de las 3 lagunas existen diferencias notables. En Caballo Alba, la paragénesis está compuesta por Mca, Kln, Chl, Plg y Sme siendo la abundancia relativa de Sme ( $\leq 45\%$ ) superior a la registrada en las rocas del Mioceno. En Bodón Blanco, la abundancia de Sme es más baja ( $\leq 10\%$ ) y en Las Eras es indetectable. En relación con la abundancia relativa de Sep en las lagunas siempre es inferior al 10% y está irregularmente distribuida.

La cristalografía y las imágenes de MET de Plg, tanto de las rocas lacustres del Mioceno como de los sedimentos actuales de las lagunas, permiten distinguir poblaciones de Plg detríticas y autigénicas. Las características cristalográficas permiten distinguir 4 grupos: Plg ricas en aluminio, ricas en hierro, magnésicas y Plg comunes (mayor contenido de Mg que de  $^{VI}Al$  y presencia de vacancias) o ideales (contenidos similares de  $^{VI}Al$  y Mg). Las composiciones cristalográficas de las Plg detríticas de las 3 lagunas son equivalentes a las de las Plg de las margas miocenas, es decir, fundamentalmente composiciones de comunes a ideales. Además, las Plg detríticas tienen grados de agregación de las fibras más desarrollados que las autigénicas, siendo las primeras agregados de cristales aciculares y con hábito tabular de entre 25 a 80 nm de espesor. El grosor y la morfología recta y estirada de las partículas son coincidentes con las morfologías observadas en las rocas miocenas. Por último, los agregados de cristales aciculares heredados presentes en las lagunas presentan signos de erosión en los bordes de partícula por degradación.

Las Plg autigénicas presentan composiciones más extremas, están enriquecidas en algún catión octaédrico (Al, Mg o Fe) y muy pocas tienen composición común o ideal. Generalmente presentan hábitos aciculares entre 6 a 18 nm de anchura y agregados de cristales aciculares entre 23 a 32 nm. Por su parte, el origen de las Plg alumínicas puede estar ligado a procesos de transformación con Sme. En cambio, las Plg ricas en  $Fe^{3+}$  están presentes únicamente en Caballo Alba, donde la autigénesis de Sme es bastante activa respecto a las otras dos lagunas. Estas Sme de composición saponítica, analizadas mediante MET, compiten por el  $Mg^{2+}$  con las Plg que, comparativamente se enriquecen en  $Fe^{3+}$   $[(Si_7 Al_1) O_{20} (Al_{0.57} Mg_{2.78} Fe_{0.8}) (Ca_{0.21} K_{0.19} Na_{0.72}) (OH)_2 \cdot (OH_2)_4 \cdot 4H_2O]$ . Este proceso también se observa en las lutitas a techo de la columna estratigráfica del Mioceno, donde las Plg coexisten con Sme de composición montmorillonítica y en este caso, las Plg no alcanzan composiciones tan extremas en  $Fe^{3+}$ . A diferencia del Mioceno, las Chl en los ambientes lacustres alcalinos actuales tienden a disolverse y por efecto del pH básico, el  $Fe^{2+}$  se oxida a  $Fe^{3+}$  (Lowston et al., 2005), presumiblemente quedando a disposición de las Plg neoformadas. Akbulut y Kadir, (2003) describieron una paragénesis similar de saponita magnésica y Plg rica en  $Fe^{3+}$  en lagos alcalinos turcos del Neógeno.

La composición cristalográfica y descripción textural permiten diferenciar el origen detrítico o autigénico de las Plg y constituyen un buen indicador geoquímico para interpretar el pH y las paragénesis de minerales de arcillas neoformadas en sucesiones lacustres tanto fósiles como actuales. La asociación Plg-Sme determina la concentración de  $Fe^{3+}$  en la primera en función de la especie mineralógica de Sme.

## REFERENCIAS

- Akbulut, A. & Kadir, S. (2003): The geology and origin of sepiolite, palygorskite and saponite in Neogene lacustrine sediments of the Serinhisar-Acipayam Basin, Denizli, SW Turkey. *Clay Clay Mineral.*, **51**, 279-292.
- Cabestrero, Ó. & Sanz-Montero, M.E. (2018): Brine evolution in two inland evaporative environments: influence of microbial mats in mineral precipitation. *J. Paleolimnol.*, **59**, 2, 139-157.
- Galán, E. & Pozo, M. (2011): Palygorskite and Sepiolite Deposits in Continental Environments. Description, Genetic Patterns and Sedimentary Settings. in: "Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials." E. Galán & A. Singer, eds. Elsevier, New York, 3, 125-166.
- Lowson, R.T., Josick-Comarmond, M.C., Rajaratnam, G., Brown, P.L. (2005): The kinetics of dissolution of chlorite as a function of pH and at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **69**, 7, 1687-1699. DOI:10.1016/j.gca.2004.09.028
- Millot, G. (1970): *Geology of Clays*. Springer-Verlag, London. 429 p.
- Suárez, M., Robert, M., Elsass, F., Martín-Pozas, J.M. (1994): Evidence of precursor in the neoformation of palygorskite-new data by analytical electron microscopy. *Clay Mineral.*, **29**, 255-264.

# Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en suelos y otros materiales. Atlas de imágenes

Rafael Delgado Calvo-Flores (1), Juan Manuel Martín-García (1\*), Alberto Molinero-García (2), Rocío Márquez Crespo (3), Javier Romero Mora (4), María Isabel Carretero León (5)

(1) Dpto. Edafología y Química Agrícola, Facultad de Farmacia. Universidad de Granada, 18071, Granada (España).

(2) Dpto. Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales Salud y Medioambiente (RENSMA), Universidad de Huelva, Campus “El Carmen”, 21071, Huelva (España).

(3) Unidad de Microscopía Electrónica de Barrido, Centro de Instrumentación Científica (Sede Cartuja II-Facultad de Farmacia), Universidad de Granada, 18071, Granada (España).

(4) Dpto. Óptica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. 18071 Granada (España)

(5) Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Facultad de Química. Universidad de Sevilla, 41012, Sevilla (España)

\* corresponding author: jmmartingarcia@ugr.es

**Palabras Clave:** Microscopía Electrónica de Barrido, Ultramicrofábrica del suelo, Microtexturas del cuarzo, Materias primas minerales farmacéuticas y cosméticas, Peloides, Biominerales, Partículas atmosféricas. **Key Words:** Scanning Electron Microscopy, Soil ultramicrofabric, Quartz microtextures, Pharmaceutical and cosmetic mineral raw materials, Peloids, Biominerals, Atmospheric particles.

## INTRODUCCIÓN

Es escasa la bibliografía específica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de suelos (Davey, 1978) y menos aún de su fábrica. En microtexturas SEM de granos de cuarzo resultan referencias Mahaney et al. (2002) o Vos et al. (2014); poco aplicables a cuarzo atmosférico (Molinero-García et al., 2022). El SEM se emplea en la detección de partículas fibrosas tóxicas de materiales minerales de aplicación farmacéutica (Gordon et al., 2014), prohibidas por la Farmacopea (European Pharmacopoeia, 2014). Los biominerales han sido estudiados con SEM, pues su morfología y estructura interna guardan un prodigioso mundo de formas justificativas de sus funciones biológicas (Márquez et al., 2005). La fábrica SEM de peloides también ha sido establecida (Gámiz et al., 2009). En todos los ámbitos enunciados, se detecta un vacío sobre la metodología específica de descripción y análisis con SEM.

El objetivo de la comunicación es dar a conocer la publicación de un libro de la Editorial Universidad de Granada (Delgado & Martín-García, eds., 2024) (Fig. 1), recogiendo trabajos temáticos sobre los tópicos antes referidos y otros emparentados. Con autoría de especialistas de reconocido prestigio de las universidades de Granada, Sevilla, Autónoma de Madrid, Complutense de Madrid, Barcelona, Jaén, Almería y Santiago de Compostela (España); Aveiro y Coímbra (Portugal); Údine (Italia), y Oslo (Noruega). En la Universidad de Granada es notoria la implicación del Centro de Instrumentación Científica, con técnicos especialistas autores de varios capítulos.

## MÉTODOS

El libro incluye abundante material inédito junto al de revisión/metaanálisis de trabajos en las revistas mejor indexadas de los rankings. Se ha organizado en dos partes: I.- *Aspectos generales y técnicos* y II.- *Aplicaciones. Atlas de imágenes*; con apartados de títulos: I.1.-*Fundamentos*, I.2.-*Aspectos técnicos*, II.1.-*Aproximación a la ultramicrofábrica del suelo*, II.2.-*Fracciones granulométricas del suelo*, II.3.-*Materiales minerales de interés sanitario e industrial*, II.4.-*Biomineralizaciones*, II.5.-*Partículas atmosféricas y atmosferogénesis mineral*. Cuarenta capítulos en total.

Los textos se ofrecen en castellano e inglés, en estrecha relación que permite el uso alternativo de ambas lenguas facilitando el posible uso de este texto en docencia. Nuevo aspecto diferencial es que muchos apartados versan sobre la metodología de empleo del SEM y sus técnicas asociadas (i.e. EDX, RAMAN, CL, Análisis de imagen); para ello se incluyen un capítulo con la descripción de las técnicas y equipos usados (Capítulo I.2.1); otro de la aplicación de falso color a las imágenes (I.1.2), o la descripción de la ultramicrofábrica del suelo (I.3.1); asimismo de la relación detallada de las microtexturas de cuarzo del suelo y la atmósfera (I.1.5). Finalmente, seña también de nuestro texto, hemos procurado que las imágenes sean parte relevante, superando incluso a los textos, recogiendo más de 350 Figuras SEM. Por ello se ha subtítulo el libro *Atlas de imágenes*.

## RESULTADOS

Del total de sus 622 páginas, destacamos una pequeña selección de hallazgos: 1.-Novedoso concepto de ultramicrofábrica del suelo, desarrollado en detalle, incluso con una guía de descripción y abundante material gráfico, 2.-Estrechas relaciones de la ultramicrofábrica del suelo con su calidad, color o edad, 3.-Existencia en el suelo de un

continuo ultramicrofábrica-nanofábrica, 4.-Utilidad de las observaciones SEM en la identificación de suelos fósiles o en Edafología forense, 5.-Empleo de los granos de cuarzo como indicadores de procesos medioambientales a través de la descripción sistemática de las microtexturas superficiales, 6.-Empleo de la CL sobre las arenas de cuarzo para conocer su origen litológico, 7.-Evaluación de la calidad mineral en materias primas minerales farmacéuticas, 8.-Descripción y análisis de la microfábrica SEM de peloides, esencial para conocer la génesis de su materia mineral, sus propiedades térmicas y terapéuticas, 9.-Estudio de microestructura interna de la concha de moluscos endémicos de Andalucía y otros rasgos diferenciadores de dicha concha, 10.-Propuesta de un modelo de biocarbonatación por microorganismos basado en las observaciones SEM, 11.-Vanguardistas procesos de atmosferogénesis mineral.



**Fig. 1.** Cubierta delantera de *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en suelos y otros materiales. Atlas de imágenes*. Delgado & Martín-García, eds. (2024). Editorial Universidad de Granada.

## CONCLUSIONES

La microscopía electrónica de barrido (SEM) y sus técnicas asociadas han demostrado ser esenciales para el estudio de suelos y diversos materiales, desvelando aspectos relevantes de índole organizativa, compositiva y/o funcional. El texto objeto de esta comunicación, al abordar *in extenso* y de manera sistemática tanto las temáticas como los procedimientos de estudio, puede considerarse un avance significativo en el campo del SEM.

## REFERENCIAS

- Davey, B.G. (1978): Soil structure as revealed by scanning electron microscopy. En: *Modification of Soil Structure* (Editores: Emerson, W.W.; Bond, R.D.; Dexter, A.R.). John Wiley and Sons. Nueva York. Pp. 97-102.
- Delgado, R. & Martín-García, J.M. (Editores) (2024): *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en suelos y otros materiales. Atlas de imágenes (Scanning Electron Microscopy (SEM) in soils and other materials. Atlas of images)*. Editorial Universidad de Granada. Granada (España).
- European Pharmacopoeia (EP) (2014): *The European Directorate for the Quality of Medicines & Healthcare (EDQM), Ed 8 (1)*. Council of Europe, Strasbourg Cedex, France, pp. 3361–3362.
- Gámiz, E., Martín-García, J.M., Fernández-González, M.V., Delgado, G. & Delgado, R. (2009): Influence of water type and maturation time on the properties of kaolinite–saponite peloids. *App. Clay Sci.* **46**(1), 117-123.
- Gordon, R.E., Fitzgerald, S. & Millette, J. (2014): Asbestos in commercial cosmetic talcum powder as a cause of mesothelioma in women. *Int. J. Occup. Env. Hlth*, **20** (4), 318-332.
- Mahaney, W.C. (2002): *Atlas of sand grain surface textures and applications*. Oxford University Press. Londres.
- Márquez, R. Arrebola, J.R. & Delgado, R. (2005): Un avance sobre la composición y microestructura de la concha de *Iberus gualterianus* morfotipo *gualterianus* (Linnaeus, 1758) (Gastropoda: Helicidae). *Ib.* **23**, 15-24.
- Molinero-García, A., Martín-García, J.M., Fernández-González, M.V. & Delgado, R. (2022): Provenance fingerprints of atmospheric dust collected at Granada city (Southern Iberian Peninsula). Evidence from quartz grains. *Catena*, **208**, 105738.
- Vos, K., Vandenberghe, N. & Elsen, J. (2014): Surface textural analysis of quartz grains by scanning electron microscopy (SEM): From sample preparation to environmental interpretation. *Earth-Science Reviews*, **128**, 93-104.

# Oxihidróxidos de aluminio como fase portadora principal de REE+Y en las bauxitas kársticas de Bahoruco, República Dominicana

Diego Domínguez-Carretero (1\*), Cristina Villanova-de-Benavent (1), Xavier Llovet (2), Lisard Torró (3), Núria Pujol-Solà (4), Joaquín A. Proenza (1)

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

(2) Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona. Barcelona (España)

(3) Programa de Ingeniería Geológica, Facultad de Ciencias e Ingeniería, Universidad Católica Pontificia de Perú, Lima (Perú)

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

\* corresponding author: ddominguezcarretero@ub.edu

**Palabras Clave:** Bauxita kárstica, REY, Oxihidróxidos de Al, República Dominicana

**Key Words:** Karst bauxite, REY, Al-oxyhydroxides, Dominican Republic

## INTRODUCCIÓN

La transición energética, la cual pretende reducir las emisiones de carbono a la atmósfera para frenar el cambio climático, demanda de un suministro creciente de los denominados “metales críticos” (Comisión Europea, 2023). Las tierras raras junto con el itrio (REY) son de los metales que mayor criticidad presentan, pues son indispensables en la mayoría de las tecnologías responsables de generación y almacenamiento de energías renovables. En consecuencia, la demanda que el mercado tiene de REY no ha dejado de crecer, viéndose un incremento en su producción global desde 110.000 toneladas en 2013 hasta las 300.000 toneladas en 2022 (USGS, 2024). Esta subida en la demanda ha provocado el interés en encontrar REY en depósitos de tipo “no convencional”, como por ejemplo en bauxitas kársticas (Torró et al., 2017; Villanova-de-Benavent et al., 2023), las cuales pueden llegar a tener entre cientos y algunos miles de ppm de REY.

Las bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco, al SO de República Dominicana, son consideradas como las más enriquecidas en REY del planeta, con contenidos promedio de REY de 1.900 ppm, los cuales duplican y cuadruplican los contenidos promedio en REY de las bauxitas kársticas mediterráneas y chinas, respectivamente. Además, en la Sierra de Bahoruco existen depósitos cuyos contenidos en REY pueden ser superiores al 2 % en peso (Villanova-de-Benavent et al., 2023). Estas bauxitas están encajadas en distintas unidades carbonatadas de edades eocenas hasta cuaternarias que registran la transición desde ambientes deposicionales profundos de plataforma externa hasta ambientes más someros de plataforma interna y de arrecife, previos a su emersión en el Pleistoceno (Pérez-Valera y Abad, 2010). Las bauxitas de Bahoruco son clasificadas como bauxitas arcillosas o bauxitas ricas en Fe, y están predominantemente formadas por fases de grano muy fino de oxihidróxidos de Al (gibbsita, boehmita y nordstrandita), caolinita y oxihidróxidos de Fe (goethita, hematites).

## FASES PORTADORAS DE REY

Las bauxitas con contenidos superiores a ~ 5.000 ppm de REY están enriquecidas principalmente en MREE (Tierras raras intermedias, Sm-Gd), HREE (Tierras raras pesadas, Tb-Lu) e Y, y estos metales se encuentran en forma de fosfatos o carbonatos de REY (monacita, xenotima, churchita, rhabdofana, bastnäsita; Villanova-de-Benavent et al., 2023). Sin embargo, las bauxitas con contenidos ~ 2.000 ppm de REY están enriquecidas en LREE (Tierras raras ligeras, La-Nd) e Y, los porcentajes modales de estas fases minerales con REY como elementos mayoritarios son muy bajos y no explican el contenido en REY que presentan en su geoquímica de roca total. En este tipo de bauxitas con contenidos menos extraordinarios en REY y que conforman el tipo mayoritario de bauxita dentro de la Sierra de Bahoruco, los REY se encuentran primordialmente dentro de los oxihidróxidos de Al. Para obtener el contenido de REY de los oxihidróxidos de Al se ha empleado la microsonda electrónica, cuyo haz de electrones de pocas  $\mu\text{m}$  de diámetro permite tener una adecuada resolución espacial teniendo en cuenta la gran variabilidad textural que presentan estas muestras debido al pequeño tamaño de sus partículas. Con la microsonda electrónica (JEOL JXA-

8230, con condiciones de 20 kV, 15 nA y un haz de electrones con un diámetro de 5 µm), se han obtenido las concentraciones de los REY más abundantes en estas muestras (La, Ce, Pr e Y) pudiendo bajar el límite de detección de estos elementos entre 40 y 120 ppm. Los resultados muestran como los oxihidróxidos de Al tienen contenidos de entre 186 y 1.248 ppm de La (mediana de 392 ppm), entre 194 y 3.047 ppm de Ce (mediana de 487 ppm), entre 97 y 672 ppm de Pr (mediana de 232 ppm) y entre 106 y 1.574 ppm de Y (mediana de 402 ppm).

Los contenidos de REY de los oxihidróxidos de Al no presentan correlación con su contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a pesar de que tanto Al como las REY tienen valencia 3+. Esto probablemente se deba a que los radios iónicos de las REY (2.71-2.86 Å) tienen diferencias superiores al 15 % respecto al Al (2.39 Å) y por lo tanto sean difícilmente intercambiables en la estructura cristalina de los oxihidróxidos de Al. Por otro lado, los oxihidróxidos de Al sí tienen una alta capacidad de adsorción de metales en su superficie (Katz et al., 2013) y, en consecuencia, las REY se pueden encontrar de forma adsorbida sobre estos minerales. Además, nuestros resultados indican que los oxihidróxidos de Al de grano fino de la matriz están relativamente más enriquecidos en REY que los oxihidróxidos de Al de grano más grueso, debido justamente a que su superficie reactiva (o razón superficie/volumen) es más alta y tienen más capacidad de adsorción.

## CONSIDERACIONES FINALES

Las bauxitas kársticas de la Sierra de Batoruco son el escenario ideal para entender el enriquecimiento en REY de este tipo de depósito “no convencional”. Con excepción de los depósitos con contenidos de REY superiores al 1% en peso, la gran mayoría de los depósitos tienen concentraciones de REY más moderadas (~ 2.000 ppm). Es en este tipo de depósitos donde los oxihidróxidos de Al representan el principal mineral de mena, tanto por el Al que contienen, como porque incorporan la gran mayoría de REY presentes en la bauxita de manera adsorbida. En este estudio se demuestra que la microsonda electrónica, con su buena resolución espacial (haz de electrones de pocas µm) y capacidad de bajar el límite de detección de REY más abundantes por debajo de 100 ppm, es una técnica analítica adecuada para poder medir el contenido de REY en oxihidróxidos de Al presentes en bauxitas kársticas.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2023-147788OB-I00 del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España, junto con el proyecto 2022-1A4-189 del Ministerio de Educación Superior, Ciencia y Tecnología del Gobierno de la República Dominicana. Este trabajo ha sido realizado dentro del grupo de investigación MinResET (Mineral Resources for the Energy Transition) de la Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca de Catalunya (2021-SGR-00239).

## REFERENCIAS

- Comisión Europea (2023): Study on the Critical Raw Materials for the EU (Final Report): European Commission, Brussels, 158 p.
- Katz, L. E., Criscenti, L. J., Chen, C. C., Larentzos, J. P., Liljestrang, H. M. (2013): Temperature effects on alkaline earth metal ions adsorption on gibbsite: Approaches from macroscopic sorption experiments and molecular dynamics simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, **399**, 68-76.
- Pérez-Valera, F., Abad, M., (2010): Informe Estratigráfico y Sedimentológico. Proyecto de Cartografía Geotemática de la República Dominicana. Programa SYSMIN, Proyecto B, 1
- Torró, L., Proenza, J. A., Aiglsperger, T., Bover-Arnal, T., Villanova-de-Benavent, C., Rodríguez-García, D., Ramírez, A., Rodríguez, J., Mosquea, L.A., Salas, R., (2017): Geological, geochemical and mineralogical characteristics of REE-bearing Las Mercedes bauxite deposit, Dominican Republic. *Ore Geology Reviews*, **89**, 114-131.
- USGS (2024): United States Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 216 p.
- Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A., Torró, L., Aiglsperger, T., Domènech, C., Domínguez-Carretero, D., Llovet, X., Suñer, P., Ramírez, A., Rodríguez, J., (2023): REE ultra-rich karst bauxite deposits in the Pedernales Peninsula, Dominican Republic: Mineralogy of REE phosphates and carbonates. *Ore Geology Reviews*, **157**, 105422.

# Caracterización química y vibracional de un conjunto cerámico atribuido a Niculoso Pisano procedente de la iglesia de Flores de Ávila (Ávila)

Óscar Fadón (1,2\*), Violeta Hurtado-García (1), Cristian Berga-Celma (4), Carlos Sanz-Velasco (1), Suset Barroso-Solares (1,2,3), Javier Pinto (1,2,3)

(1) Grupo Investigación en Materiales Históricos y Arqueológicos Universidad de Valladolid (AHMAT). Dpto Física Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Fac. Ciencias, Univ. Valladolid. Paseo Belen 7, 47011 Valladolid (España)

(2) BioEcoUVA. Instituto de Bioeconomía. Univ. Valladolid. Calle Dr. Mergelina 47011 Valladolid (España)

(3) Centro Est. Vacceos Federico Wattenberg, Univ. Valladolid, Calle Real, s/n, 47314 Padilla de Duero, Valladolid (España)

(4) Museo de Ávila. Serv. Territ. Cultura Ávila. Deleg. Territ. Junta Castilla y León. Plaza Nalvillos, 3, 05001 Ávila (España)

\* corresponding author: [oscar.fadon@uva.es](mailto:oscar.fadon@uva.es)

**Palabras clave:** Cerámica renacentista, pigmentos, espectroscopía Raman, fluorescencia de Rayos X.

**Key words:** Renaissance ceramics, pigments, Raman spectroscopy, X-ray fluorescence.

## INTRODUCCIÓN

Se muestran los resultados obtenidos en la caracterización química y vibratoria de un conjunto de azulejos decorativos de la Capilla de los Reyes de N. S. del Castillo de Flores de Ávila. El objetivo principal es la identificación de los pigmentos utilizados en las diferentes tonalidades de color, buscando discriminar si se trata de un conjunto cerámico único, atribuido a Francisco Niculoso y datado en 1526, o si se trata de conjuntos diferentes mezclados a lo largo de la historia. Francisco Niculoso, llamado “El Pisano”, fue un célebre maestro azulejero establecido en Sevilla (España) a finales del siglo XV, siendo el ceramista más conocido de España en su época. Una de sus últimas obras es la azulejería de la “Capilla de los Reyes” (o “Capilla de San Zoilo”) de la iglesia de N<sup>a</sup> S<sup>a</sup> del Castillo de Flores de Ávila (1526), objeto de este trabajo. Sin embargo, esta obra ha sufrido alteraciones a lo largo de la historia y aunque la mayor parte del conjunto puede atribuirse a este autor, tanto por técnica como por estilo decorativo (habiendo incluso cartelas con inscripciones como “NICVLOSO” o “PISANO”), la pérdida de la disposición y contexto originales han posibilitado la mezcla con otras piezas, dificultando su apreciación y puesta en valor. La caracterización físico-química detallada de las piezas podría proporcionar información valiosa sobre su fabricación, revelando rasgos característicos de este autor, lo que podría ayudar a identificar y preservar la azulejería original.

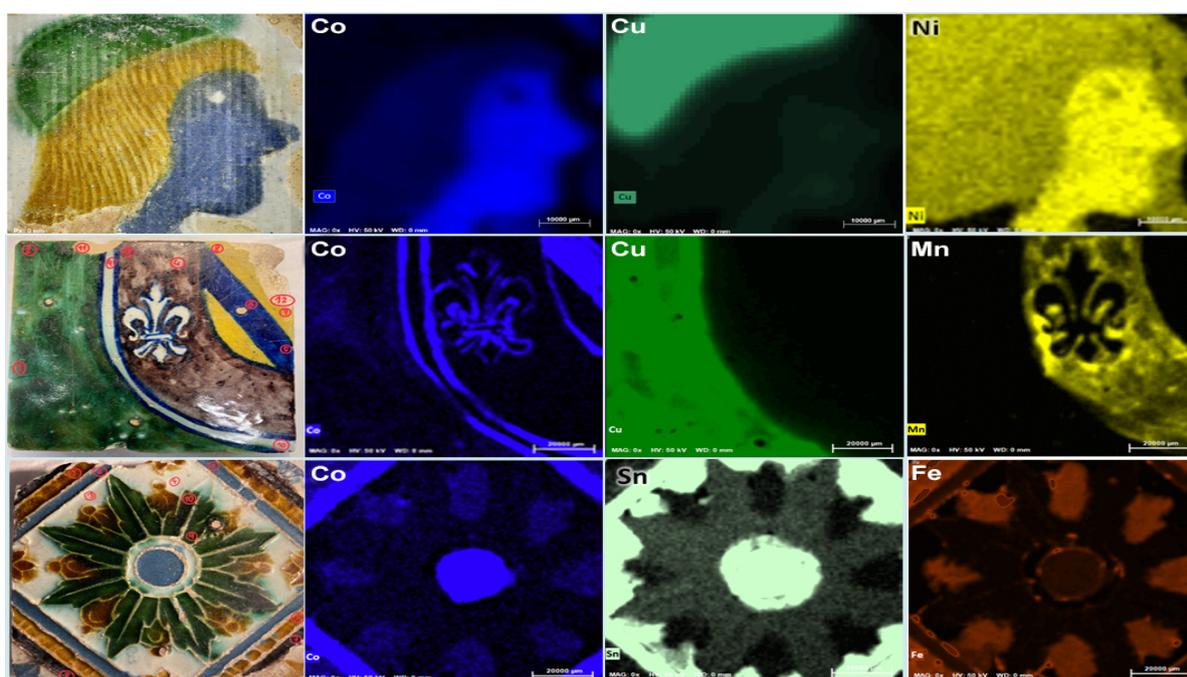
## MATERIALES Y MÉTODOS

Para este trabajo se ha elegido una selección representativa de 6 azulejos bien conservados en los que se han analizado los pigmentos utilizados mediante espectroscopia Raman (espectrómetro modular BWTEK con láser CleanLaze de 450 mW y 785 nm) y fluorescencia de rayos X (espectrómetro de barrido micro-XRF sin contacto Bruker ELIO con tubo de rodio microfocalizado (10-50 kV, 5-200 A, 4 W y detector SDD de 50 mm<sup>2</sup>), realizándose mapeos de distribución de la composición elemental. Se han seleccionado un total de 180 puntos de medida sobre las baldosas: 27 sobre los colores azules, 20 verdes, 15 amarillos, 9 marrones y 4 negros, además de 34 análisis sobre el esmalte vidriado (blanco) y otros 71 puntos sobre la pasta cerámica base. El estudio mediante Raman ha presentado importantes dificultades experimentales debido a la fotoluminiscencia inducida por la fuente láser del equipo sobre 1000 cm<sup>-1</sup>, por lo que se ha considerado únicamente el rango comprendido entre 100-1000 cm<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las piezas estudiadas han sido elaboradas en técnica mayólica, una técnica cerámica que utiliza productos metálicos (Sb, Co, Cu, Fe, Mn) sobre loza con un vidriado plomo-silíceo alcalino (K-Ca, Na) matificado con SnO<sub>2</sub> a bajas concentraciones. Los resultados muestran una paleta básica de cinco colores puros, pero con gran diversidad cromática gracias a mezclas y diluciones, algo poco común en el ámbito cerámico en ese momento. Las fritas o veladuras (blancos) están formadas por un esmalte plumbosilíceo alcalinizado (K-Ca ±Na) y opacificado mediante SnO<sub>2</sub>. Las tonalidades amarillas se han identificado claramente como debidas a óxidos de Pb-Sb (130-135, 330 y 507 cm<sup>-1</sup>), pigmento conocido como “Amarillo de Nápoles”. Este autor utiliza fórmulas clásicas basadas en Cu para

las tonalidades verdes, aunque siempre en bajas proporciones, siendo el tono matizado por pequeñas cantidades de amarillo, procedimiento habitual en la producción de este autor. Las tonalidades azul intenso presentan Co como principal elemento cromóforo, aunque en cantidades normalmente inferiores al 1%. La adición de minerales de Co como pigmento azul (sulfoarseniuros, arseniuros y arseniatos previamente tostados para volatilizar el As) es una característica de las cerámicas de este autor. De hecho, el análisis por espectroscopia Raman de las tonalidades azules profundas muestra pequeños contenidos de arseniato de Co ( $838\text{ cm}^{-1}$ ). Los tonos azul pálido presentan menores cantidades de Co y mayores de Sn, relacionados con la presencia de casiterita ( $634\text{ cm}^{-1}$ ) que podría haber sido utilizada para reducir la tonalidad azul. En ambos casos, la adición de los cromóforos se hace a expensas del PbO en la mezcla. El análisis del resto de tonos (marrones, beiges, negros) no ha arrojado resultados concluyentes mediante Raman, sin embargo, su análisis por XRF ha proporcionado algunas pistas sobre los cromóforos empleados. Los tonos marrones sugieren una fórmula clásica basada en Mn, probablemente añadiendo óxidos de Fe-Mn: cuanto mayor es el contenido de Fe y Mn, más oscuro es el color. Los tonos oscuros (negros) no aportan información concluyente y parecen derivar, en nuestro caso, de azules “quemados” debido a una tostación excesiva.



*Fig 1. Mapas de distribución elemental por FRX.*

## CONCLUSIONES

Los resultados son coherentes con los publicados para la obra de Niculoso Pisano y permiten confirmar la autoría de las piezas estudiadas, sirviendo como datos de partida para un estudio más amplio del conjunto decorativo. Las pastas empleadas son propias de la escuela andaluza con bases realizadas a cocción moderada. Las fritas de recubrimiento (esmalte blanco) son las características de la cerámica mayólica de este periodo con un vidriado Si-Pb alcalinizado ( $\text{K-Ca}\pm\text{Na}$ ) y opacificado con bajas concentraciones de  $\text{SnO}_2$ . Los resultados de los pigmentos son coherentes con el trabajo de este autor, con uso del “Amarillo Nápoles” para los tonos amarillos, el uso de verdes a base de Cu combinado con “Amarillo Nápoles”, tonos azules con base en el Co como elemento cromóforo y la incorporación de casiterita para obtener tonos claros, y tonos marrones obtenidos mediante la adición de Mn (y Fe).

## REFERENCIAS

- Colomban, P., Kırmızı, B., Gougeon, C., Gironda, M., y Cardenal, C. (2020): Pigments and glassy matrix of the 17th–18th century enamelled French watches: A non-invasive on-site Raman and pXRF study. *Journal of Cultural Heritage*, 44, 1-14.
- Gómez Morón, A., Polvorinos del Río, Á. J., Castaing, J., y Pleguezuelo Hernández, A. (2013): Cerámicas de Niculoso Pisano y análisis cuantitativo de vidriados por FRX portátil. *Rev. IAPH Investig Patrimonio Cultural*, 1, 17-39.
- Sandalinas, C., Ruiz-Moreno, S., López-Gil, A., y Miralles, J. (2006): Experimental confirmation by Raman spectroscopy of a Pb-Sn-Sb triple oxide yellow pigment in sixteenth-century Italian pottery. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 1146-1153.

# Análisis de la calidad de talcos de uso industrial como materias primas farmacéutica-cosméticas

**María-Virginia Fernández-González (1\*), María-Isabel Carretero (2), Lorena Guerrero (1), Juan-Manuel Martín-García (1), Manuel Sánchez-Marañón (1), Rafael Delgado Calvo-Flores (1)**

(1) Dpto. Edafología y Química Agrícola, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada. Campus Universitario de Cartuja s/n, 18071, Granada (España)

(2) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Universidad de Sevilla. Prof. García González nº 1, 41012 Sevilla (España). \* corresponding author: [mvirginiafernandez@ugr.es](mailto:mvirginiafernandez@ugr.es)

**Palabras Clave:** Talco industrial, SEM-IA. **Key Words:** Industrial talc, SEM-IA.

## INTRODUCCIÓN

El talco es un filosilicato, con estructura cristalina trilaminar y fórmula químico-estructural:  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ . Por sus propiedades físicas, químicas y fisicoquímicas, es materia prima industrial (papel, cerámica, pinturas y revestimientos, agroalimentaria, etc...) destacando la industria farmacéutica-cosmética, donde la formulación de talco más utilizada son los polvos de talco. Por sus propiedades, las partículas de talco tienden a adherirse a la piel, ejerciendo un papel desodorante y lubricante; además, posee inercia química.

La posible presencia de minerales impurificantes (clorita, carbonatos, cuarzo o minerales fibrosos -anfíboles o serpentinas-) hace necesario evaluar la calidad mineral del talco industrial que va a destinarse como materia prima farmacéutica-cosmética. El material debe cumplir, además, las normativas de las Farmacopeas (i.e. European Pharmacopoeia, EP, 2023, US Pharmacopoeia, USP, 2023) y otros controles de pureza elemental (ICH, 2022). Recientemente, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) (<https://www.iarc.who.int/>), ha clasificado el talco como "probablemente cancerígeno para los humanos" (Grupo 2A).

El objetivo de este trabajo es valorar la composición química y mineralógica, así como la morfología de las partículas, de talcos industriales, evaluando su idoneidad para dichos usos mediante la aplicación de los criterios de calidad mineral (elemental) y Farmacopea, con lo que podremos determinar si los polvos de talco industriales analizados se pueden encuadrar en calidad cosmética o industrial (Delgado et al., 2020).

## MATERIAL Y MÉTODOS

Se han analizado seis muestras de talco industrial españolas de uso farmacéutico-cosmético, adquiridas online. Se ha estudiado: a) Composición mineralógica, mediante DRX, calcimetría e ICPmasas (porcentaje de talco), b) Composición química: Elementos químicos mayores (XRF) (Ca, Mg, Al, Fe, P, Ti, LOI) y menores (ICP-masas) Pb, As, Cr y Cd, c) Análisis morfológico y microelemental de las partículas (SEM-EDX), con análisis de imagen (IA), para evaluar contenido de fibras, d) Color: determinación por espectrofotometría de los parámetros CIE W (blancura),  $L^*$  (claridad) y  $a^*$  (rojo-verde).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

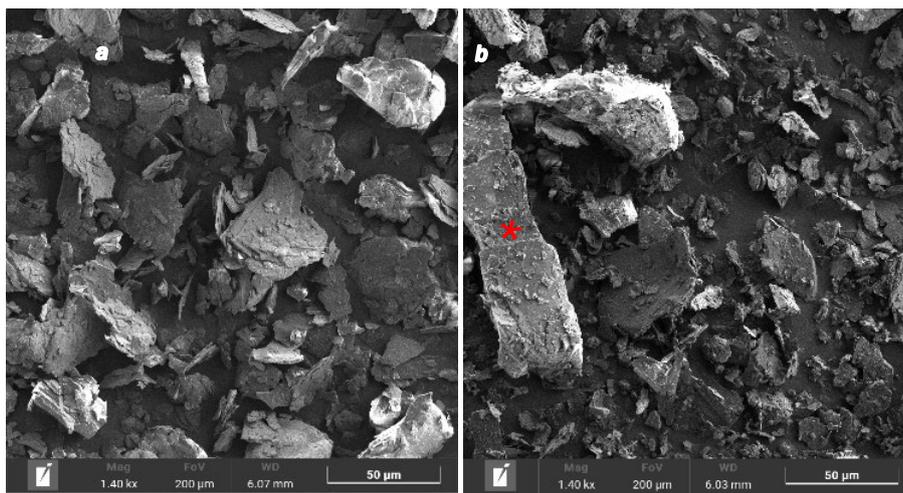
Los talcos analizados presentan un porcentaje en talco entre el 58-94% (Tabla 1). Solamente dos de las muestras (T2 y T3) tienen  $\geq 90\%$  de contenido en talco, y podrían utilizarse en la industria farmacéutica-cosmética. La dolomita fue la fase mineral acompañante que se encontró en mayor proporción, 4-36 %. Además, se evidencia en menor proporción presencia de otros minerales como clorita, cuarzo y calcita. La clorita, que en T5 alcanza el 17 %, estaría relacionada con la cantidad de Al detectada en el análisis químico. Aquellas muestras que presentan un mayor porcentaje de Ca, presentan también mayor proporción en dolomita (muestras T1, T4 y T6), coincidiendo además con el porcentaje de carbonatos obtenidos en calcimetría. Para las normas límite de Farmacopea, los contenidos de Ca, Mg, Al, Fe y LOI, excluirán del uso a T1, T4, T5 y T6. Respecto a las concentraciones de metales pesados, sólo T3 cumple todos los requisitos y T2 supera levemente con 0.3 ppm el límite de As (0,2 ppm).

**Tabla 1.** Análisis mineralógico semicuantitativo global de los talcos estudiados, expresado en porcentaje (%). Leyenda: TR (traza).

	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Talco	58	91	94	86	77	85
Clorita	TR	2	2	<1	17	9
Calcita	3	TR	TR	TR	TR	TR
Dolomita	36	5	4	11	5	6
Cuarzo	3	<1	NO	3	1	<1
Feldespato K	TR	2	TR	TR	TR	<1
Zincita	TR	NO	NO	NO	NO	NO
Anfíboles	TR	NO	NO	NO	NO	NO

En cuanto a la medida del color, la blancura (W CIE) de los talcos oscila entre 72,79 y 88,81, y se relaciona con la claridad o L\* ( $r = +0.90$ ). Además, existen relaciones con el contenido en ciertos elementos (XRF): W y L\* están significativamente correlacionados con Al ( $r = -0.86$  y  $-0.94$ ), Ti ( $r = -0.86$  y  $-0.94$ ), P ( $r = -0.89$  y  $-0.88$ ) y Zr ( $r = -0.87$  y  $-0.83$ ), indicando que las muestras de talco de menor W contienen más impurezas. Asimismo, el parámetro a\* (entre  $-0.30$  y  $0.05$  unidades CIELAB) se correlaciona con el Fe ( $r = -0.96$ ). Esto plantea la posibilidad de que haya hierro ferroso en la estructura del talco o en otros minerales de la mezcla.

El estudio SEM muestra imágenes con partículas de talco de morfología laminar (Figura 1a), de unos  $20\ \mu\text{m}$ , dispuestas en finas láminas, en proceso de exfoliación. Se detecta dolomita (Figura 1b\*), con formas pseudopoliédricas y bordes rectos. No se han registrado fibras tóxicas.



**Fig 1. a)** Imagen SEM de la muestra T3, con partículas de talco con morfología laminar. **b)** Partícula de dolomita en muestra T1 (\*).

Concluimos que, según estos resultados, únicamente la muestra T3 podría destinarse a la industria farmacéutica-cosmética y T2 estaría en el límite.

## REFERENCIAS

- Delgado, R., Fernández-González, M.V., Gzouly, M., Molinero-García, A., Cervera-Mata, A., Sánchez-Marañón, M., Herruzo, M., Martín-García, J.M. (2020): The quality of Spanish cosmetic-pharmaceutical talcum powders. *App. Clay Sci.* 193, 105691. DOI: 10.1016/j.clay2020.105691.
- European Pharmacopoeia (EP) (2023). The European Directorate for the Quality of Medicines & Healthcare (EDQM), 11(3), 4135-4137.
- ICH (Harmonisation of better Health) guideline for elemental impurities Q3D (R2) 2022. <https://www.ema.europa.eu/en/ich-q3d-elemental-impurities-scientific-guideline>
- International Agency for Research on Cancer (IARC). <https://www.iarc.who.int/>
- The United States Pharmacopoeia (USP-46 NF-41) (2023). The United States Pharmacopoeia-National Formulary, 37(2), 4165-4167.

# Estudio a nanoescala del reemplazamiento de siegenita y cobaltita-gersdorfitita por tennantita en el depósito de Co-Cu-(Ni-Ag) de Cerro Minado (Almería, España)

Amira Rosa Ferreira (1\*), Isabel Boullosa (2), José María González-Jiménez (1), Lola Yesares (3), Rubén Piña (3), Idael F. Blanco-Quintero (4), Lorena Ortega (3), Carlos Pinilla (1), Isabel Fanlo (5), Dolores García (6), David Rodríguez (6), Raquel Vega (7), Fernando Gervilla (1,8)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada, Avda. de las Palmeras 4, 18100, Armilla, Granada (España)

(2) Instituto de Geociencias (CSIC-UCM), Universidad Complutense, C/ Severo Ochoa 7, 28040, Madrid (España)

(3) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, C/ José Antonio Nováis 2, 28040, Madrid (España)

(4) Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, Carretera San Vicente del Raspeig s/n, 03690, Alicante (España)

(5) Departamento de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, Calle Pedro Cerbuna 12, 10009, Zaragoza (España)

(6) Atalaya Ossa Morena SL. Polígono Industrial Los Caños, Calle Caya, nave 207E, 06300 Zafra, Badajoz (España)

(7) Atalaya Mining, Minas de Riotinto, 21660, Huelva (España)

(8) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuentenueva s/n, 18002, Granada (España)

\*Corresponding author: [amirarosa.ferreira.g@csic.es](mailto:amirarosa.ferreira.g@csic.es)

**Palabras Clave:** Metales críticos, nanomineralogía, sistemas hidrotermales, alteración supergénica. **Key Words:** Critical metals, nanomineralogy, hydrothermal systems, supergene alteration.

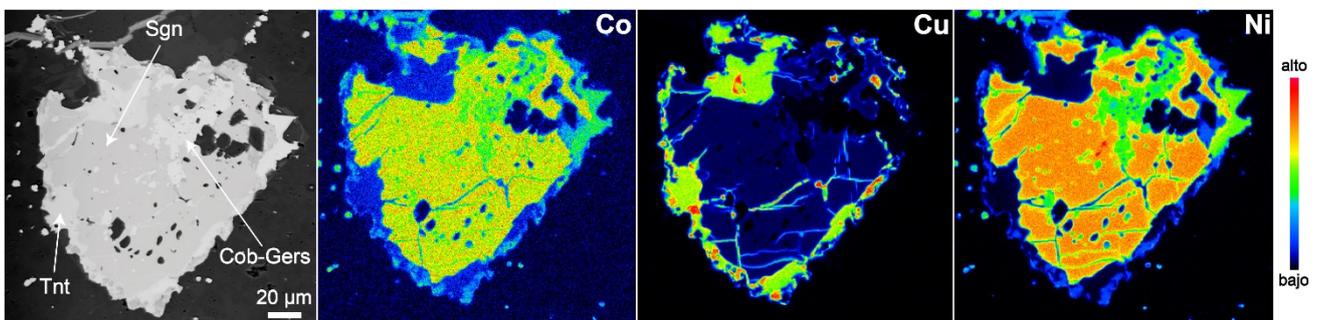
## INTRODUCCIÓN

Cerro Minado es un depósito de Co-Cu-Ni ubicado en Huércal-Overa, Almería, España. Geológicamente, se sitúa en la Sierra de Almagro, dentro del Complejo Alpujarride, en las Zonas Internas de la Cordillera Bética. En la base del Complejo Alpujarride se encuentra la Unidad Partalao compuesta, de base a techo, por: (1) filitas, micaesquistos y cuarcitas con yeso y metabasitas de edad Pérmico-Triásica (Fm. Filítico-cuarcítica) y (2) calizas y dolomías de edad Triásico medio a superior (Fm. Carbonatada) (Bertrán-Oller et al., 2012; Delgado-Raack et al., 2014). El depósito se encuentra en el contacto entre estas dos formaciones (Bertrán-Oller et al., 2012; Favreau et al., 2013), formando una mineralización estratoligada y, localmente, una densa red de vetas de tamaño milimétrico. Bertrán-Oller et al. (2012) propusieron que Cerro Minado es un depósito estratoligado y epigenético del tipo *Mississippi Valley Type* (MVT), mientras que Horn et al. (2021) lo clasificaron como un depósito estratiforme de Cu-Co (*Stratiform Sediment Hosted Copper*; SSHC). La mineralogía hipogénica predominante incluye cobaltita (CoAsS)-gersdorfitita (NiAsS), pirita (FeS<sub>2</sub>), siegenita (CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>), carrollita [Cu(Co,Ni)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] y tennantita [Cu<sub>6</sub>(Cu<sub>4</sub>(Fe,Zn)<sub>2</sub>)As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>] (Bertrán-Oller et al., 2012). La posterior alteración supergénica formó minerales como eritrina [(Co,Ni)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8(H<sub>2</sub>O)], clinoclasa [Cu<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>], azurita [Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>], malaquita [Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>], auriacusita [FeCu(AsO<sub>4</sub>)O] y reevesita [(Ni<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4(H<sub>2</sub>O))]. Este trabajo se centra en el estudio a escala nanométrica de los intercrecimientos entre cobaltita, gersdorfitita y siegenita, reemplazados por tennantita.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por analogía con los depósitos tipo SSHC, la asociación de minerales hipogénicos que constituyen el depósito de Cerro Minado podría haber precipitado a partir de fluidos hidrotermales de temperatura entre los 250-385°C (El Desouky et al., 2009), sin embargo, son claramente epigenéticos encajados en dolomías como los yacimientos de tipo MVT. En este sentido, los nuevos datos de campo y laboratorio de Cerro Minado, así como en depósitos correlacionables de la región, sugieren que estos podrían definirse como un híbrido entre un depósito MVT y uno

SSHC (Yesares et al., 2024). La asociación mineral del depósito incluye dos eventos principales: en la primera etapa, precipitaron sulfoarseniuros de la serie cobaltita-gersdorfitita, acompañados por carrollita y siegenita, y, posteriormente, tennantita y calcopirita, formando agregados en cristales euhedrales y subhedrales (25-100  $\mu\text{m}$ ) diseminados en la dolomía (Fig. 1). Los análisis de la microsonda electrónica muestran que los sulfoarseniuros contienen hasta 43,10 wt.% de As, 22,27 wt.% de S, 23,01 wt.% de Co y 19,59 wt.% de Ni. La carrollita presenta hasta 38,30 wt.% de Cu, 33,21 wt.% de S, 16,71 wt.% de Co y 13,37 wt.% de Ni, mientras que la siegenita y la tennantita muestran una composición cercana a la estequiométrica (42,45 wt.% de S, 30,40 wt.% de Ni y 24,92 wt.% de Co, y 41,10-44,4 wt.% de Cu, 27,77-29,40 wt.% de S, 17,48-21,21 wt.% de As, respectivamente). En la segunda etapa, estos minerales primarios fueron reemplazados por minerales supergénicos (e.g., eritrina y clinoclasa). Observaciones a nanoescala, obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) en lamelas preparadas con haz iónico focalizado (FIB), revelan que los cristales de cobaltita-gersdorfitita contienen cristales nanométricos de pirita. El análisis detallado de estos contactos mediante imágenes *High-Angle Annular Bright-Field* (HAABF) y *Selected-Area Electron Diffraction* (SAED), así como imágenes de alta resolución (HRTEM) y sus correspondientes transformadas de Fourier (FFT) muestran que, a nanoescala, hay un desacople entre las estructuras de la cobaltita (ortorrómbica,  $Pca2_1$ )-gersdorfitita (cúbica,  $P2_13$ ), de la pirita (cúbica,  $Pa3$ ), de la siegenita (cúbica,  $Fd\bar{3}m$ ) y de la tennantita (cúbica,  $I\bar{4}3m$ ).



**Fig 1.** Cristal subhedral de siegenita (Sgn) y cobaltita-gersdorffita (Cob-Gers) con bordes de tennantita (Tnt).

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio y el contrato predoctoral de AMRFG está soportado económicamente por el proyecto PROYEXCEL\_00705 "Metallogeny of Cobalt in the Betic Cordillera (Ref.P21-00705)", financiado por la Junta de Andalucía-Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades y "FEDER una manera de hacer Europa". Adicionalmente, parte de los análisis fueron financiados por EXCITE Network.

## REFERENCIAS

- Bertrán-Oller, O., Buireu-Cabello, F., Febrer-Morlá, M., Enrique-Gisbert, P. & Melgarejo, J.C. (2012): Mineralogía del Depósito de Cuesta Alta, Cerro Minado, Huércal-Overa, Almería. *Macla: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, **16**, 246-247.
- Delgado-Raack, S., Escanilla, N. & Risch, R. (2014): Mazas ocultas. Rastros de minería prehistórica en el Cerro Minado de Huércal-Overa (Almería). *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología*, **24**, 13-44.
- El Desouky, H., Muchez, P. & Cailteux, J.L.H. (2009): Two Cu-Co sulfide phases and contrasting fluid systems in the Katanga Copperbelt, Democratic Republic of Congo. *Ore Geology Reviews*, **36**(4), 315-332.
- Favreau, G., Eytier, C., Eytier, J.R. & Escanilla, N. (2013): Cerro Minado, Huércal-Overa (Almería). *AFM - Le Cahier des Micromonteurs*, **121**, 246-247.
- Horn, S., Gunn, A.G., Petavratzi, E., Shaw, R.A., Eilu, P., Törmänen, T., Bjerkgård, T., Sandstad, J.S., Jonsson, E., Kountourelis, S. & Wall, F. (2021): Cobalt resources in Europe and the potential for new discoveries. *Ore Geology Reviews*, **130**, 103915.
- Yesares, L., González-Jiménez, J.M., Blanco-Quintero, I.F., Marín-Troya, P., Ferreira, A.R., Piña, R., Ortega, L., & Gervilla, F. (2024): El depósito de Cu-(Co) sedimentario Cabezo de La Mina (Santomera, Murcia). *Geotemas*, **20**, 759-762. ISSN: 1576-5172.

# Caracterización geoquímica y evaluación del riesgo de EPTs por contacto dérmico con residuos mineros

Inmaculada Ferri-Moreno (1)\*, Iker Martínez-del-Pozo (1), Pablo Huertas (1), Pablo Higuera (2), José Ignacio Barquero-Peralbo (2), Xabier Arroyo-Rey (3), José María Esbrí Víctor (1), Mari Luz García Lorenzo (1)

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

(2) Instituto de Geología Aplicada. Universidad Castilla-La Mancha, Almadén, 13400, Ciudad Real (España)

(3) Unidad de Técnicas Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

\*Corresponding author: [inmferri@ucm.es](mailto:inmferri@ucm.es)

**Palabras Clave:** Elementos Potencialmente Tóxicos, Evaluación del Riesgo, Bioaccesibilidad

## INTRODUCCIÓN

La distribución de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) y su impacto en el medio ambiente y la población representa uno de los principales problemas ambientales que afectan a muchas zonas donde se ha llevado a cabo una actividad minera. La extracción mineral ha generado grandes cantidades de residuos que, expuestos a las condiciones climáticas de la superficie, sufren procesos de meteorización química. Como consecuencia de estas reacciones, los minerales se alteran favoreciendo la liberación de EPTs, lo que puede suponer un riesgo para los ecosistemas y la salud humana.

Este trabajo se centra en el estudio de As y Pb, dos elementos que, dependiendo de sus niveles de concentración, pueden tener efectos sobre la salud humana. El As inorgánico está clasificado como un agente cancerígeno, asociado con la aparición de cáncer de pulmón, piel, hígado y riñones (Sassano et al., 2024). Por su parte, el Pb es un neurotóxico que puede afectar al funcionamiento de numerosos órganos (Liu et al., 2024). La introducción de estos elementos en el organismo se puede producir a través de tres vías: inhalatoria, oral o dérmica, y su paso al organismo dependerá de la especie introducida, así como de la bioaccesibilidad de los EPTs al contacto con fluidos corporales.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se han realizado dos muestreos en los que se han recogido un total de 28 muestras procedentes de las minas de San Quintín (n = 12), en Ciudad Real, y de San Antonio (n = 16), en Badajoz, ambas actualmente abandonadas. Los muestreos se realizaron con el objetivo de obtener una representación de los diferentes materiales presentes en las zonas de trabajo: escombreras, balsas de lodos, suelos contaminados y suelos de referencia. Las muestras se han procesado y se han caracterizado geoquímicamente (mediante FRX para elementos mayores y traza y absorción atómica para el As en San Quintín) y mineralógicamente (DRX), determinando el contenido total de EPTs y las fases minerales presentes. En las muestras de San Quintín se ha determinado el contenido en Pb y As y en la mina de San Antonio, el contenido en As.

Además del contenido total, para determinar la bioaccesibilidad dérmica y realizar la evaluación del riesgo a través del contacto directo con los materiales, se han llevado a cabo ensayos *in vitro* con dos sudores sintéticos diferentes (EN 1811 y NIHS 96-10) considerando dos periodos de tiempo de exposición, 2h para niños y 8h para adultos. Con estos datos, y utilizando la metodología desarrollada por USEPA (2004), se ha calculado la dosis media de absorción dérmica, y se ha realizado una evaluación del riesgo cancerígeno.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos muestran elevadas concentraciones de Pb y As, con valores máximos de 26.733 mg kg<sup>-1</sup> de Pb y 25 mg kg<sup>-1</sup> de As en San Quintín, pertenecientes a las escombreras, y 123 mg kg<sup>-1</sup> de As en San Antonio. El análisis mineralógico de las muestras de San Quintín varía dependiendo del tipo de muestra, en general, los suelos

analizados solamente presentan cuarzo ( $\approx 68\%$ ), feldespato y arcilla ( $\approx 17\%$ ). Sin embargo, los residuos mineros muestran proporciones más bajas de cuarzo ( $\approx 38\%$ ) y mayor cantidad de arcillas ( $\approx 32\%$ ), además de presentar fases minerales como óxidos e hidróxidos (hematites y magnetita), sulfatos (yeso y jarosita) y fosfatos (kintoreita). En las muestras de la mina de San Antonio se observan porcentajes similares de cuarzo ( $\approx 45\%$ ) y arcillas ( $\approx 22 - 30\%$ ) en todas ellas, mientras que los residuos en esta área presentan valores de carbonatos (calcita y dolomita) ligeramente más elevados que en los suelos ( $\approx 20\%$  en balsas y escombreras, y menos del  $5\%$  en suelos).

Los porcentajes de fracción bioaccesible obtenidos en los ensayos *in vitro* son muy diferentes entre elementos, presentando valores medios para el As ( $0,15\%$  en residuos y  $0,5\%$  en suelos de San Quintín y  $1\%$  en residuos y  $0,1\%$  en suelos de San Antonio) muy por debajo de los valores para el Pb ( $10\%$  en residuos y  $13\%$  en suelos). Estos resultados hacen destacar la baja movilidad de As, posiblemente por su presencia en el fluido como arseniato (V), que forma en muchas ocasiones precipitados con otros elementos como el Fe o Al, y por su posible readsorción en oxi-hidróxidos, alcanzando un valor máximo de  $1,5\%$  en muestras de escombreras de San Antonio. Por otro lado, el Pb presentó valores más elevados, de casi un  $40\%$  de Pb bioaccesible en el sudor sintético. Cabe destacar, que ambos elementos mostraron cierta tendencia a ser bioaccesibles con mayor facilidad con el sudor sintético con un pH más ácido (NIHS 96-10) y que la accesibilidad de 2 horas fue más elevada que la de 8h, un aspecto que podría relacionarse con la posible presencia de arcillas, oxi-hidróxidos y materia orgánica en la que se produzca readsorción de estos EPTs. La evaluación del riesgo cancerígeno (Fig. 1) mostró que tanto el Pb como el As, en San Quintín y San Antonio, respectivamente, presentaban valores por encima de  $10^{-6}$ , a partir del cual, los elementos se consideran potencialmente cancerígenos.

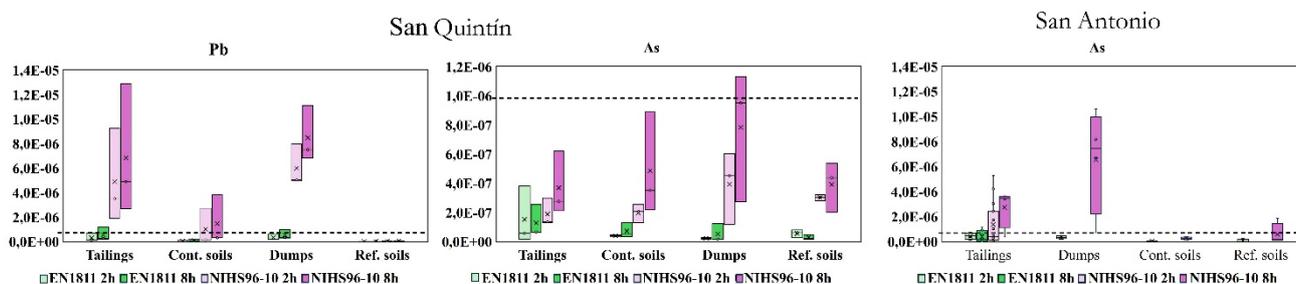


Fig. 1. Evaluación del riesgo cancerígeno para Pb y As en las zonas de estudio. La línea punteada muestra el umbral de concentración de un elemento por encima del cual se considera potencialmente cancerígeno ( $10^{-6}$ ).

## CONCLUSIONES

La caracterización geoquímica y mineralógica y la posterior evaluación de los riesgos asociados a EPTs es clave en la determinación de su afección al medio ambiente y los organismos. Las zonas estudiadas presentan contenidos totales de As y Pb muy elevados, especialmente las balsas de lodos y escombreras, donde, además, se encuentran fases minerales como óxidos (hematites y magnetita) o sulfatos (como yeso y jarosita). La evaluación del riesgo cancerígeno muestra que una gran parte de las muestras presentan un riesgo potencial a la hora de desarrollar un cáncer por tener un contacto directo con estos materiales, especialmente en niños, donde dosis más bajas pueden tener los mismos o mayor cantidad de efectos negativos. Esto evidencia la necesidad de proyectos de restauración en zonas mineras, así como de aconsejar a la población con medidas de prevención para evitar situaciones perjudiciales para la salud.

## REFERENCIAS

- Liu, Z. H., Ai, S., Xia, Y., & Wang, H. L. (2024): Intestinal toxicity of Pb: Structural and functional damages, effects on distal organs and preventive strategies. *Science of the Total Environment*, 931, 172781, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172781>
- Sassano, M., Seyyedsalehi, M. S., Siea, A. C., & Boffetta, P. (2024): Occupational arsenic exposure and digestive and head and neck cancers: A systematic review and meta-analysis. *Environmental Research*, 260, 119643, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119643>
- USEPA, 2004. Risk assessment guidance for superfund (RAGS). Volume I. Human health evaluation manual (HHEM). Part E. Supplemental guidance for dermal risk assessment. EPA/540/R/99/005. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC. <https://doi.org/EPA/540/1-89/002>

# Exploring the impact of external $H_4SiO_4$ addition on three Mediterranean agricultural soils

José Antonio Galán-Pérez (1\*), Rafael Celis (2), Lorraine Foley (3)

(1) Sustainability and Health Research Hub, Technological University Dublin, Greenway Hub, Grangegorman, Dublin 7 (Ireland)

(2) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), CSIC, Avenida de Reina Mercedes 10, 41012, Sevilla (España)

(3) School of Architecture Building and Environment, Technological University Dublin, City Campus, Bolton Street, Dublin (Ireland)

\* corresponding author: [Jose.Galan@tudublin.ie](mailto:Jose.Galan@tudublin.ie)

**Palabras Clave:** Ácido Silícico, Adsorción, Bioestimulante, Suelo. **Key Words:** Adsorption, Bioestimulant, Silicic Acid, Soil.

## INTRODUCTION

The increasing global population requires increased crop productivity to meet food demands, prompting interest in biostimulants with low environmental impact. Among these, silicic acid ( $H_4SiO_4$ ), the bioavailable form of silicon, has emerged as a promising agent for alleviating both biotic and abiotic stresses in crops (Epstein, 2005). Its effectiveness has been observed not only in mitigating environmental stresses such as drought but also in reducing the toxicity of heavy metals like cadmium (Cd) and zinc (Zn) by decreasing their bioavailability (Cunha et al., 2008). Despite the undeniable abundance of silicon (Si) in the environment, there is a significant deficiency of Si in its bioavailable form in soils, limiting its potential benefits for crops (Paye et al., 2018). Understanding the dynamics of silicic acid in soils is crucial to harness these benefits effectively. However, the behaviour and dynamics of silicic acid in soils remain poorly understood, particularly at high pH levels (>9), where polymerization processes can significantly limit its availability for plant absorption (Babu et al., 2016). Furthermore, interactions with various soil fractions may influence its adsorption and ultimately its bioeffectiveness. Despite the mechanisms underlying silicic acid's interaction with the soil and heavy metals are not yet fully understood, the addition of silicic acid as an external source of silicon holds considerable promise for enhancing crop yield and resilience. This research aims to understand how silicic acid interacts with soil fractions and how adding an external source impacts its concentration in soil solution. This knowledge will help optimize its use in reducing crop stress and supporting sustainable agriculture, especially in metal-contaminated areas.

## MATERIALS AND METHODS

The silicic acid used in this study was in its pure form, supplied by Sigma-Aldrich, with a high purity of >99.9%. The experimental solubility of silicic acid in this experiment was 1 mg/l. The reported  $pK_{a1}$  for the compound is 9.8. Three Mediterranean agricultural soils from the southwestern region of Spain were selected to study the effect of the addition of silicic acid to soils, each with different physicochemical characteristics (Table 1). The pH, texture, and organic matter content variability was particularly noteworthy. Soil samples were collected from the surface layer between 0 and 20 cm depth.

Soil	Texture	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	OC <sup>a</sup> (%)	Total N (%)	pH <sup>b</sup>
S1	Sandy Loam	76 ± 1	9 ± 1	15 ± 1	1.9 ± 0.1	0.80 ± 0.06	0.10 ± 0.01	8.4 ± 0.1
S2	Clay	18 ± 1	28 ± 1	44 ± 1	49.5 ± 0.6	0.42 ± 0.01	0.06 ± 0.01	8.5 ± 0.1
S3	Loam	46 ± 1	38 ± 1	16 ± 1	< 0.20	3.50 ± 0.12	0.40 ± 0.01	5.5 ± 0.1

<sup>a</sup> organic carbon. <sup>b</sup> measured in 1 g:2.5 ml soil:water

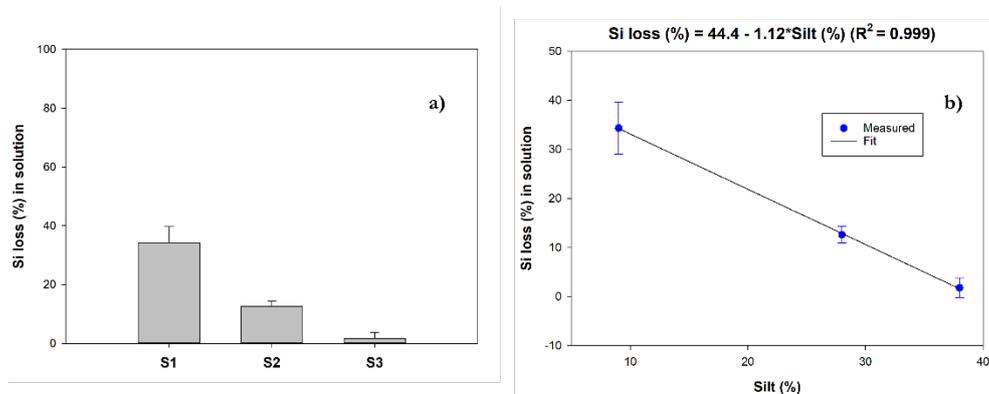
**Table 1.** Physicochemical properties of the soils used in this work.

The procedure was conducted as follows: 1 g of soil was placed in 40 mL polypropylene centrifuge tubes, and then 25 mL of a 1 ppm  $H_4SiO_4$  solution was added and agitated for 96 hours at 20°C (Babu et al., 2016). Prior to this, the soils were sterilized three times in an autoclave at 121°C and 200 kPa to prevent any biodegradation. Following

this, the tubes were centrifuged at 10,000 rpm for 15 minutes. The supernatant was filtered through a 0.45 µm filter, acidified to 2% with HCl, then measured by ICP-OES. The effect of silicic acid supplementation was determined by the difference between soil samples treated with silicic acid and soil samples treated with water (blanks). This approach allows for the evaluation of changes in silicic acid concentration in the soil due to its external addition, thus avoiding potential erroneous readings caused by the natural silicic acid content in these soils. All procedures were performed in triplicate.

## RESULTS AND DISCUSSION

The addition of silicic acid to the soils yielded varying results depending on the soil type in relation to the amount of silicon in solution. A decrease in the concentration of silicon was observed compared to the blanks, in the following order: S1 > S2 >> S3, as illustrated in Fig. 1a. The Pearson correlation coefficients revealed a significant negative correlation between the decrease in this concentration and the silt content ( $r = -1.000$ ,  $P = 0.009$ ). This finding is confirmed by performing a linear regression between the silt content and the loss of silicon in solution (Fig. 1b), resulting in an  $R^2 = 0.999$  for the line relating the two variables.



**Fig 1.** a) Silicon loss in solution compared to blanks in soils (S1-S3). b) Linear regression for Si loss values using the silt content of the soils as the predictable variable.

Although the adsorption values of silicic acid could not be evaluated in this study, it is observed that in soils with higher pH there is a lower concentration of Si in solution. This may be directly related to the pH levels. Babu et al. (2016) have found that at pH levels above 8, silicate ions tend to adsorb to the soil. Additionally, pH-dependent reactions occur that regulate the adsorption of these ions, which may explain the decrease in the concentration of Si in the soil solution. Further research is needed to understand the interactions of silicic acid with soil fractions and crops to assess its real potential as a biostimulant.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by Taighde Éireann – Research Ireland, formerly known as Science Foundation Ireland. Ireland under Grant No. 20/FIP/FD/8934P.

## REFERENCES

- Epstein, E. (2005): Silicon in agriculture: A historical review. In Proceedings of Third Silicon Agriculture Conference, eds. L. E. Datnoff, G. H. Korndorfer, and G. H. Snyder, 15-18. Urberlandia, Brazil.
- Cunha, K., Nascimento, C., Silva, A. J. (2008): Silicon alleviates the toxicity of cadmium and zinc for maize (*Zea mays L.*) grown on a contaminated soil. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **171**, 849-53.
- Babu, T., Tubana, B., Datnoff, L., Yzenas, J., Maiti, K. (2016): Release and sorption pattern of monosilicic acid from silicon fertilizers in different soils of Louisiana: A laboratory incubation study. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, **47**, 1559-1577.
- Paye, W., Tubana, B., Harrell, D., Babu, T., Kanke, Y., Datnoff, L. (2018): Determination of critical silicon levels for rice production in Louisiana using different extraction procedures. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, **49**, 2091-2102.

# Mineralogía de arcillas en suelos forestales en el área septentrional de la provincia de Valencia

Laura García-España (1), María Desamparados Soriano (2\*), Carmen Orts (2)

(1) Departamento de Biología Vegetal. Universitat de Valencia, Andres Estelles s/n Valencia (España)

(2) Departament de Producció Vegetal. Universitat de Politècnica de Valencia, Cami de Vera s/n, Valencia (España)

\* corresponding author: [asoriano@prv.upv.es](mailto:asoriano@prv.upv.es)

**Palabras Clave:** suelos forestales, mineralogía de arcillas, etc. **Key Words:** forest soil, clay mineralogy.

## INTRODUCCIÓN

El estudio se localiza en la zona noroeste de la provincia de Valencia, se trata de un área de la Comunidad Valenciana interesante geológicamente y que posee una gran extensión de masa forestal. Los materiales geológicos y la dedicación forestal originan suelos con horizontes orgánicos potentes, con interesantes especies vegetales entre los que se encuentra un importante desarrollo de sabinas.

Los suelos desarrollados en la zona poseen texturas francas o franco arenosas y valores elevados de materia orgánica que originan altos valores de estabilidad estructural en los horizontes superficiales. La actividad biótica es elevada también en los horizontes superficiales con alta porosidad que condiciona la elevada retención hídrica.

Los suelos estudiados tienen como característica común la presencia de cantidades importantes de caolinita e ilita en su fracción arcilla, con diferencias en cuanto a su contenido, y con menores cantidades de otras arcillas como vermiculitas o esmectitas y en función del material originario. La variación en los contenidos de las arcillas mayoritarias ofrece información sobre las condiciones en las que se han producido los procesos de alteración y edafogénesis con diferencias en función de las características de los materiales y de la zona donde se desarrollan.

### Área de estudio.

La zona de estudio se localiza al noroeste de la provincia, entre los ríos Turia y Arcos, con predominio de zonas montañosas, que alternan con valles interiores y con algunos barrancos muy profundos. Las alturas principales son: Muela de Santa Catalina (1301m), la Fuente del Lirio (1398m), Tejerías (1181m), Sierra del Sabinar (1200m) y Mampedroso (1207m). El río Turia lo atraviesa de norte a sur por el sector occidental. Afluyen a este río, y al Arcos, los barrancos de la Hoz, del Carril, Regajo y Araña. Los municipios principales como Titaguas y Aras de los Olmos se sitúan en medio de amplias llanuras de materiales cuaternarios.

La zona limita por el norte con Arcos de las Salinas, en la provincia de Teruel, Aragón, y por el oeste con Santa Cruz de Moya, en la provincia de Cuenca, Castilla-La Mancha.

Geológicamente se alternan calizas microcristalinas de edad Jurásica con materiales calizos del Cretácico superior. Comienza con calizas y calizas dolomíticas claras y microcristalinas donde se observan niveles ferríferos de color rojo oscuro con abundantes oolitos de hierro (Flügel, 2010). El Cretácico dividido en un Cretácico inferior con facies Weald y un Cretácico superior que presenta una alternancia de arcillas y areniscas con niveles de conglomerados de cantos de cuarcita. En las muelas cretácicas se encuentran antiguas explotaciones de caolín y arenas silíceas. Estos materiales están incluidos en los niveles superiores, areno-arcillosos del Cretácico Inferior (Facies Utrillas), que configuran la morfología de mesas de la zona estando situadas la mayor parte de las explotaciones en las laderas donde se realizaron a cielo abierto mediante ripado.

Los materiales del Cuaternario están formados por aluviones recientes de poca importancia situados en los cauces actuales con arcillas de descalcificación que ocupan amplias extensiones dedicadas a cultivos.

Climáticamente la zona tiene inviernos fríos y veranos cálidos con noches suaves. En general, es un clima templado, con bajas temperaturas en los meses de invierno a causa de su elevada altitud. Siendo frecuente la nieve durante el invierno.

La vegetación varía en función de la zona y los materiales, en las zonas más elevadas del arco jurásico que separa las provincias de Valencia y Cuenca se encuentran bien representados los sabinares rastreros de *Arctostaphylo uvae-ursi-Pinetum uncinatae* (Rivas Martínez, 1987). Se desarrollan en zonas muy rocosas, con poca acumulación de nieve, como espolones y laderas rocosas de caliza en el piso subalpino o altimontano, con ombrotipo al menos húmedo. En las zonas más bajas los pinares de *Pinus halepensis* son los más representativos de la zona.

## METODOLOGÍA

Se describen los materiales geológicos según el IGME (1968), y los perfiles de suelo desarrollados sobre los materiales mencionados fueron descritos siguiendo la clasificación F.A.O. (1998), estudiando propiedades como la estabilidad estructural, pH y CE, ESP, CIC composición granulométrica y clase textural de los distintos horizontes (método de la pipeta de Robinson, capacidad de retención de agua, (MAPA, 1988), y mineralogía de la fracción arcilla por difracción de rayos-X. La estimación semicuantitativa relativa se realiza teniendo en cuenta los poderes reflectantes indicados por Martín-Pozas et al., (1969). Se utilizó un difractómetro tipo Diano, XRD 8000.

## Mineralogía y suelos

Los suelos estudiados presentan un buen drenaje, de colores que van de 10YR4/2 a 10YR4/4 (Munsell Color Chart), densidad aparente menor de 1 Mg m<sup>-3</sup>; de textura franca o franco arenosa; con pH (en agua 1:2.5) entre 7 y 7.9, CIC alta (promedio de 30 cmol+kg<sup>-1</sup>), materia orgánica mayor del 4% en los horizontes superiores.

Sobre los materiales jurásicos se desarrollan suelos de textura franca y escaso espesor, que presentan un horizonte Ah directamente sobre la roca caliza (Leptosoles líticos). Su fracción arcilla presenta altos contenidos de ilita y caolinita con trazas de vermiculita y minerales primarios como cuarzo y calcita.

Los suelos forestales sobre materiales cretácicos poseen mayor espesor y desarrollo de horizontes dando lugar a Kastanozems calcáreos con un perfil que consta de un horizonte mineral superficial A, un horizonte subsuperficial argílico tipo Bt, sobre la roca caliza consolidada R. Su fracción arcilla presente a la ilita como material mayoritario con menor contenido de caolinita y sin otros minerales de arcilla excepto interestratificados clorita- ilita procedente de la alteración de los feldespatos.

## CONCLUSIONES

Sobre los materiales calizos de la zona de estudio se originan suelos forestales con diferente composición mineralógica en función de la litología, encontrando sobre materiales jurásicos y mayor pendiente suelos carbonatados con horizonte Ah directamente sobre la roca R. En estos casos los minerales de la arcilla dominantes son del tipo ilita y caolinita, con la presencia de vermiculita. En las calizas de edad Cretácica se originan perfiles con horizontes Ah, Bk, C, R en los que los únicos minerales de arcilla son ilita y caolinita junto a minerales primarios.

## REFERENCIAS

- 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, 88 p.
- Flügel, E. (2010): Microfacies of Carbonate Rocks, 2nd ed. Springer-Verlag Berlin, Germany. 976 p.
- IGME. (1964): Geología de la hoja de Alpuente. Valencia.
- MAPA. (1988): Métodos Oficiales de Análisis. Vol. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid. 132 p.
- Martin-Pozas, J.M., Martin-Vivaldi, J.L., & Rodriguez-Gallego, M. (1969). Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Real Sociedad Española Serie B.L.V.: 109-112.

# Emisiones difusivas de CO<sub>2</sub> en áreas con actividad volcánica reciente (Campo de Calatrava, España)

Noé García-Martínez (1), Idael Francisco Blanco-Quintero (1), Juan Carlos Cañaveras(1), Ángel Fernández-Cortés (2), Társilo Girona (3), David Benavente (1\*)

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

(2) Dpto. de Biología y Geología. Universidad de Almería, 04120, Almería (España)

(3) Geophysical Institute, University of Alaska Fairbanks, AK 99775 (Estados Unidos)

\* Corresponding author: [david.benavente@ua.es](mailto:david.benavente@ua.es)

**Palabras Clave:** Emisiones de CO<sub>2</sub>, volcanes, geoquímica. **Key Words:** CO<sub>2</sub> degassing, volcanoes, geochemistry.

## INTRODUCCIÓN

El Campo Volcánico de Calatrava (CVC), situado en el centro-sur de España, está considerado como una de las zonas emisoras de CO<sub>2</sub> más importantes de la España peninsular. En él existen áreas de emisiones de CO<sub>2</sub> difusivas, en suelos, rocas y aguas (Elio *et al.*, 2015, Nisi *et al.*, 2019). La existencia de dichas manifestaciones de actividad geotermal indica que el sistema no está totalmente inactivo. Sin embargo, el nivel freático ha bajado considerablemente debido a la alta actividad agrícola, desapareciendo recientemente áreas en las que se detectaba burbujeo de CO<sub>2</sub>, haciendo que estas sean más difíciles de localizar y monitorizar. Este trabajo se centra en un área del Río Jabalón que integra suelos sobre cuarcitas fracturadas y aguas superficiales con burbujeo visible y constante; esta área es menos activa que otras, como la Cañada Real, pero es más accesible para el muestreo. El objetivo es evaluar la naturaleza de las aguas en relación con el termalismo, así como el papel del contenido en humedad del suelo en la generación y transmisión de CO<sub>2</sub> difusivo, analizando su origen y flujos.

## CONTEXTO GEOLÓGICO Y METODOLOGÍA

La zona de estudio está constituida por un basamento paleozoico de cuarcitas Armóricas (Ordovícico Inferior), así como pizarras y en menor proporción areniscas y calizas, cubierto por sedimentos del Cenozoico tardío (López-Ruiz *et al.*, 1993). Este basamento presenta grandes pliegues, y está cortado por sistemas de fracturas y fallas. Desde el Mioceno tardío hasta el Cuaternario hubo un vulcanismo monogénético, principalmente hawaiano, estromboliano e hidromagmático. El magma es de composición básico-alcalina y ultra-alcalina, y rico en fluidos (H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>). El vulcanismo está asociado a sistemas de fallas que facilitaron su ascenso, así como la emisión de fluidos hidrotermales que formaron depósitos de Mn. La actividad geotérmica aún está activa en el área, como evidencia la existencia de los llamados hervideros (zonas de burbujeo de CO<sub>2</sub> en agua) y puntos de emanación de CO<sub>2</sub> (en suelo o roca).

Los datos fueron tomados en el Río Jabalón en enero de 2024, un mes cálido y húmedo. En esa zona el burbujeo es constante en un pequeño lago (~700 m<sup>2</sup>). Las muestras de suelo se analizaron en el laboratorio para la obtención del contenido volumétrico en agua ( $\theta$ ), la densidad real (picnometría de He) y la volumétrica (pesando un volumen seco conocido), la porosidad ( $\phi$ ) y la granulometría (con tamices y difracción láser). La composición mineral se obtuvo con difracción de rayos X (Bruker D8-Advance) sobre muestra total. Los coeficientes de difusión de CO<sub>2</sub> (D) en el suelo se obtuvieron para diferentes  $\theta$ .

Las medidas de flujo de CO<sub>2</sub> se realizaron en campo con una campana de acumulación (Li-8100, Li-Cor). Se recolectaron dos muestras de gas con jeringuillas al principio y al final de cada medida para analizar tanto  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  como la concentración de CO<sub>2</sub> ( $C_{\text{CO}_2}$ ) (Picarro G2201-i Analyzer). De cada par de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}$  se obtuvo el valor de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  fuente ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2,0}$ ) a partir de la ordenada en el origen en el diagrama  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  versus  $1/C_{\text{CO}_2}$  (Keeling plot). Las medidas de flujo se realizaron en zonas cercanas y alejadas a la principal familia de fracturas (dirección NE-SW). Las aguas se caracterizaron fisicoquímicamente (pH, temperatura y conductividad eléctrica) in-situ con una sonda HANNA HI98194 en diferentes zonas del lago, así como en el laboratorio con cromatografía iónica para las especies mayores, ICP-MS para los elementos traza y valoración para los bicarbonatos. El cálculo del índice de saturación (IS) y de la presión parcial en equilibrio de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) se realizó con el software PHREEQC.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los suelos analizados están compuestos por cuarzo, y en menor proporción por calcita y arcillas. La densidad real es  $2765,1 \text{ kg m}^{-3}$  y la volumétrica es  $1770,1 \text{ kg m}^{-3}$ . A partir de las densidades se ha obtenido una porosidad de  $\phi = 36,0 \%$ . La distribución del tamaño de sus partículas concluyó que el suelo es un  $59,5 \pm 1,8 \%$  tamaño arena,  $35,2 \pm 1,4 \%$  limo y, el  $5,3 \pm 0,4 \%$  restante tamaño arcilla (*sandy loam texture* según la clasificación de USDA). El  $\theta$  del suelos  $17 \pm 1 \%$ , un valor intermedio suficiente para generar  $\text{CO}_2$  biótico y modificar el transporte difusivo.

El coeficiente de difusión de  $\text{CO}_2$  en el suelo varía con  $\theta$  principalmente a valores superiores al  $25 \%$ . Se ha utilizado la expresión potencial  $D/D_0 = 0,12 (\phi - \theta)^{0,29}$  ( $R^2 = 0,9419$ ) para obtener el coeficiente de difusión relativo  $D/D_0$  ( $D_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , coeficiente de difusión del  $\text{CO}_2$  en el aire). El término  $(\phi - \theta)$  corresponde al contenido de aire en los poros. Si aumenta  $\theta$  en el suelo, disminuye el tamaño de los poros, reduciendo fuertemente la difusión de gas en el suelo.

Los valores de flujos medidos en las zonas asociadas a fracturas son mayores ( $39,79 \pm 7,90 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) que los flujos medidos en las zonas adyacentes ( $21,13 \pm 1,63 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) (valores similares a los observados en Elío *et al.*, 2015).

En

las zonas alejadas de las fracturas, el valor  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2,0}$  es cercano a  $-26,50 \text{ ‰}$  (indicando un origen biótico del gas generado por degradación de materia orgánica y respiración del suelo), mientras que en las zonas cercanas a las fracturas es de  $-17,31 \text{ ‰}$  (mezcla de la componente biótica y endógena del gas). Si consideramos como primera aproximación un valor de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2,0}$  de  $-5,0 \pm 0,7 \text{ ‰}$  como valor de origen endógeno (Nisi *et al.* 2019), entonces la proporción de mezcla de  $\text{CO}_2$  endógeno-biótico es cercana al  $50 \%$ .

El agua analizada en el Río Jabalón tiene una naturaleza  $\text{SO}_4(\text{Cl})\text{-Ca}(\text{Mg})$  según la clasificación de Piper, altamente mineralizada como muestra su alta conductividad eléctrica ( $2,9 \text{ mS/cm}$ ), y con pH ligeramente básico ( $\text{pH} = 7,52$ ) debido a su alta mineralización. La alta concentración de elementos traza como el Li, B, Mn, Fe, Sr y Ba indica un carácter hidrotermal de las aguas. El agua se encuentra ligeramente saturada en calcita ( $\text{IS} = 0,48$ ) y la  $\text{pCO}_2$  en equilibrio es  $10^{-1,66} \text{ atm}$ , destacando el alto contenido de  $\text{CO}_2$  que presente en el sistema.

## CONCLUSIONES

El Campo Volcánico de Calatrava es una zona activa en emisión de  $\text{CO}_2$  asociada a zonas de fracturación. La composición y características de las aguas muestran un marcado termalismo asociado. Sin embargo, la contribución de las aguas tenderá a ser menor por el descenso del nivel freático. Los flujos difusivos muestran un proceso competitivo entre generación y transporte de  $\text{CO}_2$ . Para bajos  $\theta$  en el suelo, la fuente de  $\text{CO}_2$  es endógena y el flujo es elevado. Si el valor es intermedio, incrementa el flujo de  $\text{CO}_2$  biótico, y se reduce el flujo magmático debido al cierre del sistema poroso. Finalmente, para contenidos de humedad elevados, el flujo tiende a disminuir fuertemente debido a la baja actividad biológica y al cierre completo de los poros, afectando también al flujo difusivo del  $\text{CO}_2$  endógeno. Este estudio se complementará con termografía satélite para detectar potenciales zonas activas de emisión de  $\text{CO}_2$ .

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos: MCIU (PID2022-139990NB-I00), NASA NIP award (80NSSC21K2074), CEUE-GV (CIAICO/2023/179) y la beca FPU a Noé García-Martínez (FPU20/05157).

## REFERENCIAS

- Elío, J., Ortega, M.F., Nisi, B., Mazadiego, L.F., Vaselli, O., Caballero, J. y Grandia, F. (2015):  $\text{CO}_2$  and  $\text{Rn}$  degassing from the natural analog of Campo de Calatrava (Spain): Implications for monitoring of  $\text{CO}_2$  storage sites. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **32**, 1-14. DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.10.014.
- Lopez-Ruiz, J., Cebria, J.M., Doblas, M., Oyarzun, R., Hoyos, M., Martín, C., (1993): Cenozoic intra-plate volcanism related to extensional tectonics at Calatrava, central Iberia. *J. Geol. Soc.* **150**, 915–922. DOI: 10.1144/gsjgs.150.5.0915.
- Nisi, B., Vaselli, O., Elío, J., Giannini, L., Tassi, F., Guidi, M., Darrah, T.H., Maletic, E.L., Delgado-Huertas, A. y Marchionni, S. (2019): The Campo de Calatrava Volcanic Field (central Spain): Fluid geochemistry in a  $\text{CO}_2$ -rich area. *Appl. Geochem.* **20**, 153-170. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.01.011.

# Estudio espectroscópico (VNIR-SWIR) de sondeos del yacimiento de uranio de Villavieja (Salamanca)

Javier García-Rivas (1\*), Arely Leal, (2), Ángel Santamaría (2), Enrique Martínez, (3) Emilia García-Romero (1, 4), Mercedes Suárez (2)

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

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

(3) Berkeley Minera España, S. L.

(4) Instituto de Geociencias. Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España).

\* corresponding author: [javier.garcia.rivas@ucm.es](mailto:javier.garcia.rivas@ucm.es)

**Palabras Clave:** espectroscopía VNIR-SWIR, espectrorradiometría portátil, Yacimiento de Villavieja, exploración de Uranio.

**Key Words:** VNIR-SWIR spectroscopy, portable spectrorradiometry, Villavieja deposit, Uranium exploration

## INTRODUCCIÓN

Las técnicas espectroscópicas se han utilizado desde hace décadas en la caracterización mineralógica, así como con fines de prospección de yacimientos, si bien en tiempos recientes han cobrado especial relevancia debido a la aparición de equipos portátiles de alta resolución y a la utilización de imágenes hiperespectrales obtenidas mediante sensores remotos. Los espectrorradiómetros portátiles permiten la adquisición de espectros en el campo, pudiendo medir un gran número de muestras en muy poco tiempo y en su contexto original. Así mismo, pueden ser utilizados en explotaciones mineras para guiar la explotación, habiendo obtenido previamente la respectiva firma espectral del yacimiento.

En este trabajo se estudia el yacimiento de uranio de Villavieja mediante espectroscopía VNIR-SWIR. Este yacimiento se localiza al oeste de la provincia de Salamanca, encontrándose albergado en filitas bandeadas del Complejo Esquisto-grauváquico de edad Cámbrico a Precámbrico, con orientación NE-SW y subparalelo al contacto con el granito de Villavieja-Cipérez en el NW. Las menas de uranio que dan lugar a la mineralización son uraninita y coffinita, a diferencia del cercano yacimiento de Retortillo-Santidad en pizarras del Ordovício donde también aparece autunita (Huertas y Gervilla, 2014). La finalidad de este trabajo es obtener una firma espectral del yacimiento, de tal manera que, mediante espectroscopía de reflectancia VNIR-SWIR, se puedan identificar las zonas con mayores probabilidades de encontrar altos contenidos en uranio.

## MATERIALES Y METODOLOGÍA

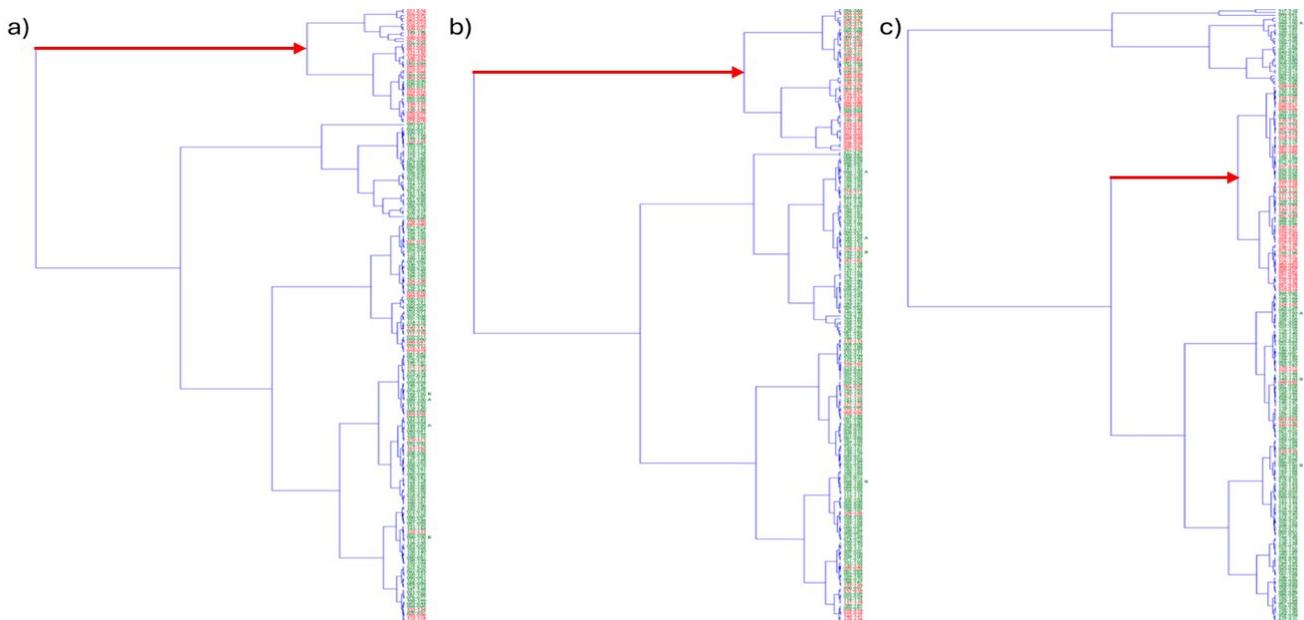
Se han estudiado un total de 222 muestras provenientes de un sondeo (Z7R-347) en la denominada Zona 7 del yacimiento de Villavieja mediante espectroscopía de reflectancia VNIR-SWIR. Las muestras corresponden al *todo uno* de secciones de 1 metro de sondeo, así como a dos duplicados de las secciones a 099-100 y 149-150 metros. Cada sección de 1 metro fue molida y homogeneizada, analizando el contenido en  $U_3O_8$ , comenzando por la sección localizada a 008-009 metros de profundidad. Los análisis químicos se realizaron mediante Fluorescencia de Rayos-X (U-XRF05 de ALS). 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 Hi-Res promediando 25 espectros por muestra. La visualización y extracción de los espectros se realizó mediante el software ViewSpecPro.

Por otra parte, un total de 27 muestras fueron estudiadas mediante difracción de Rayos-X siguiendo la metodología habitual: polvo desorientado de roca total y agregados orientados de la fracción menor de 2  $\mu m$  (ambiente normal, solvatados con etilén glicol y calcinados durante 2h a 550°C). El equipo utilizado fue un difractor Bruker D8 Advance ECO del Servicio General de Difracción de rayos-X de la Universidad de Salamanca, trabajando a 40kV y 30mA con una velocidad de 0.05° de 2theta por segundo.

## RESULTADOS

Los difractogramas de las muestras estudiadas permitieron identificar su mineralogía, consistente fundamentalmente en cuarzo, plagioclasa, mica y clorita, minerales comunes a todas ellas. Así mismo, también se identificó esmectita en un porcentaje muy elevado de las muestras, a profundidades mayores a las que cabría esperar (superiores a 200 metros), y otros minerales minoritarios entre los que destacan cordierita, yeso, feldespato potásico y caolinita. Con los datos de DRX se realizó un análisis estadístico, sin llegar a obtener ninguna correlación significativa entre mineralogía y contenido en  $U_3O_8$ . Los espectros infrarrojos muestran unos rasgos de absorción comunes a todas las muestras localizados a 1410, 1910 y 2200 nm, característicos de filosilicatos dioctaédricos, lo cual se corresponde con la mineralogía identificada. En algunas muestras, además, se identifican rasgos de absorción localizados a 2250 y 2350 nm, los cuales se correlacionan también con filosilicatos, especialmente con la clorita. En el rango visible es posible observar diferentes bandas de absorción con centros localizados a aproximadamente 700 y 900 nm, originadas probablemente por las transiciones electrónicas del Fe contenido en los filosilicatos. Los espectros se clasificaron en función de su morfología, tanto en el rango NIR-SWIR como en el visible, estableciendo diferentes grupos espectrales. Sin embargo, dichos grupos no muestran una correlación con el contenido en uranio.

A partir del tratamiento estadístico de los datos obtenidos de los espectros, el *continuum removal* y de la primera y segunda derivada de los espectros junto con el contenido en uranio, se obtuvieron una serie de parámetros que se correlacionan significativamente. A la hora de observar el grado de segregación entre muestras con contenidos en U superiores e inferiores a un valor de corte (400 ppm  $U_3O_8$ ), algunos de estos parámetros proveen de datos discriminativos. En la Figura 1 se pueden observar los clusters que mejor segregan las muestras en función de su contenido en U, de modo que aquellos clusters con mayor número de etiquetas en rojo son los que agrupan más muestras con  $> 400$  ppm  $U_3O_8$ . Utilizando la posición del pico a 816 nm en la primera derivada del espectro, se obtiene un grupo que contiene el 59% del total de muestras con  $> 400$  ppm  $U_3O_8$ , mientras que la intensidad del pico a 806 nm en la primera derivada agrupa el 63% del total de muestras con contenidos de U superiores al corte. Finalmente, utilizando la profundidad del rasgo a 805 nm del *continuum removal*, se obtiene un grupo que contiene el 86% del total de muestras con  $> 400$  ppm  $U_3O_8$ .



**Fig 1.** a) Cluster obtenido con el valor de 816 nm en la primera derivada. b) Cluster multivariado con el valor de 806 nm en la primera derivada. c) Cluster multivariado con el valor de 805 nm en el *continuum removal*. Rojo: muestras  $> 400$  ppm  $U_3O_8$ ; Verde: muestras  $< 400$  ppm  $U_3O_8$ .

## REFERENCIAS

Huertas, F.J. y Gervilla, F. (2014): Alteración inducida por percolación de soluciones ácidas de las pizarras negras del área Retortillo-Santidad (Salamanca). *Macla*, **19**.

# Cuantificación de palygorskita en el yacimiento de Maderuelo (Segovia) mediante espectroscopía de reflectancia VNIR-SWIR

Andrea García-Vicente (1\*), Adrián Lorenzo (1), Ángel Santamaría-López (1), Mercedes Suárez (1), Emilia García-Romero (2,3)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced S/N. 37008 Salamanca

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

(3) Instituto de Geociencias. Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España).

\*corresponding autor: [andrea\\_gar@usal.es](mailto:andrea_gar@usal.es)

**Palabras clave:** Palygorskita, carbonatos, espectroscopía VNIR-SWI, cuantificación. **Key Words:** Palygorskite, Carbonates, VNIR\_SWIR spectroscopy, quantification.

## INTRODUCCIÓN

En este trabajo se muestra un ejemplo de aplicación de la espectroscopía de reflectancia en el rango de longitudes de onda del visible al infrarrojo cercano y de onda corta (VNIR-SWIR, de sus siglas en inglés) en trabajos de explotación minera. Se trata de la clasificación de los materiales de un yacimiento de arcillas especiales en función de su composición mineralógica. A diferencia de los métodos de control habituales, como pueden ser la realización de estudios de difracción de Rayos-X o de análisis químicos, este método provee de resultados de una manera muy rápida, sin necesidad de realizar otros estudios de muestras que conllevan tiempo, y en ocasiones el uso de reactivos y otros productos que pueden ser caros y contaminantes.

El yacimiento estudiado se localiza en las proximidades de Maderuelo, en la provincia de Segovia, donde la empresa Minería y Tecnología de Arcillas (MYTA) explota a cielo abierto un depósito de palygorskita que aparece asociada a cantidades variables de calcita y dolomita como minerales mayoritarios, junto con cuarzo, esmectitas, micas y feldspatos en mucha menor cantidad. El contenido en palygorskita puede alcanzar el 85% y varía tanto vertical como horizontalmente. Estas variaciones hacen necesario un control constante del contenido en palygorskita de los materiales extraídos para su clasificación y posterior comercialización.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un método que permita realizar la semicuantificación del contenido en palygorskita durante los trabajos de explotación de una manera rápida utilizando un espectrorradiómetro portátil. Para ello se busca la construcción de rectas de calibración que relacionen el contenido en palygorskita con las características de los espectros.

## METODOLOGÍA

Para obtener la mejor ecuación de regresión se han realizado mezclas sistemáticas de minerales puros o de muy alta pureza de los minerales mayoritarios con respuesta espectral presentes en el yacimiento (palygorskita, calcita y dolomita) en distintas proporciones. Se han realizado 8 muestras binarias palygorskita + calcita, palygorskita + dolomita y 10 mezclas ternarias palygorskita + calcita + dolomita.

Los espectros VNIR-SWIR de las muestras estudiadas se han obtenido con un espectrorradiómetro portátil de alta resolución marca ASD, modelo FieldSpec 4 Hi-Res que cuenta con una sonda de contacto. Toma medidas con tres detectores entre 350 nm y 2500 nm, uno en el visible que tiene resolución espectral de 3 nm y dos en el infrarrojo cercano y de onda corta con resolución de 6 nm. El análisis de los espectros se ha realizado con los softwares SpecView y Spectragryph.

El tratamiento estadístico conjunto de los datos mineralógicos y los obtenidos de los espectros y sus tratamientos matemáticos (primera y segunda derivada) se ha realizado con los softwares Past V4 y SPSS V12.

## RESULTADOS

En la Figura 1 se muestran espectros representativos de dos de las mezclas estudiadas junto con espectros de palygorskita, calcita y dolomita puras. Como puede observarse, los espectros de las mezclas presentan los rasgos característicos de la palygorskita, con bandas de absorción centradas a  $\sim 1400$  nm y  $1900$  nm, correspondientes en este caso a la vibración ( $2\nu$ Al-OH) de los grupos OH<sup>-</sup> de la capa octaédrica y de las moléculas de agua (coordinada, zeolítica y absorbida). El carácter parcialmente dioctaédrico de la palygorskita se relaciona con la banda de absorción a  $2200$  nm debida a las vibraciones ( $\nu+\delta$ )Al-OH. Los carbonatos, por su parte, se caracterizan por una profunda banda de absorción centrada a  $2335$  nm en la calcita y a  $2318$  nm en la dolomita. Si ambos minerales están presentes en la mezcla una única banda intermedia es visible entre ambas posiciones. Esta banda enmascara la inflexión correspondiente a la vibración del enlace ( $\nu+\delta$ ) Mg-OH que aparece a similares valores de longitud de onda, como se observa al comparar los espectros de las muestras puras.

El tratamiento estadístico de los datos obtenidos a partir de los espectros de las mezclas (posición de los rasgos de absorción, reflectancia global) y de la primera y segunda derivadas de los mismos (posición e intensidad de los picos), junto con los contenidos de los minerales en dichas muestras, da como resultado más significativo, por su mayor correlación con el contenido en palygorskita y su significación bilateral más baja, la intensidad del pico de la segunda derivada localizado a  $2253$  nm (indicado en la Figura 1). Con dicho valor se ha obtenido una ecuación de regresión con un alto coeficiente de correlación con el porcentaje de palygorskita ( $0.916$ ) que permite calcular el contenido aproximado de palygorskita en las muestras del frente de cantera mediante la ecuación de dicha recta.

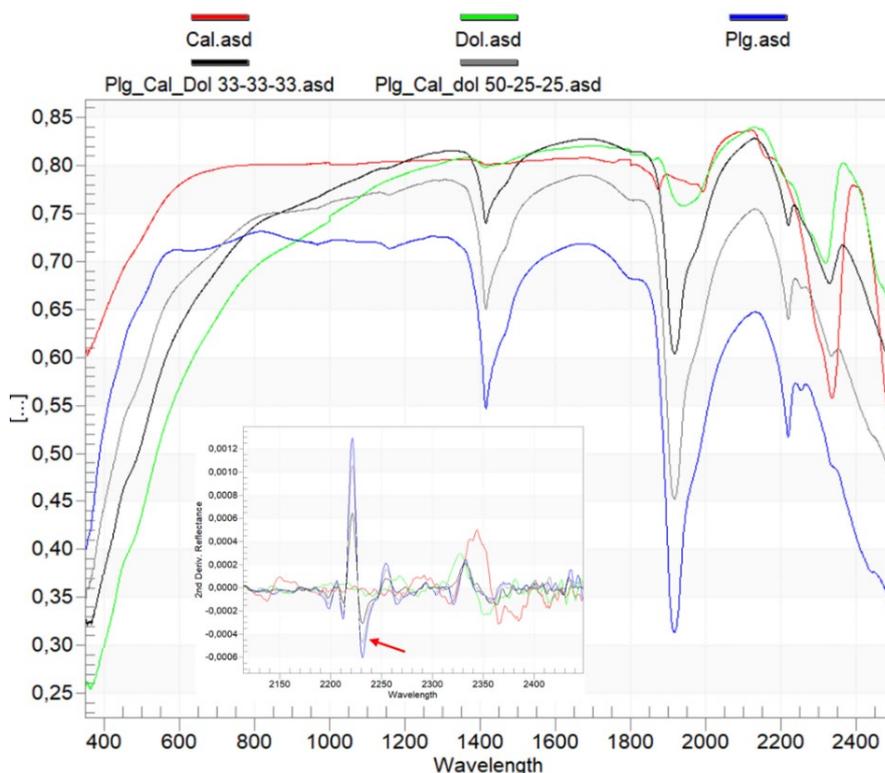


Fig.1. Espectros de reflectancia de muestras puras y dos de las mezclas preparadas. En el detalle se muestra el pico de segunda derivada seleccionado para la ecuación de regresión.

AGRADECIMIENTOS : PID2023-147226OB-I00 de la AEI.

# Fluid-rock interactions and sulphur mobility during carbonation of the Point-Rousse ophiolite complex: implications for carbon and sulphur cycling in forearc settings

Israel David Garduño-Torres (1\*), Manuel D. Menzel (1), José Alberto Padrón-Navarta (1), Vicente López Sánchez-Vizcaíno (2), Carlos J. Garrido (1)

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

(2) Departamento de Geología (Unidad Asociada al IACT, CSIC-UGR), Universidad de Jaén, Escuela Politécnica Superior, Jaén (España)

\* Corresponding author: [israel.garduno@csic.es](mailto:israel.garduno@csic.es)

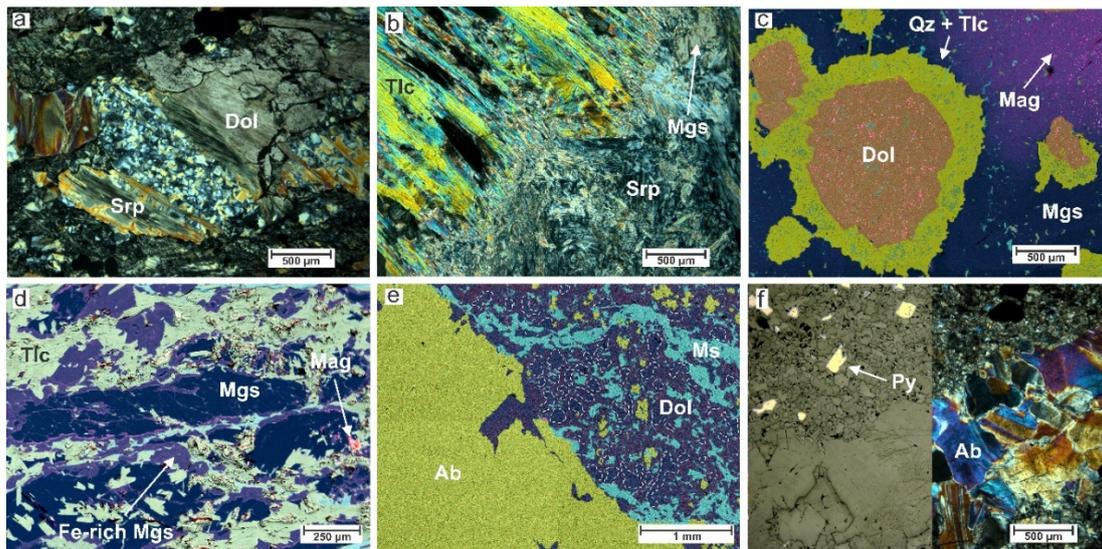
**Palabras Clave:** Carbonatación, Magnesita, Sulfuros. **Key Words:** Carbonation, Magnesite, Sulphides.

## INTRODUCTION

The interaction of CO<sub>2</sub>-bearing fluids with hydrated mafic and ultramafic rocks results in the replacement of minerals such as serpentine and brucite by dolomite and magnesite. This carbonation process is of significant scientific interest as a natural analogue of carbon sequestration (Andreani et al., 2009). In addition, at forearc conditions of subduction zones, it modulates the budget of the deep carbon cycle by establishing the transfer of CO<sub>2</sub> and other volatiles from the slab to the mantle wedge (Kelemen and Manning, 2015; Vitale-Brovarone et al., 2020). Carbonation may favour either the trapping or release of redox-sensitive volatiles such as sulphur (e.g. Albers et al., 2019), affecting the redox potential of the incoming slab. Thus, carbonated peridotites, such as soapstone or listvenite, are evidence of extensive fluid flow that trace the mobility and speciation of carbon and sulphur in metamorphic fluids (Menzel et al., 2024). However, the specific physicochemical conditions of this process are not well understood. Here, we investigate carbonated mafic and ultramafic rocks from the Point-Rousse ophiolite complex (Newfoundland, Canada). The area of study is affected by ductile deformation and hydrothermal fluid circulation at moderate P-T conditions, related to the Baie Verte Line, a major regional shear zone (Escayola et al., 2009), which can be an analogue for carbon and sulphur cycling in forearc settings.

## PRELIMINARY OBSERVATIONS

The Point-Rousse ophiolite complex includes massive and foliated carbonated serpentinite, talc-carbonate rocks, albite-carbonate rocks, and carbonated, pyrite-bearing green-schists. Preliminary field and petrography observations and EDX-SEM analyses show a variety of replacement and dissolution/precipitation textures occurring during carbonation. Massive carbonated serpentinite shows the replacement of serpentine by magnesite and dolomite in pseudomorphic textures (bastite and mesh, Fig. 1a), while serpentine in foliated serpentinite is replaced by large crystals of talc (> 500 µm) and magnesite (> 2 mm, Fig. 1b). In massive talc-carbonate rocks, corona-shaped reaction rims of quartz and talc around dolomite are very prominent (> 200 µm, Fig. 1c). Coarse-grained magnesite (> 4 mm) is chemically zoned and characterized by a decreasing amount of magnetite inclusions from the core to the rim (Fig. 1c). Foliated talc-carbonate rocks show zoning of Fe-content in deformed magnesite crystals (up to 2 mm, Fig. 1d). Massive albite-carbonate rocks, composed mainly of dolomite, albite and muscovite are cross-cut by wide (up to 2 cm) veins of albite (Fig. 1e). Dolomite also exhibits zoning with increasing Fe content towards the rims (Fig. 1e). Carbonated green-schist, composed of albite, dolomite, chlorite and pyrite, exhibits dissolution/precipitation structures related to the formation of wide albite (> 1 mm) and carbonate veins (up to 1 cm). Pyrite appears to be related to the albite veins and commonly concentrates along and close to the wall of the veins (Fig. 1f).



**Fig 1.** Replacement and dissolution–precipitation structures in samples of the Point-Rousse ophiolite. *a*) Bastite texture composed of serpentine (Srp) replaced by dolomite (Dol). *b*) Serpentine in foliated serpentinite replaced by large crystals of talc (Tlc) and magnesite (Mgs). *c*) EDS-SEM false-colour phase map of a corona-shaped reaction rim of quartz (Qz) and talc around rounded dolomite, and coarse-grained magnesite chemically zoned (reddish area) with magnetite (Mag) inclusions. *d*) EDS-SEM false-colour phase map of deformed magnesite with Fe-content zoning. *e*) EDS-SEM false-colour phase map of massive albite–carbonate rock composed of zoned dolomite (white dashed lines), albite (Ab) and muscovite (Ms) crosscut by albite vein. *f*) Pyrite (Py) in carbonated green-schist related to albite vein.

## RESEARCH IMPACT

The investigated rock sequence is an ideal natural laboratory to improve our understanding of carbonation processes and massive reactive fluid flow at conditions of forearc settings, in particular concerning: 1) how much CO<sub>2</sub> can be trapped in different lithologies; 2) the conditions that enhance or inhibit the carbonation in mafic and ultramafic rocks; 3) the sources of CO<sub>2</sub>-rich fluids in nature, and their carbon and sulphur speciation; and 4) how changes in the fluid speciation induced by carbonation affect the mobility of fluid mobile elements and metals of economic interest.

## FUNDING

This research is funded by Research Contract FPI to IGT (FPI2022/PRE2023\_IACT\_059) and the RUSTED research grant PID2022-136471NB-C21-C22 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (Spain) and ERDF – a way of making Europe.

## REFERENCES

- Albers, E., Bach, W., Klein, F., Menzies, C. D., Lucassen, F., & Teagle, D. A. (2019). Fluid–rock interactions in the shallow Mariana forearc: carbon cycling and redox conditions. *Solid Earth*, **10**(3), 907–930.
- Andreani, M., Luquot, L., Gouze, P., Godard, M., Hoisé, E., & Gibert, B. (2009). Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO<sub>2</sub>-rich brine through peridotites. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1226–1231.
- Escayola, M. P., Proenza, J. A., van Staal, C., Rogers, N., & Skulski, T. (2009). The Point Rouse listvenites, Baie Verte, Newfoundland: altered ultramafic rocks with potential for gold mineralization? *Current Research*, **09-1**, 1–12.
- Kelemen, P. B., & Manning, C. E. (2015). Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **112**(30), E3997–E4006.
- Menzel, M.D., Sieber, M.J., & Godard, M. (2024). From peridotite to listvenite – perspectives on the processes, mechanisms and settings of ultramafic mineral carbonation to quartz-magnesite rocks. *Earth-Science Reviews*, **255**, 104828.
- Vitale-Brovarone, Tumiate, S., Piccoli, F., Ague, J.J., Connolly, J.A., & Beyssac, O. (2020). Fluid-mediated selective dissolution of subducting carbonaceous material: Implications for carbon recycling and fluid fluxes at forearc depths. *Chemical geology*, **549**, 119682.

# Phyllite clays from southeast Spain: an overview on the improvement of their engineering properties by chemical stabilization and biocementation

Eduardo Garzón (1), Vanesa García-Garzón (1), Luis Pérez-Villarejo (2), Pedro José Sánchez-Soto (3\*)

(1) Departamento de Ingeniería, Universidad de Almería, La Cañada de San Urbano s/n, 04120-Almería (España)

(2) Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Escuela Politécnica Superior de Linares, Universidad de Jaén, Campus Científico-Tecnológico, Cinturón Sur s/n, 23700-Linares, Jaén (España)

(3) Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Centro Mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)-Universidad de Sevilla, c/Américo Vespucio 49, 41092-Sevilla (España) \*corresponding author: [pedroji@icmse.csic.es](mailto:pedroji@icmse.csic.es)

**Palabras Clave:** Filitas, Ingeniería, Estabilización química, Nuevos morteros, Biocementación. **Key Words:** Phyllite clays, Engineering, Chemical stabilization, New mortars, Biocementation.

## INTRODUCTION

Phyllite clays or phyllites are rocks of slate clay materials having an abundance of fine-grained phyllosilicates, which gives them an unctuous feel and the existence of preferential cleavage makes them easily breakable into thin sheets (Adom-Asamoah & Owusu-Afrifa, 2010; Oliveira et al., 2015; Ramamurthy et al., 1993). Phyllites are found in several parts of the world, for instance, in Brazil, China, Greece, Portugal (Adom-Asamoah & Owusu-Afrifa, 2010; Karakitsios & Rigakis, 2007; Oliveira et al., 2015). They are abundant in the Betic Cordilleras (Andalusia, South Spain), e.g., in the provinces of Almería and Granada, mainly in the Alpujarride and Maláguide Complexes (Lonergan & Platt, 1995; Ruiz-Cruz et al., 2006). These phyllite clays have traditionally been used in southeast Spain as sealing material to impermeabilize roofs, construction, embankments, ponds, as core material in zoned dam/reservoir construction and waste landfill. However, a systematic program of investigations at the University of Almería in collaboration with the ICMS was conducted to study and characterize these phyllites in depth concerning their engineering and thermal properties, chemical stabilization and biocementation. In this communication, an overview of the main results obtained is presented.

## MATERIALS, PREPARATION AND METHODS

Representative samples of 53 Spanish phyllite clays were gathered from several quarries located in the Alpujarride Complex (Almería and Granada, Andalusia Region, southeast Spain), as described by Garzón et al. (2009, 2012). The thickness of these phyllite clay deposits was variable, but after removing the first surface layer (1-30 cm), the thicknesses were 1-2 m. The raw materials were crushed and passed through a 200 ASTM sieve. Chemical, mineralogical and thermal analyses were performed using conventional Techniques (XRF, XRD and DTA-TGA); microstructural and textural studies by SEM-EDX and Fisisorption, respectively. Multivariate statistical analysis was applied concerning the chemical and phase composition of these phyllite clays. Physical, geotechnical and hydro-mechanical characterization was performed using ASTM standards and equipments, as described previously (Arce et al. 2019; Garzón et al. 2010, 2015, 2016; Morales et al., 2019).

## SUMMARY OF MAIN RESULTS AND FINDINGS

The samples of phyllite clays contain clay minerals (chlorite, illite and mixed-layer illite smectite), quartz, feldspars, iron oxide and dolomite, as revealed by XRD (Garzón et al., 2009, 2012). Multivariate statistical analysis (MVSA) of their chemical and mineralogical characteristics was performed and correlations were found (Garzón et al., 2012). In a next investigation (Garzón et al., 2016), a correlation between chemical and mineralogical characteristics and a relevant property (permeability) was obtained analyzing the nitrogen adsorption-permeability dependence. According to the characterization by thermal methods (Garzón et al., 2020), these phyllite clays were classified: (I) Micaceous, characterized by predominant layer silicates, mainly muscovite or illite, alkaline elements ( $K_2O$  higher than 3.5 wt.%); (II) Quartzitic, with predominant quartz and  $SiO_2$  and (III) Carbonaceous, characterized by predominant dolomite, with medium contents of  $CaO$  and  $MgO$ .

A study on the physical and geotechnical properties of phyllite clays was performed (Garzón et al., 2010). With these results, the stabilization and improvement of engineering properties of phyllite clays was achieved by the addition of lime (3, 5 and 7 wt.%) and cement (5, 7 and 9 wt.%) (Garzón et al., 2015, 2016). Phyllite clay–lime mixtures had good compaction properties and very to extremely low permeability-coefficient values, with a semi-logarithmic correlation between increasing permeability and increasing proportion of lime additive. The addition of 3 wt.% lime was sufficient to reach the index of capacity amble specified in the Technical General Prescriptions for Works of Roads and Bridges (Spanish Highways Agency, 2008), significantly reducing the plasticity index, with the compacted mixture undergoing no swelling under soakage. However, with the addition 5 wt.% cement was deemed most suitable for certain construction material applications, having a plasticity index of 10.5 %, maximum dry density of 2.17 Mg/m<sup>3</sup> and optimum water content of 8% and very low permeability coefficient (7.4 x 10<sup>-11</sup>m/s). Potential material applications for these composites include roofs, flexible pavements and building construction. In a next step it was investigated if phyllite clays could be raw materials replacing cement in mortars. The finding of this investigation were new impermeabilizing mortars with interesting applications in building construction. First of all, the results were patented (P201530329 ES) and published after evaluation of pozzolanicity (Arce et al., 2019). On the other hand, calcium carbonate generated by a microorganism of the *Bacillaceae* family was also studied (Morales et al., 2019). It was investigated the geotechnical properties of the phyllites evolved. The objective was to develop a biotechnological tool for new applications of phyllite clays in linear works. The microbiological treatment of phyllite clays tends to aggregate the original particles, being in part these aggregates associated to the formation of calcium carbonate. A reduction of the specific surface area and plasticity values is consequence of an addition of a non-plastic component to the sample, producing a more aggregated structure by precipitation of CaCO<sub>3</sub> from the bacteria, which is filling the pores. All these results were promising enough to perform new studies on phyllite clays.

## REFERENCES

- Adom-Asamoah, M. & Owusu-Afrifa, R. (2010): Study of concrete properties using phyllite as coarse aggregates. *J. Mater. Des.*, **31**, 4561-4566.
- Arce, C., Garzón, E., Sánchez-Soto, P.J. (2019): Phyllite clays as raw materials replacing cement in mortars: Properties of new impermeabilizing mortars. *Constr. Build. Mater.*, **224**, 348-358.
- Garzón, E., Cano, M., O'Kelly, B.C., Sánchez-Soto, P.J. (2015): Effect of lime on stabilization of phyllite clays. *Appl. Clay Sci.*, **123**, 329-334.
- Garzón, E., García-Rodríguez, I.G., Ruiz-Conde, A., Sánchez-Soto, P.J. (2009): Phyllites used as waterproofing layer materials for greenhouses crops in Spain: multivariate statistical analysis to their classification based on X-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrom.*, **38**, 429-438.
- Garzón, E., Ruíz-Conde, A., Sánchez-Soto, P.J. (2012): Multivariate Statistical Analysis of Phyllite Samples Based on Chemical (XRF) and Mineralogical Data by XRD. *Am. J. Anal. Chem.*, **3**, 347-363.
- Garzón, E., Pérez-Villarejo, L., Sánchez-Soto, P.J. (2020): Characterization, thermal and ceramic properties of phyllite clays from southeast Spain. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **142**, 1659-1670.
- Garzón, E., Romero, E., Sánchez-Soto, P.J. (2016): Correlation between chemical and mineralogical characteristics and permeability of phyllite clays using multivariate statistical analysis. *Appl. Clay Sci.*, **129**, 92-101.
- Garzón, E., Sánchez-Soto, P.J., Romero, E. (2010): Physical and geotechnical properties of clay phyllites. *Appl. Clay Sci.* **48**, 307-318.
- Karakitsios, V. & Rigakis, N. (2007): Evolution of petroleum potential in Western Greece. *J. Petroleum Geol.*, **30**, 197-218.
- Lonergan, L. & Platt, J.P. (1995): The Malaguide-Alpujarride boundary: a major extensional contact in the Internal Zone of Eastern Betic Cordillera, SE Spain. *Struct. Geol.*, **17**, 1655-1671.
- Morales, L., Garzón, E., Romero, E., Sánchez-Soto, P.J. (2019): Microbiological induced carbonate (CaCO<sub>3</sub>) precipitation using clay phyllites to replace chemical stabilizers (cemento or lime). *Appl. Clay Sci.*, **174**, 15-28.
- Oliveira, T.F., Beck, M.H., Ecoteguy, P.V., Bortoluzi, E.C., Modolo, M.L. (2015): The effect of substitution of hydrated lime with phyllite on mortar quality. *Appl. Clay Sci.*, **105-106**, 113-117.
- Ramamurthy, T.A., Rao, G.V.A., Singh, J.B. (1993): Engineering behaviour of phyllites. *Eng. Geol.*, **33**, 209-225.
- Ruiz Cruz, M.D., Franco, F., Sanz de Galdeano, C., Novák, J. (2006): Evidences of contrasting low-grade metamorphic conditions from clay mineral assemblages in Triassic-Alpujarride-Maláguide transitional units in the Betic Cordilleras. *Clay Miner.*, **41**, 619-636.
- Spanish Highway Agency (2008). Sheet of Technical General Prescriptions for Works of Roads and Bridges, PG-3. Spanish Ministry of Development. Spain.

# Compaction, low gamma radiation and microbial interactions in bentonite: uncovering their combined impact on copper corrosion

Lidia Generelo-Casajús (1\*), Mar Morales-Hidalgo (1), Marcos F. Martínez-Moreno (1), Cristina Povedano-Priego (1), Ana María Fernández (2), Úrsula Alonso (2), Fadwa Jroundi (1), Mohamed L. Merroun (1)

(1) Departamento de Microbiología. Universidad de Granada, 18003, Granada (España)

(2) Departamento de Fisión Nuclear. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), 28040, Madrid (España)

\* corresponding author: [liidiagenerelo@ugr.es](mailto:liidiagenerelo@ugr.es)

**Palabras Clave:** Bentonita compactada, Baja radiación, Corrosión del cobre, Diversidad microbianas. **Key Words:** Compacted bentonite, Low radiation, Copper corrosion, Bacterial diversity.

## INTRODUCTION

Deep Geological Repository (DGR) has been internationally accepted as a long-term storage option for high-level nuclear waste. These systems should operate until the radiation reaches natural levels and the engineered barriers (metal canister and buffer material) are not immune to the effects of deterioration. The most advanced DGR concept has selected copper (Cu) and bentonite as materials for the canister and buffer, respectively (Morales-Hidalgo et al., 2024). On the other hand, microorganisms could compromise the safety of the disposal system, as they can induce corrosion of Cu canisters, producing various metabolic products including sulphides. Previous studies have focused on the presence of sulphate-reducing bacteria (SRB) in bentonite. These are of interest as they can use small molecules as electron donors and produce such sulphides which potentially can alter the chemical environment and accelerate the copper corrosion rate (Martínez-Moreno et al., 2023, Hall et al., 2021). In addition to microbial activity, abiotic factors, including bentonite compaction density and gamma radiation, can alter the chemical environment of the system and potentially affect the integrity of the DGR (Schmidt et al., 2021).

## MATERIALS AND METHODS

Taking all this into account, the present study has investigated how physicochemical parameters, such as different compaction densities ( $1.4 \text{ g/cm}^3$  and  $1.6 \text{ g/cm}^3$ ) and low gamma radiation at a total cumulative dose of 1 kGy, could affect bentonite stability, the native bacterial communities in bentonite and impact on Cu corrosion. To achieve this, Spanish bentonite was compacted at two different densities, in triplicate, with each block containing a Cu disc at its core. All bentonite blocks were incubated for six months under anoxic conditions and at 30 °C.

## RESULTS AND DISCUSSION

The preliminary results revealed no significant changes in the mineralogical stability of bentonite after six months of anoxic incubation under the specified conditions. In addition, it was confirmed that both compaction densities remained constant throughout the incubation period. At the same time, changes in the microbial community were analysed by Next Generation Sequencing of the V3-V4 region of the 16S rRNA gene. Natural bentonite revealed an initial community including representatives from the genera *Pseudomonas*, *Saccharopolyspora*, *Acinetobacter*, and *Streptomyces*, which can thrive in extreme conditions and have the ability to sporulate. Due to the presence of pores in compacted bentonite where oxygen molecules can be retained, the survival of aerobic bacteria capable of enduring the studied parameters was observed in all samples. Some bacteria of interest were isolated and identified molecularly. Due to their impact on copper corrosion, the viability of SRB was also evaluated using a specific culture medium for this bacterial group known as Postgate (DSMZ\_Medium63, dsmz.es). All the treatments revealed positive results for the growth of this bacterial group. Additionally, the corrosion rate of Cu discs was calculated, revealing a greater thickness loss in the  $1.4 \text{ g/cm}^3$  Cu disc. This suggests that compaction density may influence Cu

corrosion. Furthermore, VP-FESEM Cu surface characterization, combined with EDX microanalysis, showed detached layers and fully covered surfaces with different corrosion products. Copper oxides of different morphologies were predominant and were also found associated with bacteria and bentonite.

## CONCLUSIONS

Based on the results of the six-month incubation, it was found that native bacteria from bentonite were able to withstand low doses of radiation, both aerobic and sulphate-reducing bacteria. In the 1.4 g/cm<sup>3</sup> compacted block, the Cu disc suffered a higher corrosion rate, and a possible bacterial biofilm was observed within the bentonite. Furthermore, precipitates of copper oxides were found on the surface of both discs. Overall, the findings of this study enhance our understanding of how key combined factors may influence the biogeochemical processes at the interfaces between bentonite and copper canisters.

## REFERENCES

- Hall, D.S., Behazin, M., Jeffrey Binns, W., Keech, P.G. (2021): An evaluation of corrosion processes affecting copper-coated nuclear waste containers in a deep geological repository. *Progress in Materials Science* **118**, 100766. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100766.
- Schmidt F., Hosemann, Raluca, O., Scarlet, Schreiber D.K., Scully J. R., Uberuaga B. (2021): Effects of radiation-induced defects on corrosion. *Annual Review of Materials Research.*, **51**, 293-328. DOI: 10.1146/annurev-matsci-080819-123403.
- Morales-Hidalgo M., Povedano-Priego C., Martinez-Moreno MF., Ruiz-Fresneda MA., Lopez-Fernandez M., Jroundi F., Merroun ML. (2024): Insights into the Impact of Physicochemical and Microbiological Parameters on the Safety Performance of Deep Geological Repositories. *Microorganisms.* **12**(5),1025. DOI: 10.3390/microorganisms12051025.
- Martinez-Moreno MF., Povedano-Priego C., Morales-Hidalgo M., Mumford AD., Ojeda JJ., Jroundi F., Merroun ML. (2023) Impact of compacted bentonite microbial community on the clay mineralogy and copper canister corrosion: a multidisciplinary approach in view of a safe Deep Geological Repository of nuclear wastes. *Journal of Hazardous Materials.* **458**, 131940. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.131940.

# Efecto de incendios en pintura mural y corlas

Andrea Gil-Torrano (1\*), Auxiliadora Gómez-Morón (1,2), Màrius Vendrell (3) & Pilar Ortiz (1)

(1) Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales. Universidad Pablo de Olavide, Ctra. de Utrera, 1, 41013 Sevilla (España)

(2) Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico, Camino de los Descubrimientos, 41092 Sevilla (España)

(3) Patrimoni 2.0, Barcelona (España)

\* corresponding author: [agiltor@upo.es](mailto:agiltor@upo.es)

**Palabras Clave:** Incendios, Patrimonio Cultural, Corlas. **Key Words:** Fires, Cultural Heritage, Glaze.

## INTRODUCCIÓN

El fuego está entre las amenazas más graves para el patrimonio cultural. Los incendios pueden provocar la pérdida irreversible de obras de arte y estructuras arquitectónicas, además, las altas temperaturas generan alteraciones químicas y físicas en los materiales orgánicos e inorgánicos dando lugar a etapas intermedias de deterioro. La restauración de los bienes afectados es compleja y, en muchos casos, no permite recuperar completamente el valor histórico y cultural perdido. Es por ello, que un conocimiento más profundo de los materiales y de las transformaciones que sufren bajo la acción del fuego puede ser fundamental para aportar información adicional que pueda favorecer su correcta recuperación y preservación.

En este estudio se han analizado diversas muestras procedentes de la iglesia de Santa María del Mar (Barcelona), extraídas de claves y capiteles de los pilares que contienen decoración con láminas metálicas corladas. Esta iglesia, declarada Bien de Interés Cultural, fue construida entre 1329 y 1383 y se considera uno de los mejores ejemplos del gótico meridional. A lo largo de su historia material ha sufrido varias catástrofes, incluyendo dos graves incendios en 1379 y 1936 que provocaron daños significativos (Vendrell & Roca, 2022).

El objetivo principal de este estudio es caracterizar los materiales constitutivos de diversas zonas decoradas con corlas que sufrieron los efectos del incendio para tratar de identificar y evaluar el grado de impacto del fuego y su efecto sobre esta tipología de materiales.

## METODOLOGÍA

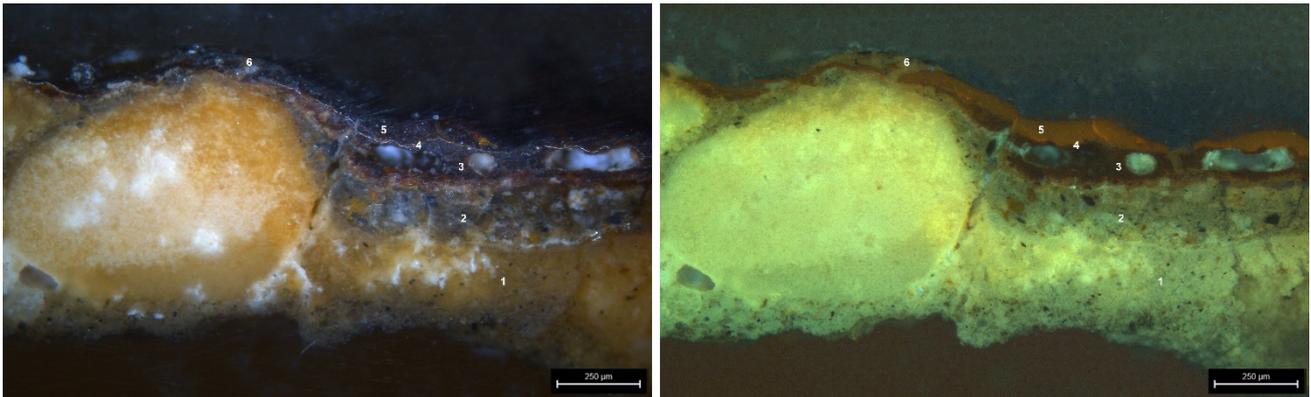
Se prepararon estratigrafías en sección transversal de muestras procedentes de elementos arquitectónicos con lámina metálica decorada con corlas para determinar su secuencia estratigráfica, color, espesor de los estratos y posibles signos de alteración por fuego. Estas muestras fueron analizadas con microscopía óptica (Leica DM5500) y con microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-5600), con detector de energías dispersadas Oxford modelo INCA Energy 200.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han podido observar diferentes grados de quemado en las muestras, lo que puede permitir comparar zonas más afectadas con otras menos expuestas a altas temperaturas. En algunos casos se evidencia un cambio cromático significativo, con la presencia de granos anaranjados, rojos y negros, que probablemente han virado de su tono inicial, junto con un oscurecimiento generalizado en varios estratos.

Otras alteraciones como consecuencia del impacto de las altas temperaturas incluyen el plegamiento de la lámina metálica en forma de cazoletas y/o escamas, así como la aparición de capas de bol fuertemente alteradas, con ampollas y, en ocasiones, prácticamente ennegrecidas (Fig. 1). Esto último puede haber provocado en algunos casos la pérdida de adhesión de estas capas a los estratos inferiores. Asimismo, se ha observado la formación de cavidades internas, grietas y fracturas como consecuencia del colapso del material. En general, también se ha localizado una última capa de hollín y productos de combustión que, en varios casos, contiene materiales procedentes de otros estratos de la muestra.

Los elementos orgánicos, como las resinas, corlas y barnices coloreados son los más sensibles al calor, alcanzando la carbonización con facilidad (González-Alonso Martínez, 1997). Bajo altas temperaturas, estos materiales tienden a fundirse y movilizarse hacia otras capas y, en función del grado de temperatura, pueden sufrir un oscurecimiento significativo, perdiendo la transparencia y tonalidad característica que las identifica, o llegar a desintegrarse por completo.



**Fig. 1.** Muestra en sección estratigráfica procedente de un capitel con decoración con pan de plata corlado, observada mediante microscopio óptico con luz visible (izquierda) y fluorescencia excitada por ultravioleta (derecha).

Los análisis han permitido identificar diferentes capas de tonalidades grises y ocre, en las que predominan mezclas de calcita y tierras en diferentes cantidades. En algunas muestras se ha localizado una capa más interna compuesta de yeso. También se ha observado una capa de bol a base de tierras y blanco de plomo sobre el que viene aplicada una lámina metálica de plata. En la mayoría de las muestras el pan de plata aparece corlado con una capa translúcida coloreada de naturaleza orgánica. La última capa podría corresponder a productos de combustión, englobando en su composición los diferentes elementos presentes en las capas precedentes. Este estrato podría haberse formado debido a la movilización de materiales hacia la superficie como consecuencia de las altas temperaturas.

## CONCLUSIONES

Los bienes culturales quemados presentan una serie de transformaciones complejas que están estrechamente relacionadas con los materiales compositivos y la intensidad del incendio que ha ocasionado el daño.

El estudio y análisis de corlas afectadas por fuego ha evidenciado diversas alteraciones en estos materiales, permitiendo un primer acercamiento al complejo estudio de materiales sometidos a altas temperaturas. Las principales alteraciones observadas incluyen cambios cromáticos, la formación de cavidades, fracturas y fisuras, así como un estrato con productos de combustión acumulado en la capa más superficial.

Es necesario realizar una investigación más profunda para evaluar los diferentes grados de quemado y los complejos mecanismos implicados en la transformación de sus materiales constitutivos.

## REFERENCIAS

- Vendrell, M. & Roca, P. (2022): Santa María del Mar pedra a pedra. Materials, sistemes i processos constructius. Anàlisi estructural. Ed. Patrimoni 2.0. ISBN 978-84-121711-0-5.
- González-Alonso Martínez, E. (1997): Tratado del dorado, plateado y su policromía: tecnología, conservación y restauración. Ed. Universitat Politècnica de València. ISBN 84-7721-478-6.

## AGRADECIMIENTOS

Grupo de investigación PAI TEP 199 Patrimonio, Medioambiente y Tecnología de la Junta de Andalucía.

A.Gil-Torrano agradece la ayuda PTA2021-020047-I, financiada por el MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y el Fondo Social Europeo.

# New adsorbent for diclofenac based on bentonite

Lucilane Gomes Oliveira (1, 4\*), Denise Brito França (2), Luis Humberto Oliveira (2), Josy Anteveli Osajima (2), Edson Cavalcanti da Silva-Filho (2), Santiago Medina-Carrasco (3), Maria del Mar Orta Cuevas (4), Maria Gardênnia Fonseca (1)

(1) Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE –LACOM). Universidade Federal da Paraíba, Cidade Universitária, 58051-085, João Pessoa, Paraíba, Brazil.

(2) Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV), Centro de Tecnologia, UFPI, 64064-260, Teresina, Piauí, Brazil.

(3) SGI Laboratorio de Rayos X - Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS), 41012, Sevilla, Spain.

(4) Departamento de Química Analítica, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, C/Profesor García, González 2, 41012 Sevilla, Spain

\*corresponding author: [lgomes@us.es](mailto:lgomes@us.es)

**Palabras Clave:** Bentonita, antiinflamatorio, adsorción. **Key Words:** Bentonite, anti-inflammatory, adsorption.

## INTRODUCTION

Diclofenac is an emerging pollutant widely detected in aquatic environments, and adsorption is considered an effective technique for its removal (Sathishkumar et al., 2020; Aminul Islam et al., 2024; Fraiha et al., 2024). In this context, this work investigates the use of tin-modified bentonite (Sn-Bent) as an adsorbent for the removal of diclofenac.

## METHODS

The Sn-Bent sample was synthesized by reacting sodium bentonite (Na-Bent), supplied by Bentonisa Company, Brazil, with a cation exchange capacity (CEC) of 74.6 cmol(+) kg<sup>-1</sup>, and a chemical composition of SiO<sub>2</sub> (52.98%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18.35%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.96%), TiO<sub>2</sub> (0.18%), CaO (0.01%), MgO (2.47%), Na<sub>2</sub>O (2.56%), and K<sub>2</sub>O (0.22%) (Brito et al., 2018), with a 0.01 mol L<sup>-1</sup> SnCl<sub>2</sub> solution for 24 h. Adsorption was carried out following previous method (França et al., 2020) by mixing a fixed mass of the adsorbent in 25.0 mL of the drug solution in an initial concentration in a fixed pH and contact time at 25 °C under orbital agitation. The influences of pH (6.0-8.0), adsorbent dosage (10-150 mg), time (5-120 min), and initial drug concentration (5-100 mg L<sup>-1</sup>) were evaluated in a single-parametric study. The pH tests were carried out under the same conditions for the crystalline SnO<sub>2</sub> for control and the solids were characterized by X-ray diffraction (XRD) at the SGI X-ray Laboratory - Research, Technology and Innovation Center of the University of Seville (CITIUS), and by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) at the Fuel and Materials Laboratory (NPE – LACOM) at the Federal University of Paraíba.

## RESULTS

The Na-Bent XRD pattern exhibited a reflection at  $2\theta = 7.03^\circ$ , corresponding to the (001) plane of a sodium smectite with a basal spacing of 1.26 nm, together with additional reflections at  $2\theta = 14.2^\circ, 19.8^\circ, 28.3^\circ, 35.0^\circ, 53.9^\circ,$  and  $61.9^\circ$ , the latter attributed to the (060) plane of a dioctahedral smectite, according to PDF cards 00-058-2038 and 00-058-2039, as well as the literature (Moore and Reynolds, 1989; Brito et al., 2018). Bentonite, composed predominantly of montmorillonite ( $\geq 50\%$ ), a 2:1 phyllosilicate (Brigatti et al., 2013), also contains common impurities such as gypsum, quartz, and anorthite, consistent with natural clay compositions (Santos et al., 2024). XRD patterns revealed the presence of hydrated SnO<sub>2</sub> or Sn(OH)<sub>4</sub> nanoparticles in the Sn0.01-Bent sample, with a base spacing of 1.50 nm, indicating the successful intercalation of Sn species in the clay mineral structure (Masui et al., 2014; Baranowski et al., 2019). Rietveld refinements showed 12.8% SnO<sub>2</sub> content in the Sn0.01-Bent. FT-IR spectra exhibited significant shifts in the O-H stretching bands (from 3440 cm<sup>-1</sup>) (Slaný et al., 2019; Madejová et al., 2021; Oliveira et al., 2021), as well as in the water deformation band (from 1641 cm<sup>-1</sup> to 1630 cm<sup>-1</sup>) (Slaný et al., 2019), suggesting that hydrogen bonding occurred between SnO<sub>2</sub> nanoparticles and the surface of the clay mineral (Kiricsi et al., 1994). The presence of new adsorption sites enhanced the adsorption of diclofenac. The adsorption

isotherms showed that the adsorption capacity for diclofenac was 65.1 mg g<sup>-1</sup>, while no adsorption was observed for the pristine sample.

## DISCUSSION

The adsorption mechanism was investigated by FTIR analysis, which indicated that the tin modification of montmorillonite phase introduced new active sites that interact specifically with the diclofenac molecule. This interaction, including the formation of complexes between the carboxylate group of diclofenac and the Sn(IV) species, is likely the mechanism behind the observed adsorption.

## CONCLUSIONS

Sn-modified bentonite behaved as an effective adsorbent for diclofenac from water, offering a promising solution for addressing environmental pollution.

## REFERENCES

- Aminul Islam, M., Nazal, M.K., Sajid, M., Altahir Suliman, M., (2024): Adsorptive removal of paracetamol from aqueous media: A review of adsorbent materials, adsorption mechanisms, advancements, and future perspectives. *J. Mol. Liq.*, **396**, 123976. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2024.123976>
- Baranowski, C.J., Bahmanpour, A.M., Héroguel, F., Luterbacher, J.S., Kröcher, O., (2019): Insights into the Nature of the Active Sites of Tin-Montmorillonite for the Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers (OME). *Chem. Cat. Chem.*, **11**, 3010–3021. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900502>
- Brigatti, M.F., Galán, E., Theng, B.K.G., (2013): Structure and Mineralogy of Clay Minerals. *Dev. Clay Sci.*, **5**, 21–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>
- Brito, D.F., Da Silva Filho, E.C., Fonseca, M.G., Jaber, M., (2018): Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. *J. Environ. Chem. Eng.*, **6**, 7080–7090. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.11.006>
- Moore, D. M., & Reynolds, R. J., (1989): X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford, New York, 241–243.
- Fraïha, O., Hadoudi, N., Zaki, N., Salhi, A., Amhamdi, H., Akichouh, E.H., Mourabit, F., Ahari, M., (2024): Comprehensive review on the adsorption of pharmaceutical products from wastewater by clay materials. *Desalin. Water Treat.*, **317**, 100114. <https://doi.org/10.1016/J.DWT.2024.100114>
- França, D.B., Trigueiro, P., Silva Filho, E.C., Fonseca, M.G., Jaber, M., (2020): Monitoring diclofenac adsorption by organophilic alkylpyridinium bentonites. *Chemosphere.*, **242**, 125109. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.125109>
- Kircsi, I., Pálinkó, I., Tasi, G., Hannus, I., (1994): Incorporating SnO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O into the Interlayer Spacings of Montmorillonite. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **244**, 149–154. <https://doi.org/10.1080/10587259408050096>
- Madejová, J., Barlog, M., Jankovič, E., Slaný, M., Pálková, H., (2021): Comparative study of alkylammonium- and alkylphosphonium-based analogues of organo-montmorillonites. *Appl. Clay Sci.*, **200**, 105894. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2020.105894>
- Masui, Y., Wang, J., Teramura, K., Kogure, T., Tanaka, T., Onaka, M., (2014): Unique structural characteristics of tin hydroxide nanoparticles-embedded montmorillonite (Sn-Mont) demonstrating efficient acid catalysis for various organic reactions. *Microporous Mesoporous Mater.*, **198**, 129–138. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2014.07.024>
- Oliveira, L., Osajima, J., Peña-Garcia, R.R., Silva-Filho, E.C., Fonseca, M.G., (2021): Effect of oxyations in clay mineral on adsorption—vanadyl exchange bentonites and their ability for amiloride removal. *Minerals.*, **11**, 1327. <https://doi.org/10.3390/MIN11121327/S1>
- Santos, A.N., França, D.B., Oliveira, L.H., Lima, I.S., Osajima, J.A., Silva-Filho, E.C., Rigout, B., Jaber, M., Fonseca, M.G., (2024): Zn(II) loaded silylated bentonites as antibacterial materials: Influence of the surface functionalization. *Appl. Surf. Sci.*, **659**, 159878. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2024.159878>
- Sathishkumar, P., Meena, R.A.A., Palanisami, T., Ashokkumar, V., Palvannan, T., Gu, F.L., (2020): Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review. *Sci. Total Environ.*, **698**, 134057. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.134057>

# Hilos con historia: análisis de los bordados metálicos del palio de la Virgen del Valle de Sevilla

Auxiliadora Gómez-Morón (1,2\*), Javier Becerra (2), Pilar Ortiz (2)

(1) Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (IAPH), 41092, Sevilla (España)

(2) Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales, Universidad Pablo de Olavide, 41013, Sevilla (España)

\* corresponding author: [agommor1@upo.es](mailto:agommor1@upo.es)

**Palabras Clave:** Hilos entorchados, Plata, SEM-EDX. **Key Words:** Twisted threads, Silver, SEM-EDX.

## INTRODUCCIÓN

El palio de la Virgen del Valle (Fig.1A) es un testimonio vivo de la evolución de las andas procesionales en la ciudad de Sevilla, cuyo elemento textil se conforma por una pieza rectangular denominada techo (3,18 x 2 m) y cuatro paños bordados o bambalinas (frontales de 0,52 x 2 m y laterales de 0,52 x 3,08 m.). Estas piezas de terciopelo de seda rojo poseen bordados con hilo metálico de plata (hojilla). De autor anónimo, las bambalinas exteriores y el techo se datan en la segunda mitad del s. XVII, mientras que los interiores de las bambalinas a inicios del s. XVIII (VV.AA., 2020). Su función es actuar como elemento protector y realzar la sacralidad de la imagen guarecida.

Este palio es el más antiguo conservado en Sevilla y ha tenido un continuo empleo como elemento litúrgico desde su creación, lo que ha conllevado que sea objeto de numerosas intervenciones y adaptaciones para mantener su funcionalidad. Por ello, en esta investigación, y dentro del “Proyecto de Conservación” encargado por la Hermandad del Valle al Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, se ha procedido a analizar los diferentes hilos metálicos que componen esta pieza con el objeto de poder establecer la evolución histórica de sus bordados.

## MÉTODOS

Se tomaron 12 muestras (Fig. 1B y C) procedentes de piezas bordadas de diferente cronología para el estudio de la aleación de los hilos entorchados. Las muestras fueron analizadas con un microscopio óptico Leica DM500 y con un SEM-EDX JEOL JSM-5600 con microanalizador Oxford modelo INCA Energy 200.



**Fig.1.** A. Palio de la Virgen del Valle de Sevilla tras su restauración en los talleres del IAPH. B. Toma de muestras en el exterior de la bambalina lateral. C. Toma de muestras en el techo del palio.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De las 12 muestras analizadas (Tabla 1), los hilos entorchados con una aleación de Ag y Cu corresponden a las piezas bordadas más antiguas (piezas originales y primera intervención realizada por A. Bazo en 1806) y a las de la intervención de G. Espinar en 1912, siendo estas últimas las que muestran una aleación más pobre en Ag. El resto de las intervenciones emplearon hilos metálicos de Ag pura. La mayoría de los hilos no presentaban recubrimiento superior, salvo los empleados en las intervenciones de la primera mitad del s. XX (G. Espinar y Hermanas Adoratrices), la de las Hermanas Jerónimas en 1972 y la última documentada realizada por J. Rosado (2013).

En todos los hilos analizados se ha detectado sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) como patología procedente de la corrosión de la Ag superficial con el azufre atmosférico. También se ha encontrado cloruro de plata ( $\text{AgCl}$ ) en algunas piezas, especialmente en las datadas como originales del s. XVIII, pudiendo provenir de limpiezas o de los aerosoles marino que llegan hasta la ciudad de Sevilla (Leguey, 2000), donde procesiona la imagen con una periodicidad anual.

**Tabla 1** Resultados del estudio de los recubrimientos metálicos de las muestras tomadas a los bordados del palio de la Virgen del Valle.

Muestra	Ancho del hilo (mm)	Aleación matriz y dimensión de la sección transversal ( $\mu\text{m}$ )	Aleación de recubrimiento y sección transversal ( $\mu\text{m}$ )	Tipo de corrosión y espesor ( $\mu\text{m}$ )	Datación
PVQ1	2,27	Ag/Cu (99,0/1,0%) 30,6	No	$\text{Ag}_2\text{S}$ y $\text{AgCl}$ 2,21 (inferior)	S. XVIII (anónimo)
PVQ2	2,82	Ag/Cu (99,9/0,1%) 54,3	No	$\text{Ag}_2\text{S}$	1806 (A. Bazo)
PVQ3	3,22	Ag (100%) 41,5/43,8	No	$\text{Ag}_2\text{S}$ y $\text{AgCl}$	1879 (T. del Castillo)
PVQ4	3,27	Ag (100%) 95,6	Ag (100%) 16,4 (superior) 8 / 23,6 (inferior)	$\text{Ag}_2\text{S}$	1940* (Adoratrices)
PVQ5	2,72	Ag (100%) 96,5	No	$\text{Ag}_2\text{S}$	1951 (Carrasquilla)
PVQ6	2,66	Ag (100%) 88,7	Ag (100%) 39,3 (superior)	$\text{Ag}_2\text{S}$	1972 (Jerónimas)
PVQ7	1,86	Ag/Cu (98,8/1,2%) 41	No	$\text{Ag}_2\text{S}$ y $\text{AgCl}$ 9,5 (inferior)	S. XVIII (anónimo)
PVQ8	2,87	Ag (100%) 64,5	No	$\text{Ag}_2\text{S}$ y $\text{AgCl}$	1951** (Carrasquilla)
PVQ9	3,67	Ag/Cu (98,5/1,5%) 50,7	Ag/Cu (98,5/1,5%) 8,63 (superior) 3,37 (inferior)	$\text{Ag}_2\text{S}$	1912 (G. Espinar)
PVQ10	2,78	Ag (100%) 71	No	$\text{Ag}_2\text{S}$ 5,33 (superior)	1951 (Carrasquilla)
PVQ11	2,60	Ag (100%) 62	Ag (100%) 1,13 (superior)	$\text{Ag}_2\text{S}$	2013 (J. Rosado)
PVQ12	3,46	Ag/Cu (98,8/1,2%) 68,8	Ag/Cu (98,8/1,2%) 21,2 (superior) 13,6 (inferior)	$\text{Ag}_2\text{S}$	1912*** (G. Espinar)

\* Coinciden en composición y características con la intervención de las Jerónimas.

\*\* Atribuida visualmente a la intervención de A. Bazo.

\*\*\* Atribuidas visualmente a la intervención de T. del Castillo.

## CONCLUSIONES

Los análisis composicionales de las aleaciones empleadas en los hilos metálicos, así como sus estructuras en sección transversal, han sido empleados para realizar las atribuciones de las distintas piezas bordadas y establecer su cronología. Los hilos originales fueron manufacturados con una aleación de Ag con un bajo porcentaje de Cu (1,1%). Durante la intervención realizada por A. Bazo tras la adquisición de la pieza por la Hermandad, se emplearon hilos con menor porcentaje en Cu (0,1%). El resto de las intervenciones destacan por el empleo de hilos de Ag pura, a excepción de la realizada por G. Espinar en 1912, en la que se vuelve a emplear una aleación de Ag/Cu.

## REFERENCIAS

- Leguey, S. (2000) La torre de oro (Sevilla). Entorno medioambiental y caracterización y estado de conservación de los materiales de construcción. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
- VV.AA. (2020) Palio Virgen del Valle. Hermandad del Valle. Iglesia de la Anunciación. Sevilla. Proyecto de conservación, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico. Consejería de Cultura y Patrimonio Histórico. Sevilla.

**Agradecimiento:** Este trabajo ha sido realizado gracias al grupo PAI TEP-199 Patrimonio, Medioambiente y Tecnología de la Junta de Andalucía.

# IMMERSE: un proyecto Erasmus+ para desarrollar Excursiones Virtuales sobre Materias Primas Críticas

Felipe González (1\*), José Miguel Nieto (1), Manuel Toscano (1), Michael Roach (2), Shima Hajinia Leilabadi (3) Bernd D. Lottermoser (3), Emmanouil A. Varouchakis (4), Evangelos Machairas (4)

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

(2) Centre for Ore Deposit and Earth Sciences (CODES), University of Tasmania, 7001 (Australia)

(3) Institute of Mineral Resources Engineering, RWTH Aachen University, 52062 (Germany)

(4) School of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, 73100 (Greece)

\* corresponding author: [fbarrio@uhu.es](mailto:fbarrio@uhu.es)

**Palabras Clave:** Excursiones Virtuales, Materias Primas Críticas **Key Words:** Virtual Excursions, Critical Raw Material

## INTRODUCCIÓN

Las materias primas críticas (MPC) desempeñan un papel fundamental en la transición hacia la energía limpia y la consecución del Pacto Verde Europeo, contribuyendo significativamente a la consecución de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de las Naciones Unidas (Gløersen et al., 2022). Un suministro sostenible de materias primas críticas es fundamental para todos los sectores industriales y determinará el destino de Europa. El fortalecimiento de la producción local y la gestión sostenible de estos recursos son cruciales para reducir la dependencia de las importaciones y garantizar una cadena de suministro segura y resistente (C.E.C., 2008).

A medida que aumenta el enfoque en la demanda de recursos sostenibles, existe una creciente necesidad de profesionales capacitados para garantizar la extracción responsable y segura de MPC. Sin embargo, un desafío notable en Europa es la escasez de especialistas cualificados en los sectores de geología y minería de materias primas de origen mineral. En respuesta a esta urgencia se ha concebido el proyecto colaborativo IMMERSE (Immersive Virtual Tours on Critical Minerals for Clean Energy Transition), cuyo principal objetivo es el desarrollo de recursos educativos abiertos que mejoren la educación en el sector de los MPC, centrándose en todos aquellos aspectos geológicos, mineros y ambientales relacionados con la obtención de MPC.

El proyecto IMMERSE reúne a un consorcio de instituciones académicas de Europa y Australia: Grupo de Mineralogía y Geoquímica Ambiental de la Universidad de Huelva, España, Instituto de Ingeniería de Recursos Minerales de la Universidad RWTH de Aachen, Alemania, Centro de Depósitos Minerales y Ciencias de la Tierra (CODES) de la Universidad de Tasmania, Australia y Escuela de Ingeniería de Recursos Minerales de la Universidad Técnica de Creta, Grecia.

La piedra angular del proyecto es la elaboración de excursiones virtuales (VE) en contextos mineros de MPC. Las VE constituyen herramientas educativas innovadoras que mejoran la integración de la investigación científica con aplicaciones prácticas en la industria, permitiendo a los estudiantes interactuar de manera segura en escenarios a los que a menudo es difícil acceder o que plantean riesgos de seguridad en la vida real. Estas experiencias virtuales proporcionan conceptos de enseñanza flexibles que ahorran tiempo y costos y mejoran la accesibilidad a los materiales educativos (Majherova et al. 2014). Además, fomentan la exploración de prácticas sostenibles y soluciones innovadoras para los desafíos mineros actuales, alineando los resultados educativos con las demandas del mercado.

Junto con las VE, el proyecto IMMERSE persigue la creación de un espacio web, destinado a compartir recursos de difusión, y la elaboración y difusión en abierto de un manual para la creación de VE, con el objeto de fomentar la adopción más amplia de técnicas de creación de VE por parte de otras instituciones académicas.

## METODOLOGÍA

En una etapa inicial se desarrolló un marco pedagógico integral con el que se abordan las diversas necesidades académicas de los grupos destinatarios: estudiantes de grado y postgrado de geociencias y minería, universidades e instituciones interesadas en desarrollar contenidos educativos similares y público general. Tras la selección de los espacios mineros críticos para el proyecto, se llevaron a cabo visitas de campo destinadas a recopilar contenido digital, que incluyen imágenes convencionales, imágenes 360, imágenes de drones, videos convencionales, videos 360 y datos geológicos. Los datos recopilados han sido post-procesados y enriquecidos con información adicional (descripciones, análisis, ilustraciones, referencias bibliográficas...) para crear contenido educativo interactivo estructurado de acuerdo con las pautas pedagógicas establecidas de inicio. En una última etapa, la integración de los VE en los planes de estudio de las universidades asociadas será seguida por procesos de validación, evaluación y revisión. Estos ayudarán a garantizar su eficacia y a facilitar una difusión final de VE enriquecida con la retroalimentación de alumnos y usuarios.

## APORTACIÓN Y PERSPECTIVAS

Durante el desarrollo del proyecto, se ha programado la visita de al menos diez sitios mineros donde recopilar datos sobre diferentes entornos geológicos, métodos de minería y remediación ambiental de espacios degradados. Estos datos están siendo utilizados en el desarrollo de un mínimo de treinta VE destinados a garantizar la cobertura educativa integral de diferentes escenarios mineros. A lo largo de la primera anualidad del proyecto se han obtenido datos y se han creado VE de las minas de Cu de Riotinto (Figura 1) y San Miguel además de la mina de Ni-Cu de Aguablanca, en España, la mina de bauxita de Gánt en Hungría y la mina de Tungsteno de Dolphin, en Australia.



**Fig 1.** Imagen 3D de la Corta de Cerro Colorado, Minas de Riotinto generadas con fotografías 360. Se indica la posición de puntos con información y links hacia otras zonas de la EV.

El Proyecto IMMERSE, centrado en VE inmersivas, integrará los avances tecnológicos en la educación universitaria y ofrecerá actividades de aprendizaje interactivas. Esta iniciativa trata de incidir en el desafío europeo que supone la escasez de especialistas cualificados en el sector de la geología y minería de MPC justo cuando estratégicamente se persigue alcanzar un suministro sostenible de estas sustancias, esenciales para diversas industrias y con valor económico significativo en sectores clave de la economía europea. Además, la metodología pedagógica desarrollada servirá como modelo para iniciativas educativas similares en otras disciplinas científicas.

## AGRADECIMIENTOS

El proyecto IMMERSE está financiado por el programa de la Unión Europea ERASMUS+ (grant number: 2023-1-DE01-KA220-HED-000165332).

## REFERENCIAS

- Gløersen E, Mäder Furtado M, Gorny H, Münch A, Alessandrini M, Bettini C. (2022). Implementing the European Green Deal. Handbook for Local and Regional Governments. European Committee of the Regions
- Commission of the European Communities, 2008. The Raw Materials Initiative. Meeting our critical needs for growth and jobs in Europe: Communication from the Commission to the European Parliament and the Council, SEC(2008) 2741.
- Majherova J, Palasthy H, Gazdikova V. Virtual Excursion in Secondary Education. In: 2014 IEEE 12th International Conference on Emerging eLearning Technologies and Applications (ICETA 2014): Starý Smokovec, Slovakia, 4-5 December 2014. Piscataway, NJ: IEEE; 2014. p. 305–9.

# Nanomineralogía del Au en mineralizaciones magmáticas de Cr-Ni de la Serranía de Ronda

José María González-Jiménez (1\*), Rui Liu (2), Carlos Pinilla (1), Elena Moreno-Bermúdez (1), Lola Yesares (3), Francisco Javier López-Moro (4), Fernando Gervilla (5)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 18100 Armilla, Granada (España)

(2) School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000 (China)

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

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

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

\* corresponding author: [jm.gonzalez.j@csic.es](mailto:jm.gonzalez.j@csic.es)

**Palabras Clave:** Nanomineralogía, Oro, Magmático, Hidrotermal **Key Words:** Nanomineralogy, Gold, Magmatic, Hydrothermal

## INTRODUCCIÓN

En las Zonas Internas de la Cordillera Bético-Rifeña (dominio de Alborán) se localizan los afloramientos más extensos del mundo de peridotitas del manto subcontinental (peridotitas de la Serranía de Ronda, Alpujarride, Cordilleras Béticas, y de Beni Bousera, Rif interno, norte de Marruecos). Entre éstos, los más importantes son los que se encuentran en la comarca de la Serranía de Ronda, ocupando un área total aproximada de 430 km<sup>2</sup>, distribuidos en tres grandes afloramientos: Macizo de Ronda (~300 km<sup>2</sup>), Macizo de Ojén (~70 km<sup>2</sup>) y Macizo de Carratraca (~60 km<sup>2</sup>). Estos macizos están constituidos por lherzolitas y harzburgitas, y en menor proporción, dunitas y capas de piroxenitas. Los estudios estructurales, petrofísicos, metamórficos y geoquímicos de estos macizos han permitido diferenciar tres dominios tectonometamórficos que, de techo a muro, son: 1) dominio de tectonitas con espinela y milonitas con granate y espinela, 2) dominio de peridotitas granulares y 3) dominio de tectonitas con plagioclasa. Además de esta singularidad petrológica y metamórfica, los macizos ultramáficos de la Serranía de Ronda tienen también la peculiaridad de albergar una asociación única a nivel mundial de mineralizaciones magmáticas de Cr, Ni y Cu que incluye (Gervilla et al. 2019): (1) mineralizaciones de cromo-níquel (Cr-Ni) con cromita y arseniuros de Ni (fundamentalmente niquelina y maucherita); (2) mineralizaciones de sulfuros con grafito (S-G) que consisten en cuerpos irregulares con sulfuros (pirrotita, pentlandita y calcopirita, con menores cantidades de cubanita, niquelina y gersdorffita), y en menor medida cromita y grafito, que rellenan fracturas y zonas de fallas, (3) mineralizaciones de cromo (Cr), que forman cuerpos de cromititas con morfología podiforme, lentes y filoncillos o schlierens en dunitas, a menudo asociados con ortopiroxenitas o clinopiroxenitas. Las mineralizaciones de Cr-Ni se caracterizan por sus elevados contenidos de Au (hasta 18 ppm), en comparación con las mineralizaciones de tipo S-G (<230 ppb) y Cr (9 ppb) (Gervilla et al 2019). Nuestro trabajo se focaliza en las tres mineralizaciones de Cr-Ni más enriquecidas en este metal noble que se conocen en cada uno de los tres macizos ultramáficos de la Serranía de Ronda: (1) Arroyo de la Cala, que aflora en el dominio de tectonitas con plagioclasa de la zona más interna del macizo de Ronda, (2) La Gallega, localizada en la zona de milonitas con granate y espinela del dominio de tectonitas con espinela de la zona más externa del macizo de Ojén, y (3) San Juan, también en el dominio de tectonitas con espinela, pero en este caso del macizo de Carratraca. La mineralización de La Gallega tiene la peculiaridad de no estar deformada, mientras que los casos del Arroyo de la Cala y San Juan muestran evidencias de deformación sin a tardimagmática. Este trabajo es el primer estudio detallado de la expresión mineralógica del Au en estas mineralizaciones, resaltando como los procesos a escala atómica tienen impacto en la concentración y removilización del oro, usando para ello una combinación de técnicas de microscopía, que incluyen la microsonda electrónica (EPMA), el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) con haz de iones focalizados (FIB) y la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

## RESULTADOS

El singular enriquecimiento en Au que muestran las mineralizaciones de Cr-Ni tiene su expresión mineralógica en abundantes granos de Au de tamaño nano y micrométrico (< 20 µm). En la mineralización no deformada de La

Gallega se han identificado granos aislados de Au y polifásicos de Au-Bi-Te incluidos en niquelina (NiAs) o, más frecuentemente, en löllingita (FeAs<sub>2</sub>) o en sus contactos de grano. La morfología de dichas inclusiones varía desde cristales idiomorfos con morfologías poligonales, subidimorfos con morfologías curvadas, a xenomorfos con morfologías redondeadas. Ocasionalmente, los granos idiomorfos muestran una orientación preferente dentro de los cristales de löllingita, que es común a la que muestran también inclusiones aledañas de pirrotina micrométrica (<10 µm). En la mineralización de San Juan se observan granos individuales de Au<sup>0</sup> (~15 µm) con morfologías poligonales y/o redondeadas, formando inclusiones aisladas en maucherita (Ni<sub>11</sub>As<sub>8</sub>). En cambio, granos polifásicos de Au-Bi-Te (< 20 µm) se localizan en los contactos de grano de calcopirita (hasta 80 µm), que también están incluidas en la maucherita. Granos de Au de menor tamaño (<1-10 µm) y morfología irregular se localizan en los contactos entre maucherita y niquelina. Por último, en la mineralización del Arroyo de la Cala, se han identificado granos idiomorfos de electro (Au-Ag) de tamaño nanométrico (<10 nm) en: (1) cristales de maucherita y orcelita que forman cadenas de inclusiones solidas secundarias que cortan a la cromita y al ortopiroxeno intergranular, y (2) una matriz intersticial serpentizada entre los cristales de cromita compuesta por serpentina, nepouíta y clorita. Identificables con el FESEM como pequeños cristales de alta reflectividad electrónica, su análisis detallado con FIB-HRTEM muestra que se trata de cristales idiomorfos de Au distribuidos de manera heterogénea en la matriz de los minerales que los albergan.

## DISCUSIÓN

La identificación en La Gallega de cristales de Au con morfologías curvilíneas en los contactos de grano entre cristales de niquelina y löllingita, y más frecuentemente dentro del diarseniuro sugiere la cristalización tardía del Au al final de la etapa magmática. La frecuente asociación del Au con Bi y Te sugiere la posible concentración de los semimetales y el oro en un fundido residual originado tras la cristalización temprana de la niquelina (<900 °C), el cual fue el responsable de la formación de la löllingita mediante la reacción entre la niquelina y dicho fundido residual (Gervilla y Rønsbo, 1992). Asimismo, el análisis mediante FIB-FESEM y HRTEM de la estructura interna de los granos polifásicos de Au, Bi y Te sugiere procesos de cristalización fraccionada en las gotas de los líquidos de Au-Bi-Te a temperaturas relativamente bajas (<271 °C). Este origen puede también asumirse para aquellos granos de Au poligonales y polifásicos de polifásicos de Au-Bi-Te asociados con calcopirita e incluidos en la maucherita de la mineralización deformada de San Juan. En este caso, la deformación sin a tardimagnética generó la precipitación masiva de maucherita en vez de niquelina debido a la devolatilización en arsénico del fundido arseniurado original, dando lugar a la concentración residual de fundidos de Au-Bi-Te en la maucherita. En cambio, la identificación de cristales irregulares de Au de menor tamaño (<1-10 µm) con morfologías irregulares en los contactos de reemplazamiento de niquelina por maucherita hidrotermal, o en maucherita y orcelita que forman cadenas de inclusiones fluidas que cortan a los cristales de cromita o piroxenos intersticiales, sugiere procesos de removilización post-magmática del oro. Esto es más evidente en el caso de los cristales nanométricos (<10 nm) de Au embebidos en nepouíta y clorita que forman la matriz intersticial serpentizada de la mineralización, cuyo origen se asocia a la circulación de fluidos producidos durante la serpentización de las peridotitas encajantes que han infiltrado al cuerpo mineralizado a través de una red de fracturas interconectadas.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el proyecto NANOMET PID2022-138768OB-I00, financiado por el MCIN/AEI/<https://doi.org/10.13039/50110001133> y por “FEDER una manera de hacer Europa” y por la “Unión Europea”. Fondos adicionales de la CONEXIÓN CSIC GEOCIENCIAS POR UN PLANETA SOSTENIBLE han apoyado la JAE ICU INTRO a C.P.

## REFERENCIAS

- Gervilla, F. & Rønsbo, J. (1992): New Data on (Ni,Fe,Co) diarsenides and sulpharsenides in chromite-nicolite ores from Málaga province, south Spain. *Neues Jahrb. Mineralogie Mh.*, H.5, 193-206.
- Gervilla, F., González-Jiménez, J. M., Hidas, K., Marchesi, C., Piña, R (2019): Geology and metallogeny of the upper mantle rocks from the Serranía de Ronda. *Sociedad Española de Mineralogía*, ISBN: 978-84-15588-30-6, 122 p.

# Transformación de fases en tubos calcícticos de serpúlidos (Clase Polychaeta)

Christian Grenier (1\*), Katarzyna Berent (2), Alejandro Rodríguez-Navarro (3), Olev Vinn (4), Antonio G. Checa (1)

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

(2) Academic Centre for Materials and Nanotechnology, AGH University of Krakow, 30-059, Kraków (Poland)

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

(4) Department of Geology, Institute of Ecology and Earth Sciences, University of Tartu, 50411, Tartu (Estonia)

\* corresponding author: [chgrenier@ugr.es](mailto:chgrenier@ugr.es)

**Palabras Clave:** Serpúlidos, Microestructuras, Biomineralización, Cristalografía, Crecimiento episódico, Recristalización.

**Keywords:** Serpulids, Microstructures, Biomineralization, Crystallography, Episodic growth, Recrystallization.

## INTRODUCCIÓN

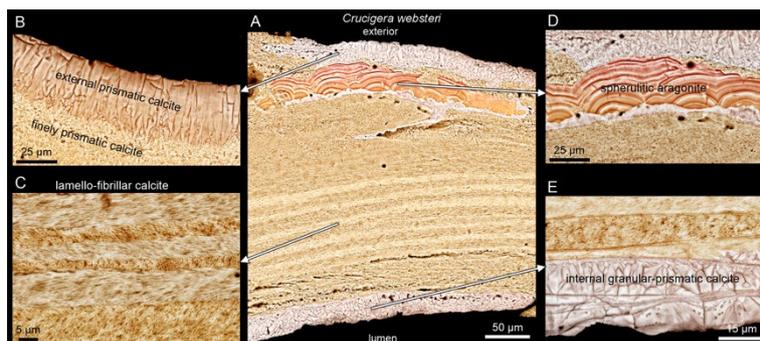
Los poliquetos serpúlidos (clase Polychaeta, familia Serpulidae, phylum Annelida) son gusanos marinos sedentarios que segregan tubos de carbonato cálcico en los que viven. El número actual de especies conocidas de serpúlidos es de 577 (WoRMS Editorial Board 2024). Están ampliamente distribuidos, desde aguas someras a profundas (ten Hove and Kupriyanova 2009). Se les conoce comúnmente como “gusanos plumero” debido a su característica corona radiolar, órgano encargado de la alimentación en suspensión y de la respiración (Tilic et al. 2021). A pesar de las numerosas investigaciones previas sobre sus microestructuras (Vinn et al. 2008), no existen datos cristalográficos y su proceso de biomineralización sigue sin estar claro.

## MATERIAL Y MÉTODOS

En este trabajo se han estudiado las microestructuras de siete especies diferentes de serpúlidos (*Crucigera websteri*, *Crucigera zygophora*, *Floriprotis sabiuraensis*, *Serpula vermicularis*, *Serpula crenata*, *Spirobranchus giganteus* y *Spirobranchus triqueter*), incluyendo su composición química, mineralogía y cristalografía, mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman y de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX), haz de iones focalizado (FIB), difracción de retrodispersión de electrones (EBSD) y análisis termogravimétrico (TGA).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los tubos de serpúlidos presentan una elevada cantidad de materia orgánica intramineral (~7,5 % en peso), consistente principalmente en quitina y proteínas, y la calcita está presente como calcita de magnesio medio/alto (>10%). Basándonos en la morfología y disposición de los cristales, hemos identificado tres microestructuras principales y determinado su ubicación en el tubo (Fig. 1): 1) **calcita granular-prismática**, presente en forma de capas externas continuas, capas internas discontinuas o agrupaciones ubicuas; 2) **calcita lamello-fibrillar**, constituye la principal parte interna y central de los tubos; 3) **aragonito fibroso**, forma capas internas o externas discontinuas o agrupaciones sin localización preferente en forma de esferulitos.



**Fig 1.** Las tres microestructuras identificadas y su localización dentro del tubo de *Crucigera websteri* (A): calcita granular-prismática (B y E), calcita lamello-fibrillar (C) y aragonito fibroso dispuesto en esferulitos (D).

Nuestros resultados demuestran que sólo algunos casos de calcita granular-prismática y lamello-fibrillar son microestructuras biogénicas, es decir, **primarias**. Por el contrario, otras instancias de la calcita granular-prismática y del aragonito fibroso son consecuencia de un proceso de **recristalización**, es decir, son microestructuras **secundarias** (Fig. 2). La sustitución puede producirse tanto en microestructuras calcíticas primarias como en secundarias (sustituidas por aragonito) (Fig. 3). Las microestructuras secundarias conservan restos de las microestructuras previamente reemplazadas, como cristales vestigiales o incrementos de crecimiento originales. La naturaleza de alto contenido en  $Mg^{2+}$  de la calcita puede aumentar su solubilidad y favorecer la recristalización (Morse et al. 1997).

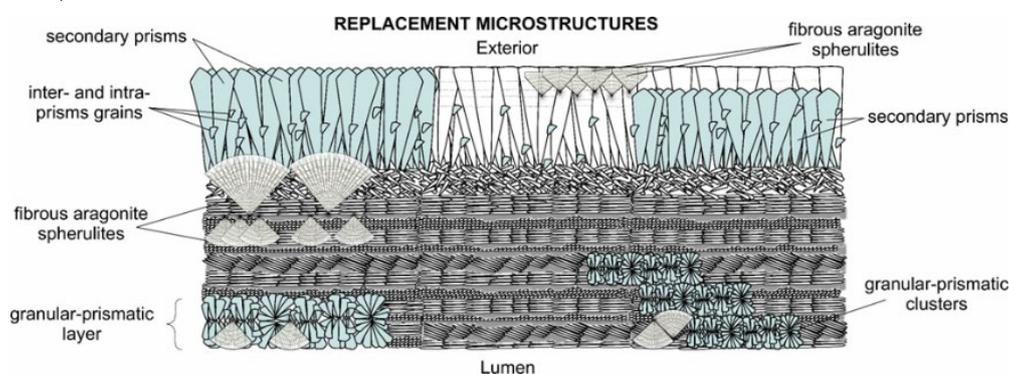


Fig 2. Esquema del reemplazo de las microestructuras primarias (blanco) por las microestructuras secundarias (verde).

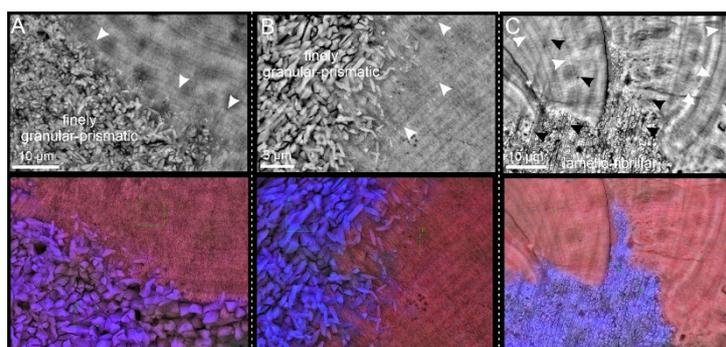


Fig 3. Imágenes de SEM (A-C) y sus respectivos mapas de EDX ( $Mg^{2+}$  en color azul) de diferentes esferulitos de aragonito sustituyendo a la calcita granular-prismática en *Spirobranchus giganteus*.

## CONCLUSIONES

1. Hemos identificado tres microestructuras diferentes: calcita granular-prismática, calcita lamello-fibrillar y aragonito fibroso. Para cada una de ellas, hemos caracterizado su distribución, mineralogía y cristalografía.
2. Sólo las microestructuras calcíticas prismática externa y lamello-fibrillar son secretadas por el serpúlido. Todas las demás microestructuras (calcita granular-prismática y aragonito fibroso) son el resultado de la sustitución in vivo de las microestructuras originales. El aragonito fibroso también puede sustituir a la calcita secundaria.
3. El reemplazo es probablemente provocado por el alto contenido en  $Mg^{2+}$  de las calcitas originales.

## REFERENCIAS

- Morse, J.W., Wang, Q., Tsio, M.Y. (1997): Influences of temperature and Mg:Ca ratio on  $CaCO_3$  precipitates from seawater. *Geology* **25**, 85–87. DOI: 10.1130/0091-7613(1997)025%3C0085:IOTAMC%3E2.3.CO;2
- ten Hove, H.A. & Kupriyanova, E.K. (2009): Taxonomy of Serpulidae (Annelida, Polychaeta): the state of affairs. *Zootaxa*, **2036**, 1–126. DOI: 10.11646/zootaxa.2036.1.1
- Tilic, E., Rouse, G.W., Bartolomaeus, T. (2021): Comparative ultrastructure of the radiolar crown in Sabellida (Annelida). *Zoomorphology*, **140**, 27–45. DOI: 10.1007/s00435-020-00509-x
- Vinn, O., ten Hove, H.A., Mutvei, H., Kirsimäe, K. (2008): Ultrastructure and mineral composition of serpulid tubes (Polychaeta, Annelida). *Zool. J. Linn. Soc.*, **154**, 633–650. DOI: 10.1111/j.1096-3642.2008.00421.x.
- WoRMS Editorial Board (2024): World Register of Marine Species. Available from <https://www.marinespecies.org> at VLIZ. Accessed 2024-11-15. DOI: 10.14284/170.

# Dinámica molecular de la interacción enzima-sustrato en complejos de sepiolita funcionalizados

José Manuel Jiménez-Barrera (1\*), Tomás Undabeytia (1), Fernando Madrid (1), Juan Vázquez-Cabello (2), Pablo Llombart (3)

(1) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (IRNAS). CSIC, 41012, Sevilla (España)

(2) Facultad de Química. Universidad de Sevilla, 41012, Sevilla (España)

(3) Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid, 28040, Madrid (España)

\* Autor de correspondencia: [josemanuel.j.b@csic.es](mailto:josemanuel.j.b@csic.es)

**Palabras Clave:** Enzima, Arcilla, Inmovilización, Dinámica molecular. **Key Words** Enzyme, Clay, Immobilization, Molecular dynamics.

## INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes (**CEs**) comprenden una amplia variedad de compuestos (fármacos, productos de cuidado personal, retardantes de llama, plastificantes, etc.) que representan una amenaza creciente para los ecosistemas acuáticos debido a su alta toxicidad y persistencia, por su difícil eliminación en las plantas de tratamientos de aguas residuales, que es su principal entrada en el medioambiente. Entre las tecnologías auxiliares que pueden incrementar su eliminación se encuentra el uso de enzimas. Entre éstas, las oxidoreductasas son prometedoras para la eliminación por oxidación de estos compuestos, entre las cuales se encuentra la lacasa, la cual ha demostrado su eficacia en la degradación de polifenoles, aminofenoles y arilaminas.

La inmovilización de enzimas, en soportes como minerales de arcilla mejora su estabilidad y eficiencia, pero el proceso puede afectar a la actividad enzimática. La simulación molecular, en particular la dinámica molecular, permite estudiar a nivel microscópico las interacciones entre las enzimas y los soportes, proporcionando información valiosa sobre los aspectos estructurales y energéticos de la inmovilización, responsables de las alteraciones observadas en el comportamiento enzimático. Estas simulaciones pueden ayudar a optimizar el diseño de los sistemas enzimáticos, mejorando su rendimiento en la degradación de CEs. Este enfoque computacional es clave para abordar aspectos que no pueden resolverse únicamente mediante experimentación, lo que abre nuevas posibilidades para el desarrollo de tratamientos más eficaces para la eliminación de CEs.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales.

Lacasa de *Aspergillus* sp, (3-aminopropil)trietoxisilano (**APTES**) y glutaraldehído (**GLUT**) fueron obtenidos de Sigma Chemical Co. (St. Louis, Missouri, EEUU). Sepiolita (Pangel S9) fue amablemente suministrada por Tolsa S.A. (Madrid, España).

### Métodos.

La dinámica molecular se realizó a través del software GROMACS. Las topologías de moléculas orgánicas simples se generaron usando Automated Topology Builder & Repository (**ATB**), con el campo de fuerzas *GROMOS 54A7*. La topología de la sepiolita se obtuvo con *ATOM*, una librería de Matlab para construir y manipular sistemas de arcillas con campos de fuerzas como *Clayff* o *Interfaceff* (Holmboe, 2019). La estructura de la lacasa (ID 6F5K) se descargó del Protein Data Bank (**PDB**).

El complejo sepiolita-APTES (**SA**) se sintetizó según descrito en Undabeytia y col. (2019). El complejo sepiolita-APTES-GLUT (**SAG**) se obtuvo mediante la adición de 15 mL de GLUT al 0,1% v/v a 100 mg de SA, permitiendo que la reacción transcurriera durante 1 hora. Tras centrifugación y eliminación del sobrenadante, el complejo resultante se liofilizó.

Se realizó la isoterma de adsorción mediante concentraciones variables de lacasa (1.5  $\mu\text{M}$  – 30  $\mu\text{M}$ ) en contacto con 10 g/L de los complejos SA y SAG. Tras 1 h, se centrifugaron las suspensiones y se determinó en el sobrenadante la concentración de enzima remanente mediante el método de Bradford.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se realizaron simulaciones en el colectivo NPT (número de moléculas, presión y temperatura constantes) para estudiar la interacción enzima-sustrato en los complejos SA y SAG. En la Figura 1 se muestra una representación esférica de la enzima, destacando las diferentes zonas de interacción con el sustrato. En el complejo SA se observó una mayor heterogeneidad en la distribución de la energía superficial, con valores más negativos en comparación con el SAG, lo que sugiere interacciones más fuertes con el complejo SA.

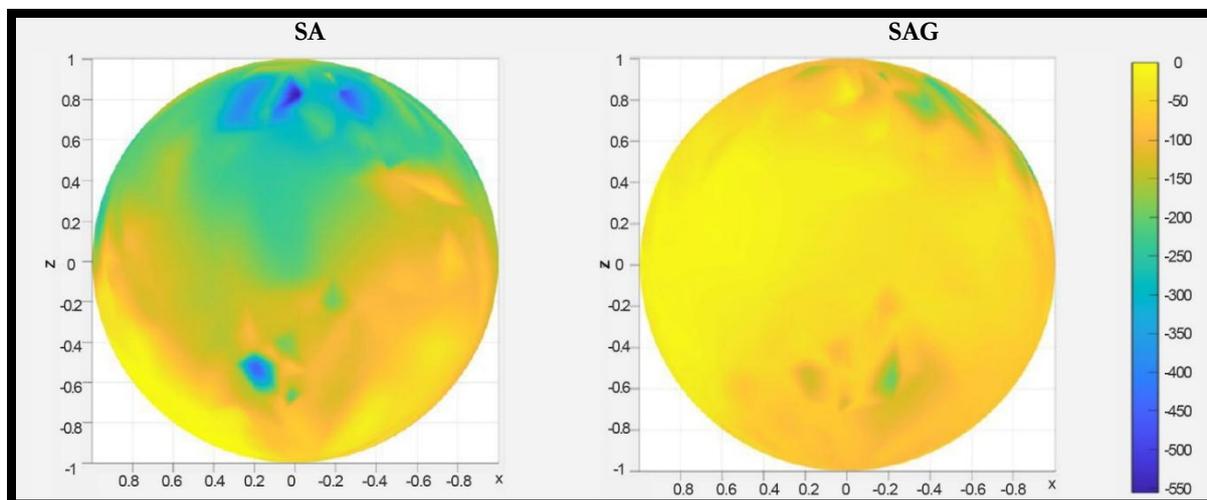


Fig. 1. Mapa esférico de la distribución de energía (KJ/mol) en la interacción enzima-sustrato para los complejos SA (izquierda) y SAG (derecha).

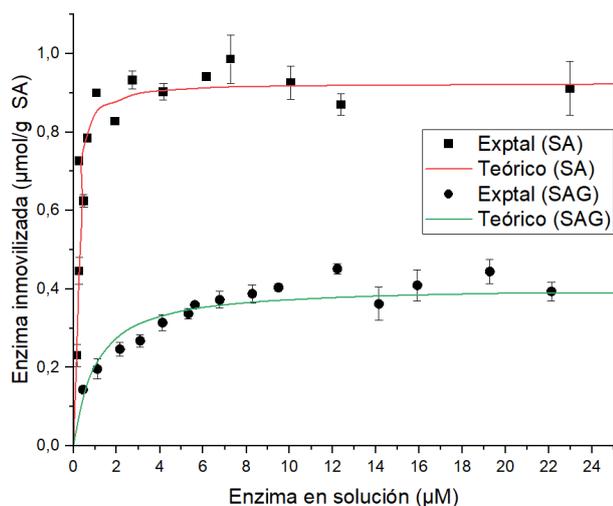


Fig. 2. Isotermas de adsorción de la enzima en SA y SAG. Ajuste teórico según isoterma de Langmuir.

En la isoterma de adsorción de lacasa (Fig. 2), se observó una clara diferencia en la afinidad hacia el sustrato entre los complejos SA y SAG. El complejo SA presentaba una mayor capacidad de adsorción de lacasa, con un valor máximo experimental de adsorción ( $q_{\max}$ ) de 0.91  $\mu\text{mol/g SA}$ . En contraste, el complejo SAG mostraba una capacidad significativamente menor, con un  $q_{\max}$  de 0.39  $\mu\text{mol/g SA}$ .

## CONCLUSIONES

La modelización molecular ha mostrado un excelente ajuste con los resultados experimentales de las isotermas de adsorción, permitiendo una estimación precisa de los datos. Esto proporciona una comprensión más profunda de las interacciones enzima-complejo y abre la posibilidad de estudiar en el futuro las propiedades catalíticas de la enzima inmovilizada.

## AGRADECIMIENTOS

J.M. Jiménez-Barrera agradece un contrato como Personal Técnico de Apoyo financiado por la Unión Europea «Next Generation EU», dentro del Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia (PRTR), Gobierno de España.

## REFERENCIAS

- Holmboe, M. (2019): *Atomr*. A Matlab package for manipulation of molecular systems. *Clays Clay Miner.*, **67**, 419-426.
- Undabeytia, T., Madrid, F., Vázquez, J., Pérez-Martínez, J. (2019): Grafted sepiolites for the removal of pharmaceuticals in water treatment. *Clays Clay Miner.*, **67**, 173-182.

# Immobilization of enzymes on aminated clays: A comparison using microwave radiation versus conventional methods

José Manuel Jiménez-Barrera (1), Fernando Madrid (1), Juan Vázquez-Cabello (2), Pablo Llombart (3), Tomás Undabeytia (1\*)

(1) Institute of Natural Resources and Agrobiology (IRNAS-CSIC), Reina Mercedes 10. Sevilla 41012. Spain.

(2) Faculty of Chemistry, University of Seville, Prof. García González St., 41012 Sevilla. Spain.

(3) Faculty of Sciences, Autonomous University of Madrid, 28040, Madrid. Spain.

\* corresponding author: [undabeytia@irnase.csic.es](mailto:undabeytia@irnase.csic.es)

**Key Words** Enzyme, clay, covalent immobilization, MW radiation. **Palabras Clave:** Enzima, arcilla, inmovilización covalente. Radiación microondas.

## INTRODUCTION

Enzymes are widely used in industrial processes due to their inherent properties: selectivity, low cost compared to other chemically catalyzed processes, less susceptible to inhibition by toxic substances, highly effective over a wide range of concentrations. The immobilization of enzymes onto solid surfaces permits to increase their thermostability and resistance to harsh conditions, and an easy separation from the reaction medium allowing its reuse; however, these processes are time-consuming. The application of microwave (MW) radiation in organic synthesis opens a new frontier in the field of enzyme immobilization. Although enzymes are considered thermosensitive molecules to the heat caused by the MW radiation, the current technology permits to use temperatures as low as 40°C along the process, and shorten the entire course of the immobilization process with a very significant reduction of the synthesis time, *vs* conventional methods (Plagemann et al., 2014). In the present work, a ligninolytic enzyme, a laccase, will be immobilized on an aminated sepiolite by using MW radiation. The optimization of the experimental conditions for its immobilization will be studied. A comparison of the activity of the system obtained by using MW versus a conventional immobilization process will be investigated.

## MATERIALS AND METHODS

**Materials.** Laccase from *Aspergillus* sp., 2,2'-azino-bis(3-ethyl-benzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) and 3-triethoxysilylpropylamine (APTES) were purchased from Sigma Chemical Co. (St. Louis, Missouri, USA). Sepiolite (Pangel S9) was kindly supplied by Tolsa S.A. (Madrid, Spain).

**Methods.** Laccase activity was determined spectrophotometrically at 25°C and pH 5.0 by using a 0.6 mM ABTS solution ( $\epsilon_{436}=29300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). One unit of laccase is defined as the amount of enzyme required to oxidize 1  $\mu\text{mol}$  of ABTS per minute. The kinetic constants  $K_m$  and  $V_{max}$  of the Michaelis equation, were determined for the free and immobilized laccase by measuring the initial reaction rates with ABTS concentrations ranging from 0.2 to 2.0 mM.

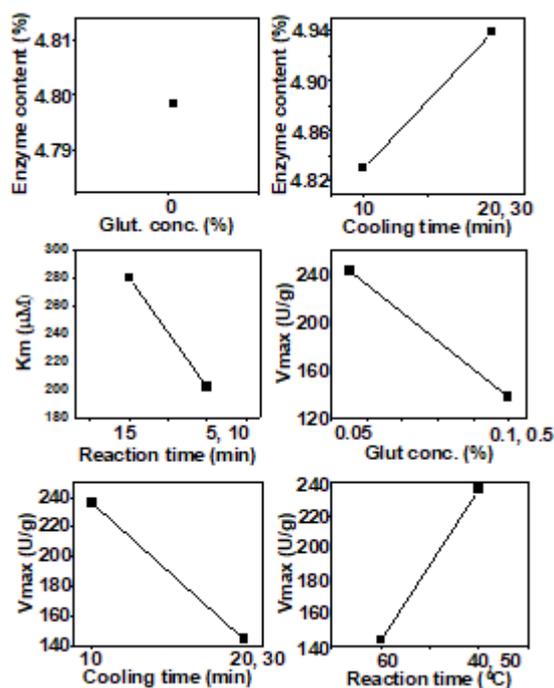
A sepiolite-APTES complex was prepared as in Undabeytia et al. (2019). The amount of APTES grafted on sepiolite surface amounted to 0.56 mmol/g, close to that of silanol sites on the external surface. One hundred milligrams of Sep-APTES were incubated for 1 hour with 15 mL of an enzyme solution of 0.8 g/L. After centrifugation, an aliquot was selected for the analysis of the protein content; the supernatant discarded and the complex was treated with a solution of glutaraldehyde (GLUT) in a commercial microwave reactor system. The protein was immobilized by formation of imines via nucleophilic addition (AN) with glutaraldehyde. The temperature in the reaction system is controlled by an optical fiber sensor. Several experimental conditions were tested: reaction time (5, 10, and 15 min), temperature (40, 50 and 60 °C), cooling time (10, 20 and 30 min), and glutaraldehyde concentration (0.05, 0.1 and 0.5%). The amount of immobilized enzyme was determined by the measurement of the amount remaining in solution by the Bradford method. The set of conditions determined for a complex providing the largest amount of

immobilized enzyme, lower  $K_m$  and higher  $V_{max}$ , was tested. In parallel, non-MW assisted immobilization was also performed by using a conventional heater with stirring instead.

## RESULTS AND DISCUSSION

In the optimization of the preparation of an enzyme-clay based complex by using MW irradiation, a multiple linear regression (MLR) model with stepwise-regression method was performed. At first, 20 tests were carried out considering a confidence level of 95% and a study power of 80%, by using a general model; both the magnitude and the direction of the effects of the reaction variables on the activity ( $K_m$ ,  $V_{max}$ ) and the amount of immobilized enzyme of the complex obtained were analyzed. The four explanatory (input) variables at three levels in duplicate used were the reaction time, the reaction temperature, the cooling time, and the glutaraldehyde concentration.

The outcome of the multiple lineal regression showed accuracies that were low for  $K_m$  (20.7%) and moderate



for  $V_{max}$  (57.1%) (data not shown). As seen in Figure 1, the input variable that was able to explain the model with  $K_m$  was the reaction time. A more complex model was obtained for  $V_{max}$ . In that case, the input variables with significant p-values at a 0.05 level were the glutaraldehyde concentration and the cooling time as occurred previously with the content of adsorbed protein, but also it does cover significance the reaction temperature. These three predictors were of approximately equal importance (not shown). According to the data obtained in this statistical study, an estimate of the experimental conditions that will result in an optimal complex, i.e. with a high percentage of protein content, and low  $K_m$  and high  $V_{max}$  values, will be the use of a glutaraldehyde concentration of 0.05%, a reaction temperature of 40°C, a reaction time of 5 or 10 min and a cooling time of 20 min. Effectively, by using these experimental conditions a complex with a  $K_m$  value in the range of those observed in Figure 1 (214 µM) but higher immobilization percent (6.8% enzyme content) and  $V_{max}$ , of 1375 U/g was obtained. The use of a conventional procedure using these operational variables showed higher  $K_m$  (460 µM) and lower  $V_{max}$  (775 U/g).

**Fig. 1.** Plots of the relationship between the independent variables with the significant input variables according to the MLR model.

## CONCLUSIONS

The new techniques in the use of microwave radiation, widely used in the field of organic synthesis, allow extending its use to thermosensitive biological systems such as enzymes. Its use in processes of covalent immobilization of enzymes on surfaces allows obtaining complexes with higher activity than when using conventional procedures.

## ACKNOWLEDGMENTS

J.M. Jiménez-Barrera thanks a contract as Technical Support Personnel Funded by the European Union "Next Generation EU", within the Recovery, Transformation and Resilience Plan (PRTR), Government of Spain.

## REFERENCES

- Plagemann, R., Langermann, J. von, Kragl, U. (2014). Microwave-assisted covalent immobilization of enzymes on inorganic surfaces. *Eng. Life Sci.* **14**, 493-499.
- Undabeytia, T., Madrid, F., Vázquez, J., Pérez-Martínez, J.I. (2018). Grafted sepiolites for the removal pharmaceuticals in water treatment. *Clays Clay Miner.* **67**, 173-182.

# Estudio sobre la arena natural llamada “Mascareta” utilizada para la fundición en el ámbito de la orfebrería y el arte decorativo en Sevilla durante el S. XX

Keiko Kawabe (1\*), Olegario Martín Sánchez (1)

(1) Departamento de Escultura e Historia de Artes Plásticas. Universidad de Sevilla, 41003, Sevilla (España)

Corresponding autor: [keikokawabe@gmail.es](mailto:keikokawabe@gmail.es)

**Palabras Clave:** Fundición a la arena, Orfebrería, Arte del metal, Arena verde, Arena de Sevilla ‘Mascareta’, **Key Words:** Sand casting, Goldsmithing, Metal art, Green sand, Sand of Seville ‘Mascareta’

## INTRODUCCIÓN

La fundición a la arena se desarrolló a partir de la Revolución Industrial y presenta una serie de ventajas técnicas sobre todo para la producción en serie de piezas decorativas y de carácter industrial. En Sevilla, la técnica se introdujo en la Real Artillería en el S.VIII para fundir piezas de hierro como las balas, etc. (Morla, 1816). La evolución de las técnicas tradicionales de fundición a la arena natural en la ciudad, se fueron adaptando al ámbito de la orfebrería y el arte decorativo, manteniéndose vigentes hasta el S. XX. A partir de entonces ha sido reemplazada por las arenas aglutinadas con resinas sintéticas, CO<sub>2</sub> o Petrobond<sup>1</sup>. Debido a ello, la presente investigación recrea desde el plano teórico y práctico las características materiales y procesos de trabajo a partir de la bibliografía existente y de los testimonios de los últimos talleres que utilizaron la arena natural. Los objetivos planteados fueron: 1) Identificar las características de la arena natural del Aljarafe de Sevilla utilizada para la fundición en el siglo XX; 2) Recuperar y conservar la técnica. 3) Proponer métodos sostenibles para la fundición artística contemporánea.

## MATERIALES Y MÉTODOS

1) Recopilación de documentación teórica. 2) Trabajo de campo: entrevistas a los fundidores o especialistas quienes han conocido la arena Mascareta. 3) Experimentación de la fundición con la arena recogida en la zona del Aljarafe. 4) Análisis físico-químicos de la arena mediante XRF, laser difracción, microscopía y estudios comparativos con las teorías y las arenas de otras zonas. La arena natural, popularmente conocida como “Mascareta”, y utilizada por los talleres de Sevilla, será la materia base de nuestra investigación. Según la bibliografía existente, las arenas adecuadas para fundición deben tener las siguientes características: 1) plasticidad para reproducir el modelo, 2) finura para capturar los detalles, 3) permeabilidad para facilitar la gasificación, y 4) refractariedad. En cuanto a la composición, que esté principalmente compuesta de silicio, con un máximo de 8% de alúmina que aporta resistencia y plasticidad. La cantidad de óxido de hierro, que reduce la resistencia al fuego, no debe exceder el 5% (Schütze, 1972).

## RESULTADOS

### Experimentación y trabajo de campo

Hemos recogido la arena en el entorno de Salteras (Sevilla), comprobando la plasticidad con la humedad adecuada: al cogerla en la mano se registra bien la forma de los dedos, y al tocarla, se parte en dos o tres, prueba que nos han enseñado los fundidores, junto con la técnica de moldeo. La (Fig. 1) es el resultado del moldeo y la reproducción de un relieve. Para suavizar la superficie se realiza un recubrimiento llamado 'sellado' con una capa de cemento gris, el cual aporta también resistencia en la superficie (Chastain, 2004).

### Análisis físico y químico

La (Tabla 1) es el resultado del análisis de composición de distintas arenas. En primer lugar, se compara la arena de Salteras con la arena “Mascareta” que nos ha facilitado el taller Pedro Molina (estuvo activo hasta 2014). Las composiciones son muy parecidas por lo que se concluye que la arena de Salteras puede considerarse como Mascareta. Predomina la sílice, y llevan adecuada cantidad de alúmina y óxido de hierro. Sin embargo, tienen un alto contenido de calcio. La arena procedente de Moguer (Huelva) se utiliza actualmente en el taller Rafael Carmona después del cierre de la cantera de Sevilla. Presenta mayor porcentaje de sílice y muy poco calcio. Aunque según el fundidor le falta la plasticidad que tenía la Mascareta. Hemos añadido la composición de la arena Fontenary-aux-

<sup>1</sup> Arena sintética compuesta de arena y un aglutinante oleoso (Petro Bond) desarrollado por la empresa estadounidense Bentonite Corporation. No requiere humedad y se puede utilizar tal cual, al pasarla por un tamiz, además produce poca emisión de gases (Chastain, 2004).

Roses (Paris, Francia) utilizada por talleres importantes como Fundición Godard y de la otra teórica que propone Schütze. La comparativa señala que la arena de Sevilla tiene alto contenido de calcio que reduce la refractariedad.

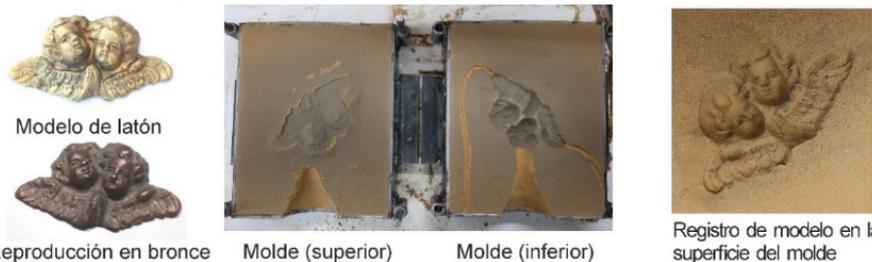
**Tabla 1.** Análisis de la composición de las arenas para fundición de distintos lugares. \*1 ALS Laboratory, SL. \*2 CITIUS, Método : XRF

	Muestra	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Otros
Análisis propio	Arena de Salteras (Sevilla) *1	51.95%	19.8%	4.50%	1.86%	1.74%	0.36%	0.42%
	Arena "Mascareta" usada, Taller Pedro Molina (Sevilla) *2	50.01%	20.98%	4.42%	1.80%	0.3%	0.33%	2.39%
	Arena de Moguer (Huelva) Taller Rafael Carmona (Sevilla)*2	86.62%	0.18%	6.00%	1.23%	0.17%	0.39%	5.41%
Bibliografía	Arena Fontenay-aux-Roses [Villarta,1910: 11]	92%	Trazas	5.5%	2.5%	-	-	-
	Composición ideal [Schütze,1972:14-15]	90%	0.4%	5%	4%	0.6%	-	-

La (Tabla 2) es la distribución de la granulometría de la arena de Salteras compuesta de granos de menos de 2 mm y finos limos y sin trazas de arcilla, que se traducen en mayor plasticidad y porosidad. La (Fig. 2) son microscopias: la arena de Salteras es angulosa, algo redondeada y a veces apretadas probablemente por su viscosidad (Foto 1). Si observamos el detalle, la superficie del grano es rugosa con poros, filiforme, debido a los fósiles vegetales de su origen (Foto 2). La arena de Huelva es algo más grande que la de Salteras y es más angulosa (Foto 3).

**Tabla 2.** Distribución de la granulometría. ALS Laboratory Group, SL. Método: wet sieve analysis using laser diffraction.

Distribución de la granulometría %	Arena >2 mm	Arena 63µm- 2mm	Limo 20-63µm	Limo 2-20µm	Arcilla <2 µm
Arena de Salteras (Sevilla)	<0.1	<b>60.8</b>	<b>20.7</b>	<b>18.2</b>	0.3



**Fig. 1.** Molde de un relieve figurativo realizado con la arena de Salteras a partir de un modelo de latón y su reproducción en bronce

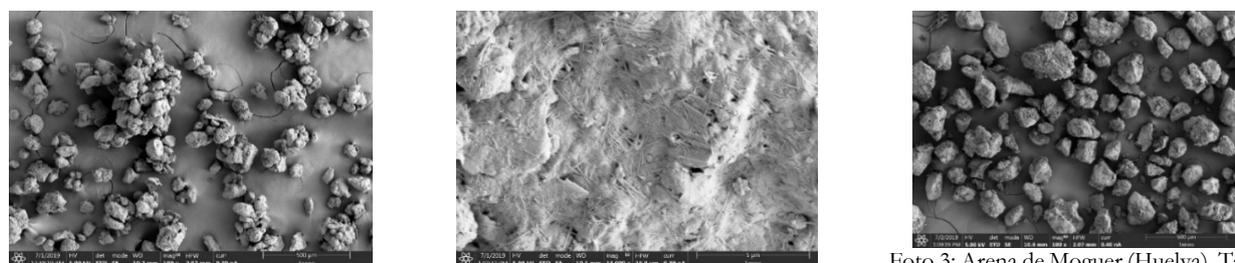


Foto 1: Arena de Salteras (500µm)

Foto 2: Detalle de la arena de Salteras (5µm)

Foto 3: Arena de Moguer (Huelva), Taller de Rafael Carmona (Sevilla) (500µm)

**Fig. 2.** Imágenes microscopía de arenas

## CONCLUSIÓN

La arena Mascareta presenta un alto contenido de calcio y, por tanto, no es ideal como arena de fundición desde el punto de vista compositivo, sin embargo, contiene una cantidad significativa de limo de partículas angulosas que le confieren una adecuada plasticidad y porosidad. Esto la hace adecuada para reproducir con precisión las formas complejas de los modelos. Se considera que la degradación de la resistencia provocada por el calcio se compensaba con un recubrimiento de superficie hecho de cemento o grafito.

## REFERENCIAS

- Chastain, S. (2004): Metal Casting: A Sand Casting Manual for Small Foundry. Florida, Steve Chastain, 153-154.  
 Morla, T. (1816): Tratado de Artillería para uso de la Academia de Caballeros Cadetes del Real Cuerpo de Artillería. Madrid, 415-420.  
 Schütze Alonso, O. (1972): Tratado práctico de Modelo y Fundición. Barcelona: Gustavo Gili, 14-15.  
 Villarta, J. (1910): Tratado de arenas y tierras para la fundición. Barcelona: Elzeviriana, 11 p.

# Vermiculitas tratadas hidrotermalmente: capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> e implicaciones geológicas

Ayoub Lahchich (1), Pedro Alvarez Lloret (2), Celia Marcos (3\*)

(1-2-3) Departamento de Geología, Facultad de Geología, Universidad de Oviedo, C/. Jesús Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo, Spain; uo285853@uniovi.es; pedroalvarez@uniovi.es; cmarcos@uniovi.es.

\* Autor correspondiente: cmarcos@uniovi.es; Tel.: +34-985103100

**Palabras Clave:** Vermiculitas, Tratamiento de expansión, Tratamiento hidrotermal, Vermiculitización, Dióxido de carbono.

**Key Words:** Vermiculites, Expansion treatment, Hydrothermal treatment, Vermiculitization, Carbon dioxide.

## INTRODUCCIÓN

El uso intensivo de combustibles fósiles en la industria, construcción y transporte ha incrementado las emisiones nocivas de CO<sub>2</sub>, contribuyendo al calentamiento global, cambio climático y lluvia ácida, con efectos negativos en la salud y el medio ambiente. En 2022, la concentración de CO<sub>2</sub> alcanzó 418 ppm, un 50% más que en la era preindustrial (Wang et al., 2014; Harvey et al., 2017). Para mitigar el efecto de CO<sub>2</sub>, se han investigado energías renovables y tecnologías de captura y almacenamiento. La adsorción con materiales como la vermiculita, conocida por su estabilidad y porosidad, es una opción prometedora (Rahman et al., 2017; Sordakis et al., 2018; Kabir et al., 2018). Además, la carbonatación mineral convierte el CO<sub>2</sub> en minerales estables. El objetivo consistió en investigar dos vermiculitas diferentes y someterlas a tratamiento térmico, de irradiación con microondas e hidrotermal con CO<sub>2</sub> para analizar posibles cambios estructurales beneficiosos en condiciones de baja temperatura y presión para la adsorción de CO<sub>2</sub>.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se investigaron dos tipos de vermiculita proporcionadas por Vermiculita y Derivados S.A. (Gijón, España). La primera, de Uganda (V-U-20), es de color dorado y contiene 0.36% de K<sub>2</sub>O. La segunda, de China (V-CHG-20), es de color verde marrón y contiene 3.92% de K<sub>2</sub>O, siendo de menor pureza que la de Uganda. Ambas muestras tienen un tamaño de partícula inferior a 5 mm y un grosor de 0.5-1 mm. Se realizaron tres tratamientos: 1) Térmico: calentamiento a 900 °C durante 1 minuto (V-U-900 y V-CHG-900). 2) Irradiación por microondas: 1 minuto para V-U-MW y 20 segundos para V-CHG-MW. 3) Hidrotermal: las muestras, tanto iniciales como expandidas, se mezclaron con agua y se expusieron a CO<sub>2</sub> (10 bares y 100 °C) durante 24 horas (V-U-20-24, V-U-900-24, V-U-MW-24, V-CHG-20-24, V-CHG-900-24 y V-CHG-MW-24).

El pH del agua destilada y soluciones hidrotermales se midió a temperatura ambiente con un peachímetro calibrado. La lixiviación de cationes de la vermiculita durante el tratamiento hidrotermal se detectó con un espectrómetro ICP-MS (Agilent HP 700). La pérdida de peso de las muestras se midió con una balanza de precisión. La caracterización de las vermiculitas analizadas se llevó a cabo con difracción de rayos X (PANalytical X'Pert Pro MPD), termogravimetría (TA Instrument SDT Q600) y BET (ASAP 2020).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se analizaron las soluciones hidrotermales tras la filtración de muestras de vermiculita, observando un aumento del pH debido a la disolución de CO<sub>2</sub> y la liberación de grupos OH<sup>-</sup>, afectando a sus propiedades físico-químicas. El análisis ICP-MS reveló que los elementos más lixiviados fueron Na, Si y Cl, con una pérdida de masa general del 6.7% y una disminución de presión durante el tratamiento. Los espectros de difracción (Fig. 1) confirmaron la presencia de vermiculita en las muestras de Uganda, y vermiculita, mica e interestratificados en la de China, la cual se transformó más mediante tratamiento hidrotermal. En la muestra V-CHG-900-24, tratada hidrotermalmente se aprecia la vermiculitización que indica que el origen de las vermiculitas también puede ser hidrotermal. El análisis térmico (Fig. 2) mostró que la descomposición ocurre en cinco etapas indicadas en la leyenda de la Fig. 2.

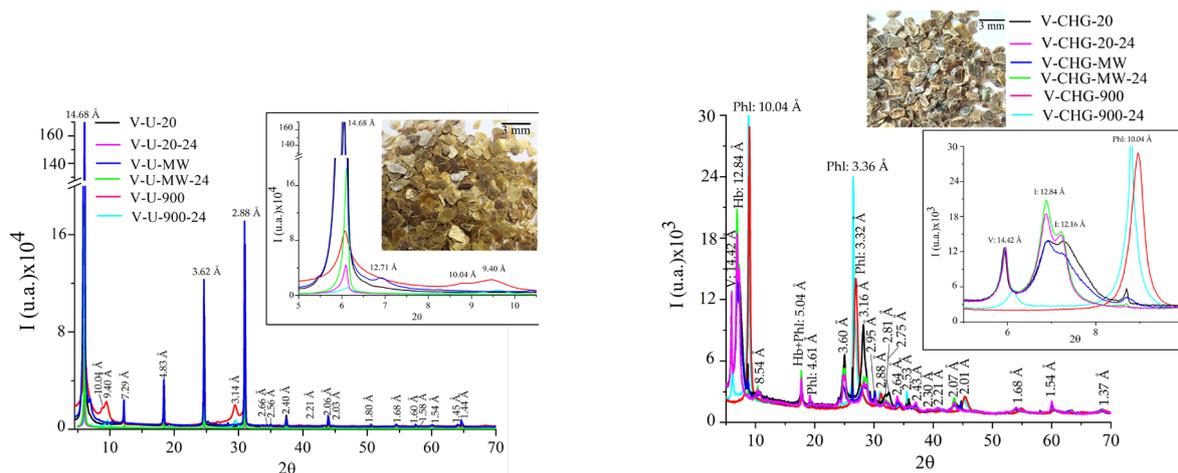


Fig 1. Diagramas de DRX de las vermiculitas de partida y tratadas de Uganda (izquierda) y China (derecha).

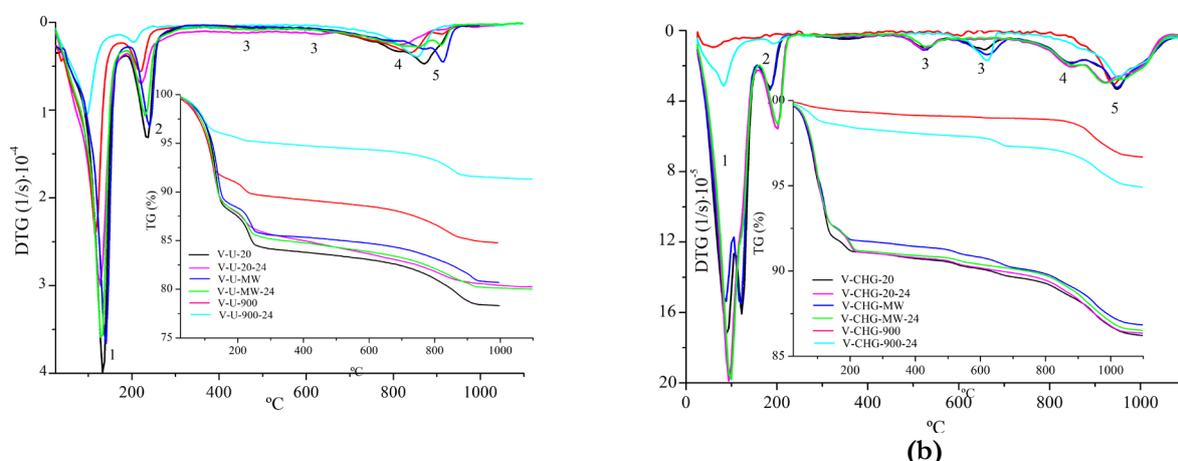


Fig 2. Curvas TG y DTG de muestras de Uganda (a) y de China (b). Nota: 1 - pérdida de agua superficial adsorbida; 2 - pérdida de agua entre capas y agua ligada a cationes entre capas; 3 - pérdida de hidroxilos; 4 - descomposición de  $\text{CO}_2$ ; 5 - recristalización.

## CONCLUSIONES

Los tratamientos aplicados a las vermiculitas comerciales investigadas alteraron su composición y estructura. El tratamiento hidrotermal provocó pérdida de masa, aumento del pH y mayor desorden estructural, sugiriendo un origen hidrotermal. Las muestras más puras se amorfizaron, mientras que la menos pura se vermiculitizó. Estas vermiculitas tratadas demostraron ser efectivas para la adsorción de  $\text{CO}_2$ , aumentando su porosidad.

## REFERENCIAS

- Harvey, A., Boland, J.B., Godwin, I., Kelly, A.G., Szydłowska, B.M., Murtaza, G., Thomas, A., Lewis, D.J., O'Brien, P., Coleman, J.N., 2017. Exploring the versatility of liquid phase exfoliation: producing 2D nanosheets from talcum powder, cat litter and beach sand, 2D. *Materials* **4** (2), 25–54.
- Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A.A., Kim, K.-H., 2018. Solar energy: potential and future prospects. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **82**, 894–900.
- Rahman, F.A., Aziz, M.M.A., Saidur, R., Bakar, W.A., Hainin, M.R., Putrajaya, R., et al., 2017. Pollution to solution: capture and sequestration of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **71**, 112–126.
- Sordakis, K., Tang, C., Vogt, L.K., Junge, H., Dyson, P.J., Beller, M., Laurenczy, G., 2018. Homogeneous catalysis for sustainable hydrogen storage in formic acid and alcohols. *Chem. Rev.* **118** (2), 372–433.
- Wang, W.L., Xiao, J., Wei, X.L., Ding, J., Wang, X.X., Song, C.S., 2014. Development of a new clay supported polyethylenimine composite for  $\text{CO}_2$  capture. *Appl. Energy* **113**, 334–341.

# Mineralogical and geochemical characterisation of clayey-iron palaeosols from the South Iberian Palaeomargin: palaeoclimatic inferences

Elisa Laita (1\*), Isabel Abad (1), Matías Reolid (1)

(1) Departamento de Geología - CEACTEMA. Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas sn, 23071, Jaén (España)

\* corresponding author: [elaita@ujaen.es](mailto:elaita@ujaen.es)

**Key Words:** Clayey-iron crusts, Iron-coated grains, Palaeoclimate, Clay minerals.

## INTRODUCTION

The Betic External Zones within the Betic Cordillera (S and SE of Spain) comprise Mesozoic to Lower Neogene sedimentary rocks from the South Iberian Palaeomargin (Western Tethys). The Betic External Zones are divided into Prebetic and Subbetic, being the Prebetic formed by shallow marine facies with continental episodes and the Subbetic dominated by pelagic facies (García-Hernández et al., 1980). The Middle-Upper Jurassic materials studied in this work are found in External Prebetic outcrops, where the Callovian/Oxfordian boundary is located between the Lower–Middle Jurassic Chorro Formation (Foucault, 1971) and the Middle–Upper Oxfordian Lorente/Yátova formations (Gómez & Goy, 1979). In the External Prebetic, clayey-iron crusts containing iron-coated grains have been observed, indicating palaeosols development (Reolid and Abad, 2019).

This work focuses on the mineralogical and geochemical study of the clayey-iron crusts and the iron-coated grains, emphasizing clay minerals analyses. The genesis of clay minerals take place predominantly in those areas where chemical weathering and edaphic processes occur. These processes are strongly controlled by climatic factors and thus, the study of clay minerals in palaeosols gives key information for palaeoenvironmental reconstructions (e.g., Laita et al., 2022). Here we present the results of the study of clayey-iron crusts from the Prebetic (SE Spain) in order to evaluate the palaeoclimatic and palaeoenvironmental conditions under which they were generated during the Middle-Upper Jurassic transition and to compare them with similar materials from the Iberian Range (NE Spain).

## DESCRIPTION OF THE SAMPLES AND METHODS

Eight clayey-iron crusts from the External Prebetic sections have been analysed. Those from Sierra de Cazorla (Central External Prebetic) and Altos de Chinchilla (Eastern External Prebetic) were previously studied by Reolid et al. (2008) and Reolid and Abad (2019). This work also reports new outcrops from Sierra de Las Villas (Central External Prebetic). The crusts are from millimetric to centimetric (2-10 cm). Over the crusts, there is a 10-40 cm thick ferruginous oolitic limestone in the Sierra de Cazorla and Altos de Chinchilla, whereas in the Sierra de Las Villas, a ferruginous-carbonated breccia containing iron-coated grains is found over the crust. In the Iberian Range, equivalent ferruginous oolitic limestones are recorded, the Arroyofrío Formation, which precedes the Oxfordian Yátova Formation.

The clayey-iron crusts and the iron-coated grains were studied by X-ray diffraction to determine the mineralogical composition of the whole rock and the clay fraction ( $< 2 \mu\text{m}$ ) at the University of Jaén (Spain). Polished thin sections of the crusts and the different lithofacies (ferruginous-carbonated breccia and ferruginous oolitic limestone) from the External Prebetic and the Iberian Range were also studied by optical and field emission scanning electron microscopy (FESEM) at the University of Jaén to determine their texture. Geochemical analyses of the major and minor elements of the crusts and the iron-coated grains were carried out by X-ray fluorescence and inductively coupled plasma mass spectrometry at the University of Granada. Palaeoclimatic and palaeoweathering proxies and indexes were calculated from the geochemical analyses: Ba/Sr, Sr/Cu, Ga/Rb and Rb/Sr ratios, Chemical Index of Alteration (CIA) and Chemical Index of Weathering (CIW).

## RESULTS AND DISCUSSION

The clayey-iron crusts are mainly composed of clay minerals (kaolinite, illitic phases and illite/smectite mixed layers) and hematite and goethite (Reolid et al., 2008; Reolid and Abad, 2019; Laita et al., 2024). FESEM analyses revealed kaolinite forming subhedral to euhedral nanometric plates and book-type aggregates indicating that it is authigenic and crystallised as a result of chemical weathering processes during soil development. Conversely, the illitic phases present subhedral morphologies with higher sizes than kaolinite crystals (5-10  $\mu\text{m}$ ) and showing their sheets separated, which indicates that they are probably detrital phases (Laita et al., 2024).

Two types of iron-coated grains, according to Reolid et al. (2008) classification, are identified in the studied materials: type A and type B pisoids. Type A pisoids are found in the clayey-iron crusts. They have a nucleus of an indeterminate ferruginous lump or a broken grain, surrounded by a cortex formed of concentric layers. Both the nucleus and the cortex are composed of kaolinite, hematite, and goethite, indicating in situ formation during soil development. Erosion of the crusts during middle Oxfordian transgression reworked some type A pisoids, incorporating them into the ferruginous oolitic limestone and the ferruginous-carbonated breccia. Type B pisoids are just found in the ferruginous oolitic limestone. Their nucleus is composed of an iron ooid, bioclast, foraminifera, or quartz grains. The cortex is thicker and more irregular than that of type A pisoids. This more complex structure suggests that type B pisoids were formed in a marine context. Both type A and type B pisoids were also found in the ferruginous oolitic limestone from the Iberian Range (Laita et al., 2024).

The mineralogical composition, along with the presence of iron-coated grains, allowed the clayey-iron crusts to be classified as plitinthic palaeosols (Reolid and Abad, 2019), which are characteristic of tropical environments. The High CIA (91-96) and CIW values (88-96) observed in the crusts indicate intense chemical weathering under warm and humid conditions, particularly in the Sierra de Las Villas, where the Ba/Sr and Rb/Sr ratios are higher. The Sr/Cu ratios  $< 5$  and the Ga/Rb  $> 0.25$  of the crusts further corroborate warm and humid climatic conditions (Laita et al., 2024).

All these data suggest then a tropical climate during the Middle–Upper Jurassic transition in the Central and Eastern External Prebetic (South-Iberian Palaeomargin). The presence of type A and type B in the ferruginous oolitic limestone from the Iberian Range (NE Iberia) suggest that the same climatic, warm and humid, conditions took place in the East Iberian Palaeomargin (Laita et al., 2024).

## REFERENCES

- Foucault, A. (1971) Etude Géologique des Environs des Sources du Guadalquivir (Provinces de Jaen et de Grenade, Espagne Méridionale). Tesis Doctoral, Universidad de París.
- García-Hernández, M., López-Garrido, A.C., Rivas, P., Sanz de Galdeano, C., Vera, J.A. (1980): Mesozoic paleogeographic evolution in the external zones of the Betic Cordillera (Spain). *Geol. Mijnbouw*, **59**, 155–168.
- Gómez, J.J., Goy, A. (1979): Las unidades litoestratigráficas del Jurásico medio y superior, en facies carbonatadas del sector levantino de la Cordillera Ibérica. *Estud. Geol.*, **35**, 569–598.
- Laita, E., Bauluz, B., Aurell, M., Bádenas, B., Yuste, A. (2022): Weathering events recorded in uppermost Hauterivian–lower Barremian clay-dominated continental successions from the NW Iberian Range: Climatic vs. tectonic controls. *J. Iber. Geol.*, **48**, 45–63. DOI: 10.1007/s41513-021-00181-0
- Laita, E., Abad, I., Reolid, M. (2024). Palaeoclimatic Inferences from Clayey-Iron Palaeosols: A Weathering Event Recorded in the Middle–Upper Jurassic Unconformity (South Iberian Palaeomargin, Western Tethys). *Minerals*, **14**, 741. DOI: 10.3390/min14080741
- Reolid, M., Abad, I., Martín-García, J.M (2008): Palaeoenvironmental implications of ferruginous deposits related to a Middle–Upper Jurassic discontinuity (Prebetic Zone, Betic Cordillera, Southern Spain). *Sediment. Geol.*, **203**, 1–16. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2007.10.001
- Reolid, M., Abad, I (2019): The Middle-Upper Jurassic unconformity in the South Iberian Palaeomargin (Western Tethys): A history of carbonate platform fragmentation, emersion and subsequent drowning. *J. Iber. Geol.*, **45**, 87–110. DOI: 10.1007/s41513-018-0085-z

This research was funded by the Research groups RNM-200 and RNM-325 of the Junta de Andalucía. This publication is part of the grant JDC2022-048348-I funded by the MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and by the European Union “NextGenerationEU”/PRTR.

# Estudio espectroscópico de lateritas y bauxitas kársticas del Cretácico Inferior de la Serranía de Cuenca (Cordillera Ibérica)

Elisa Laita (1\*), Ángel Santamaría (2), Blanca Bauluz (3), Alfonso Yuste (3), Emilia García-Romero (4,5), Mercedes Suárez (2)

(1) Departamento de Geología - CEACTEMA. Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas sn, 23071, Jaén (España)

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

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

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

(5) Instituto de Geociencias (IGEO). CSIC - Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, (España)

\* corresponding author: [elaita@ujaen.es](mailto:elaita@ujaen.es)

**Palabras Clave:** Bauxitas kársticas, espectroscopía VNIR-SWIR. **Key Words:** Karstic bauxite, VNIR-SWIR spectroscopy.

## INTRODUCCIÓN

En este trabajo se estudia la respuesta espectral de materiales de tipo laterítico y bauxítico que aparecen en la Serranía de Cuenca, en el sector suroccidental de la Cordillera Ibérica. Dichos materiales han sido citados por Meléndez et al., (1989) y Muñoz-García et al., (2012), y su caracterización mineralógica e hipótesis genética han sido realizados por Lorenzo et al., (2025). Las bauxitas estudiadas corresponden a la base de la Fm. Tragacete (Barremiense superior) y se formaron bajo condiciones climáticas subtropicales estacionales (Fregeal-Martínez et al., 2017).

La mineralogía habitual de este tipo de depósitos, formada principalmente por hidróxidos de Al y filosilicatos del grupo de las arcillas, hace que resulten de particular interés para su estudio mediante espectroscopía en el visible e infrarrojo cercano y de onda corta (VNIR-SWIR de sus siglas en inglés) ya que, en este intervalo de longitudes de onda ambos grupos de minerales tienen una buena respuesta espectral debido a las absorciones producidas por las vibraciones M-OH, tanto en los hidróxidos como en la capa octaédrica de los minerales arcillosos.

El objetivo del trabajo es el estudio de la respuesta espectral de un número significativo de muestras para, posteriormente, poder realizar estudios de campo con un espectrorradiómetro portátil o mediante técnicas remotas. Para ello se han estudiado 24 muestras procedentes de distintos perfiles mediante Difracción de Rayos-X y espectrorradiometría VNIR-SWIR.

## RESULTADOS

La composición mineralógica de las muestras estudiadas es bastante parecida, pudiendo identificarse tres asociaciones mineralógicas que se han denominado AM1, AM2 y AM3. La AM1 está constituida por caolinita (23% - 32%), boehmita (17% - 38%) y óxidos de hierro (26% - 56%) como minerales mayoritarios, junto con cantidades menores de rutilo, anatasa y cuarzo. La AM2 es similar, si bien la boehmita está ausente y la caolinita oscila entre el 29% y el 69%, mientras que la AM3 contiene calcita como mineral mayoritario (77% - 91%) junto con caolinita y óxidos de hierro en proporción similar. En esta última asociación mineral los minoritarios cuarzo, rutilo y anatasa están ausentes.

Los espectros de reflectancia VNIR-SWIR obtenidos son muy parecidos entre sí. Están fuertemente marcados por el elevado contenido en óxidos de hierro presentes en la mayoría de las muestras, que inducen la aparición de bandas anchas e inflexiones en la región de longitudes de onda del visible, y por los rasgos de absorción producidos por los enlaces Al-OH de la caolinita, que aparecen en el infrarrojo medio y de onda corta a longitudes de onda de aproximadamente 1400 nm y 1900 nm (Figura 1). La presencia de calcita en las muestras de la AM3 se refleja en el rasgo de absorción a 2330 nm. A pesar de que el contenido de calcita llega hasta el 91% en esta asociación mineral, sus rasgos de absorción aparecen con baja intensidad con respecto a los de la caolinita, de acuerdo con lo observado por Santamaría et al., (2024). La boehmita no es detectable en los espectros de las muestras estudiadas. Si bien el

espectro característico de este mineral presenta una banda doble a 1400 nm – 1500 nm, no se observa ningún pico u hombrera a 1500 nm en los espectros analizados.

De la misma manera, en las curvas correspondientes a la primera derivada de los espectros (Figura 1), se puede detectar la presencia de contenidos importantes de goethita y hematites por los picos situados entre 500 nm y 1000 nm y del pico que marca la presencia de calcita (indicado con una flecha en la Figura 1).

El análisis estadístico conjunto de los datos de composición mineralógica y de los distintos parámetros obtenidos de los espectros (posición e intensidad de los rasgos de absorción) y de las curvas de la primera y segunda derivada (posición e intensidad de los picos) arroja, como resultados preliminares, una posible relación entre los valores de intensidad de determinadas longitudes de onda y la presencia de bohemita.

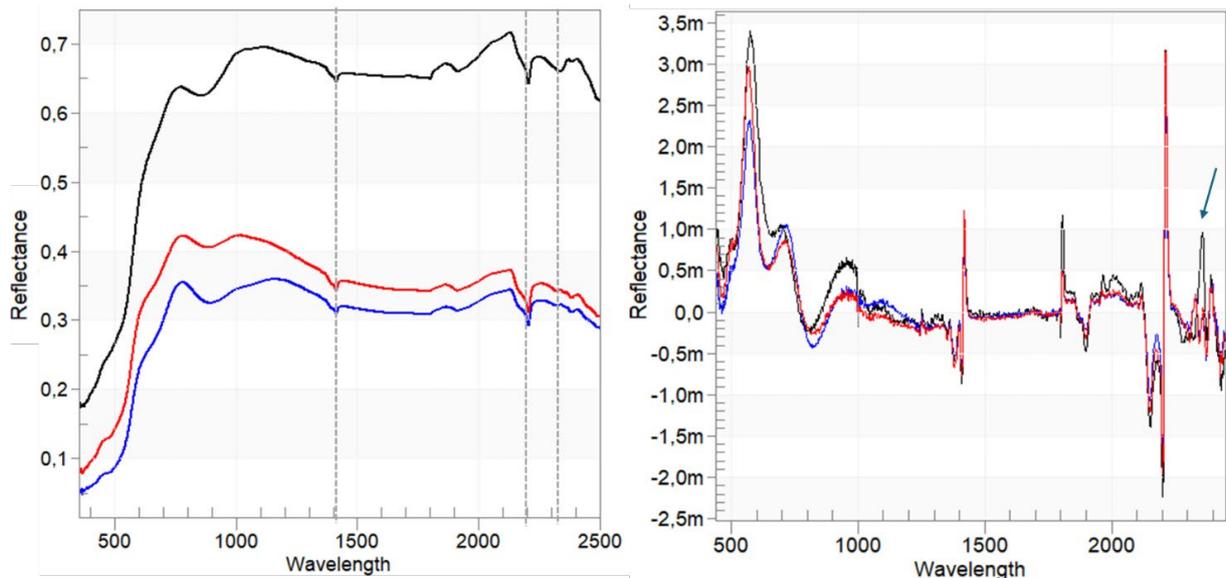


Figura 1: Izquierda: Espectros de muestras representativas de las tres asociaciones mineralógicas definidas. Derecha: primera derivada de los espectros. AM1 – rojo, AM2 – azul y AM3–negro.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2021-123127OB-I00 y PID2023-147226OB-I00) y es parte de la ayuda JDC2022-048348-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea “NextGenerationEU”/PRTR

## REFERENCIAS

- Fregenal-Martínez, M.A., Meléndez, N., Muñoz-García, M.B., Elez, J., Horra, R. (2017): The stratigraphic record of the Late Jurassic-Early cretaceous rifting in the Alto Tajo-Serranía de Cuenca region (Iberian Ranges, Spain): genetic and structural evidences for a revision and a new lithostratigraphic proposal. *Rev. Soc. Geol. España*, **30** 105–134.
- Lorenzo, A., Baulz, B., Fregena-Martínez, M., de la Horra, R., Laita, E., Muñoz-García, M.B., Yuste, A. (2025): Caracterización mineralógica de lateritas y bauxitas kársticas del Cretácico Inferior de la Serranía de Cuenca (Cordillera Ibérica): implicaciones genéticas. *En este volumen*.
- Meléndez, A., Meléndez, N.; Gómez, J.C. (1989): Los sistemas lacustres del Cretácico inferior de la serranía de Cuenca, Cordillera Ibérica. Guía de campo de la IV Reunión del Grupo Español de Trabajo del IGCP-219. Editorial de la Universidad Complutense, de Madrid, 70 p.
- Muñoz-García, M.B., Coruña, F., Fregenal-Martínez, M.A. (2012): Caracterización de los depósitos bauxíticos de la base de la Formación Calizas de La Huérguina en el surco de Uña-Las Hoyas (Barremiense, Serranía de Cuenca, Cordillera Ibérica Suroccidental). *Geo-Temas*, **13**, 238–241.
- Santamaría-López, A., García-Romero, E., Suárez, M. (2024): Detection limits of kaolinites and some common minerals in binary mixtures by short-wave infrared spectroscopy. *Appl. Clay Sci.*, **250**, 107269.

# Composición química, mineralógica y textural de ladrillos cocidos con ceniza volcánica de La Palma (Islas Canarias) como aditivo

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

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

\* corresponding author: [lopezm@ugr.es](mailto:lopezm@ugr.es)

**Palabras Clave:** Ladrillos cocidos, La Palma (Islas Canarias), ceniza volcánica, cambios mineralógicos. **Key Words:** Fired bricks, La Palma (Canary Islands), volcanic ash, mineralogical changes.

## INTRODUCCIÓN

La erupción del volcán de Tajogaite, el volcán más joven de la isla de La Palma (Islas Canarias) comenzó el 19 de septiembre de 2021 y duró 85 días. Durante la erupción se emitió un importante volumen de cenizas que fueron depositándose en zonas de cultivo, la red viaria y en los tejados de edificios de la isla, causando importantes problemas económicos y medioambientales. De acuerdo con la normativa europea, la ceniza volcánica que se deposita en ambiente urbano se clasifica como “Otros residuos municipales” (20 03), específicamente “Residuos de limpieza viaria” (20 03 03) (2018/C 124/01), sin ofrecer opciones para su recogida ni reciclaje. En la actualidad existen estudios que proponen emplear ceniza volcánica en la producción de materiales de construcción como alternativa a su acumulación en vertederos. La mayoría están enfocados a la elaboración de geopolímeros y morteros (Hamada et al., 2023), siendo muy pocos los que proponen utilizar este material como aditivo en materiales cerámicos (Cultrone, 2022). Este estudio propone el uso de la ceniza volcánica de La Palma como aditivo en la producción de ladrillos cocidos, compara la composición química y mineralógica y la textura de las muestras con y sin aditivo y analiza el papel que juegan el porcentaje y el tamaño de la ceniza volcánica en el producto final.

## MATERIALES Y MÉTODOS

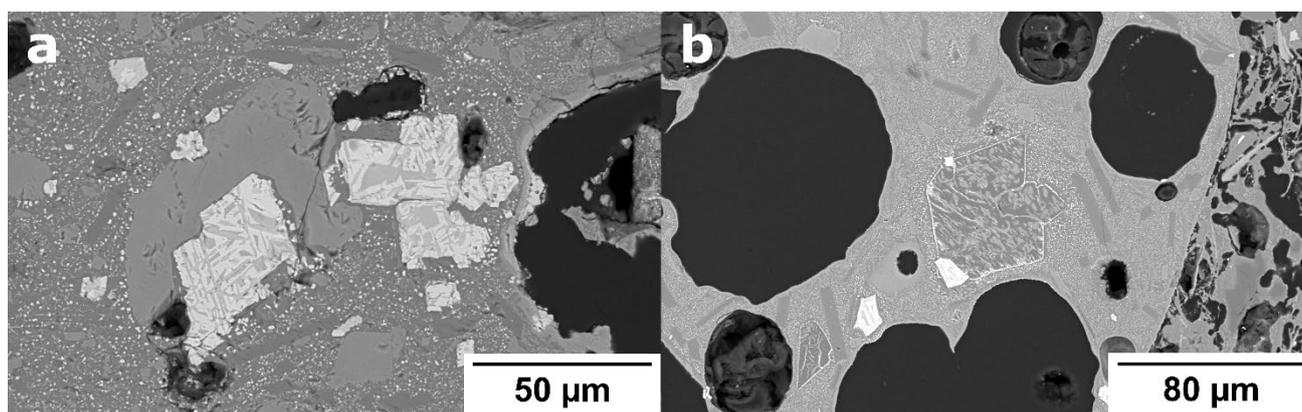
Se han añadido dos granulometrías, fina ( $\phi < 0,6$  mm) y gruesa ( $0,6 < \phi < 2$  mm), de ceniza volcánica de La Palma a una tierra arcillosa de Víznar en un 10, 20 y 30% en peso. Los ladrillos se han cocido a 800, 950 y 1100 °C y se han analizado mediante fluorescencia de rayos X (FRX, Zetium), difracción de rayos X (DRX, PANalytical X'Pert), microscopía óptica de polarización (MOP, Carl Zeiss Jenapol-U) y microscopía electrónica de barrido (SEM, Phenom XL).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis de FRX mostraron que los ladrillos son ricos en sílice y alúmina (alrededor del 50 y del 15% respectivamente). La pérdida por calcinación en los ladrillos (alrededor del 2,7%) se debe principalmente a la deshidroxilación de los filosilicatos y a la liberación de CO<sub>2</sub> de los carbonatos presentes en la tierra arcillosa. La pérdida por calcinación disminuye en las muestras con ceniza volcánica dado que su elaboración requiere de una menor cantidad de tierra arcillosa. Por otro lado, los ladrillos con ceniza son más ricos en Fe, Mg, Na y Ti respecto a aquellos sin aditivo.

Desde el punto de vista mineralógico, la adición de ceniza volcánica no conlleva la formación de nuevas fases minerales en la matriz del ladrillo cocido. De hecho, no se producen reacciones en la zona de contacto entre el aditivo y la matriz. La adición de ceniza reduce la proporción de algunos de los minerales característicos de los ladrillos, como filosilicatos y cuarzo, y fases de neoformación como gehlenita y diópsido. Esto se debe, una vez más, a la menor proporción de tierra arcillosa empleada para elaborar estas piezas. Por otro lado, en los ladrillos con ceniza volcánica se detecta augita y un mayor porcentaje de fase amorfa, por la elevada presencia de vidrio en este aditivo. Los cambios en la composición química y mineralógica son más evidentes y se dan en mayor proporción con el aumento del porcentaje de ceniza volcánica, sin influencia alguna del tamaño del aditivo.

En las muestras cocidas a 950 °C se observa que los fragmentos de ceniza, que inicialmente eran negros, empiezan a adquirir tonos rojizos, hasta tornarse prácticamente rojos a 1100 °C. Cuando las muestras cocidas a 1100 °C se observan al SEM, se aprecian una serie de cambios en el aditivo con respecto a aquellas cocidas a 800 °C. De manera general, se forma una gran cantidad de óxidos de hierro en la matriz vítrea de la ceniza volcánica (Fig. 1a). También se han observado exsoluciones de ilmenita y pleonasta (término intermedio entre espinela y hercinita cuya fórmula es  $(Mg,Fe)Al_2O_4$ ) en la titanomagnetita que estaba presente en la ceniza volcánica (Fig. 1a), mientras que en el olivino se distinguen exsoluciones de piroxeno y magnetita (Fig. 1b). Ambas exsoluciones han sido observadas por otros autores en materiales ígneos (Ashworth & Chambers, 2000; Tan et al., 2016). Además, el olivino se encuentra rodeado de pequeños cristales de óxido de Fe. Estos cambios mineralógicos sólo ocurren en la ceniza volcánica, sin tener repercusiones en la matriz del ladrillo, y son los responsables del color rojizo del aditivo a altas temperaturas.



**Fig 1.** Imágenes de SEM de las muestras cocidas a 1100 °C. a: Titanomagnetita con exsoluciones a ilmenita (color claro) y pleonasta (color oscuro). b: Fragmento de ceniza volcánica en cuyo interior se identifican poros redondeados y un cristal de olivino (color gris oscuro) con exsoluciones de piroxeno (color gris claro) y magnetita (color blanco).

## CONCLUSIONES

Al emplear ceniza volcánica de La Palma como aditivo en ladrillos cocidos a 800, 950 y 1100 °C no se observan reacciones entre la ceniza y la matriz de las piezas cerámicas, aunque se detectan cambios en la cantidad de determinados minerales con respecto a las muestras sin aditivo. Al cocer las muestras a partir de los 950 °C se observa que el aditivo adquiere un color rojizo por la formación de óxidos de hierro en la ceniza volcánica y se han detectado exsoluciones en los cristales de olivino y titanomagnetita.

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el grupo de investigación RNM179 de la Junta de Andalucía.

## REFERENCIAS

- 2018/C 124/01. (2018). Comunicación de la Comisión Europea—Orientaciones técnicas sobre la clasificación de los residuos.
- Ashworth, J. R., & Chambers, A. D. (2000). Symplectic Reaction in Olivine and the Controls of Intergrowth Spacing in Symplectites. *Journal of Petrology*, **41**(2), 285-304. <https://doi.org/10.1093/petrology/41.2.285>
- Cultrone, G. (2022). The use of Mount Etna volcanic ash in the production of bricks with good physical-mechanical performance: Converting a problematic waste product into a resource for the construction industry. *Ceramics International*, **48**(4), 5724-5736. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.119>
- Hamada, H. M., Abed, F., Beddu, S., Humada, A., & Majdi, A. (2023). Effect of Volcanic Ash and Natural Pozzolana on mechanical properties of sustainable cement concrete: A comprehensive review. *Case Studies in Construction Materials*, **19**, e02425. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02425>
- Tan, W., Liu, P., He, H., Wang, C., & Liang, X. (2016). Mineralogy and Origin of Exsolution In Ti-Rich Magnetite From Different Magmatic Fe-Ti Oxide-Bearing Intrusions. *The Canadian Mineralogist*, **54**, 539-553. <https://doi.org/10.3749/canmin.1400069>

# Caracterización mineralógica de lateritas y bauxitas kársticas del Cretácico Inferior de la Serranía de Cuenca (Cordillera Ibérica): implicaciones genéticas

Alejandro Lorenzo (1\*), Blanca Bauluz (1), Marian Fregenal-Martínez (2), Raúl de la Horra (2), Elisa Laita (3), M. Belén Muñoz-García (2), Alfonso Yuste (1)

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

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

(3) Departamento de Geología - CEACTIONA. Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas sn, 23071, Jaén (España)

\* corresponding author: [alejandro.geolorenzo@gmail.com](mailto:alejandro.geolorenzo@gmail.com)

**Palabras Clave:** Bauxitas kársticas, Paleoclima, Cretácico. **Key Words:** Karstic bauxite, Palaeoclimate, Cretaceous.

## INTRODUCCIÓN

En el sector suroccidental de la Cordillera Ibérica, concretamente en la Serranía de Cuenca, se han apreciado indicios de depósitos de tipo laterítico y bauxítico (e.g. Meléndez et al., 1989). Sin embargo, no se describió ningún depósito de volumen significativo hasta la publicación de Muñoz-García et al. (2012). En dicho trabajo se realizó una caracterización preliminar del depósito de Fuente La Teja que, junto con el de Los Aliagares, del que no existen datos previos, constituyen el objeto de análisis del presente trabajo. Las bauxitas estudiadas aparecen en la base de la Fm. Tragacete (Barremiense superior), depositada sobre el techo karstificado de la Fm. Yémeda (Jurásico Medio), durante el segundo periodo de rift de la Cuenca Ibérica. En este periodo se generaron cuencas, subcuencas y cubetas con subsidencia diferencial, como las de Uña y Los Aliagares (Buscalioni et al., 2008), en las que se formaron las bauxitas y lateritas que se han investigado en este estudio. Diversos autores relacionan el depósito de esta formación con condiciones climáticas subtropicales estacionales (eg. Fregenal-Martínez et al., 2017). En concreto, los objetivos de este estudio son la caracterización en detalle de la mineralogía y textura de los depósitos lateríticos y bauxíticos mencionados mediante difracción de rayos X y microscopía óptica y electrónica de barrido, así como el establecimiento de una hipótesis genética y su relación con el contexto geológico y paleoclimático regional.

## RESULTADOS

La bauxita de Fuente La Teja rellena una paleodolina desarrollada a techo de la Fm Yémeda. Consiste en niveles arcillosos de color rojo oscuro y ocre, con intercalaciones de costras ferruginosas y pisolitos frecuentes, en los que se diferencia un núcleo y una corteza normalmente formada por una serie de envueltas concéntricas. También se aprecian fragmentos ferruginosos, así como *slickensides* y *peds* y *micropeds* de morfología poligonal delimitados por fracturas rellenas por óxidos y oxihidróxidos de Fe. El depósito de Los Aliagares incluye en su parte inferior y superior arcillas rojizas con textura pisolítica, similares a las de Fuente La Teja, entre las que se observa un nivel de conglomerados carbonáticos masivos de textura granosostenida sobre el que se dispone un paquete de calizas intensamente bioturbadas. Mineralógicamente, las arcillas de Fuente La Teja consisten en caolinita, goethita, hematites, boehmita, anatasa, cuarzo y rutilo, junto con indicios de moscovita/illita, esmectita y clorita. Se observa un incremento de caolinita y goethita de base a techo, mientras que el contenido en hematites disminuye. La boehmita solo aparece en la mitad inferior del depósito. La composición mineralógica de las arcillas de Los Aliagares es similar, excepto por la ausencia de boehmita, siendo la caolinita la fase predominante.

En ambos depósitos, la matriz arcillosa presenta la misma mineralogía y textura que el núcleo de los frecuentes pisolitos, siendo un indicativo de formación *in situ* y, por tanto, un origen autóctono (Yuste et al., 2015). Los abundantes agregados de caolinita tipo *book* presentes en las muestras estudiadas también son una evidencia de un origen autigénico (Bauluz et al., 2014). Por tanto, estas observaciones indican la existencia de un episodio de bauxitización *in situ* en ambos afloramientos. Este proceso de bauxitización se caracteriza por una intensa meteorización química, en condiciones climáticas cálidas y húmedas. Las ligeras variaciones composicionales en

cuanto a las proporciones de goethita, hematites, caolinita y boehmita en las bandas que conforman la corteza de los pisolitos, estarían indicando leves cambios en las condiciones físico-químicas. La disposición de estas fases, paralelas al bandeado, apunta a su formación en condiciones de saturación. No obstante, en Los Aliagares también se reconocieron fragmentos ferruginosos autóctonos y previamente bauxitizados. Además, en algunos casos, la corteza de los pisolitos de este depósito se encuentra ligeramente erosionada y se han identificado fragmentos de pisolitos en la matriz e, incluso, en el interior de otros pisolitos, lo que indicaría cierto grado de transporte o retrabajamiento.

La presencia de *peds* y *selickensides* se consideran el resultado de un proceso de variación del contenido en agua en el material meteorizado, ya sea por lluvias estacionales o por variaciones en el nivel freático (Driese et al., 2000; Varela et al., 2018). Las condiciones climáticas, con precipitaciones estacionales, concuerdan con el paleoclima descrito por Fregenal-Martínez et al. (2017). Posteriormente se produciría un episodio de ferruginización, en el que las fracturas entre *peds* fueron rellenadas por fases de hierro, en un ambiente que favorecía su precipitación frente a la de fases de aluminio. Esta ferruginización posterior también sería la responsable de la presencia de óxidos de Fe entre las láminas de los agregados de tipo *book* de caolinita.

Por último, hay que mencionar la presencia en la matriz de microcavidades en cuya parte más interna se han observado agregados de caolinita de dimensiones mayores que los presentes en la matriz, lo que podría evidenciar un episodio de caolinitización ulterior. En varios depósitos de bauxitas kársticas se han identificado eventos de caolinitización posterior al de bauxitización (Mameli et al., 2007; Yuste et al., 2015). En estos trabajos se ha propuesto que fluidos ácidos ricos en sílice habrían percolado desde la parte superior del depósito a favor de la porosidad del material, propiciando la precipitación de caolinita neoformada y el reemplazamiento de las fases de aluminio, como la boehmita, por caolinita. Algo similar podría haber sucedido en Fuente La Teja, explicando la ausencia de boehmita en la parte superior del dicho depósito, que habría sido reemplazada totalmente por caolinita, de acuerdo con su mayor contenido en esta parte del depósito. En el afloramiento de Los Aliagares podría haberse producido un reemplazamiento en todo el perfil, debido a la ausencia de este mineral en todas las muestras. No obstante, el origen del fluido ácido rico en sílice que habría provocado la caolinitización es incierto.

## FINANCIACIÓN

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2021-123127OB-I00).

## REFERENCIAS

- Bauluz, B. et al. (2014): Early kaolinization of detrital Weald facies in the Galve Sub-basin (Central Iberian Chain, north-east Spain) and its relationship to palaeoclimate. *Cret. Res.*, **50**, 214-227.
- Buscalioni et al. (2008): The vertebrate assemblage of Buenache de la Sierra (Upper Barremian of Serranía de Cuenca, Spain) with insights into its taphonomy and paleoecology. *Cret. Res.*, **29**, 687-710.
- Driese et al. (2000): Mass-balance reconstruction of a modern Vertisol: implications for interpreting the geochemistry and burial alteration of paleo-Vertisols. *Geoderma*, **95**, 179-204.
- Fregenal-Martínez et al. (2017): The stratigraphic record of the Late Jurassic-Early Cretaceous rifting in the Alto Tajo-Serranía de Cuenca region (Iberian Ranges, Spain): genetic and structural evidences for a revision and a new lithostratigraphic proposal. *Rev. Soc. Geol. España*, **30** 105-134.
- Mameli et al. (2007): Geological, geochemical and mineralogical features of some bauxite deposits from Nurra (Western Sardinia, Italy): insights on conditions of formation and parental affinity. *Int. Jour. of Earth Sciences*, **9**, 887-902.
- Meléndez et al. (1989): Los sistemas lacustres del Cretácico inferior de la serranía de Cuenca, Cordillera Ibérica. Guía de campo de la IV Reunión del Grupo Español de Trabajo del IGCP-219. Editorial de la Universidad Complutense, de Madrid, 70 p.
- Muñoz-García et al. (2012): Caracterización de los depósitos bauxíticos de la base de la Formación Calizas de La Huérguina en el surco de Uña-Las Hoyas (Barremiense, Serranía de Cuenca, Cordillera Ibérica Suroccidental). *Geo-Temas*, **13**, 238-241.
- Varela et al. (2018): Late Cretaceous paleosols as paleoclimate proxies of high-latitude Southern Hemisphere: Mata Amarilla Formation, Patagonia, Argentina. *Sedim. Geol.*, **363**, 83-95.
- Yuste et al. (2015): Genesis and mineral transformations in Lower Cretaceous karst bauxites (NE Spain): Climatic influence and superimposed processes. *Geol. Jour.*, **50**, 839-857.

# El yacimiento de palygorskita de Maderuelo (Segovia)

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

(1) Departamento de Geología, Plaza de la Merced s/n 37008, Salamanca (España)

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

(3) Instituto de Geociencias (IGEO). (CSI-UCM) 28040 Madrid, (España)

\* corresponding author: [adrianlorenzo@usal.es](mailto:adrianlorenzo@usal.es)

**Palabras Clave:** Palygorskita, carbonatos, Cuenca del Duero, Difracción de Rayos-X, Fluorescencia de Rayos-X, Microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión.

**Key Words:** Palygorskite, carbonates, Duero Basin, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, Scanning electron microscopy, Transmission electron microscopy.

## INTRODUCCIÓN

En este trabajo se realiza una caracterización mineralógica del yacimiento de palygorskita de Maderuelo, en la provincia de Segovia, que explota la empresa Minería y Tecnología de Arcillas (MYTA). Se trata de un yacimiento de origen sedimentario de edad Mioceno que se sitúa a techo del relleno de una depresión intracratónica alargada en dirección SO-NE ubicada en la parte suoriental de la Cuenca del Duero. En dicha depresión, durante el Mioceno, se acumularon sedimentos en la zona de confluencia de abanicos aluviales procedentes de la Sierra de Honrubia y de la Sierra de Guadarrama que evolucionan hacia medios palustres-lacustres, donde se produjeron ambientes tipo “*playa lake*” en un clima árido-semiárido que propiciaron la formación de palygorskita.

## METODOLOGÍA

Se han estudiado 30 muestras procedentes del frente de cantera de la explotación de Maderuelo recogidas durante la campaña de explotación de 2022. Las muestras corresponden a los tres niveles de la explotación, inferior, medio y superior, respectivamente, y se han etiquetado como INF-1 a INF-10, MED-1 a MED-10, SUP-1 a SUP-10.

Estas muestras han sido estudiadas mediante difracción de rayos-X siguiendo la metodología habitual, es decir, estudiando el polvo desorientado de la roca total, así como los agregados orientados de la fracción menor de 2 µm en ambiente normal, solvatados con etilén glicol y calentados durante 2h a 550°C. El equipo utilizado ha sido un Difractómetro de la marca Bruker, modelo D8 Advance ECO del Servicio General de Difracción de rayos-X de la Universidad de Salamanca, trabajando a 40kV y 30mA con una velocidad de 0.05° de 2theta por segundo. El análisis y la semicuantificación de los difractogramas se ha realizado mediante el programa EVA V.4 utilizando la base de datos PDF (Powder Diffraction Files™).

La composición química ha sido obtenida con un equipo de Fluorescencia de rayos-X portátil, marca Hitachi, modelo X-MET 8000 Expert con ventana de proleno con software de calibración SOIL-MINNIG™.

El estudio microtextural se ha realizado con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6335F. El cálculo de la fórmula estructural se ha realizado a partir de los análisis puntuales utilizando el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1400 del Centro Nacional de Microscopía Electrónica Luis Bru de la Universidad Complutense de Madrid. El tratamiento de los análisis puntuales (AEM-TEM) se procesa con el software INCA. La muestra representativa es depositada sobre una rejilla a partir de una suspensión con propanol.

El tratamiento estadístico conjunto de los datos mineralógicos y químicos se ha realizado con el software Past V4 y con SPSS V12.

## RESULTADOS

En la Figura 1a se muestran tres difractogramas de roca total representativos de los tres niveles definidos, inferior (INF-6), medio (MED-6) y superior (SUP-6). De manera general, se puede decir que palygorskita, dolomita, cuarzo e illita, junto con cantidades menores de feldespatos, están presentes en todas las muestras. Ocasionalmente se identifican cantidades menores de esmectitas y clorita. La calcita aparece únicamente en la mayoría de las muestras del nivel inferior y en dos del nivel medio, en las cuales aparece como mineral mayoritario. El nivel más rico en palygorskita es el medio ya que presenta un contenido medio de ~70%, pudiendo alcanzar el 85% en algunas muestras. El contenido medio de palygorskita del nivel inferior es del 36% y en el superior del 35%, siendo más abundantes los carbonatos en el nivel inferior, y el cuarzo y los feldespatos en el superior (Fig.1a). La composición química va acorde a la mineralogía identificada, como es lógico, siendo las muestras más ricas en SiO<sub>2</sub> aquellas que contienen mayor proporción de palygorskita y cuarzo y presentando del mayor contenido en MgO las muestras del nivel intermedio debido a la mayor abundancia de palygorskita y a la presencia de dolomita.

Mediante SEM se observan fibras generalmente bien diferenciadas, curvadas, y de aspecto flexible que se disponen frecuentemente orientadas creciendo en planos o en la misma dirección y en ocasiones tapizando superficies, como se ve en la Fig. 1b y c. Estas fibras son realmente agrupaciones de fibras de menor tamaño. Tienen longitudes comprendidas, mayoritariamente, entre 1 y 10 µm. A veces las fibras se agregan y crecen hasta alcanzar tamaños de decenas de micras y se entrelazan formando superficies con distintas morfologías, que recubren otras partículas o crecen a favor de poros a modo de “telas de araña”, como las que aparecen en la Fig. 1c. Este tipo de crecimiento de fibras debe estar relacionado con la circulación de fluidos en procesos probablemente diagenéticos.

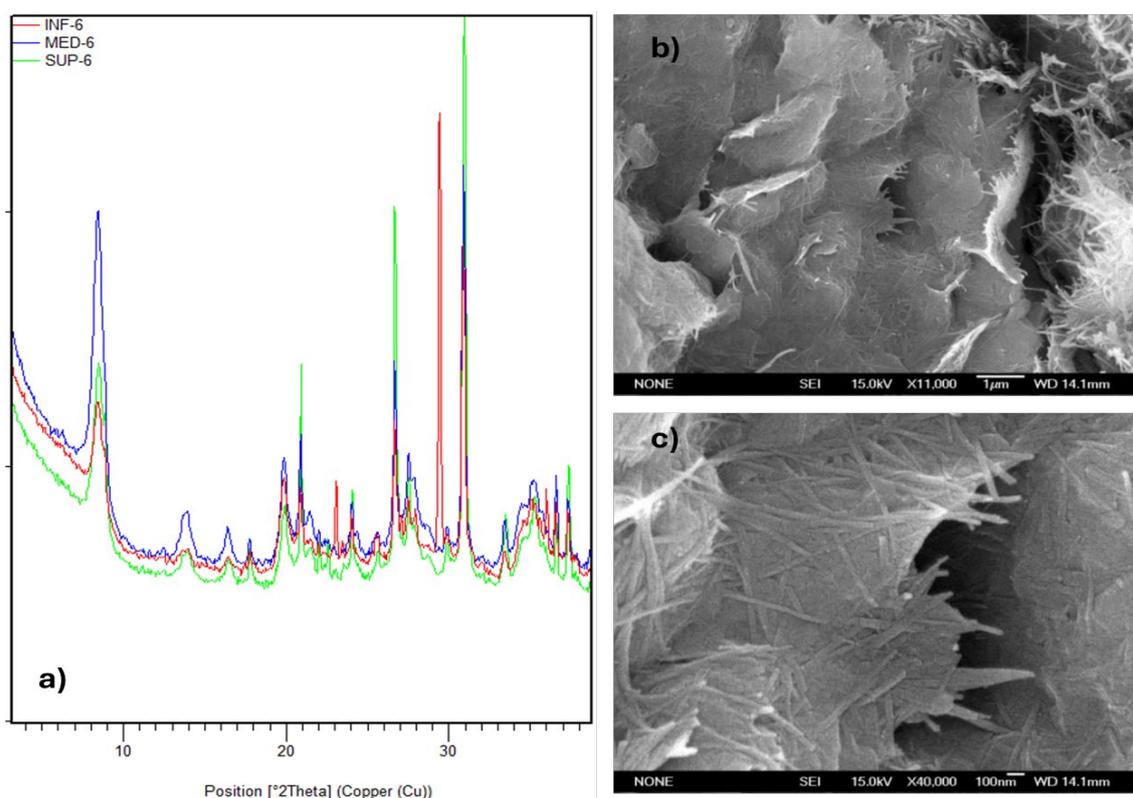


Figura 1: a) Difractogramas de muestras representativas del nivel inferior (INF-6), medio (MED-6) y superior (SUP-6). b) Textura característica de las muestras más ricas en palygorskita observada mediante microscopía electrónica de barrido; c) detalle de la anterior.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado mediante la financiación del proyecto PID2023-147226OB-I00 de la AEI.

# Estudio mineralógico de precipitados minerales generados por contaminación de actividades mineras

Olivia Lozano Soria (1\*), Cinta Barba Brioso (1), Joaquín Delgado (1)

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

\* corresponding author: [olozano2@us.es](mailto:olozano2@us.es)

Palabras Clave: Sulfatos eflorescentes, Drenaje ácido de minas, Contaminación ambiental, Río Tinto Key Words: Sulfates eflorescents, acid mine-drainage, Environmental pollution, Tinto River.

## INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de minas (DAM) caracterizado por elevada acidez y las altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) como metales-metaloides y sulfatos que se genera por la oxidación de sulfuros, provoca la contaminación de los recursos hídricos en zonas afectadas por actividades mineras (Delgado et al., 2019). Los principales productos de oxidación de la pirita son oxi-hidroxi-sulfatos de hierro, y la formación por evaporación o recristalización de eflorescencias de sulfatos hidratados de Fe, Mg, Zn, y en menores cantidades de Ca, Al, y Na. Estas fases contienen elevadas concentraciones de metales y metaloides pesados (principalmente Co, Ni, As, Cu, Pb, Zn y Cd). En este caso hay que considerar que una cantidad significativa de Zn, Cu y Cd está en forma de especies intercambiables y solubles en ácido, por lo que pueden movilizarse fácilmente por procesos de disolución, desorción o reacciones de intercambio iónico. En el caso de la formación de los sulfatos polihidratados solubles, dichos EPTs sustituyen a los formadores habituales de las sales. El grado de sustitución depende de grado de oxidación, la tasa de evaporación y a los procesos de neutralización-acidificación de las soluciones circundantes. El fuerte carácter estacional se manifiesta como secuencias de precipitados que en periodos secos producen una barrera geoquímica temporal de acidez, metales pesados y otros elementos trazas (Romero, et al. 2006), y en periodos húmedos presentan riesgos ambientales asociados a la alta solubilidad y biodisponibilidad de los EPTs. El efecto de las variaciones estacionales en la contaminación del DAM superficial ha sido ampliamente estudiado, revelando una clara correlación entre los periodos de sequía/humedad y la concentración de metales en el DAM (Caraballo, et al. 2016).

## OBJETIVOS

En una fase inicial, el estudio se centrará en el análisis de eflorescencias y su eficacia como mecanismo de atenuación de la contaminación. En fases posteriores, la experimentación incluiría el estudio de la posibilidad de obtener una mayor retención de EPTs con la utilización adicional de residuos de otros procesos productivos, como residuos carbonatados de cantería y residuos de la construcción y demolición (RCD) en zonas mineras afectadas por DAM. El estudio de la génesis, caracterización y capacidad de retención de EPTs de estos precipitados, desde un punto de vista geoquímico y mineralógico en relación con factores ambientales en el sistema AMD-sólido, se presentan como un marco perfecto para definir estrategias de remediación de suelos en ambientes mineros abandonados.

## METODOLOGÍA

Se han seleccionado dos zonas iniciales de muestreo, Peña de Hierro y Zaranda (Riotinto) y Peñaflor (Sevilla), dos zonas mineras donde importantes acopios incontrolados de residuos mineros generan la degradación de los suelos circundantes. En ambas, se toman muestras de eflorescencias (Fig. 1) para una caracterización previa a la experimentación, así como muestras de AMD, dado que la mineralogía de estas sales solubles depende de la composición química y de las propiedades fisicoquímicas de las soluciones precipitantes (Buckby et al., 2003), por lo que para conocer la geoquímica del proceso es necesario establecer una hidroquímica de control. Las muestras preliminares de control en condiciones ambientales han sido caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX), permitiendo así conocer las condiciones y las secuencias de formación directa de precipitados, y de sus transformaciones de fases en condiciones de campo.

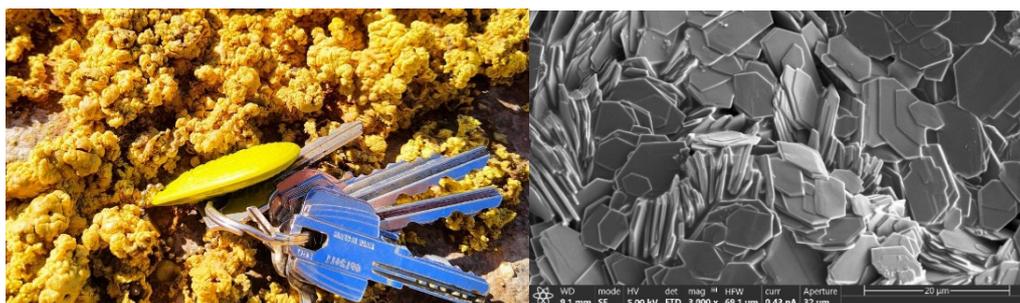


Fig 1. Aspecto de copiapita recogida en Peña del Hierro e imagen de SEM de la muestra.

## RESULTADOS

El AMD recogido (inicios de la época estival) presentó un pH de 2.66 y una conductividad eléctrica de 5.31 mS/cm, además de alta carga metálicas, destacando Fe (790), Mg (196), Al (132), Zn (42900), Cu (36.3) y sulfatos (1530) mg/L. Estos datos son similares a los descritos por otros autores que han realizado estudios de sulfatos solubles en la zona de Peña del Hierro (Romero et al., 2006). Los resultados obtenidos de los primeros análisis por SEM y DRX de los precipitados recogidos son congruentes con los datos hidroquímicos de las aguas ácidas recogidas. Así, los precipitados caracterizados en Peña de Hierro están formados esencialmente por sulfatos solubles de Fe y Al de tipo copiapita ( $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ) y aluminocopiapita ( $\text{AlFe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH},\text{O})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ), en los que se producen sustituciones parciales de Fe-Zn y de Mg-Al como puede apreciarse en la Figura 2. Inicialmente no se han determinado otros elementos contaminantes, por lo que se plantean nuevas campañas de muestreo con la recogida de AMD en épocas con diferentes datos de pluviometría y distintos tipos de residuos sobre los que realizar ensayos de precipitación forzada de sales para la obtención de otros sulfatos solubles y así poder realizar una caracterización mineralógica atendiendo a las condiciones ambientales.

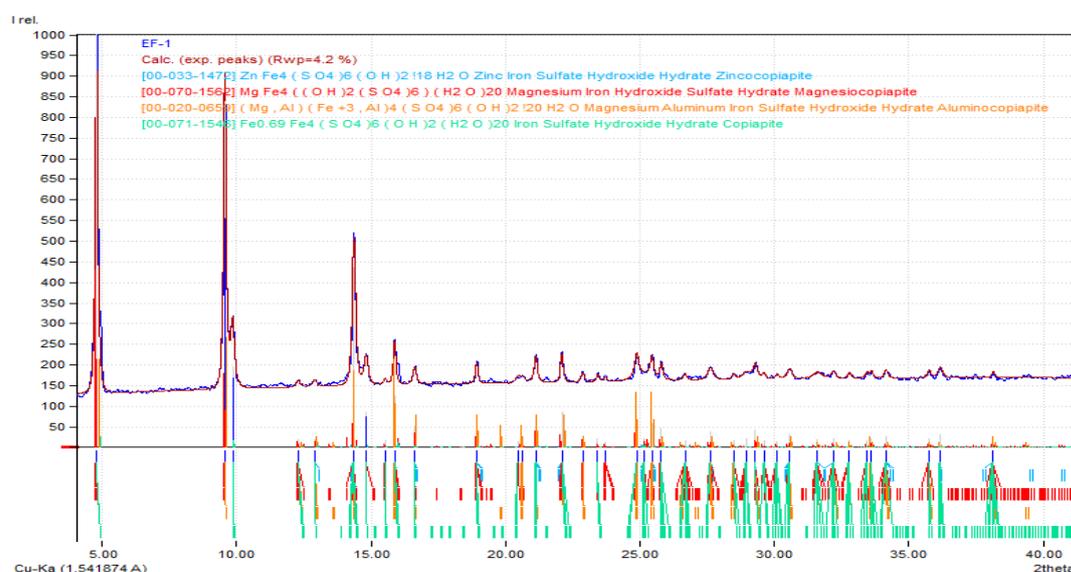


Fig 2. Difractograma de la muestra EF-1 (Peña del Hierro) donde pueden apreciarse las fases de tipo copiapita presentes.

## REFERENCIAS

- Buckby, T., Black, S., Coleman, M. L., Hodson, M. E. (2003): Fe-sulphate-rich evaporative mineral precipitates from the Río Tinto, southwest Spain. *Mineral. Mag.*, **67**, 263278 DOI: [10.1180/0026461036720104](https://doi.org/10.1180/0026461036720104).
- Caraballo, M. A., Macías, F., Nieto, J. M., Ayora, C. (2016). Long term fluctuations of groundwater mine pollution in a sulfide mining district with dry Mediterranean climate: implications for water resources management and remediation. *Sci. Total Environ.* **539**, 427–435. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2015.08.156](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.156).
- Delgado J., Barba-Brioso C., Ayala D., Boski T., Torres S., Calderón E. y López F. (2019). Remediation experimento of Ecuadorian acid mine drainage: geochemical models of dissolved species and secondary minerals saturation. *ESPR*, **26**, 34854-34872. DOI: [10.1007/s11356-019-06539-3](https://doi.org/10.1007/s11356-019-06539-3).
- Romero-Baena, A., González, I., Galán, E., (2006): The role of efflorescent sulphates in the storage of trace elements in stream waters polluted by acid mine-drainage: the case of peña del hierro. *Canad Mineral*, **44**, 1431-1446.

# On the role of silica in the formation of insoluble organic matter in Miller-Urey-type experiments.

Aurora Maíz-Sicilia<sup>†</sup>(1), Christian Jenewein<sup>†</sup>(2), Fermín Otálora (1), Juan Manuel García-Ruiz<sup>\*</sup>(1,2)

(1) Crystallographic Studies Laboratories. Andalusian Institute of Earth Sciences (CSIC), 18100 Armilla, Granada (Spain).

(2) Donostia International Physics Center (DIPC), 20018 San Sebastián-Donostia, Gipuzkoa (Spain).

<sup>†</sup> shared first author; <sup>\*</sup> corresponding author: [juanma.garciaRuiz@dipc.org](mailto:juanma.garciaRuiz@dipc.org)

**Key Words:** Origin of Life, Miller-Urey, Silica, Prebiotic Chemistry.

## INTRODUCTION

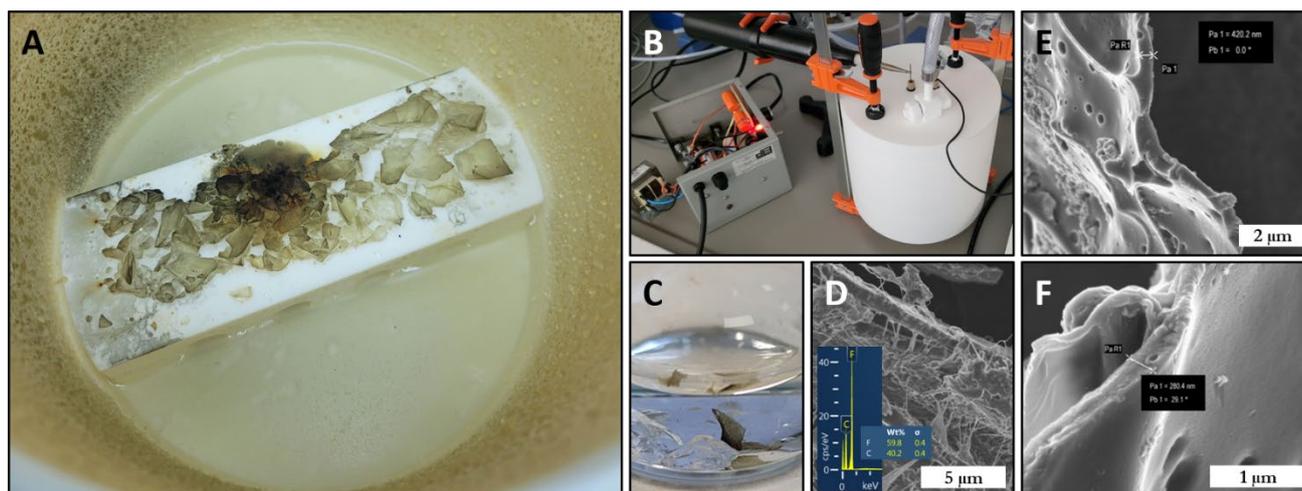
Our previous studies on the role of borosilicate in Miller-Urey-type experiments have highlighted the importance of amorphous borosilicate within the geochemical context of early Earth (Hadean) environments and their potential role in the origins of life (1). In a reducing atmosphere in contact with water, our experiments revealed significant quantitative and qualitative differences in the formation of prebiotic organic compounds, depending on the reactor wall material—either borosilicate glass or Teflon. The yield of water-soluble organic compounds, dissolved within the resulting "prebiotic soup," was substantially higher in experiments utilizing a borosilicate reactor. Furthermore, the spectrum of organic compounds obtained in the borosilicate reactor was 55% richer, containing amino acids, nucleobases, and even dipeptides, in contrast to the comparatively "light" soup collected from the inert Teflon reactor. In addition, our prior experiments indicated that the amount of insoluble solid organic matter produced was almost negligible in the absence of borosilicate. The underlying factors driving these notable differences remain hypothetical. Two main possibilities warrant further investigation: (a) a specific influence (potentially catalytic) of silicon-containing groups, such as silanol, present in solution or on solid surfaces, and (b) a catalytic effect of other compounds typically found in borosilicate, such as boron, aluminum, and/or alkali metal ions. Testing these possibilities requires experiments where pure solid silica, i.e., a quartz crystal, is exposed to the alkaline water and the reducing atmosphere within a Miller-Urey-type experiment. This is the primary objective of the present study.

## METHODS

Miller-Urey-type discharge experiments were performed in a Teflon cylindrical reactor containing a reducing atmosphere composed of methane ( $500 \pm 20$  mbar), nitrogen ( $250 \pm 20$  mbar) and ammonia ( $200 \pm 20$  mbar). In addition, the reactor contained 200 ml of ultra-pure deionized water. Due to the dissolution of the ammonia into the water reservoir, the initial pH of the aqueous phase was highly alkaline with a pH of 11.7. Two tungsten electrodes connected to a 60.000 volts discharge generator supply energy to the system in 15-minutes on/off cycles to trigger chemical conversion of the precursor gases. Inside the Teflon reactor, we placed pieces of single-crystalline quartz with sized between 0.1-5.0 cm that were either exposed to the reducing atmosphere or submerged in alkaline water. After 14 days of electrical discharging at room temperature (25°C) the reactor was opened and samples of the brownish solid organic film, that has formed on the quartz crystals were taken and analyzed.

## RESULTS

After the experiment, a brownish stain and condensed water drops were observed on the reactor walls (Fig. 1A). A strong black coloring directly below the electrical spark and a slight blackening preferably on the left side of the reactor is nota. More interestingly, the formation of the typical solid organic film (SOF) is preferentially located on the surface the quartz crystals as well as the water-air interface as shown in Fig. 1A. This film has the same visual and physical appearance of the SOF from our regular borosilicate Miller-Urey-type experiments (2) and can be easily collected as it detaches from its substrate upon submerging it into water (Fig. 1C). Samples transferred onto a FE-SEM sample holder were analyzed and compared to the SOF of a typical borosilicate reactor experiment in Fig. 1E+F. In addition, samples were taken from the colored Teflon reactor walls and analyzed by the means of FE-SEM and EDX (Fig. 1D). The insoluble organics in this area appear to be highly different in structure and composition.



**Fig. 1.** (A) Photograph of the interior of the Teflon reactor after 14 days (B) Electrical discharge generator positioned near the Teflon reactor, emitting an electromagnetic field during experimentation. (C) SOF fragment floating near a quartz crystal from which it detached after submersion in water. (D) Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) and Energy Dispersive X-ray (EDX) of the discolored SOF collected from the Teflon reactor walls. (E) FE-SEM image of SOF obtained from quartz, compared to (F) the SOF sample obtained from borosilicate, showing their morphological similarities.

## DISCUSION AND CONCLUSIONS

The several key findings can be observed already from the macroscopic photograph taken right after opening the Miller-Urey-type Teflon reactor are discussed briefly. The black coloration observed on surfaces below the electrodes results from elemental carbon particles forming on the electrodes. This effect is commonly seen in Miller-Urey-type experiments. The asymmetric darkening of the reactor is likely due to the attachment of charged particles generated by the spark, moving towards the electric field of the proximately placed generator.

The reactor walls in general are less coated with solid organic film (SOF) the borosilicate reactors (2). Indeed, samples collected from these areas show a distinctly different structure and composition: they are rich in fluorine and have a glue-like appearance (Fig. 1D). We hypothesize that certain organic compounds formed during the experiment may either partially dissolve in Teflon, leading to softening and coloration of the Teflon. Due to the residual Teflon in the wall samples, a direct comparison of the insoluble organic compounds with those obtained at the silica and water-air interface is difficult. Analysis of the insoluble organic matter on the quartz and water-air interfaces through FE-SEM imaging reveals the characteristic structure of SOF typically observed in our reference Miller-Urey experiments using borosilicate (Fig. 1E+F). These findings suggest that the presence of pure silica enables SOF formation. By using quartz instead of borosilicate, we can exclude a substantial contribution from other borosilicate glass components, such as boron, aluminum, and alkali (earth) metals, in the formation of insoluble organic matter. Further analysis of the molecular composition of this SOF and the "primordial soup" will clarify whether these are also unaffected by the change in material, supporting silica as a primary contributor in prebiotic chemistry within the Miller experiment.

Summarizing, SOF formation appears to be preferentially enhanced at silica-containing interfaces (Fig. 1A). We propose that free silanol groups either in solution or on solid surfaces, play a critical role in catalyzing reactions of primary precursor molecules generated by the electrical discharge, such as hydrogen cyanide and formamide (3). These reactions likely contribute to the formation of more complex organic molecules and/or their subsequent polymerization and agglomeration, ultimately resulting in the solid organic film observed in our study (2).

## REFERENCES AND ACKNOWLEDGEMENTS

- Criado-Reyes, J., García-Ruiz, J. M., M Bizzarri, B., Raffaele Saladino & Di Mauro, E (2021): The role of borosilicate glass in Miller-Urey experiment. *Scientific Reports*, 11, 21009.
- Jenewein, C., García-Ruiz, J.M. et al. Concomitant formation of protocells and prebiotic compounds under plausible early Earth atmosphere, *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)*, (Under review).
- Ruiz-Bermejo, M., De la Fuente, J. L., Pérez-Fernández, C. & Mateo-Martí, E. (2021): A Comprehensive Review of HCN-Derived Polymers. *Processes*, 9(4), 597.

We acknowledge the ERC "PROTOS" Project and the National Plan Project (PID2020-112986GB-I00) for the financial and technical support for this study.

# Residuos de construcción y su potencial aplicación en el tratamiento de drenaje ácido de minas

Mario Márquez-Lobo (1), Antonio Romero-Baena (1), Cinta Barba-Brioso (1), Olivia Lozano-Soria (1), Joaquín Delgado (1\*)

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

\* corresponding author: [jdelgado15@us.es](mailto:jdelgado15@us.es)

**Palabras Clave:** Aguas ácidas, reutilización de residuos, RCD. **Key Words:** Acid water, waste reutilization, C&DW.

## INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de minas (DAM) es uno de los principales problemas ambientales a nivel global. Este fenómeno que consiste en la generación de aguas ácidas con alta carga metálica se produce cuando los productos de desecho minero ricos en sulfuros se oxidan a la intemperie. En las últimas décadas se han desarrollado diversos sistemas de tratamiento, y entre ellos, el sistema pasivo sustrato alcalino disperso (DAS), descrito por Rötting et al. (2008), basado en columnas que contienen sustratos ricos en Ca y Mg dispuestos sobre virutas de madera para maximizar el área de reacción, ha resultado ser un método eficiente. Por ejemplo, estudios recientes de laboratorio han demostrado su elevada capacidad de neutralización de acidez y retención metálica (Delgado et al., 2019), fijando alrededor del 100% para Fe, Al y Cu, más del 70% para el resto de los elementos (As, Cd, Co, Ni, Pb, Zn) y 25% para  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sin embargo, la principal dificultad para implementar este tipo de sistemas de remediación de DAM a gran escala es el volumen y el alto coste asociado de los materiales reactivos a emplear (Barba-Brioso et al., 2023), haciendo inviable que sean sistemas pasivos. Por ello, este estudio pretende demostrar el potencial uso de residuos de la construcción y demolición (RCD) en sistemas tipo DAS, reemplazando a materiales reactivos de Ca y Mg de alta pureza y sobre todo costosos, con el objetivo de lograr un tratamiento efectivo y económicamente viable para este problema ambiental. Además, su utilización contribuiría de manera notable a la economía circular, dando a dichos residuos derivados de la construcción un uso ambientalmente sostenible.

## MATERIALES Y MÉTODOS

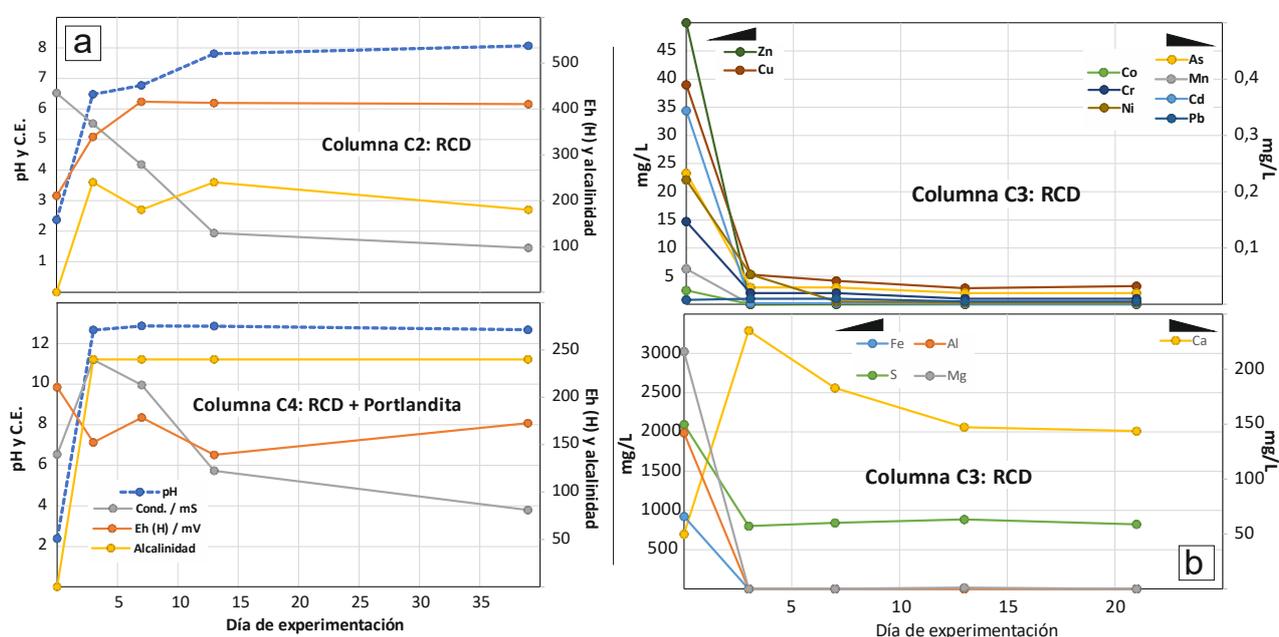
El área de estudio se ubicó en la mina La Preciosa II (Peñaflor, Sevilla), una pequeña mina abandonada de la Faja Pirítica Ibérica, donde antiguas galerías de extracción y residuos de pirita incontrolados en la superficie generan DAM, con valores de pH 2,66, conductividad 5,31 mScm<sup>-3</sup> y alta carga metálica, que acaba desembocando en un tributario del río Guadalquivir. Para su tratamiento se construyeron en laboratorio un total de 4 columnas de lixiviación directa basadas en los sistemas DAS, en las cuales se prepararon reactivos con diferentes tamaños de grano y dosificaciones para encontrar un equilibrio entre la reactividad y la permeabilidad (Tabla 1). Se procedió a un regado semanal con 150ml de AMD, y se recogieron lixiviados los días 19, 22, 26 y 29 de febrero; y 3 y 11 de marzo de cada una de las cuatro columnas en estudio. Se determinaron pH, Eh, conductividad y temperatura mediante sonda multiparamétrica, y la alcalinidad (como meq. CaCO<sub>3</sub>) mediante test rápido de laboratorio. Las muestras correctamente tratadas fueron almacenadas en refrigerador para la determinación de elementos mayores y traza mediante ICP-OES y aniones por cromatografía en los servicios centrales I+D de la Universidad de Sevilla.

**Tabla 1.** Dosificaciones propuestas para las columnas DAS de laboratorio.

C1		C2		C3		C4	
Material	% (v/v)	Material	% (v/v)	Material	% (v/v)	Material	% (v/v)
Viruta	75	Viruta	60	Viruta	65	Viruta	50
CDR (0,5-1mm)	25	CDR (<4 mm)	40	CDR (0,5-1 mm)	25	CDR (<4 mm)	40
				Portlandita	10	Portlandita	10

## HIDROQUÍMICA DE LOS LIXIVIADOS

Los valores de pH y concentraciones de metales obtenidos indican que las dosificaciones de reactivos propuestas tienen alta capacidad para neutralizar la acidez del AMD. El monitoreo durante dos meses de las columnas de lixiviación pone de manifiesto que los pares de columnas 1 y 2 (RCD) y 3 y 4 (RCD + Portlandita) presentaron un comportamiento hidroquímico similar (Fig. 1a), siendo el pH medio 8 (C1-C2) y superior a 12 en C3-C4, por la reactividad superior que aporta la portlandita. Los elementos contaminantes típicos del AMD (Fe, Al, Cu, Pb, Zn) disminuyen por debajo del límite de detección en las columnas C1 y C2, aunque son algo más elevados para Cu en C3 y C4 probablemente debido a su desorción a elevados pH. Además, es significativa la eliminación de  $\text{SO}_4^{2-}$  superior al 50%, alcanzando valores medios menores a 1000 mg/L lo que permite el vertido de las aguas tratadas a los cauces naturales (C4 cercano a 500 mg/L, Fig. 1b). Dichos valores son prometedores, ya que según Delgado et al. (2019) dicha eliminación no ha sido tan efectiva en otros estudios. Es importante destacar el aumento de la alcalinidad por encima de 200 meq.  $\text{CaCO}_3$  que, además, parecen asegurar una buena reactividad con el tiempo, y que permite la eliminación de la acidez neta en el sistema por encima del 97% en todos los caos. El sistema fue capaz de neutralizar de media 1324, 922, 141, 36 y 50 mg/L de S, Fe, Al, Cu y Zn, además de 2.6, 0.2, 0.3, 2.3, 0.13, 0.17, 0.002 mg/L de AMD tratado de Mn, As, Cd, Co, Cr, Ni y Pb.



**Fig 1.** a) Evolución temporal de parámetros fisicoquímicos y alcalinidad de las columnas C2 y C4, con reactivos de RCD y RCD + portlandita; b) Evolución temporal de la concentración de elementos traza en la columna C3 (tomada como ejemplo de eliminación de la carga metálica del AMD).

El uso de RCD como material reactivo de bajo coste en sistemas DAS es efectivo y capaz de retener elementos traza potencialmente contaminantes derivados de fuentes de AMD. Sin embargo, aunque la eliminación ha sido mayor en las columnas en las que se ha utilizado portlandita (C3 y C4), la alcalinidad de sus lixiviados es demasiado alta para su posible descarga en cuencas fluviales, unido a la posible redisolución de elementos tóxicos como el Cu. Se pretende profundizar en la investigación sobre la implementación de RCD combinados con otros residuos en sistemas de tipo DAS, mediante experimentación en laboratorio con un sistema complejos (varias etapas) y caudal constante a lo largo de un período extendido, evaluando así la efectividad del reactivo en el largo plazo.

## REFERENCIAS

- Rötting, T.S., Thomas R. C., Ayora, C. y Carrera, J. (2008): Passive treatment of acid mine drainage with high metal concentrations using dispersed alkaline substrate. *J Environ Qual.*, **37**, 1741-1751. DOI: [10.2134/jeq2007.0517](https://doi.org/10.2134/jeq2007.0517).
- Delgado J., Barba-Brioso C., Ayala D., Boski T., Torres S., Calderón E. y López F. (2019). Remediation experimento of Ecuadorian acid mine drainage: geochemical models of dissolved species and secondary minerals saturation. *ESPR*, **26**, 34854-34872. DOI: [10.1007/s11356-019-06539-3](https://doi.org/10.1007/s11356-019-06539-3).
- Barba-Brioso, C., Martín, D., Romero-Baena, A., Campos, P. y Delgado, J. (2023): Revalorisation of Fine Recycled Concrete in Acid Mine Water Treatment: A Challenge to a Circular Economy. *Minerals* **13**(8), 1028. DOI: [doi.org/10.3390/min13081028](https://doi.org/10.3390/min13081028).

# Valores de fondo y anomalías de uranio y torio en los suelos del suroeste de España

Domingo Martín (1\*), Juan Carlos Fernández-Caliani (2), Antonio Romero (1), Joaquín Delgado (1), Isabel González (1)

(1) Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. 41012. Universidad de Sevilla

(2) Dpto. de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. 21071. Universidad de Huelva

\* corresponding author: [dmartin5@us.es](mailto:dmartin5@us.es)

**Palabras Clave:** Elementos radiactivos, Fondo natural, Anomalías geoquímicas, Andalucía occidental. **Key Words:** Radioactive elements, Background values, Geochemical anomalies, Western Andalusia.

## INTRODUCCIÓN

El uranio (U) y el torio (Th) son los actínidos más abundantes en la corteza superior terrestre, con unas concentraciones medias de 2,6 mg kg<sup>-1</sup> (Hu & Gao, 2008) y 10,5 mg kg<sup>-1</sup> (Rudnick & Gao, 2003), respectivamente. Estos elementos radiactivos se concentran principalmente en minerales accesorios de rocas ígneas félsicas, como el zircón, apatito, allanita o la monacita, y se liberan de estos hacia a los suelos mediante procesos de erosión y meteorización. La presencia de U y Th en los suelos contribuye de forma significativa al fondo de radiactividad natural, lo que hace esencial su cuantificación tanto en la exploración minera, para identificar yacimientos potenciales, como en estudios geoquímicos ambientales que evalúan los riesgos radiológicos asociados. En este trabajo se han determinado las concentraciones totales de U y Th en suelos de las provincias de Cádiz, Córdoba, Huelva y Sevilla con litologías dominadas por granitos, esquistos, rocas sedimentarias y volcánicas; con el propósito de establecer los valores de fondo y detectar posibles anomalías.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Se analizaron 455 muestras de suelo y 92 de roca madre, recogidas en 300 emplazamientos de áreas rurales sin influencia de actividades antrópicas contaminantes. Los suelos se tomaron a dos profundidades (0-20 cm y 20-40 cm) con una barrena manual de tipo Edelman, empleando un muestreo aleatorio estratificado según la litología de la roca madre. Las muestras se secaron a temperatura ambiente, desagregaron y tamizaron a 2 mm antes de ser pulverizadas en un molino de ágata para su análisis químico. Las concentraciones totales de U y Th se analizaron por ICP-OES en un laboratorio acreditado (Activation Laboratories, Canadá), tras una digestión multiácida (HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-HCl-HF) a 260 °C. La calidad de los resultados analíticos fue controlada con el uso de materiales de referencia certificados, blancos de reactivos y muestras duplicadas.

El límite superior del fondo edafoquímico regional se calculó sumando a la mediana el doble de la mediana de la desviación absoluta (Me + 2MAD), un método robusto que minimiza la influencia de valores extremos (Reimann & De Caritat, 2017). La detección de valores atípicos se realizó mediante un análisis descriptivo basado en el diagrama de Tukey (ISO, 2018). Se calcularon los límites interiores (LIS) y exterior (LES) superiores para identificar anomalías débiles e intensas, respectivamente. Estos límites se establecieron en función del rango intercuartílico (IQR) y el tercer cuartil (Q3) de la distribución de los datos, de acuerdo con las fórmulas: LIS = Q3 + 1.5 × IQR y LES = Q3 + 3.0 × IQR.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos estadísticos presentados en la Tabla 1 muestran niveles de U y Th ligeramente elevados, tanto en superficie como en profundidad, en comparación con la mediana de los suelos de Europa (2,03 y 7,63 mg kg<sup>-1</sup>, Salminen, 2005). No obstante, estas concentraciones son inferiores a las registradas en los suelos españoles (2,9 y 13,4 mg kg<sup>-1</sup>, Locutura, 2012) y considerablemente más bajas que en los suelos del noroeste peninsular (12,4 y 17,7 mg kg<sup>-1</sup>, Taboada et al., 2006). Las mayores concentraciones en el área de estudio se detectaron en los Cambisoles desarrollados sobre rocas graníticas del batolito de los Pedroches, al norte de Córdoba, con valores medios de 7,58 mg kg<sup>-1</sup> de U y 28,50 mg kg<sup>-1</sup> de Th. Aún así, los niveles de U están muy por debajo del fondo típico de los suelos

derivados de granitos en el oeste de España (29,8 mg kg<sup>-1</sup>, Santos-Francés et al., 2018) y de los suelos contaminados con fosfoyesos en el entorno de Huelva (hasta 96,3 mg kg<sup>-1</sup>, Fernández-Caliani, 2012). Los contenidos más bajos de U y Th se obtuvieron en los suelos de la depresión del bajo Guadalquivir donde predominan arenas, margas y arcillas, con promedios de 1,92 y 7,70 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Los valores de fondo de U y Th en el suelo superficial (4,67 y 17,99 mg kg<sup>-1</sup>) superan a los del subsuelo (4,18 y 16,11 mg kg<sup>-1</sup>), aunque son inferiores al fondo regional de la roca madre (6,75 y 27,30 mg kg<sup>-1</sup>). La fuerte correlación de estos elementos ( $R^2= 0.80$ ) en ambos niveles de muestreo indica un origen común, mientras que su distribución en el perfil edáfico evidencia una clara diferenciación. En los suelos desarrollados sobre granitoides hercínicos de Sierra Morena se identificaron 4 y 7 anomalías intensas de Th y U, respectivamente. En conclusión, estos resultados sugieren que la litología de la roca madre es el principal factor que controla la abundancia y distribución de U y Th en los suelos de Andalucía occidental, un patrón previamente observado en otros elementos traza de interés económico y ambiental (Galán et al., 2008; Fernández-Caliani et al., 2020).

Elemento (mg kg <sup>-1</sup> )	U	Th
Límite de detección	0,5	0,2
Suelo superficial (0-20 cm), 298 muestras		
Mediana	2,30	8,80
Fondo regional	4,67	17,99
Valor umbral de anomalías débiles	6,10	23,30
Valor umbral de anomalías intensas	8,80	33,50
Suelo subsuperficial (20-40 cm), 157 muestras		
Mediana	2,10	8,35
Fondo regional	4,18	16,11
Valor umbral de anomalías débiles	5,65	21,40
Valor umbral de anomalías intensas	8,20	30,40
Roca madre, muestra total, 92 muestras		
Mediana	2,90	10,70
Fondo regional	6,75	27,30

**Tabla 1.** Concentraciones de U y Th en diferentes profundidades del suelo y en la roca madre, valores de fondo y umbrales de anomalías.

## REFERENCIAS

- Fernández-Caliani, J.C. (2012): Risk-based assessment of multimetallic soil pollution in the industrialized peri-urban area of Huelva, Spain. *Environ. Geochem. Health*, **34**, 123–139.
- Fernández-Caliani, J.C., Romero, A., González, I. & Galán, E. (2020): Geochemical anomalies of critical elements (Be, Co, Hf, Sb, Sc, Ta, V, W, Y and REE) in soils of western Andalusia (Spain). *Appl. Clay Sci.*, **191**, 105610.
- Galán, E., Fernández-Caliani, J.C., González, I., Aparicio, P. & Romero, A. (2008): Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South–West Spain. *J. Geochem. Expl.*, **98**, 89–106.
- Hu, Z. & Gao, S. (2008): Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update. *Chem. Geol.*, **253**, 205–221.
- ISO, International Organization for Standardization (2018): Soil quality – Guidance on the determination of background values. International Standard ISO 19258.
- Locutura, J., Bel-lan, A., García-Cortés, A. & Martínez-Romero, S. (2012): Atlas Geoquímico de España. *Inst. Geol. Min. Esp.*, Madrid, 592 p.
- Reimann, C. & De Caritat, P. (2017): Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Sci. Total Environ.*, **578**, 633–648.
- Rudnick, R.L. & Gao, S. (2003): Composition of the continental crust. In “Treatise on Geochemistry”, H.D. Holland, K.K. Turekian, Eds., vol. 3. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 1–64.
- Salminen, R. (2005): Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps. Geological Survey of Finland. <http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas>.
- Santos-Francés, F., Gil, E., Martínez-Graña, A., Alonso, P., Ávila, C., & García-Sánchez, A. (2018): Concentration of uranium in the soils of the west of Spain. *Environ. Pollut.*, **236**, 1–11.
- Taboada, T., Martínez-Cortizas, A., García, C. & García-Rodeja, E. (2006): Uranium and thorium in weathering and pedogenetic profiles developed on granitic rocks from NW Spain. *Sci. Total Environ.*, **356**, 192–206.

# Chlorhexidine-clay nanostructured materials of potential interest in biomedical applications

Celia Martín-Morales, Pilar Aranda, Eduardo Ruiz-Hitzky\*

Materials Science Institute of Madrid, CSIC, c/Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid (Spain)

\*corresponding author: [eduardo@icmm.csic.es](mailto:eduardo@icmm.csic.es)

**Keywords:** Chlorhexidine, Clay minerals, Montmorillonite, Sepiolite, Intercalation, Adsorption

## INTRODUCTION AND OBJECTIVES

Since prehistoric times, clays have been used for human health applications (Carretero et al., 2013). Drug stability is often enhanced by encapsulation in clay minerals, based on intercalation processes in smectites such as montmorillonite, or adsorbed in microporous clays such as sepiolite, palygorskite or halloysite. The resulting clay-drug hybrids are increasingly used to control drug release over time and even to protect them from degradation (Viseras et al., 2007). Many researchers have contributed to the preparation of new clay-drug compounds by assembling clays and drugs with very different therapeutic activities. For example, in our research group we have assembled smectites (montmorillonite), microfibrillar (sepiolite) and nanotubular (halloysite) clay minerals and related solids (e.g. DLH), with antidiabetic (e.g., metformin) (Rebitski et al., 2020), anticancer (e.g., 5-aminosalicylic acid (Ribeiro et al., 2014), analgesic (ibuprofen) and antimicrobial (salicylic acid) drugs (Lizuzzo et al., 2020). The present work describes the preparation and characterization of nanostructured hybrids based on the assembly of chlorhexidine (CHX) to montmorillonite and sepiolite. CHX is an antiseptic agent with bactericidal and fungicidal action, being on the World Health Organization's list of Essential Medicines required in a health care system (Wikipedia, retrieved 15/11/2024 from <https://es.wikipedia.org/wiki/Clorhexidina>). CHX is widely used in dental hygiene and general dentistry, being also used for topical cleaning and disinfection of wounds and burns, erosions and abrasions, gynecological cleaning, etc. The antimicrobial effect of chlorhexidine gluconate is due to the destruction of the microbial cell membrane. From the chemical point of view the CHX formulae is shown in Fig. 1, receiving the IUPAC name of (1E)-2-[6-[(amino-[(E)-[amino-[amino-(4-chloroanilino)methylidene]amino)methylidene]amino]hexyl]-1-[amino-(4-chloroanilino) methylidene] guanidine]. Highly polar amino groups are well suited for intercalation, either as neutral species or capable of being protonated to be intercalated by ion-exchange mechanisms.

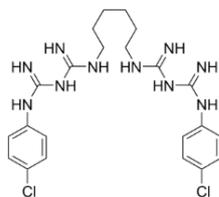


Fig. 1. Chemical structure of chlorhexidine

## ADSORPTION OF CHLORHEXIDINE ON MONTMORILLONITE AND SEPIOLITE

Clay-chlorhexidine hybrid materials have been prepared using chlorhexidine (CHX) digluconate in 20% solution in water, supplied by Sigma Aldrich and high purity samples of two clay minerals: i) Na-montmorillonite (MONT) sample (marketed by Southern Clay Products, Inc., as Cloisite®Na), and ii) natural sepiolite (SEP) marketed by TOLSA S.A. as Pangel S9 ('rheological grade'). The CHX adsorption processes of MONT and SEP has been studied at 25°C using 100 mg of sepiolite and 25 mL of CHX aqueous solutions at different initial concentrations with the aim to obtain the corresponding adsorption isotherms. The clay-CHX dispersions are stirred in an orbital shaker for 48 hours, and then the solutions are centrifuged, separating the solid from the supernatant, the recovered solid being left to dry in an oven at 65°C at the ambient atmosphere for a minimum of 12 h. The equilibrium concentrations of CHX present in the supernatants is determined by application of the Beer-Lambert law by acquiring the absorbance values from the UV-Vis spectra (CHX digluconate has an absorbance maximum at about 254 nm). Maximum values of CHX adsorption have been determined in the range of 40-65 mmoles/100 g of clay mineral.

## CHARACTERIZATION OF CHLORHEXIDINE-CLAY HYBRID NANOMATERIALS

Various physicochemical techniques such as powder X-ray diffraction (XRD), IR spectroscopy (ATR and FTIR), elemental chemical analysis, UV-Vis spectroscopy (for liquids and solids) have been applied to characterize the CHX-clay compounds. XRD (Fig. 2) of the materials obtained by treatment of Na-montmorillonite with CHX indicate that chlorhexidine has the ability to intercalate the layers of the smectite. An increase in the basal spacing of about 0.5 nm is observed, which can be attributed to a planar arrangement of the CHX molecule on the interlamellar space of the phyllosilicate.

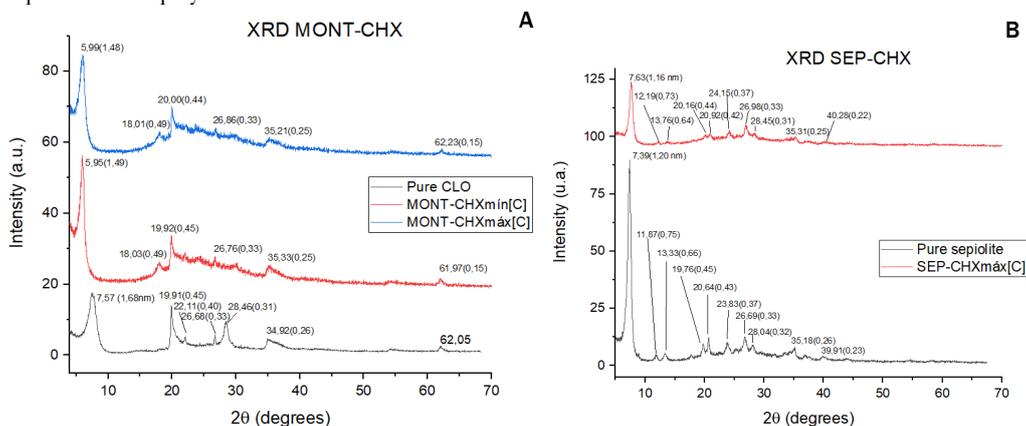


Fig. 2 Powder X-ray diffractograms of A) SEP-CHX and B) MONT-CHX (in parentheses: distances in nm)

The IR spectra of the resulting CHX-clay solids show typical adsorption bands of amino groups and C-H stretching and deformation vibrations (see e.g. bands at 2935, 2860, 1420 and 1370  $\text{cm}^{-1}$ ) and UV-Vis spectra (255, 292 and 355 nm) are characteristic of CHX having the ability to form molecular aggregates.

## CONCLUSIONS

Chlorhexidine, as a digluconate solution, interacts with montmorillonite and sepiolite generating nanostructured materials in which the drug associates with the clay, intercalating on the montmorillonite and adsorbing on the external surface of the sepiolite. These materials are potentially of application for the controlled delivery of CHX. The bactericidal properties and release kinetics of the antiseptic assembled to the clay minerals remain to be studied.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Authors thank financial support to the Agencia Estatal CSIC and to the Agencia Estatal de Investigación, MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (Spain) and “ERDF A way of making Europe” (EU) through the projects PIE 202460E199 and PID2022-137889OB-I00), respectively.

## REFERENCES

- Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P., & López-Galindo (2007). Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. *Applied Clay Science*, **36**, 37-50. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.07.006>
- Carretero, M., Gomes, C., & Tateo, F. (2013). Clays, drugs, and human health. In *Developments in clay science* (Vol. 5, pp. 711-764). Elsevier. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00025-1>
- Lisuzzo, L., Wicklein, B., Dico, G. L., Lazzara, G., Del Real, G., Aranda, P., & Ruiz-Hitzky, E. (2020). Functional biohybrid materials based on halloysite, sepiolite and cellulose nanofibers for health applications. *Dalton Transactions*, **49**, 3830-3840. DOI: [10.1039/C9DT03804C](https://doi.org/10.1039/C9DT03804C)
- Rebitski, E. P., Darder, M., Sainz-Diaz, C. I., Carraro, R., Aranda, P., & Ruiz-Hitzky, E. (2020). Theoretical and experimental investigation on the intercalation of metformin into layered clay minerals. *Applied Clay Science*, **186**, 105418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105418>
- Ribeiro, L. N., Alcântara, A. C., Darder, M., Aranda, P., Araújo-Moreira, F. M., & Ruiz-Hitzky, E. (2014). Pectin-coated chitosan-LDH bionanocomposite beads as potential systems for colon-targeted drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, **463**, 1-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.12.035>

# Evolución de la morfología y tamaño de iberulitas en la Península Ibérica durante la intrusión de polvo de origen sahariano de 2022

Iker Martínez-del-Pozo (1\*), Xabier Arroyo (2), Inmaculada Ferri-Moreno (1), Mari Luz García-Lorenzo (1) y José María Esbrí (1)

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

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

\* corresponding autor: ikerma01@ucm.es

**Palabras clave:** Iberulita, Calima, Aerosol, DRX, MEB-EDX. **Key Words:** Iberulite, Saharian dust intrusion, Aerosol, XRD SEM-EDX.

## INTRODUCCIÓN

Los eventos de calima se generan debido a la intrusión de grandes cantidades de polvo procedentes de zonas áridas y semi-áridas, principalmente de los desiertos del Sahara y el Sahel en el caso de la Península Ibérica. El evento de calima estudiado se desarrolló entre los días 14 y 17 de marzo de 2022, generando el depósito de material particulado en todo el territorio de la Península Ibérica. Durante esta intrusión se sobrepasaron los estándares europeos de calidad de aire para la salud humana de PM<sub>10</sub> ( $> 1000 \mu\text{g m}^{-3}$ ) en algunas zonas de la Península. En eventos anteriores, se describieron en Mallorca, Tenerife y Granada unas partículas semiesféricas de gran tamaño (30 - 200  $\mu\text{m}$ ), denominadas iberulitas por Díaz-Hernández y Párraga (2008). Estos agregados semiesféricos, con una concavidad en uno de sus polos, se originan mediante la interacción de partículas de polvo con gotas de agua que caen en los niveles más bajos de la troposfera. La estructura de estos agregados se desarrolla en el flujo de materia dentro de las gotas de agua debido a la acción de fuerzas hidrodinámicas y a la evaporación del agua durante su caída (Díaz-Hernández y Párraga, 2008; Párraga et al., 2021). En este estudio se tomaron muestras de polvo de diversas áreas afectadas por el evento de calima, realizando una caracterización mineralógica y morfológica que permitió observar las diferencias existentes y la presencia y evolución de iberulitas en zonas del interior de la Península Ibérica.

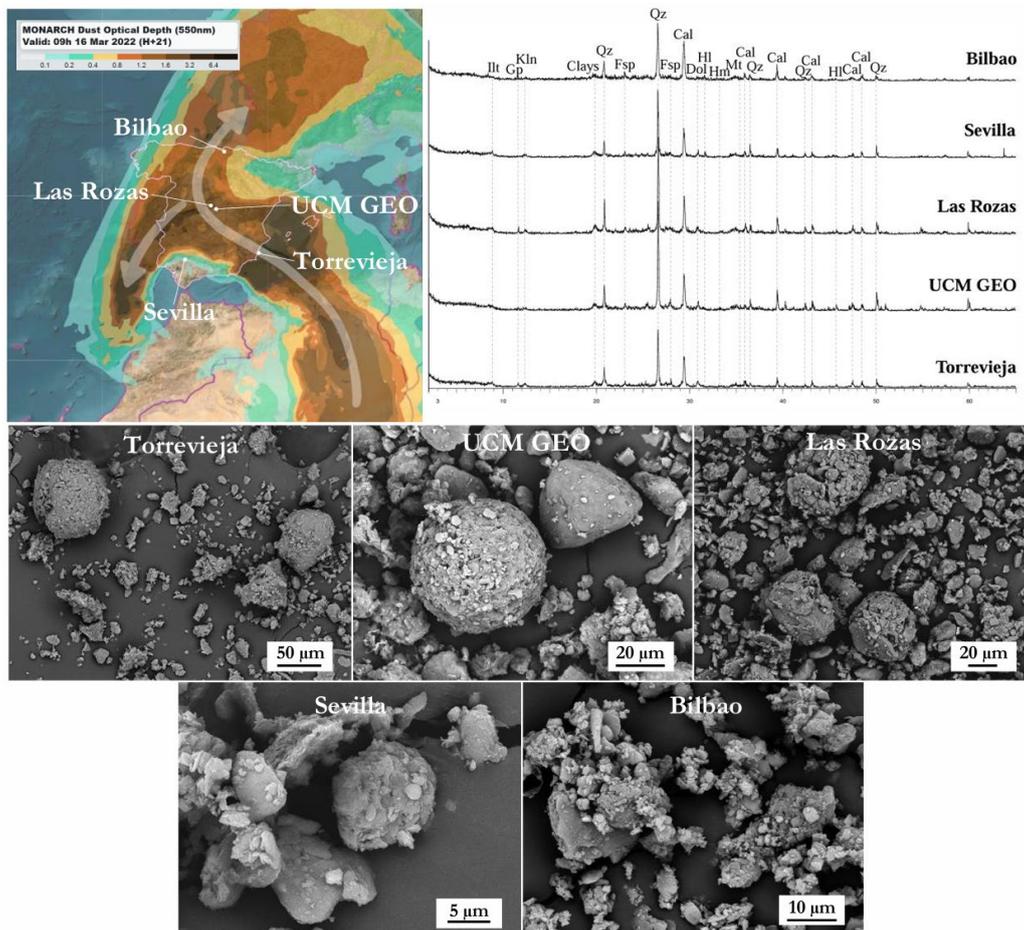
## METODOLOGÍA

En este trabajo se han recogido cinco muestras de polvo de calima depositadas en Bilbao, Las Rozas (Madrid), Madrid (Facultad de Ciencias Geológicas), Sevilla y Torreveja (Alicante). Para la identificación y semicuantificación mineralógica se ha realizado una caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) en muestra de polvo y en agregados orientados. Además, se ha realizado una caracterización morfológica y química mediante microscopía electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de rayos X (MEB-EDX) en la Unidad de Técnicas Geológicas de la UCM.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición mineralógica está dominada principalmente por cuarzo (entre 30 % en Torreveja y 42 % en UCM GEO) y minerales de la arcilla (entre 26 % en Torreveja y 36 % en Bilbao), seguido de calcita (entre 13 % en UCM GEO y 20 % en Bilbao), feldespatos (entre 8 % en Bilbao y 19 % en Torreveja) y dolomita (entre 3 % en Bilbao y Las Rozas y 5 % en Sevilla y Torreveja) (Fig. 1). Las fases minerales de yeso, halita y óxidos de hierro se presentan en una baja concentración. Los métodos de difracción convencionales indican una mineralogía de arcillas heterogénea. Las muestras contienen mica-illita, palygorskita, caolinita, clorita y esmectita. Los resultados de la

caracterización MEB-EDX indican una mayor presencia de iberulitas en Torrevieja, seguido por UCM GEO y Las Rozas, con tamaños máximos de 212, 100 y 71  $\mu\text{m}$ , respectivamente. En las muestras de Sevilla y Bilbao no se observan este tipo de agregados. Las iberulitas tienen una capa externa de partículas finas compuesta de minerales de la arcilla, óxidos de hierro, yeso y halita, y una capa interna de partículas más gruesas, compuesta de cuarzo, feldespatos, calcita y dolomita.



**Fig. 1.** Mapa de los puntos de la recogida de muestras y de la pluma de polvo del evento de calima el 16 de marzo de 2022 a las 9:00 am (tomado de AEMET). Difractogramas de las muestras recogidas en los diferentes puntos de la Península Ibérica. Qz: cuarzo; Cal: calcita; Dol: dolomita; Fdk: feldespato potásico; Plg: Plagioclasa; Hl: halita; Clays: filosilicatos; Hm: hematites; Mt: magnetita. Imágenes BSE de MEB de las iberulitas encontradas en cada muestra.

## CONCLUSIONES

En este estudio se describen por primera vez variaciones encontradas en la morfología y tamaño de iberulitas, relacionadas con procesos de transporte, diferencias mineralógicas, condiciones climáticas locales, humedad relativa y cantidad de material particulado atmosférico durante el episodio de advección de polvo sahariano de 2022.

## REFERENCIAS

- Párraga, J., Martín-García, J.M., Delgado, G., Molinero-García, A., Cervera-Mata, A., Guerra, I., Fernández-González, M.V., Martín-Rodríguez, F.J., Lyamani, H., Casquero-Vera, J.A., Valenzuela, A., Olmo, F.J. & Delgado, R. (2021): Intrusions of dust and iberulites in Granada basin (Southern Iberian Peninsula). Genesis and formation of atmospheric iberulites. *Atmospheric Research*, 248, 105260. DOI: 10.1016/j.atmosres.2020.105260.
- Díaz-Hernández, J.L. & Párraga, J. (2008): The nature and tropospheric formation of iberulites: Pinkish mineral microspherulites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 3883-3906. DOI: 10.1016/j.gca.2008.05.037.

# Adecuación metodológica para la caracterización geoquímica y mineralógica al estudio de sedimentos marinos

Salvadora Martínez López (1\*), Carmen Pérez Sirvent (1), María J. Martínez Sánchez (1), Francisco A. Guardiola Abellán (2), M. Luz Tudela Serrano (3), M. de los Ángeles Esteban Abad (2)

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

(2) Departamento de Biología Celular e Histología. Universidad de Murcia 30100, Murcia (España)

(3) Departamento de Geografía. Universidad de Murcia 30100, Murcia (España)

\* corresponding author: [salvadora.martinez@um.es](mailto:salvadora.martinez@um.es)

**Palabras Clave:** Sedimentos dragados, Mar Menor, geoquímica, mineralogía. **Key Words:** dredged material, Mar Menor, geochemistry, mineralogy.

## INTRODUCCIÓN

La actividad marítima que se registra en puertos y dársenas representa un importante proceso de sedimentación que requiere de actividades de dragado. También se realizan otras operaciones de dragado con fines ambientales para la eliminación de contaminantes, restauración de hábitats y servicios ecosistémicos, regeneración de playas y reducción de sedimentos. El volumen de material dragado ha experimentado desde mediados del siglo XX un crecimiento exponencial, calculándose una media de 600 Mm<sup>3</sup> de material dragado anualmente a nivel mundial. En España se registra una media de 8 Mm<sup>3</sup> anuales. Este material geológico obtenido se cataloga como residuo sólido que presenta diferentes tipos de contaminantes y constituye un problema ambiental de relevancia mundial. Para dar respuesta a esta problemática, que no conoce fronteras al tratarse del medio marino, surgen diferentes convenios internacionales, recomendaciones y directrices a nivel nacional. La revisión de dicha normativa pone de manifiesto que, a la hora de llevar a cabo un proyecto de dragado, existe un vacío científico-técnico que conlleva una serie de problemas. En este proyecto de investigación (*Adecuación metodológica de la caracterización geoquímica de los sedimentos marinos para usos productivos innovadores* - GEOSEM) se plantea el objetivo de desarrollar una metodología científica-técnica, basada en conocimientos e investigaciones geoquímicas, mineralógicas y ecotoxicológicas, no contempladas en la normativa actual, que posibiliten la viabilidad técnica, económica y ambiental de los proyectos de actividades dragantes, así como desarrollar nuevos usos productivos para que el material dragado pueda ser valorizado y gestionado de forma eficiente.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Los Nietos (área de estudio; Fig. 1), se sitúa al sureste de España, en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia. El área seleccionada se identifica como una de las zonas singulares de la Región de Murcia que precisa especial atención, como es la Laguna salada del Mar Menor. Se llevó a cabo la toma de una muestra preliminar del proyecto, con un corer, tomando un perfil de unos 50 cm aproximadamente de profundidad (Fig. 2) y 3 kg de sedimentos marinos. La muestra fue secada, tamizada para separar la fracción gruesa, así como los restos de organismos y molida. Todas las determinaciones se realizaron en la fracción < 2mm. La muestra fue digerida en microondas y para la determinación química de los elementos se usó un ICP-MS. El análisis mineralógico se realizó mediante difracción de Rayos X con un difractómetro PW3040 Philips en muestra molida < 50 µm, método de polvo. El difractograma fue interpretado con el programa X Powder, utilizando la base de datos PDF2.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestra un resumen de la determinación geoquímica del agua A) y sedimentos B) en la zona de estudio. En las muestras de aguas, las concentraciones determinadas se encuentran por debajo de lo establecido en el Real Decreto 817/2015 por el que se establecen los criterios de evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad, a excepción del níquel que muestra una concentración ligeramente superior a la establecida (20 µg/L). La muestra homogeneizada de sedimentos mostró un porcentaje elevado en gravas (en torno al 70%), tal y como se puede observar en la figura 2 y muy bajo contenido en restos de organismos acuáticos. En la parte B de

la Tabla 1, se muestran los resultados determinados en los sedimentos dragados de la zona estudiada y la clasificación del material según establecen las Directrices para la caracterización del material dragado (DCMD, 2021). Según los resultados obtenidos el material se clasifica en el Nivel de Acción B, considerándose concentraciones moderadas de contaminación. Estos sedimentos podrían tener usos productivos en medio ambiente y en obras públicas. No obstante, requiere de la determinación de otros parámetros complementarios no contemplados en la DCMD (2021), como es el análisis de la composición mineralógica. Los sedimentos dragados están compuestos principalmente por aragonito, calcita, halita, filosilicatos a 7, 10 y 14 Å (caolinita, illita, clorita) y cuarzo. El yeso, dolomita y feldespatos son también minerales presentes en estas muestras. En este caso el componente más abundante es illita (40%), seguido de calcita (20%), cuarzo 20%, clorita (10%) y aragonito (10%).



**Fig 1.** Localización de la zona de estudio. **Fig 2.** Muestra estudiada.

**Tabla 1.-** Concentración de elementos determinadas en agua de mar y sedimentos dragados de la zona de estudio.

Aguas	(µg/L)	[As]	[Cd]	[Pb]	[Ni]	[Cr]	[V]	[Ti]
		5,07	0,12	0,29	0,37	0,52	0,68	0,02
(mg/L)	[Se]	[Fe]	[Sb]	[U]	[Al]	[Be]	[Mn]	
	0,59	0,98	0,75	3,12	<0.01	0,37	0,06	
Sedimentos	N.A.A	[Mg]	[Na]	[K]	[Ca]	[Sr]	[Zn]	[Cu]
		1707	14058	519	524	11,7	0,02	0,01
Sedimentos	N.A.A	[As]	[Cd]	[Pb]	[Ni]	[Cr]	[V]	[Ti]
		31,5	2,2	562,4	9,5	14,3	28,9	0,2
	N.A.B	[Se]	[Sr]	[Al]	[Hg]	[Zn]	[Mo]	[Mn]
0,3	499,1	9883,7	0,1	802,1	0,9	839,8		
N.A.C	[Mg]	[Na]	[K]	[Ca]	[Fe]	[Co]	[Cu]	
	11077	9846,7	5032,1	16643,2	15911,5	4,4	11,5	

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran concentraciones de contaminantes aceptables para el uso de baño de las aguas. Los sedimentos dragados se clasifican en un nivel de Acción B, lo que requiere estudios complementarios para determinar sus posibles usos productivos. La determinación de la composición mineralógica de los sedimentos marinos es fundamental para poder conocer la composición elemental exacta del material dragado, y actualmente es una técnica no contemplada en las actuales Directrices de Caracterización del material dragado.

Este trabajo forma parte del programa ThinkInAzul y está financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades con fondos de la Unión Europea NextGenerationEu (PRTR- C17.I1) y por parte de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia-Fundación Séneca.

## REFERENCIAS

- Bolam, S.G. (2012): Impacts of dredged material disposal on macrobenthic invertebrate communities: A comparison of structural and functional (secondary production) changes at disposal sites around England and Wales. *Mar. Pollut. Bull.*, 64, 2199-2210.
- Directrices para la caracterización del material dragado y su reubicación en aguas del dominio público marítimo-terrestre de 2021 (DCMD, 2021).
- Li, H., Han, Y., Jin, J., Gao, P., Zhou, Z. (2023): Process mineralogy approach to optimize curing-leaching in vanadium-bearing stone coal processing plants. *Int. J. Min. Sci. Technol.*, 33, 123-131.
- Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.

# Geoquímica de la Calima

Salvadora Martínez López (1\*), Lucia Belén Martínez Martínez (1), María José Martínez Sánchez (1), Carmen Pérez Sirvent (1)

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

\* corresponding author: [salvadora.martinez@um.es](mailto:salvadora.martinez@um.es)

**Palabras Clave:** Calima, polvo, tormentas de polvo, geoquímica, **Key Words:** Calima, dust, dust storms, geochemistry

## INTRODUCCIÓN

La RAE define la calima como “*Accidente atmosférico consistente en partículas de polvo o arena en suspensión, cuya densidad dificulta la visibilidad*”. La caracterización geoquímica de la calima, o lo que es lo mismo, las partículas de polvo sahariano, ayudan a determinar su composición e identificar posibles efectos perjudiciales para la salud humana, así como a la calidad que puede aportar al suelo donde se deposita. Autores como Gieré y Querol en 2010 ponen de manifiesto que el impacto que provoca el polvo procedente del desierto en la dinámica atmosférica y el clima es muy importante. Los efectos de la calima están estrechamente relacionados con las propiedades químicas que presenta el polvo, el tamaño de la partícula, así como la composición mineralógica. La composición mineralógica es una propiedad muy importante, dado que cuando las partículas de polvo presentan minerales como palygorskita, representa un peligro cancerígeno potencial para la salud debido a su alto contenido en fibras. Los minerales presentes en las partículas de polvo también son muy importantes para identificar el posible origen de la tormenta de polvo, de forma que un abundante contenido en palygorskita e illita, así como carbonatos, es típico del norte y noroeste del Sahara, mientras que un bajo contenido en clorita y cantidades significativas de esmectitas y caolinitas indican un origen del Sur occidental del Sahara (Scheuven et al., 2013; Rodríguez-Navarro et al., 2018).

## MATERIAL Y MÉTODOS

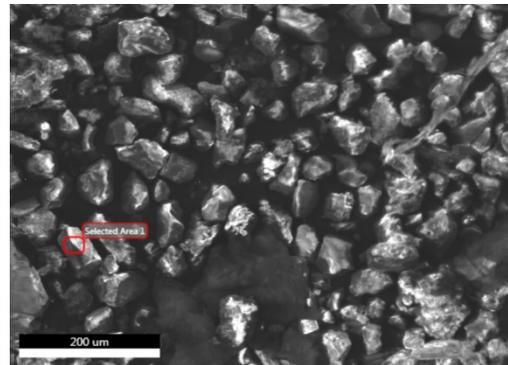
La zona de estudio corresponde al término municipal de Puerto Lumbreras dentro de la Región de Murcia. Las muestras de calima, o polvo sahariano depositado, fueron tomadas en 3 zonas diferentes. Por un lado se tomaron dos muestras en una zona rural, alejada de toda posible influencia urbana. Las muestras fueron recogidas durante dos episodios distintos, ocurridos uno en el año 2023 (M1) (Fig. 1) y otro en abril de 2024 (M2, Fig. 2). Otra muestra fue tomada en un edificio del centro de la ciudad de Murcia (M3), durante el mismo episodio de 2024. Para este trabajo se seleccionaron los resultados geoquímicos y mineralógicos de las muestras M1 y M2 y la composición mineralógica y el análisis de microcopia de M3 (Fig 3). Las muestras fueron secadas y molidas para posteriormente realizar la digestión en microondas. Para la determinación química de los elementos se usó un ICP-MS. El análisis mineralógico se realizó mediante difracción de Rayos X con un difractómetro PW3040 Philips en muestra molida <50  $\mu\text{m}$ , método de polvo. El difractograma fue interpretado con el programa Xpoder, utilizando la base de datos PDF2.



**Fig 1.** Calima (M1)



**Fig 2.** Calima (M2)



**Fig 3.** Calima (M3)

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la caracterización geoquímica de las muestras de calima (M1 y M2) analizadas se muestran en la Tabla 1. En los elementos potencialmente tóxicos como As, Cd, Hg, Pb se determinan bajas concentraciones. El contenido en elementos determinado es coherente con los resultados obtenidos por Rodríguez-Navarro et al., 2018 durante un episodio de lluvia roja, no obstante, en nuestro caso se determinaron valores de concentraciones más bajos. Las concentraciones determinadas de elementos considerados potencialmente tóxicos como As, Cr, Cd, Co, Cu, Hg, Ti, Se, se encuentran por debajo de los valores NGR establecidos en las Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, superándose solamente para Pb en 5 ppm. En cuanto al contenido en macro y micronutrientes de la calima son materiales que se pueden considerar que aportan fertilidad a los suelos.

**Tabla 1.-** Concentración de elementos determinados en las muestras de calima (mg/kg).

Muestra	Co	Ni	V	Cr	As	Se	Sr	Mo	Cd	Hg	Pb
M1	10.1	26.7	66.9	43.1	6.5	1.4	150.8	1.1	0.2	0.05	16.1
M2	8.8	21.6	58.3	37.5	6.3	1.3	107.4	0.8	0.1	0.04	15.9
Muestra	Na	Al (%)	K (%)	Cu	Zn	Mn	Fe (%)	Ti			
M1	7214.5	2,4	1,6	20.8	60.9	331.4	2,1	0.3			
M2	5185.3	2,1	1,3	19.5	56.2	307.2	1,8	0.3			

En la Tabla 2 se muestra la composición mineralógica determinada para cada una de las muestras analizadas. En su composición mineralógica no se identifican minerales considerados perjudiciales para la salud. Presentan un contenido alto en carbonatos, por lo que acorde con los resultados propuestos por autores como Scheuven et al., 2013; Rodríguez-Navarro et al., 2018, se podría considerar que los episodios de calima registrados en la Región de Murcia son materiales procedentes del norte del desierto del Sahara.

**Tabla 2.-** Composición mineralógica de las muestras de calima.

Muestra	calcita	dolomita	cuarzo	albita	caolinita	clinocloro	ilita	yeso
M1	9	28	13	12	8	7	19	4
M2	8	28	14	11	10	7	17	5
M3	9	29	13	12	8	7	18	4

En la Figura 3 se muestra la imagen de microscopía electrónica de la muestra M3. La composición resultante de la microscopía que se ha realizado sobre una partícula, tal y como se indica en la Figura 3, muestra que se trata de un silicato que presenta alto contenido en Si, en torno al 21%, aluminio 6%, Ca y Fe en torno al 3% y en menor concentración Na, Mg, K y también se determinó S en muy bajo contenido (0.71%).

## CONCLUSIONES

Los resultados geoquímicos y mineralógicos determinados en las muestras de calima estudiadas no presentan una composición geoquímica que represente efectos tóxicos potenciales para la salud humana. No obstante, es necesario tener en cuenta el efecto perjudicial que representan estos materiales en cuanto al tamaño de partícula. Presentan gran contenido en elementos considerados nutrientes para la fertilidad de los suelos. No se observan diferencias significativas entre las muestras recogidas entre zonas urbanas y rurales y se puede postular un origen de la zona norte del Sahara.

## REFERENCIAS

- Gieré, R., Querol, X. (2010): Solid particulate matter in the atmosphere, *Elements*, **6**, 215-222.
- Rodríguez-Navarro, C., Di Lorenzo, F., Elert, K. (2018): Mineralogy and physicochemical features of Saharan dust wet deposited in the Iberian Peninsula during an extreme red rain event. *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, 10089–10122, 2018.
- Scheuven, D., Schütz, L., Kandler, K., Ebert, M., and Weinbruch, S. (2013): Bulk composition of northern African dust and its source sediments – A compilation, *Earth-Sci. Rev.*, **116**, 170–194.

# Geoquímica de los sedimentos contaminados por prácticas agrícolas del humedal de Laguna Honda (provincia de Jaén, España)

Antonio Medina Ruiz (1), Juan Jiménez-Millán (1\*), Isabel Abad (1), Rosario Jiménez-Espinosa (1)

(1) Departamento de Geología y CEACTEMA, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas, 23071, Jaén (España)

\* corresponding author: [jmillan@ujaen.es](mailto:jmillan@ujaen.es)

**Palabras Clave:** humedales salinos, Laguna Honda, contaminación agrícola. **Key Words:** saline wetlands, Laguna Honda, agricultural pollution

## INTRODUCCIÓN

Los humedales suponen una parte esencial del patrimonio natural, al ser uno de los ambientes con mayor biodiversidad del planeta. La preservación de los mismos es transcendental dada su capacidad para regular los recursos hídricos y condicionar el ciclo hidrológico. Pueden acumular sedimentos que promueven el desarrollo de hábitats para la vida silvestre y su conservación como sistemas terrestres. Sin embargo, en el área mediterránea, los humedales se ubican con frecuencia en depresiones topográficas de áreas de cultivo, que contribuye a la acumulación de importantes cantidades de nutrientes y sustancias tóxicas residuales (como metales pesados) utilizadas en las prácticas agrícolas (Medina et al., 2024 a, b). La concentración de materia orgánica en descomposición por importantes comunidades de microorganismos y la presencia de áreas con inundación estacional promueven variaciones en las condiciones redox que controlan la fijación o movilidad de metales y hacen que los humedales sean sistemas sensibles a la acumulación de algunos elementos traza (Smieja et al., 2022).

Laguna Honda es un sistema morfogenético kárstico por disolución de evaporitas desarrollado en arcillas, margas, yesos triásicos y masas aisladas de carbonatos. La alimentación hídrica es de tipo mixto, con aguas subterráneas y superficiales. Se trata de una laguna endorreica con una superficie inundada de 8,5 ha y una cuenca hidrográfica de 96,2 ha situada entre olivares. La zona más profunda se ubica en su extremo S-SW, con 2,5 m y las zonas N y E de la laguna forman una zona deltaica que suele quedar expuesta en los periodos de estiaje. La mineralización de sus aguas puede alcanzar concentraciones hipersalinas (70 g/l en aguas bajas) y sus aguas son cloruradas sulfatadas magnésicas cálcicas. Medina et al. (2024 a, b) mostraron que la asociación mineral de los sedimentos está formada por cuarzo, carbonatos, illita y clorita y cantidades significativas de yeso, halita, sulfuros y feldespatos. Los sulfuros de Fe, Cu y Hg están homogéneamente repartidos en los sedimentos más ricos en materia orgánica, donde también es frecuente la presencia de aragonito. Estos trabajos han revelado la presencia de Cu, Au y Hg como contaminantes sedimentarios comunes que pueden producir una degradación ambiental intensa en humedales ubicados en áreas de cultivo como resultado de actividades antropogénicas. Este trabajo persigue mejorar el conocimiento del comportamiento de los metales en este ambiente de lago salino integrando la caracterización geoquímica de los sedimentos de este humedal con los procesos minerales y biogeoquímicos que ocurren en el mismo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se analizaron geoquímicamente, mediante fluorescencia de rayos X para elementos mayores e ICP MS para minoritarios y trazas, un conjunto de 130 muestras a diferentes profundidades distribuidas homogéneamente en una red de muestreo de 47 puntos. La relación entre los aportes detríticos, el contenido de materia carbonosa, la cristalización autigénica de minerales y los procesos de fijación de elementos traza en el humedal de Laguna Honda se evaluó mediante un análisis factorial utilizando el software estadístico Statgraphics 19 (Universidad de Jaén). Se obtuvieron cuatro componentes que explican el 87.28% de la varianza del sistema (Tabla 1) y pueden estar relacionados con posibles procesos que ocurren en el lago. El primer factor explica buena parte de la varianza del sistema (41,77%) y reveló dos asociaciones de elementos. K, Fe, Al, Si y Ti que presentan pesos positivos altos en

el factor. Dado que estos elementos son constituyentes principales de arcillas y feldespatos y tienen carácter detrítico, se propone una fuente detrítica relacionada con los materiales circundantes para esta asociación. Ca y LOI muestran pesos negativos en el primer factor, lo cual puede asociarse a un proceso de precipitación de carbonato cálcico en los sedimentos. En el segundo factor se asocian con pesos positivos Mg, Cu, contenido en materia orgánica y S. Está agrupación se correlaciona de forma negativa en el factor con la profundidad y el contenido en Zr. Las asociaciones del segundo factor pueden asociarse a la formación de tapices de algas flotantes que

proporcionan un elevado contenido en materia orgánica de los sedimentos más superficiales, en los cuales se propicia la formación de costras de epsomita y halita. La elevada concentración de materia orgánica favorece la adsorción de Cu procedente de los tratamientos agrícolas y su transformación en sulfuros de cobre mediante la acción de bacterias sulfatoreductoras. El tercer factor pone de manifiesto la existencia de una relación entre la acumulación de Au y tierras raras que sugiere un proceso de transporte mecánico de las nanopartículas de Au procedentes de pesticidas aplicados en tratamientos agrícolas cercanos asociado al depósito de silicatos detríticos. El cuarto factor se la caracteriza por la presencia de pesos significativos de Hg y S, si bien la varianza de estas variables se encuentra repartida con el tercer factor (en el caso del Hg) y el segundo (para el S). Estas asociaciones se relacionan con la fijación del Hg a través de la precipitación de sulfuros mediada por bacterias sulfatoreductoras y la formación de amalgamas con Au.

**Tabla 1. Pesos de las variables en el análisis factorial.**

	F1	F2	F3	F4
K <sub>2</sub> O	0,94	0,31	-0,12	-0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	0,32	-0,12	-0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88	0,36	-0,16	-0,12
SiO <sub>2</sub>	0,80	-0,48	0,25	-0,09
TiO <sub>2</sub>	0,78	-0,09	-0,02	-0,06
LOI	-0,80	0,38	0,20	-0,15
CaO	-0,63	-0,30	-0,38	0,41
Na <sub>2</sub> O	-0,60	0,57	0,25	-0,30
MgO	-0,01	0,85	0,01	-0,34
Cu	0,13	0,54	0,07	0,10
TOC	0,23	0,57	-0,22	0,58
S	-0,22	0,50	0,27	0,42
Profundidad	0,08	-0,50	0,00	-0,17
Zr	0,42	-0,62	0,29	-0,04
Au	0,17	-0,07	0,72	0,38
REE	0,17	0,10	0,49	-0,21
Hg	0,23	0,24	0,42	0,46
MnO	0,08	0,28	-0,02	0,24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,41	0,40	-0,18	0,26

LOI: pérdida por calcinación

REE: sumatoria del contenido en tierras raras.

## CONCLUSIONES

La geoquímica de los sedimentos formados en el humedal de Laguna Honda es el resultado del depósito detrítico de materiales procedentes del entorno cercano y permite identificar la influencia de procesos biogeoquímicos que dan lugar a la formación autigénica de sulfuros de Cu y Hg, los cuales juegan un papel importante en la fijación de contaminantes procedentes de tratamientos agroquímicos del entorno.

## REFERENCIAS

- Medina-Ruiz, A.; Jiménez-Millán, J.; Abad, I.; Jiménez-Espinosa, R. (2024a): Anomalous Gold Concentrations in Hypersaline Wetland Sediments (Laguna Honda, South Spain) Caused by Nanoparticles Used in Agricultural Practices: Environmental Transformation. *Toxics*, **12**, 223. DOI: 10.3390/toxics12030223
- Medina Ruiz, A.; Jiménez-Millán, J.; Abad, I.; Jiménez-Espinosa, R.; Gálvez, A.; Grande, M.J. Aragonite crystallization in a sulfate-rich hypersaline wetland under dry mediterranean climate (Laguna Honda, Eastern Guadalquivir Basin S Spain). (2024b): *Sci. Total Environ.*, **922**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.171362
- Smieja, B. (2022): Industrial trace element contamination in wetlands: the effect of the precipitation of biogenic sulfides. *Seminarios SEM*, **15**, 43-49.

# Ensayos termo-hidráulicos con bentonita compactada en celdas a alta temperatura

Ana María Melón Sánchez (1), Vanesa Gutiérrez Rodrigo (1\*), María Victoria Villar Galicia (1), Ana Esther González García (1)

(1) Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 28040, Madrid (España)

\* corresponding author: [vanesa.gutierrez@ciemat.es](mailto:vanesa.gutierrez@ciemat.es)

**Palabras Clave:** Bentonita, Sales solubles, Complejo de cambio, Temperatura. **Key Words:** Bentonite, Soluble salts, Exchangeable cations, Temperature.

## INTRODUCCIÓN

Los ensayos termo-hidráulicos en celdas permiten reproducir en laboratorio las condiciones a las que se verá sometido el material que conforma una de las barreras de un almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos, la bentonita compactada. Este ensayo permite recopilar datos tanto en tiempo real y a largo plazo, esenciales para la validación de modelos que predicen el comportamiento termo-hidro-mecánico (THM) de la bentonita, como analizar las modificaciones sufridas por la bentonita cuando el ensayo finaliza y se desmonta.

En el marco del proyecto EURAD-HITEC, el CIEMAT ha desarrollado dos ensayos termo-hidráulicos utilizando bentonita tipo Wyoming en celdas cilíndricas de 10x10 cm. Estas celdas fueron sometidas a una temperatura de 150°C en el extremo inferior, que simula el calor emitido por los residuos radiactivos en su desintegración, mientras que el superior fue hidratado con dos aguas de distinta composición: una glacial (celda HT1) y una salina con una concentración elevada de cloruro, sodio y sulfato (celda HT2), para simular la entrada de agua subterránea proveniente de la roca circundante y replicar las condiciones de diferentes formaciones geológicas potenciales de almacenamiento (Villar et al. 2024). Durante el ensayo, las celdas proporcionaron datos en tiempo real de temperatura, humedad relativa y presión medidas por sensores a distintos niveles y, después de 2,5 años funcionamiento, se desmontaron las celdas y se muestreó la bentonita para analizarla en detalle por secciones localizadas a distintas posiciones a lo largo del bloque.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra los gradientes de humedad y densidad seca a lo largo de las secciones de las columnas ensayadas, HT1 y HT2. En la mitad superior de ambas columnas, la humedad es similar, pero, en los 4 cm próximos al calentador, se observa una diferencia considerable, especialmente en la celda HT2, donde se registra un nivel notablemente más seco. La densidad seca final global es mayor en la columna HT2, probablemente debido a un aumento en el contenido de sales, resultado de la hidratación con agua salina y de una probable evaporación causada por fugas detectadas a través de las conexiones de los sensores instalados a lo largo de la columna.

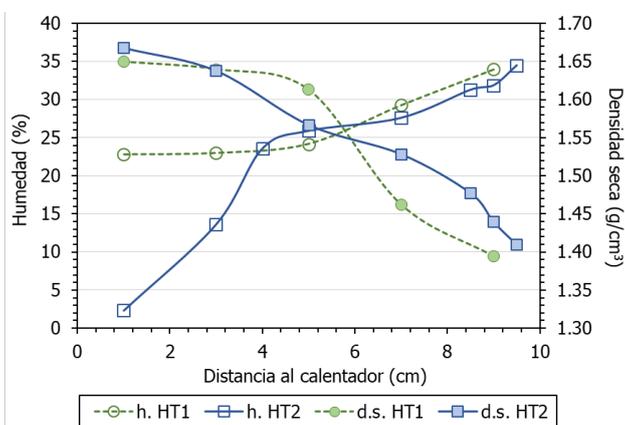
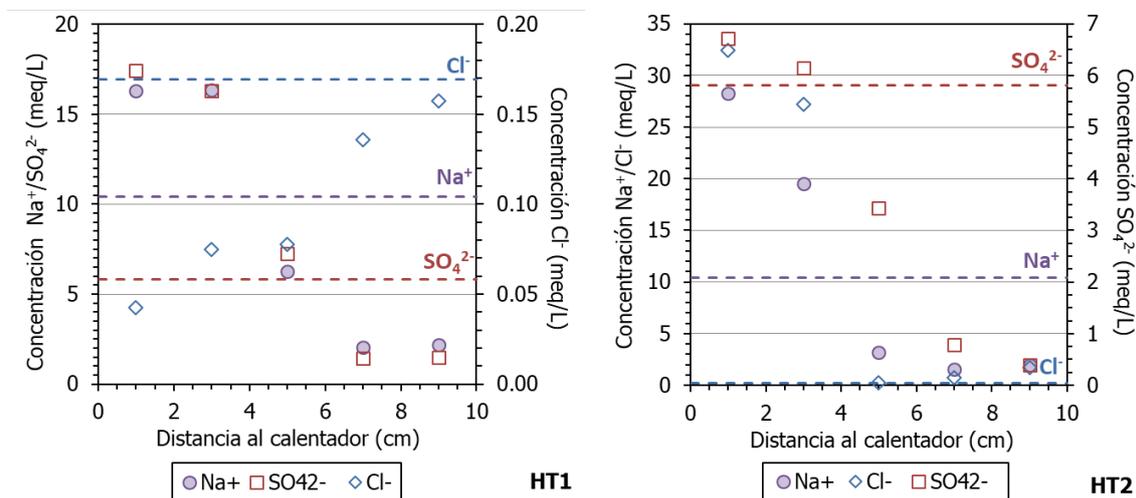


Fig. 1. Humedad (h.) y densidad seca (d.s.) a lo largo de la columna de bentonita de las celdas HT1 y HT2.

Para estimar los procesos geoquímicos de disolución y precipitación de especies minerales e intercambio catiónico, se realizaron las determinaciones de sales solubles y cationes intercambiables, así como análisis mediante FTIR (infrarrojos por transformada de Fourier) para determinar posibles cambios en la estructura de la esmectita.

En ambas celdas se observa un aumento constante en las concentraciones de cationes hacia el calentador, superando los valores de la bentonita de referencia. Sin embargo, en la mitad superior del bloque, cerca de la superficie de hidratación, dichas concentraciones disminuyen en comparación con los valores originales debido a su transporte advectivo hacia el calentador. Este fenómeno es más notable en la celda HT2 (Fig.2), hidratada con agua salina, lo que sugiere que muchos de estos cationes proceden del agua de hidratación. En el caso del catión sodio, es probable que su aumento también se deba a su liberación desde la interlámina de la bentonita original, donde es reemplazado por calcio.

En cuanto a los aniones, parece que el sulfato, cuya concentración en las aguas de hidratación no es elevada, proviene de la bentonita original. De hecho, en FTIR se ha identificado la presencia de yeso en la zona de hidratación y anhidrita cerca del calentador. Con respecto a la concentración de cloruro, la tendencia difiere significativamente entre las celdas, disminuyendo hacia el calentador en la celda HT1 y aumentando en la celda HT2 debido a la presencia de sales precipitadas en esa zona.



**Fig 2.** Concentración medida en extractos acuosos 1:8 de los principales cationes a lo largo de la columna de bentonita de las celdas HT1 y HT2. Las líneas horizontales discontinuas representan los valores de referencia de la bentonita.

El complejo de cambio de las muestras tratadas tiene una distribución similar a la de la bentonita inicial, siendo sodio el catión mayoritario, seguido del calcio, magnesio y potasio. En ambas celdas su distribución espacial sigue una tendencia similar a la de los cationes solubles, incrementando sus concentraciones hacia la zona del calentador y superando los niveles de referencia a partir de la mitad de la columna, excepto el sodio que se mantiene relativamente constante a lo largo de la columna, con solo un ligero aumento en la concentración cerca del calentador.

## REFERENCIAS

Villar, M.V., García-Herrera, G., Iglesias, R.J., Gutiérrez-Álvarez, C., Martín, P.L., Barcala, J.M. 2024. Thermo-hydraulic tests with Wyoming bentonite at high temperature (Project EURAD-HITEC). Informes Técnicos CIEMAT

# H<sub>2</sub> through low-temperature serpentinization at active faults. Ronda peridotite, Betics-Rif

Inés Membrado-Royo (1\*), Guillermo Booth-Rea (1), Gonzalo Zamora (2), Carlos J. Garrido (3)

(1) Department of Geodynamics, University of Granada, 18071, Granada (Spain)

(2) © Repsol Exploración, S.A., 28045, Madrid (España)

(3) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CISC-IACT), 18100, Armilla (Spain)

\* corresponding author: [imembrad@go.ugr.es](mailto:imembrad@go.ugr.es)

**Palabras Clave:** Serpentinización a baja temperatura, Peridotitas de Ronda, Tectónica activa. **Key Words:** Low temperature serpentinization, Ronda peridotite, Active tectonics.

## INTRODUCTION

In recent years, serpentinization has become an object of study due to its role in geologic hydrogen production (Osselin et al., 2022) and the increasing interest that this gas is arousing, because of the advantages that it presents as a possible energy source (Gaucher et al., 2023).

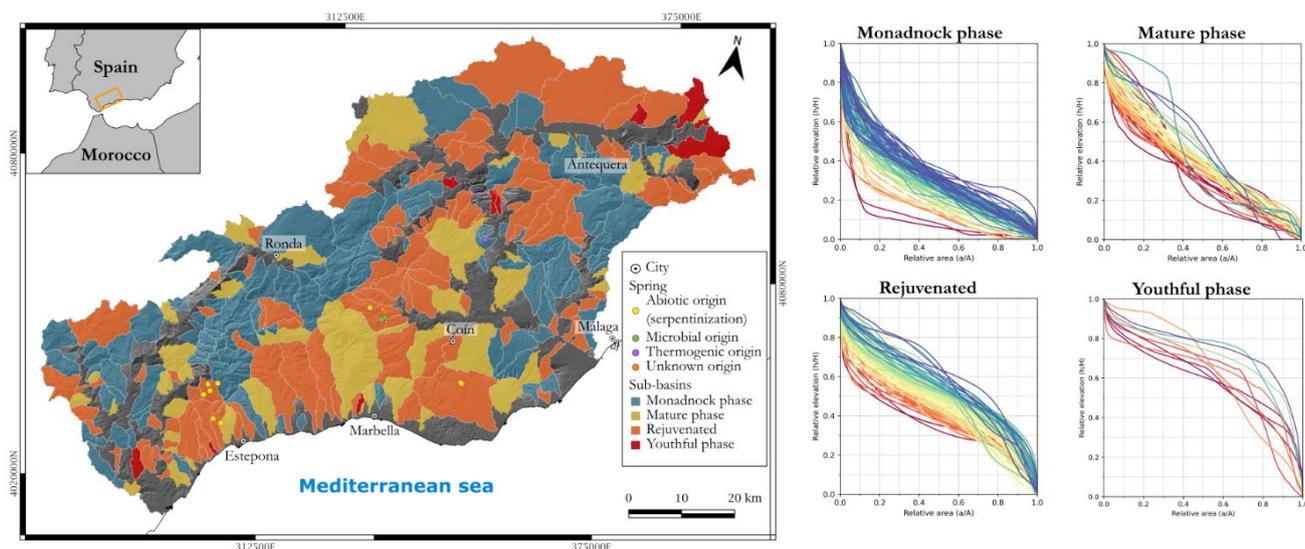
It is proven that hydrogen production occurs as a consequence of iron oxidation during serpentinization (McCollom et al., 2016). At high temperatures (~320 °C) and high Fe-rich olivine contents, magnetite is the prominent mineral to host the recently formed ferric iron (McCollom and Bach, 2009; Klein et al., 2013). Nevertheless, serpentinization can also occur at lower temperatures (below 200 °C) and other minerals, like brucite, would host the ferric iron (Klein et al., 2014). Thus, hydrogen production can occur under a wide temperature range, which may have strong implications in case of search for accumulations.

This low-temperature serpentinization has been observed in orogenic peridotites within Iberia (Klein et al., 2014), characterized by a Mg-rich olivine (Forsterite) and a low temperature geologic setting. The Ronda peridotites are emplaced in the Betics-Rif and, with 300 km<sup>2</sup> of extension, represent the biggest massif of subcontinental lithospheric mantle in the world (Gervilla et al., 2019). Several springs occur in the Ronda peridotite massifs located along fault traces (Ojeda et al., 2023). Among these springs they are hyperalkaline ones, characterized by the precipitation of travertine and crystalline crusts (Giampouras et al., 2019) and with H<sup>+</sup> concentrations as high as 1.2 mg/l (Etioppe et al., 2016). An example of these hyperalkaline springs is the Baños del Puerto spring, where we can observe several precipitation processes. When in contact with the atmosphere, the CO<sub>2</sub>-driven uptake of the hyperalkaline fluids produces calcite-dominated precipitation. In addition, the interaction of the waters from this spring and the river ones results in the precipitation of aragonite, and the sporadic flooding of river waters and their subsequent evaporation lead to the precipitation of dolomite that takes place during the lithification of travertine. It is possible that the elevated contents of hydrogen of these hyperalkaline springs is related to serpentinization at low temperatures that could take place in a deep aquifer isolated from the atmosphere and connected to the springs through active faults (Giampouras et al., 2019).

## METHODOLOGY AND OBJECTIVES

In order to characterize the low-temperature serpentinization associated to hyperalkaline springs, the first step in our study is to determine whether or not there is a relation between the tectonic activity of the area and the emplacement of the hydrogen seeps. In order to do so, we carried out a morphotectonic study, calculating the  $k_{sn}$  index and  $\chi$  values, as well as hypsometric curves and integral of the basins. The aim of this study is to clarify if there is a link between active faulting and low-temperature serpentinization within the Ronda peridotites, as our preliminary results suggest, since the hyperalkaline springs are located in basins that have been recently rejuvenated by tectonic activity (Fig. 1).

As a work in progress, it will be followed by a detailed petrological study of the serpentinites found in the hyperalkaline springs. This petrological analysis will consist of the study of fluid inclusions (through RAMAN and micro-FTIR analysis), phase identification through compositional maps using SEM-BSE and EDX and the identification of serpentinite polymorphs. This cross-sectional approach, will allow us to better understand the effects of active faulting on the low-temperature alteration of ultramafic rocks and to characterize the alternative reactions of serpentinization that do not involve the formation of magnetite.



**Fig 1.** Basin classification based on the hypsometric curves of the studied area. Note how the springs with a possible serpentinization origin are located on rejuvenated basins.

## ACKNOWLEDGMENTS

This study is part of the project "Structural, petrological and geochemical constraints on serpentinization-driven hydrogen emanations in orogenic peridotites – OTRI 6073", funded by Repsol Exploration S.A. within the framework of pre-doctoral contract between the University of Granada and this company.

## REFERENCES

- Etiopé, G., Vadillo, I., Whiticar, M.J., Marques, J.M., Carreira, P.M., Tiago, I., Benavente, J., Jiménez, P. and Urresti, B. (2016): Abiotic methane seepage in the Ronda peridotite massif, southern Spain. *Applied Geochemistry*, **66**, 101-113.
- Gaucher, E.C., Moretti, I., Pélissier, N., Burridge, G. and Gonthier, N. (2023): The place of natural hydrogen in the energy transition: A position paper. *European Geologist*, **55**, 5-9. DOI: 10.5281/zenodo.8108239
- Gervilla, F., González-Jiménez, J.M., Hidas, K., Marchesi, C., Piña, R. (2019): Geology and metallogeny of the upper mantle rocks from the Serranía de Ronda. *Sociedad Española de Mineralogía. España*, 124 p.
- Giampouras, M., Garrido, C.J., Zwicker, J., Vadillo, I., Daniel, S., Bach, W., Peckmann, J., Jiménez, P., Benavente, J., García-Ruiz, J.M. (2019): Geochemistry and mineralogy of serpentinization-driven hyperalkaline springs in the Ronda peridotites. *Lithos*, **350-351**
- Klein, F., Bach, W. and McCollom, T.M. (2013): Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos*, **178**, 55-59. DOI: 10.1016/j.lithos.2013.03.008
- Klein, F., Bach, W., Humpris, S.E., Kahl, W.A., Jöns, N., Moskowitz, B. and Berquó, T.S. (2014): Magnetite in seafloor serpentinite – Some like it hot. *Geology*, **42**(2), 135-138. DOI: 10.1130/G35068.1
- McCollom, T.M. and Bach, W. (2009): Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 856-875. DOI: 10.1016/j.gca.2008.10.032
- McCollom, T.M., Klein, F., Robbins, M., Moskowitz, B., Berquó, T.S., Jöns, N., Bach, W. and Templeton, A. (2016): Temperature trends for reaction rates, hydrogen generation, and partitioning of iron during experimental serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **181**, 175-200. DOI: 10.1016/j.gca.2016.03.002
- Ojeda, L., Etiopé, G., Jiménez-Gavilán, P., Martonos, I.M., Röckmann, T., Popa, M.E., Sivan, M., Castro-Gómez, A.F., Benavente, J. and Vadillo, I. (2023): Combining methane clumped and bulk isotopes, temporal variations in molecular and isotopic composition, and hydrochemical and geological proxies to understand methane's origin in the Ronda peridotite massifs (Spain). *Geochemical Geology*, **642**. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2023.121799
- Osselin, F., Pichavant, M., Champallier, R., Ulrich, M. and Raimbourg, H. (2022) Reactive transport experiments of coupled carbonation and serpentinization in a natural serpentinite. Implication for hydrogen production and carbon geological storage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **318**, 165-189.

# Revalorización de fibras animales para la producción de morteros de cal más sostenibles

Eduardo Molina-Piernas (1\*), María Jesús Pacheco-Orellana (1), Javier Martínez-López (1), Salvador Domínguez-Bella (1), Ángel Sánchez-Bellón (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Cádiz, 11519, Puerto Real (Cádiz, España)

\* corresponding author: [eduardo.molina@uca.es](mailto:eduardo.molina@uca.es)

**Palabras Clave:** Mortero de cal, CO<sub>2</sub>, Fibra animal, Sostenibilidad. **Key Words:** Lime Mortar, CO<sub>2</sub>, Animal fibre, Sustainability.

## INTRODUCCIÓN

En un mundo cada vez más poblado y demandante de recursos y, por consiguiente, con mayor producción de residuos, se hace necesario recurrir a acciones que se basen en la economía circular, para reutilizar, reciclar, etc., todos los productos y darles una nueva vida o uso. En este sentido, el ámbito de la construcción es uno de los sectores que mayores cantidades de residuos produce. Además, si se tiene en cuenta que hay otros sectores, como el primario que generan grandes cantidades de productos que se desechan, especialmente mediante incineración, como ocurre con los Subproductos Animales No Destinados al Consumo Humano (SANDACH), no hace sino incrementar la necesidad de aunar esfuerzos por tratar de reducir la producción de gases de efecto invernadero y desarrollar nuevos materiales más sostenibles como aspecto esencial como sociedad de cara al futuro.

## MATERIALES

Se han preparado 7 conjuntos de morteros. El primero ha sido el de control (M), con una relación cal hidráulica (Saint de Saint-Astier NHL-3,5) y arena de 1:3, añadiendo una proporción de agua de aproximadamente el 25%. El resto de morteros, preparados también con la proporción 1:3, se ha incorporado pelo de vaca (Fig. 1-A), aumentado la proporción de pelo entre el 0.5%, 1%, 2%, 5%, 10% y el 12% en peso respecto al total de mortero preparado y una cantidad de agua que ha llegado al 20%.

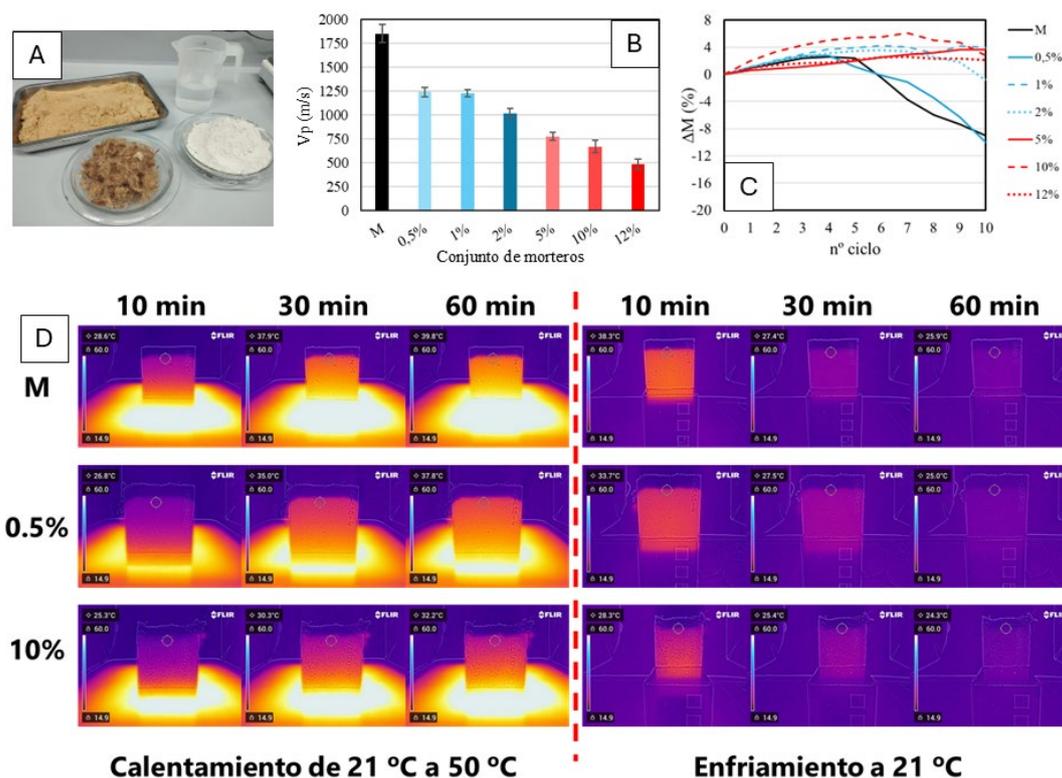
## METODOLOGÍA

Todos los morteros se prepararon utilizando moldes estandarizados. Para el conjunto de morteros M y con las proporciones 0.5%, 1% y 2% se prepararon utilizando una amasadora de Matest modelo mixmatic con programa estandarizado (UNE-EN 480-1:2015) mientras que el conjunto de 5%, 10% y 12% se requirió del uso de un mezclador de Cevik. Se utilizaron moldes de acero según la normativa UNE-EN 12617-4 (2002) para el curado durante 7 días bajo condiciones controladas de laboratorio (25 °C). Para el control de la consistencia se utilizó una mesa de sacudidas automática de Matest modelo E090-01 KIT (UNE-EN 1015-3:2000), la compacidad de las muestras mediante ultrasonidos (UNE-EN 14579:2005), la resistencia a la cristalización a sales (UNE-EN 12370:2020) y la transmisividad térmica mediante una cámara Flir C5.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este resumen se presentan los resultados preliminares del proyecto SoSCal. Por el momento, la adición de pelos de animal (pelo de vaca) se presenta como una alternativa plausible para reducir la incineración de este desecho, ya que añadirlo a la receta de mortero de cal no modifica negativamente sus propiedades. De hecho, esto tiene una doble ventaja, por un lado, se revaloriza un producto de desecho, y por otro, se producen materiales de construcción más sostenibles; en las líneas prioritarias de la Unión Europea, así como de España. Por estos motivos, potenciar las propiedades de un producto tradicional, como es la cal, frente al cemento portland también tendrá un efecto muy positivo, ya que tratar de reducir la producción de este tipo de cemento al tener otras opciones, implicaría reducir asimismo la emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, ya que se estima que su producción representa aproximadamente el 4% del total emitido a nivel global de este gas de efecto invernadero. Algunas de las principales ventajas logradas

son que, a mayor cantidad de pelo añadido, se ha reducido la cantidad de agua; aunque si bien es necesario realizar más ensayos al respecto, ya que se ve comprometida la trabajabilidad, y por lo tanto será importante encontrar unas condiciones en función de la necesidad de aplicabilidad del mortero. Otro aspecto de mejora es el aumento de la resistencia a la cristalización de sales respecto al mortero sin fibras, aunque la durabilidad ha sido mayor en prácticamente todos los casos indistintamente de la cantidad (Fig. 1-C). En este mismo sentido, la adición de pelo ha afectado a las propiedades térmicas, en concreto a la transmisividad del calor a través de las muestras, observándose una clara relación entre la cantidad de pelo añadida y el aumento de aislamiento térmico, obteniendo diferencias de hasta casi 8 °C entre las muestras sin fibras (M) y las que contienen 10% de pelo (Fig. 1-D). Por lo tanto, en base a todos los resultados obtenidos por el momento, la adición de fibras animales está resultando positivo en comparación al mortero de referencia. No obstante, es necesario continuar con los ensayos empezados y llevar a cabo otros, especialmente ensayos mecánicos y de durabilidad a la intemperie para evaluar su comportamiento.



**Fig. 1. A:** Ingredientes utilizados (arena, cal NHL-3,5, agua y fibra animal). **B:** Valores medios de ultrasonidos (en m/s) para cada conjunto de morteros. **C:** Variación de la masa de las muestras en el ensayo de envejecimiento acelerado por cristalización de sales. **D:** Respuesta térmica.

## AGRADECIMIENTOS

Proyecto TED2021-132417A-I00 financiado por MCIN/AEI /10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/ PRTR

## REFERENCIAS

- UNE-EN 480-1:2015. Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Métodos de ensayo. Parte 1: Hormigón y mortero de referencia para ensayos. AENOR, Madrid.
- UNE-EN 12617-4:2002. Productos y sistemas para la protección y reparación de estructuras de hormigón. Métodos de ensayo. Parte 4: Determinación de la retracción y de la expansión. AENOR, Madrid.
- UNE-EN 1015-3:2000. Métodos de ensayo para morteros de albañilería. Parte 3: Determinación de la consistencia del mortero fresco (por la mesa de sacudidas). AENOR, Madrid.
- UNE-EN 14579:2005. Métodos de ensayo para piedra natural: Determinación de la velocidad de propagación del Sonido. AENOR, Madrid.
- UNE-EN 12370:2020. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la cristalización de las sales. AENOR, Madrid.

# Unravelling organic-mediated pathways in barium phosphate formation: insights into marine barite nucleation

Monasterio-Guillot, L.\* and Martinez-Ruiz, F.

Instituto Andaluz de la Ciencias de la Tierra (CSIC), Avda. de las Palmeras 4, 18100 Armilla, Granada, Spain

\* Corresponding author: [luis.monasterio@csic.es](mailto:luis.monasterio@csic.es)

**Palabras Clave:** Fosfato de Bario, Orgánicos, Precipitación, Geología Marina. **Keywords:** Barium Phosphate, Organics, Precipitation, Marine Geology

## INTRODUCTION

The biogeochemical role of barium (and barite,  $\text{BaSO}_4$ ) in ocean chemistry and regulating the global carbon cycle has been broadly demonstrated (DeVries, 2022). Consequently, Ba proxies have proven to be valuable tools for reconstructing past export production in the ocean, due to the relationship between particulate organic carbon and Ba fluxes (Martinez-Ruiz et al., 2018). However, much of the research on marine barite leaved several unknowns regarding the nucleation and precipitation process of this mineral in marine environments (Paytan and Griffith, 2007) and crucial aspects, such as the formation mechanisms and the role of organics in barite precipitation, limiting its effective use as a biogeochemical proxy (Light et al., 2023). In this context, previous studies suggest that marine barite formation follows a two-step process, with a barium phosphate precursor (Ba-P) playing a key role in concentrating Ba for subsequent barite formation (Martinez-Ruiz et al., 2019). To the best of our knowledge, this critical phase has not been studied in detail, increasing the gaps in understanding the marine barite precipitation process and, consequently, its application as a paleo-productivity proxy.

In this work, we performed a series of controlled precipitation experiments to characterize and investigate the formation mechanisms of the Ba-P precursor phase and assess the impact of organic additives on its nucleation and stability. By using  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  as phosphate sources and introducing various organic compounds (i.e., soy phospholipids, sodium formate, ascorbic acid, and pyromellitic acid), we aimed to elucidate the conditions that favor Ba-P formation. Our findings contribute to understanding how organics influence precursor pathways and offer insights into the early stages of marine barite precipitation.

## MATERIALS AND METHODS

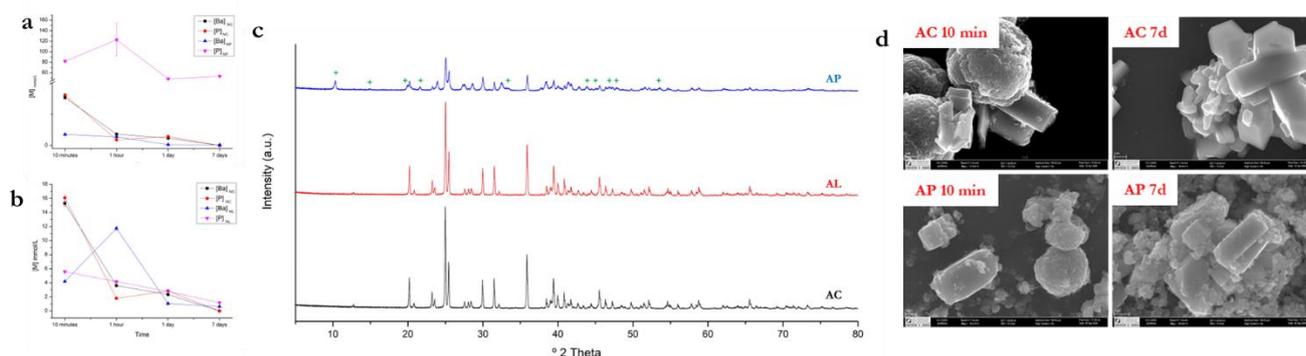
**Experimental Setup:** Two experimental setups were conducted: (i) barium chloride dihydrate (0.1 M) was mixed with either di-ammonium phosphate (0.1 M) or (ii) sodium phosphate (0.1 M) to examine the influence of the phosphate source. To assess the impact of organics, each experiment was run independently with soy phospholipids (200 ppm), L-ascorbic acid (0.1 M), sodium formate (0.1 M), and pyromellitic acid (50 mM), selected for their roles in mineral morphology and biogeochemical cycles. Reactions were conducted at room temperature with 50 mL of ultrapure Milli-Q water, sampled at four intervals. Solids were filtered, ethanol-washed, and dried.

**Analytical Techniques:** Solution pH was measured with a glass electrode, and Ba and P concentrations were analyzed by ICP-OES. XRD with Cu  $K\alpha$  radiation characterized crystalline precipitates, and Rietveld analysis was performed using TOPAS 5.0 to match Ba-P lattice parameters with PDF4 database peaks. ATR-FTIR provided structural, organic, and hydration information, and FE-SEM with EDS and TEM-EDS enabled morphological and compositional studies.

## RESULTS AND DISCUSSION

Control solutions showed a progressive decrease, up to zero, of both ions (e.g., Ba and P) over time in the same ratio (Fig. 1a). However, in solutions containing organics, particularly acids, a discrepancy in P concentration relative to Ba was observed, with P even increasing over time in some cases, while Ba continued to decrease (Fig. 1a). These results suggest that Ba-containing phases depleted in P precipitated in the system. This pattern was not seen in

solutions with phospholipids (Fig. 1b), where both ions followed a similar trend, indicating that for each Ba precipitated, a P ion was also incorporated into the phase.



**Fig 1.** Ba and P concentration in solution in control experiments with  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (AC) and (a) pyromellitic acid (AP) and (b) soy phospholipids (AL). (c) XRD patterns of AC, AL and AP after 7 days of experiment. (d) FESEM micrographs of AC and AP after 10 min and 7 days.

In the XRD analyses (Fig. 1c), our results revealed diffraction peaks corresponding to  $\text{BaHPO}_4$  (BHP), along with a substantial background that decreased over time, indicating a reduction in the amorphous content. These findings challenge previous assumptions about this phase, demonstrating that the Ba-P precipitate was not entirely amorphous but contained a substantial crystalline component. These results are crucial, as they shift the current understanding of the transformation from this precursor to barite. Previously, it was believed that this transformation occurred from an amorphous BaP to a crystalline barite. However, the kinetics and transformation dynamics between two crystalline materials differ fundamentally, impacting the final properties of the resulting sulfate. Additionally, XRD results showed that BHP was the only crystalline phase identified in the control experiments, whereas in organic acid solutions, other Ba-containing phases were detected (e.g., Ba-pyromellitic in pyromellitic acid solutions, green stars in Fig. 1c), and confirmed by FT-IR analyses. This indicates that the variations in the Ba/P ratio in solution were influenced by Ba interacting with organics to precipitate as organic complexes. Rietveld results revealed a d-spacing decrease with time in control experiments, typical from a time-resolved crystallization pathway. However, two key differences were observed in experiments with organics: (i) an increase in d-spacing, primarily in the a- and c-axes, with a reduction in the b-axis compared to control experiments, suggesting the occlusion of organics within the BHP unit cell, and (ii) a further increase in d-spacing in BHP precipitated from organic acid solutions, indicating a rise in organic content within the unit cell over time. Finally, FESEM micrographs (Fig. 1d) confirmed an increase in crystalline material in the control samples, showing more well-formed crystals after 7 days, while in pyromellitic solutions, an increase in a nanogranular phase was observed at the end of the experiments, demonstrating the coexistence of both Ba-containing phases.

Our findings reveal that, contrary to previous assumptions, the transformation from BaP to barite is not straightforward and is heavily influenced by kinetics and the dynamics of transitioning from one crystalline phase to another. Furthermore, these results underscore the presence of organic complexes with Ba, adding complexity to the system and the subsequent formation of barite from these phases.

## REFERENCES

- DeVries, T., 2022. The ocean carbon cycle. *Annu. Rev. Environ. Resour.* **47**, 317–341.
- Light, T., Martínez-Ruiz, F., Norris, R., 2023. Marine barite morphology as an indicator of biogeochemical conditions within organic matter aggregates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **358**, 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.08.012>
- Martinez-Ruiz, F., Jroundi, F., Paytan, A., Guerra-Tschuschke, I., Abad, M.D.M., González-Muñoz, M.T. 2018. Barium bioaccumulation by bacterial biofilms and implications for Ba cycling and use of Ba proxies. *Nat. Commun.* **9**, 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04069-z>
- Martinez-Ruiz, F., Paytan, A., Gonzalez-Muñoz, M.T., Jroundi, F., Abad, M.M., Lam, P.J., Bishop, J.K.B., Horner, T.J., Morton, P.L., Kastner, M. 2019. Barite formation in the ocean: Origin of amorphous and crystalline precipitates. *Chem. Geol.* **511**, 441–451. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.09.011>
- Paytan, A., Griffith, E.M. 2007. Marine barite: Recorder of variations in ocean export productivity. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **54**, 687–705. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.01.007>

# Monitorización de la concentración de Co y Cu en copiapitas mediante VNIR-SWIR

Juan Morales (1\*), Javiera Gerding (2), Emilio Piññuri (3) y Mercedes Suárez (1)

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

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

(3) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Concepción. Concepción, (Chile).

\* corresponding author: [juan.morales@usal.es](mailto:juan.morales@usal.es)

**Palabras Clave:** Eflorescencias salinas, Recuperación de materias primas, VNIR-SWIR. **Key Words:** Salt efflorescences, Raw mat recovery, VNIR-SWIR.

## INTRODUCCIÓN

La electrificación de la sociedad ha supuesto un reto en la búsqueda de algunas materias primas que en ocasiones son escasas ya que su concentración en la parte superficial del planeta es muy baja, por lo que se hace necesario encontrar técnicas que permitan rentabilizar su búsqueda. La última actualización de la lista de materias primas críticas de la Comisión Europea (2023) ha remarcado la importancia del cobalto y el cobre (aunque la situación del cobre no es “crítica”, se ha incorporado por ser una materia prima estratégica) entre otras materias, generando un interés sobre ellos. En este sentido, uno de los procesos de concentración y recuperación de estos elementos consiste en la cristalización de fases minerales solubles que los incorporan en su estructura, y que reaccionan fácilmente en un posterior proceso de refinado. El grupo de minerales de la copiapita ( $A(Fe^{3+})_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$ ;  $A = Fe^{2+}, 2/3Fe^{3+}, 2/3Al, Mg, Zn$  o  $Cu$ ) es potencialmente útil ya que presenta soluciones sólidas que contienen Cu y Co (Jambor et al., 2000; Majzlan y Michallik, 2007). Los vertederos y acopios de residuos mineros generan también ciertas expectativas ya que, aunque tienen leyes relativamente bajas, en muchos casos se forma una costra de este tipo de sulfatos (copiapita) donde se logran concentrar dichos elementos. Por otro lado, la espectroscopía visible, infrarrojo cercano e infrarrojo de onda corta (VNIR-SWIR) es una técnica consolidada en el campo de la mineralogía, que permite diferenciar fases minerales de una forma rápida y económica, y posibilita obtener datos que sirven como referencia en técnicas de exploración remota. En este trabajo se pretende estudiar la capacidad de algunos sulfatos de hierro para incorporar Cu y Co y ver cuál es la respuesta espectral de cada fase, para establecer una biblioteca espectral que pueda ser utilizada posteriormente.

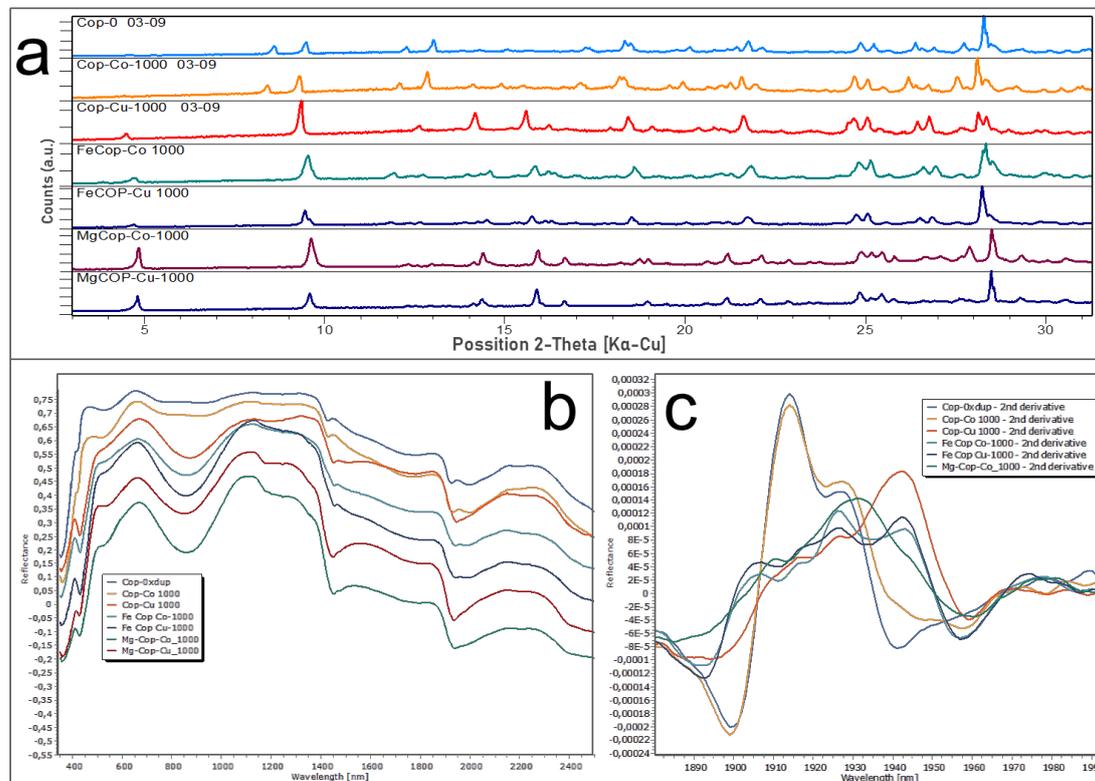
## METODOLOGÍA

Para estudiar la capacidad que tienen estos minerales para incorporar Co y Cu en su estructura, se cristalizaron diferentes fases del grupo de la copiapita, siguiendo protocolos previos (Friedlander et al., 2007). Se utilizaron reactivos de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  y  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  para generar las soluciones a cristalizar, las cuales fueron enriquecidas con concentraciones de 0, 500 y 1000 ppm de Co y Cu por separado y se dejaron secar en estufa a 60°C durante 4 días para su cristalización. Una vez cristalizadas las muestras, fueron pulverizadas y analizadas mediante difracción de rayos X (Bruker D4 Endeavor) y espectroscopía VNIR-SWIR (ASD FieldSpec 4 High-Res). También se realizaron análisis químicos por vía húmeda (absorción atómica e ICP) para conocer la concentración en esos elementos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de las diferentes técnicas indican que las muestras cristalizadas corresponden a diferentes minerales del grupo, fundamentalmente copiapita, ferricopiapita y magnesiocopiapita, con impurezas de romboclasa ( $(H_3O_2)Fe^{3+}(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ; ver Fig. 1a). En cuanto a la concentración de cobre y cobalto, los resultados de los análisis químicos indican que la concentración de estos elementos en el sólido varía en función de la fase mineral. Tanto el cobalto como el cobre, por separado, tienden a incorporarse con mayor afinidad en los sólidos obtenidos a partir de los experimentos de precipitación de copiapita. Por su parte, la muestra obtenida al cristalizar magnesiocopiapita, incorpora una cantidad intermedia de Co y Cu, mientras que las muestras obtenidas en los experimentos de cristalización de ferricopiapita incorporan una cantidad menor de Co y Cu.

En cuanto a los resultados de espectroscopía VNIR-SWIR (Fig. 1-b) en ausencia de impurezas, los espectros obtenidos son similares a los que se encuentran en bibliografía, con bandas relacionadas con la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ , o enlaces como  $\text{Fe-OH}$  o  $\text{Mg-OH}$ . Sin embargo, los espectros procedentes de muestras obtenidas en presencia de Co o Cu, son ligeramente diferentes. Estas diferencias son más evidentes al normalizar los espectros mediante la segunda derivada (Fig. 1-c), haciendo que algunos rasgos permitan establecer una relación directa con la concentración de Co y Cu incorporada.



**Fig 1.** a) Resultados de los análisis de difracción de rayos X de las muestras con mayor concentración de Co y Cu. b) Resultados de los análisis de espectroscopía VNIR-SWIR de las muestras de Ferricopiapita y Magnesiocopiapita obtenidas por precipitación en presencia de Co y Cu.

Se puede concluir que las muestras de minerales del grupo de la copiapita son capaces de incorporar cobre y cobalto en la estructura, y que la concentración de las impurezas es mayor, en orden decreciente, en la copiapita, en la magnesiocopiapita y en menor medida en la ferricopiapita. Además, puesto que los espectros muestran diferencias en función de la cantidad de impurezas, un análisis espectral de datos remotos podría permitir la caracterización de la concentración de estas impurezas en superficie de una forma más eficiente.

## REFERENCIAS

- European Commission. Grohol, M. and Veeh, C., Study on the critical raw materials for the EU 2023 – Final report, Publications Office of the European Union, 2023, DOI: <https://data.europa.eu/doi/10.2873/725585>
- Friedlander, L. R.; Tosca, N. J. & Arvidson, R. E. (2007): In 38th Annual Lunar and Planetary Science Conference. 1338, p. 2049.
- Jambor, J. L., Nordstrom, D. K., & Alpers, C. N. (2000). In: Reviews in Mineralogy and Geochemistry 2000; 40 (1), 303–350. DOI: [10.2138/rmg.2000.40.6](https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.6)
- Majzlan, J., & Michallik, R. (2007): Mineralogical Magazine, 71(5), 553-569. DOI: [10.1180/minmag.2007.071.5.553](https://doi.org/10.1180/minmag.2007.071.5.553)

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por los proyectos FONDECYT-11241237 (Chile) y S34I (DOI: [10.3030/101091616](https://doi.org/10.3030/101091616); Horizon Europe). Los autores agradecen el trabajo del personal de los Servicios Generales de la Universidad de Salamanca (NUCLEUS, Preparación de Rocas) y del personal del Laboratorio Químico del Instituto de Geología Económica Aplicada de la Universidad de Concepción.

# Evaluating the role of Spanish bentonite indigenous microorganisms in the speciation of uranium over time

Mar Morales-Hidalgo (1\*), Cristina Povedano-Priego (1), Marcos F. Martinez-Moreno (1), Jesus J. Ojeda (2), Fadwa Jroundi (1), Mohamed L. Merroun (1)

(1) Department of Microbiology, Faculty of Sciences, University of Granada, Granada (Spain)

(2) Department of Chemical Engineering, Faculty of Science and Engineering, Swansea University, Swansea, United Kingdom

\* corresponding author: [marmh@ugr.es](mailto:marmh@ugr.es)

**Palabras Clave:** Almacenamiento geológico profundo, Bentonita saturada, Uranio, Incubación a largo plazo, Diversidad microbiana, Bacterias sulfatorreductoras **Key Words:** Deep geological repository, Bentonite slurry, Uranium, Long-term incubation, Microbial diversity, Sulfate-reducing bacteria

## BACKGROUND

It is estimated that high-level radioactive waste (HLW) will continue to emit radiation for hundreds of thousands of years. Therefore, containment within deep geological storage (DGR) systems is considered the most effective strategy for managing this waste and protecting the biosphere. These DGR systems will employ multiple barriers, including a metal canister (e.g., copper, carbon steel, or titanium) and a secondary bentonite barrier, used for backfilling and sealing. Bentonite would act as a containment barrier in the event of potential system failure (Tondel & Lindahl, 2019; WNA, 2023). Due to its excellent physicochemical properties, bentonite has been selected for various DGR concepts in countries such as Finland, Sweden, Spain, Switzerland, and Canada. Additionally, previous research has highlighted the interaction capacity of microorganisms with heavy metals (e.g., uranium (U)) through mechanisms such as bioaccumulation, bioprecipitation and biomineralization (Martinez-Rodriguez et al., 2023; Lopez-Fernandez et al., 2018; Merroun & Selenska-Pobell, 2008). In the event of canister failure and waste leakage, metal-tolerant microorganisms could serve as an additional barrier, preventing waste migration into surrounding environments. One of the most abundant and hazardous radionuclides is  $^{235}\text{U}$ , which exists primarily in two oxidation states: oxidized U(VI) and reduced U(IV). The U(VI) form is more soluble and, consequently, more toxic to living organisms due to its higher bioavailability. In contrast, U(IV) is less soluble and therefore less bioavailable (Lakaniemi et al., 2019).

## METHODOLOGY

In this context, the present study investigates the behavior of native microbial communities in Spanish bentonite under a hypothetical worst-case scenario involving waste leakage (e.g., uranium), high microbial activity, and groundwater infiltration. To achieve this, Spanish bentonite were saturated with equilibrium water and amended with 1.26 mM of uranyl acetate. Additionally, these microcosms were supplemented with sodium acetate and glycerol-2-phosphate (G2P) as electron donors. A bacterial consortium consisting of four bacterial genera previously identified in Spanish bentonite (*Pseudomonas*, *Stenotrophomonas*, *Bacillus*, and *Amycolatopsis*) was inoculated to stimulate microbial activity. All microcosms were incubated under oxygen-free conditions at 28 °C for a period of three years. The study was conducted using a combination of multidisciplinary analyses, incorporating microbiological, microscopic, and spectroscopic techniques.

## RESULTS & DISCUSSION

After a three-year anoxic incubation, Illumina sequencing results revealed a bacterial diversity dominated by anaerobic and spore-forming microorganisms. These findings are consistent with anticipated conditions in future DGRs, where oxic conditions will initially be present following repository closure. Over time, a shift toward reducing conditions is expected, characterized by the dominance of anaerobic bacterial communities. In our study, certain strains with significant roles in uranium interactions, such as *Pseudomonas* and *Stenotrophomonas*, showed increased abundance in the uranium-treated condition. Furthermore, the enrichment in the Postgate culture medium (specific for SRB) of uranium-treated bentonite confirmed the presence of viable sulfate-reducing bacteria after 3 years. Many SRB are known for their ability to reduce uranium and have even been identified in uranium mines.

All these microbiological findings were corroborated and complemented by microscopic and spectroscopic characterizations of the uranium species. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction analysis (XRD) analyses showed uranium in both U(VI) and U(IV) species. For U(VI), biogenic phosphates of U(VI),  $U(UO_2) \cdot (PO_4)_2$ , were identified within the inner bacterial cell membranes, alongside U(VI) adsorbed on montmorillonite clays. These U-phosphates may result from a biomineralization process, likely driven by microbial phosphatase activity, which releases inorganic phosphates from G2P. Lastly, biogenic U(IV) species, such as uraninite, may result from bacterial enzymatic reduction of U(VI).

## CONCLUSION AND ENVIRONMENTAL IMPLICATION

Here, we provide evidence of the enrichment of anaerobic, spore-forming microbes and viable SRB in uranium-amended bentonite after a 3-year incubation. Additionally, uranium speciation was influenced by biological processes, resulting in its immobilization as U(VI) phosphates, uraninite, and sorption onto bentonite minerals. These findings suggest that, under water-saturated conditions rich in electron donors, the bentonite microbial community could influence uranium speciation, immobilizing it and thereby enhancing the long-term safety of DGRs in the event of waste leakage.

## REFERENCES

- Tondel, M. & Lindahl, L. (2019): Intergenerational Ethical Issues and Communication Related to High-Level Nuclear Waste Repositories. *Curr. Environ. Health Rep.*, **6(4)**, 338-343. DOI: 10.1007/s40572-019-00257-1
- WNA. World Nuclear Association. (2021): Storage and disposal of radioactive waste. <https://www.world-nuclear.org/>
- Martinez-Rodriguez, P., Sánchez-Castro, I., Ojeda, J. J., Abad, M. M., Descostes, M., Merroun, M. L. (2023): Effect of different phosphate sources on uranium biomineralization by the *Microbacterium* sp. Be9 strain: A multidisciplinary approach study. *Front. Microbiol.*, **13**, 1092184. DOI: 10.3389/fmicb.2022.1092184
- Lopez-Fernandez, M., Romero-González, M., Günther, A., Solari, P. L., Merroun, M. L. (2018): Effect of U(VI) aqueous speciation on the binding of uranium by the cell surface of *Rhodotorula mucilaginosa*, a natural yeast isolate from bentonites. *Chemosphere*, **199**, 351-360. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.055
- Merroun, M. L., & Selenska-Pobell, S. (2008): Bacterial interactions with uranium: an environmental perspective. *J. Contam. Hydrol.*, **102(3-4)**, 285-295. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2008.09.019
- Lakaniemi, A.-M., Douglas, G.B., Kaksonen, A.H. (2019): Engineering and kinetic aspects of bacterial uranium reduction for the remediation of uranium contaminated environments. *J. Hazard. Mater.*, **371**, 198–212. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.074

# Atenuación de Pb en soluciones ácidas mediante precipitación epitaxial de anglesita sobre barita

Juan Morales Sánchez-Migallón (1\*), Juan Carlos Fernández Caliani (2), José Manuel Astilleros García-Monge (3,4) y Lourdes Fernández-Díaz (3,4)

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

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

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

(4) Instituto de Geociencias (CSIC, UCM). C/ José Antonio Nováis 2, Madrid (España).

\* corresponding author: [juan.morales@usal.es](mailto:juan.morales@usal.es)

**Palabras Clave:** Crecimiento cristalino, Epitaxia, Inmovilización de plomo. **Key Words:** Crystal growth, Epitaxy, Lead removal

## INTRODUCCIÓN

La interacción de barita ( $\text{BaSO}_4$ ) con soluciones ácidas es habitual en algunos entornos ambientales, como el drenaje ácido de minas, o procesos industriales como las celdas electrolíticas de las refinerías de cobre. Así, por ejemplo, la presencia de barita con sobrecrecimientos de anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) es común en los residuos mineros abandonados de la Faja Pirítica Ibérica (Fernández-Landero et al., 2023), donde la barita se encuentra originalmente asociada a los depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos y sus zonas de oxidación (Ruiz de Almodóvar et al., 2019). Por otro lado, algunas partículas de barita empleada como agente desmoldeante en la producción de ánodos de cobre suelen depositarse en el fondo de las cubas electrolíticas junto con otras impurezas (Hait et al., 2013), como cristales de anglesita que recubren a los de barita formando sobrecrecimientos similares a los observados en los residuos mineros. Este trabajo tiene por objetivo comprender las relaciones genéticas y cristalográficas entre estos sulfatos, pues resulta importante para atenuar la contaminación de plomo y optimizar el proceso electrorrefinación.

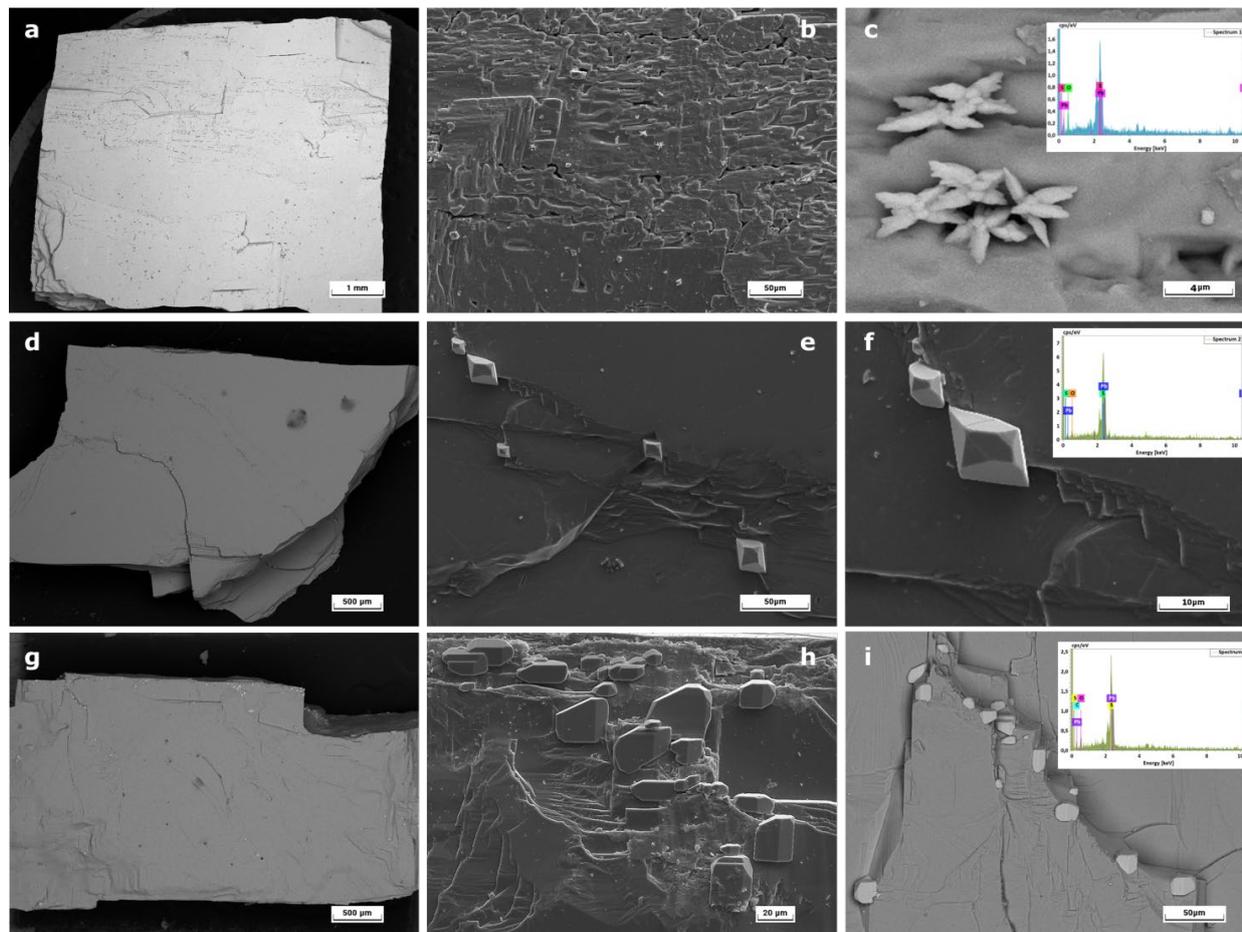
## METODOLOGÍA

Con el fin de estudiar la influencia de la barita para promover la precipitación epitaxial de anglesita y reducir la concentración de plomo en solución, se llevaron a cabo varios experimentos de interacción entre superficies cristalinas de barita natural y dos tipos de soluciones acuosas diferentes: (1) disoluciones 0.5M de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , y (2) lixiviados generados a partir de los residuos mineros de la Faja Pirítica. Los lixiviados se obtuvieron mediante agitación mecánica durante 24h de una suspensión residuo-agua (1:10). El pH de todas las soluciones antes de iniciar el proceso de interacción fue aproximadamente 1.5. Tras un proceso de filtración, estas soluciones ácidas se pusieron en contacto con fragmentos de barita recién exfoliados, orientando los cristales según su morfología macroscópica. La caracterización morfológica y química de las muestras se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, operando a 20 kV con un TESCAN Vega 4, equipado con 2 detectores EDX de Bruker. Las muestras se recubrieron con una capa de oro para asegurar una buena conductividad ante el haz de electrones.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras 10 días de interacción, se observó el sobrecrecimiento de cristales de una nueva fase sobre las superficies de barita (Figura 1). Las imágenes de electrones retrodispersados indican que los cristales sobrecrecidos tienen una composición más densa que la barita (Fig. 1 a, c, d, g, i). Los análisis EDX (recuadro en Fig. 1 c, f, i) revelan claramente la presencia de plomo y azufre, sugiriendo la formación de anglesita. La morfología de los cristales varió según las condiciones experimentales, observándose una morfología esquelética (Hopper) cuando se empleó una disolución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Esta morfología se debe a la alta sobresaturación con respecto a anglesita, como resultado de la intensa disolución de barita y la elevada disponibilidad de Pb. En este caso, los cristales de anglesita sobrecrecidos no mostraron una orientación clara con respecto al sustrato de barita. En las soluciones obtenidas por lixiviación (Fig. 1 d-i), todos los cristales de anglesita que crecen sobre barita presentan una morfología poliédrica, mejor desarrollada y compacta, y están orientados con respecto a la barita, a pesar de concentrarse en

los bordes cristalinos. Hay que destacar que la disolución de la superficie de barita es menos pronunciada que la observada en el experimento con  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .



**Figura 1.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los diferentes experimentos realizados. Las figuras a-c corresponden a la cara 100 de barita tras 10 días de interacción con una disolución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  [0.5M]. Las imágenes d-f y g-i muestran las caras cristalinas 100 y 210 de barita, respectivamente, tras su exposición al lixiviado ácido generado a partir del residuo minero.

En conclusión, los resultados obtenidos evidencian la cristalización epitaxial de anglesita sobre barita, explicando así los sobrecrecimientos observados en los residuos mineros y en los lodos anódicos de las refinerías de cobre. La composición de la solución lixiviada influye en la morfología cristalina, favoreciendo la formación de cristales idiomorfos. No obstante, para comparar la eficacia de este método con otros estudios previos, habrá que monitorizar la composición química de la solución acuosa en todos los procesos.

## REFERENCIAS

- Almodóvar, G. R., Yesares, L., Sáez, R., Toscano, M., González, F., & Pons, J. M. (2019). Massive sulfide ores in the Iberian Pyrite Belt: Mineralogical and textural evolution. *Minerals*, **9**(11), 653.
- Fernández-Landero, S., Fernández-Caliani, J. C., Giráldez, M. I., Morales, E., Barba-Brioso, C., & González, I. (2023). Soil contaminated with hazardous waste materials at Rio Tinto Mine (Spain) is a persistent secondary source of acid and heavy metals to the environment. *Minerals*, **13**(4), 456.
- Hait, J., Jana, R. K., & Sanyal, S. K. (2009). Processing of copper electrorefining anode slime: a review. *Min. Process. Extr. Metall.*, **118**(4), 240.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por los proyectos P18-TP-3503 de la Junta de Andalucía, y PID2021-125467NB-I00 del Ministerio de Ciencia e Innovación. Los autores agradecen el trabajo del personal de los Servicios Generales de la Universidad de Salamanca (NUCLEUS, Difracción de Rayos X) y la Universidad Complutense de Madrid (Unidad de Técnicas Geológicas).

# El uso de Imágenes Hiperespectrales aplicado a la caracterización de prototipos de pinturas romanas con pigmentos azules

Mónica Moreno (1), Andrea Gil-Torrano (1\*), Rocío Ortiz (1) y Pilar Ortiz (1)

(1) Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales. Universidad Pablo de Olavide, 41013, Sevilla (España)

\* corresponding author: [agiltor@upo.es](mailto:agiltor@upo.es)

**Palabras Clave:** Arqueología, Imágenes Hiperespectrales, Infrarrojo cercano, Pigmentos, Técnicas no Destructivas.

**Key Words:** Archaeology, HyperSpectral Images (HSI), Near InfraRed, Pigments and Non Destructive Techniques.

## INTRODUCCIÓN

Los pigmentos empleados en la Roma Imperial reflejan no solo los influjos artísticos de la época sino también la existencia de nuevas rutas comerciales, que facilitaron el acceso a nuevos materiales pictóricos. En esta temática, el libro XXXV de la obra Historia Natural de Plinio el Viejo (79 d.C.). se conforma como un documento histórico muy valioso, que ofrece información sobre la mineralogía de los pigmentos empleados en el repertorio artístico romano.

Este estudio parte de la obra de Plinio para recopilar las características mineralógicas de los pigmentos azules empleados en época Imperial y evaluar las posibilidades que presenta el uso de Imágenes Hiperespectrales (HSI) para su caracterización. Como técnica no destructiva y que no requiere de contacto con la pintura original, HSI permite recoger los valores de reflectancia a lo largo de un rango amplio de longitudes de onda del ultravioleta, el visible y el infrarrojo cercano. A diferencia de las imágenes tradicionales —que capturan solo tres bandas de color a las longitudes de onda del rojo, el verde y el azul—, las imágenes hiperespectrales obtienen cientos de imágenes a distintas longitudes de onda, lo que permite observar diferencias en las firmas espectrales de los materiales en función de su composición química y propiedades físicas (Landgrebe, 2002).

## MATERIALES Y METODOLOGÍA

Esta investigación usa HSI para la caracterización de cuatro pigmentos azules en polvo y una probeta de pintura mural al fresco realizada con fines experimentales. Los pigmentos seleccionados son los azules incluidos en la obra Historia Natural (Plinio el Viejo, 79 d.C) y conocidos como *Caeruleum* por los romanos. Estos incluyen la azurita (*Caeruleum Cyprium*) que es un carbonato de cobre; el lapislázuli y el azul ultramar (*Caerilium Cyanos*), que son aluminosilicatos de calcio y sodio de origen natural y sintético respectivamente; y el azul egipcio (*Caeruleum Aegyptium*), que es un silicato de cobre y calcio obtenido mediante fritas minerales.

Los pigmentos analizados provienen de la casa comercial Kremer y son Azul Ultramar Kremer 45010, Lapislázuli Kremer 10520, Azul Egipcio Kremer 10060 y Azurita Kremer 10200. La pintura mural es una réplica de un fresco siguiendo las recomendaciones de Plinio el Viejo, que aplica el pigmento azul egipcio Kremer 10060 sobre una capa de mortero de cal aún fresca para que quede fijado durante el proceso de carbonatación (Soler Oliver, 2014).

Los cuatro pigmentos en polvo y la probeta han sido analizados mediante espectroscopía FTIR para corroborar su composición, empleando un espectrómetro portátil Agilent 4300. Para la obtención de firmas espectrales a partir de HSI se utilizó la cámara Hyperspec Extender VNIR de Headwall Photonics, cuyo espectrómetro opera en el rango espectral del visible y el infrarrojo cercano corto y medio (550 - 1700 nm) y obtiene una imagen cada 20 µm.

## RESULTADOS

La Figura 1A muestra las firmas espectrales de los cuatro pigmentos azules en polvo analizados. Las diferencias identificadas en sus espectros permiten distinguir cada pigmento en función de los valores de reflectancia que presentan entre los 580 y 1680 nm. El azul ultramar tiene valores más bajos de reflectancia en las longitudes de onda más cortas, que muestran un ascenso progresivo hasta los 1380 nm. El lapislázuli muestra un patrón similar, aunque entre 1080 y 1180 nm presenta un pico de absorbancia característico. La azurita, por otro lado, presenta una mayor reflectancia en las longitudes de onda más cortas y se estabiliza entre 700 y 800 nm. Finalmente, el azul egipcio se distingue por un aumento brusco de la reflectancia entre los 600 y los 700 nm.

La Figura 1B muestra la firma espectral del pigmento azul egipcio presente en el prototipo de la pintura mural al fresco. Aunque los valores mínimos de reflectancia son más altos y los máximos más bajos que en las muestras en polvo —posiblemente debido a la presencia junto al pigmento de carbonato de calcio—, la firma espectral presenta grandes similitudes con la del azul egipcio en polvo. En este caso, también puede observarse el ascenso brusco de la reflectancia entre los 600 y 700 nm y su posterior estabilización. Estos resultados coinciden con los obtenidos con espectroscopía FTIR del pigmento azul egipcio.

Actualmente, estas firmas espectrales se están empleando para elaborar una base de datos de espectros más amplia, que servirá para el diseño y cálculo de índices normalizados de pigmentos, así como el entrenamiento de algoritmos de clasificación de pigmentos romanos.

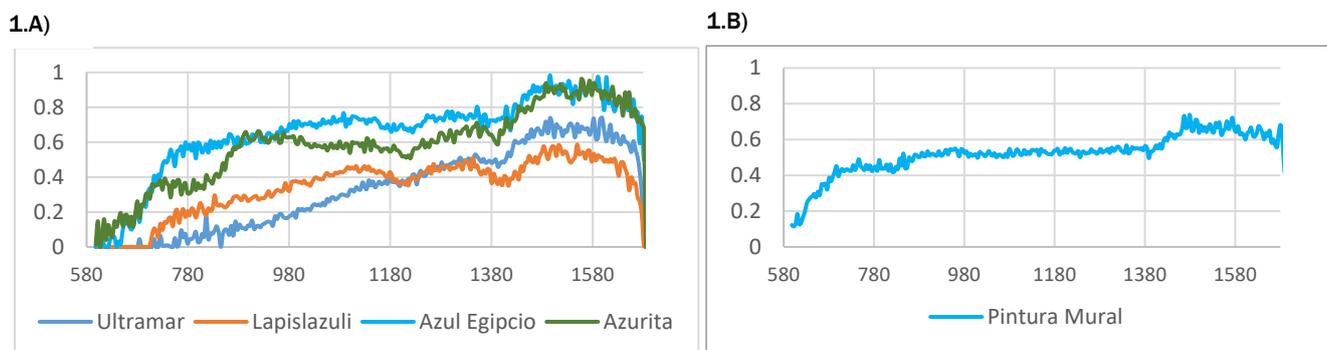


Figura 1: A) Firmas espectrales obtenidas a partir de los estudios de pigmentos en polvo: Ultramar Kremer 45010, Lapislázuli Kremer 10520, Azul Egipcio Kremer 10060 y Azurita Kremer 10200. B) Firma espectral pigmento Azul Egipcio en probeta de pintura mural.

## CONCLUSIONES

El estudio realizado confirma la utilidad de HSI como técnica apta para la caracterización de los pigmentos azules romanos. Las variaciones identificadas en los espectros permiten diferenciar pigmentos, incluso cuando han sido aplicados sobre técnicas murales como el fresco, en la que los pigmentos quedan fijados por los procesos de carbonatación. La creación de bases de datos de espectros de referencia y su uso en el entrenamiento de algoritmos de clasificación abren nuevas posibilidades para la identificación automatizada de pigmentos en obras de arte.

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Grupo de investigación PAI TEP 199 Patrimonio, Medioambiente y Tecnología de la Junta de Andalucía, el proyecto ATLAS (PCI2024-153441), auspiciado por las Iniciativas de Programación Conjunta sobre Patrimonio Cultural y Cambio Global (JPI CH). A.Gil-Torrano agradece la ayuda PTA2021-020047-I, financiada por el MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y el Fondo Social Europeo.

## REFERENCIAS

- Plinio el Viejo. (79 d.C). Historia natural (Livro. 35).  
 Landgrebe, D. (2002). Hyperspectral image data analysis. IEEE Signal processing magazine, **19**(1), 17-28.  
 DOI:10.1109/79.974718  
 Soler Oliver, E. (2014) Técnicas espectrofotométricas UV-VIS y su viabilidad en el análisis del patrimonio histórico.

# Caracterización espectral de sales secundarias en las minas de Tharsis (España) mediante un sensor hiperespectral montado en UAS

Raúl Moreno-González (1\*), Melisa Isgro (1), María Dolores Basallote (2), Luis Barbero (1),

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra, Servicio de drones, Instituto de Universitario de Investigación Marina (INMAR), Universidad Cádiz, Campus Río San Pedro, s/n, 11510, Puerto Real (Cádiz), España.

(2) Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía, CSIC, Campus Río San Pedro, 11510 Puerto Real (Cádiz), España.

\* corresponding author: [raul.morenogonzalez@uca.es](mailto:raul.morenogonzalez@uca.es)

**Palabras Clave:** Hiperespectral, Sensores remotos, Sistema aéreo no tripulado, Escombreras de residuos mineros, Drenaje ácido de minas. **Key Words:** Hyperspectral, Remote sensing, Unmanned aerial system, Mine-waste dumps, acid mine drainage.

## INTRODUCCIÓN

La minería de sulfuros ha tenido un gran impacto ambiental, especialmente en la contaminación del agua debido al drenaje ácido de mina (AMD). La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es muy rica en depósitos masivos de sulfuros compuestos principalmente de pirita. Una de las explotaciones mineras más importantes en la FPI son las minas de Tharsis (Fig. 1), que ha dejado enormes escombreras de residuos mineros de diversos tipos en los alrededores. Numerosos lixiviados ácidos emergen de estos desechos y drenan hacia los ríos de la zona. En la estación seca, los contaminantes precipitan en forma de sales evaporíticas solubles y minerales secundarios que se redisuelven con las primeras lluvias importantes del otoño. El uso emergente de sistemas aéreos no tripulados (UAS) para evaluar y monitorear la contaminación minera se ha convertido en una herramienta para recopilar datos a una resolución espacial más alta que la de la mayoría de aviones y satélites. Imágenes hiperespectrales UAS fueron utilizadas para el mapeo multi-temporal de minerales asociados con AMD, así como el mapeo de concentraciones de metales disueltos, propiedades fisicoquímicas y la detección de minerales secundarios de hierro en aguas afectadas por AMD. El objetivo del presente estudio es identificar las sales evaporíticas y minerales secundarios que se forman en la estación seca sobre los residuos mineros de Tharsis con sensor hiperespectral basado en UAS.

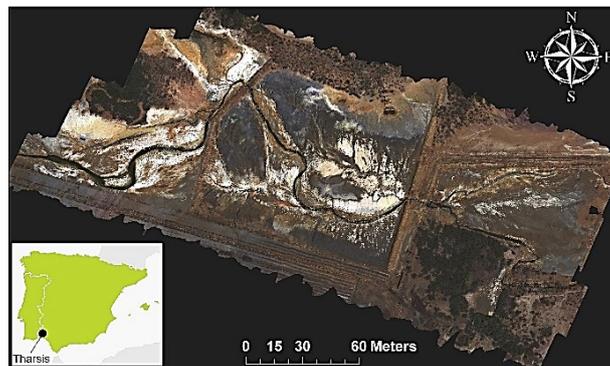


Fig 1. Mapa de localización y ortomosaico hiperespectral en RGB de la zona de estudio.

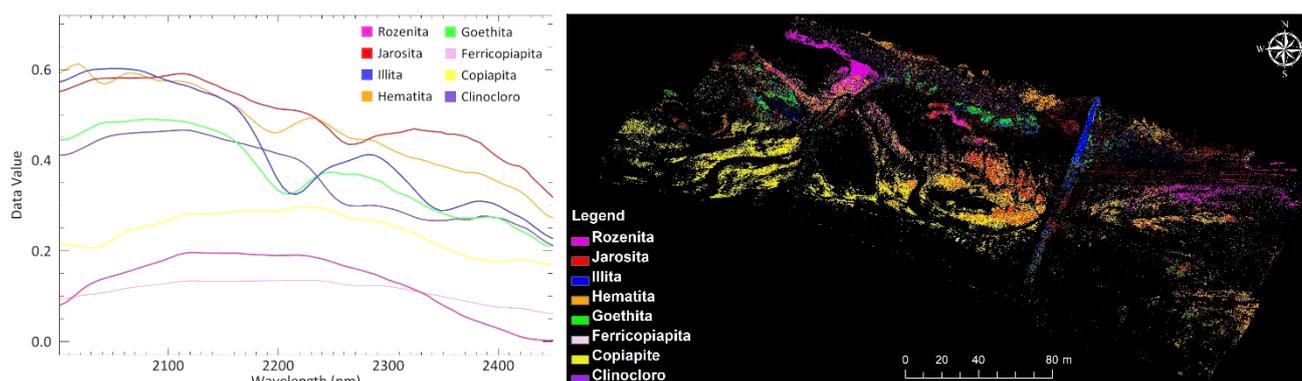
## METODOLOGÍA

Se utilizó el UAS DJI Matrice 600 Pro con un sensor hiperespectral (HS) Headwall Coaligned VNIR-SWIR para obtener imágenes aéreas sobre los residuos mineros. También está equipado con un LiDAR para obtener un modelo digital de superficie y así facilitar la ortorrectificación de los hipercubos. Para el preprocesamiento de los datos HS y obtención del ortomosaico se utilizó el software spectralViewer v.3.2.0. El análisis de los datos HS se realizó con el software ENVI v.5.3.6. Las longitudes de onda entre 2001 nm y 2450 nm fueron seleccionadas debido a que los minerales presentan absorciones características en este rango, quedando un ortomosaico de 76 bandas. Para la identificación mineral espectral de los datos obtenidos se utilizó la biblioteca de la USGS (<https://www.usgs.gov/tools/usgs-digital-spectral-library>).

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los minerales identificados en el área de estudio son: rozenita, copiapita, ferricopiapita, jarosita K, hematita, goethita, illita y clinocloro (Fig. 2 izq). Se identificaron 19 firmas espectrales, varias de las cuales corresponden a variaciones del mismo mineral. Posteriormente, estas firmas espectrales identificadas se utilizaron para clasificar los píxeles del área de estudio y así obtener la ubicación de los minerales (Fig. 2 drch). La presencia de illita y clinocloro es coherente con la geología del área. La copiapita es el mineral más abundante, ubicado principalmente alrededor de los lixiviados (Fig. 1-2 drch), en forma de eflorescencias de color blanco y amarillo verdoso de 2 a 5 cm de espesor sobre los desechos mineros y lodos secos. La copiapita generalmente precipita como una costra debido a la rápida deshidratación de las aguas porosas de los residuos mineros (Valente et al. 2013). Este mineral es frecuentemente el primero en formarse en estas sales eflorescentes, siendo el más estable de los sulfatos hidratados férricos. Además, su presencia indica un grado relativamente alto de oxidación y humedad en el momento de su formación y conservación (Velasco et al., 2005). La rozenita se encuentra principalmente en las áreas noroeste y este, con una presencia limitada en la zona central del mapa, también sobre los desechos y lodos mineros. La rozenita aparece en afloramientos o cerca de filtraciones ácidas, lo que indica la proximidad a fuentes que contienen pirita (Valente et al., 2013). Velasco et al. (2005) sugiere que la rozenita se produce por la pérdida rápida y progresiva de agua de la melanterita y luego se recrystaliza en szomolnokita. Por otro lado, la ferricopiapita se observa difusa por las sales, pudiendo formarse a partir de la copiapita mediante oxidación (Velasco et al., 2005).

Las sales evaporíticas, como la copiapita y la rozenita, están compuestas por mezclas complejas de sales con metales y productos ocre, como la jarosita. La jarosita aparece en dos entornos. En el primero, forma costras con otros sulfatos (como la copiapita o la rozenita) debido a la evaporación del agua, especialmente en la parte central, dando un color naranja a las sales. Estas aguas ricas en Fe y  $\text{SO}_4^{2-}$  estarían sobresaturadas en varios sulfatos, incluida la jarosita. Aunque también podría ser debido a una probable secuencia paragenética de AMD, en la que la copiapita se transforma en jarosita (Valente et al., 2013). Por otro lado, en áreas alejadas de los lixiviados se observan tonos naranjas/rojizos en forma de costras duras ricas en hierro en los bordes de las zonas norte, oeste, sureste y en las dos presas. La goethita se encuentra junto a la jarosita en estas áreas, más alejadas de los lixiviados. La hematita está presente en áreas más periféricas que la jarosita y la goethita. Mediante procesos de post-precipitación, la goethita sufre una recrystalización parcial en hematita. La presencia de jarosita, goethita y hematita señala las etapas finales de la secuencia paragenética de AMD. La existencia de copiapita, rozenita, ferricopiapita, jarosita K, goethita y hematita indica una zonificación de mezclas de minerales secundarios y una relativa inestabilidad de estas asociaciones (Velasco et al., 2005). Un siguiente estudio temporal del área de estudio nos permitirá identificar las diferentes etapas de la secuencia paragenética de AMD.



**Fig 2.** Representación espectral (izq.) y mapa de localización de los minerales identificados (drch.).

## REFERENCIAS

- Valente, T., Grande, J. A., de la Torre, M. L., Santisteban, M., & Cerón, J. C. (2013). Mineralogy and environmental relevance of AMD-precipitates from the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt (SW, Spain). *Applied Geochemistry*, 39, 11–25. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.09.014>.
- Velasco, F., Alvaro, A., Suarez, S., Herrero, J.-M., & Yusta, I. (2005). Mapping Fe-bearing hydrated sulphate minerals with short wave infrared (SWIR) spectral analysis at San Miguel mine environment, Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 87(2), 45–72. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.07.002>.

# Effect of NaOH concentration and temperature on the hydrothermal synthesis of zeolitic materials

José Manuel Moreno-Maroto (1\*), Raúl Fernández (1), Mercedes Regadío (1), Jaime Cuevas (1), Ana Isabel Ruiz (1), Jacinto Alonso-Azcárate (2)

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

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

\* corresponding author: [josemanuel.moreno@uam.es](mailto:josemanuel.moreno@uam.es)

**Palabras Clave:** Tratamiento hidrotermal alcalino, Materiales de construcción zeolíticos, Residuos plásticos marinos, Caolín

**Key Words:** Alkaline hydrothermal treatment, Zeolitic construction materials, Marine plastic wastes, Kaolin

## INTRODUCTION

The present work focuses on the manufacture of new zeolitized structural materials, building on a novel approach previously developed by Moreno-Maroto and Alonso-Azcárate (2024). Since marine debris, and more specifically the so-called mixed plastic fraction (MPF), generates a significant environmental and socioeconomic impact, the incorporation of MPF in mixtures to obtain these new materials could be an interesting alternative. Moreno-Maroto et al. (2024) demonstrated that the addition of this residue to kaolin in percentages no higher than 10 wt.% could lead to high performance zeolitic materials, obtained by hydrothermal treatment with NaOH 3M at 150°C for 24 h. This study aims to understand how temperature and NaOH concentration affect the characteristics of the final product.

## MATERIALS AND METHODS

This study proposes the recycling of MPF as a technological component in the fabrication of a new generation of structural materials obtained by hydrothermal zeolitization. For this purpose, the combination of kaolin with 5 wt.% ground MPF <1mm has been studied. Rounded pellets of 10 mm diameter were formed. After oven drying at 105°C, the specimens were fired at 600°C, facilitating the formation of porosity due to the combustion of the plastic. Based on previous studies (Maroto and Alonso-Azcárate, 2024; Moreno-Maroto et al., 2024) the material obtained (in the form of lightweight aggregates) was hydrothermally treated for 24 h, using steel reactors with Teflon vessels, studying different NaOH concentrations (2, 3 and 4 mol/L) and temperatures (90, 120 and 150°C), maintaining a liquid/solid ratio of 8 ml/g. The supernatant was removed from the reactor and the final zeolitized aggregates were washed to neutral pH, dried in an oven and finally characterized, determining their mineralogy (XRD-Rietveld), density, water absorption and porosity (water pycnometry), compressive strength (hydraulic press) and microstructure (SEM).

## RESULTS AND DISCUSSION

The hydrothermal treatment has favored an important crystallization of zeolites and feldspathoids, which was particularly pronounced when MPF was added. The formation of zeolite A (32-44%) was notable, with its proportion decreasing as the treatment temperature and NaOH molarity increased, in favor of other phases, such as cancrinite, hydrosodalite, sodalite, phillipsite, nepheline and analcime (Fig. 1). The growth of zeolites (more accentuated with increasing temperature and NaOH concentration) contributed to a very significant reduction in porosity, resulting in lower water absorption capacity, but higher density and mechanical strength (Fig. 2). Although the structure is lightweight (particle density around 1.7 g/cm<sup>3</sup>), the mechanical strength has substantially increased with hydrothermal treatment, from 0.1 MPa (non-hydrothermally treated sample) to 2.1 - 3.4 MPa after zeolitization.

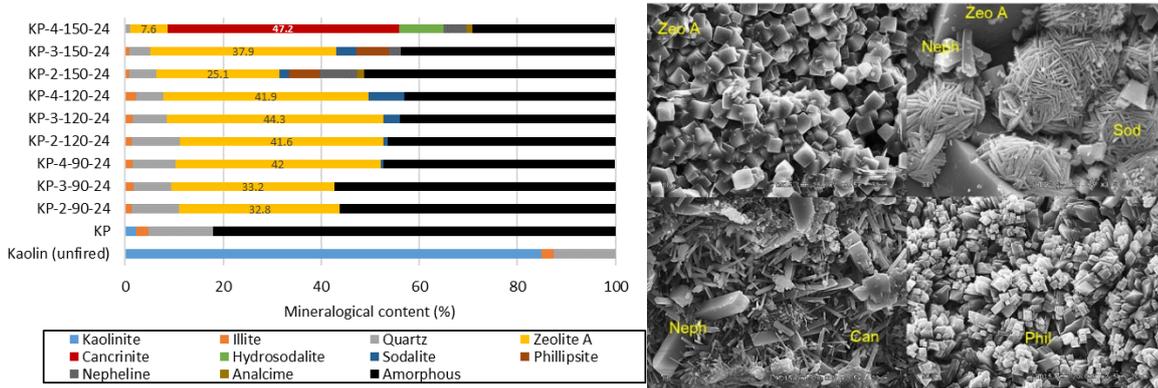


Fig 1. Mineralogy: (a) Percentages of each mineral species obtained by XRD-Rietveld; (b) SEM images of some zeolite types formed.

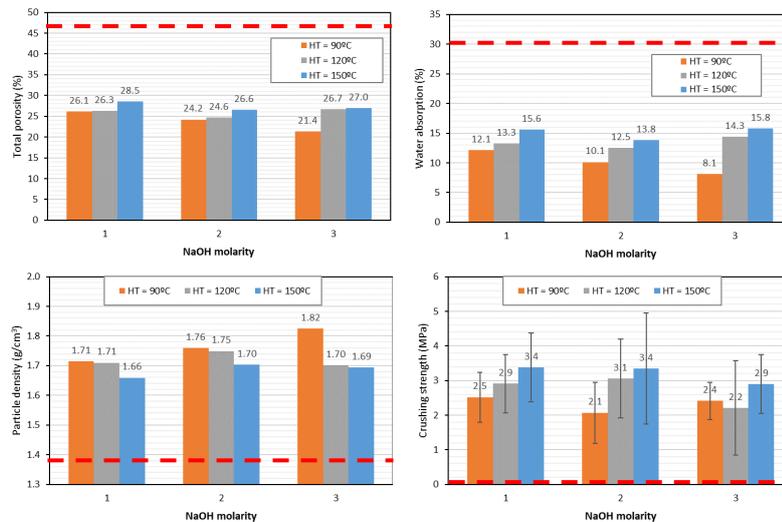


Fig 2. Technological characteristics of the materials obtained. The dashed red line refers to the fired but not hydrothermally treated material.

## CONCLUSIONS

The results of this study show that the proposed hydrothermal synthesis method could be an alternative for the manufacturing of sustainable construction materials. It is demonstrated that the increase of both the treatment temperature and the NaOH concentration could favor the growth of zeolite in the structure, also affecting the zeolite type. In addition, the high zeolite content (especially zeolite A) could provide decontaminant capacity to the material, which is not common in conventional ceramics. It has also been shown that this new approach can accommodate highly problematic wastes, such as marine plastics, which can now act as technological components.

## ACKNOWLEDGMENTS

This research was conducted as a part of the projects: (1) OZEONIC, framed within the 6th Edition of the Premios Mares Circulares, funded by Asociación Chelonia and promoted by Coca-Cola Europacific Partners; and (2) ZEUS, ref.: PID2023-146912OA-I00 funded by MICIU/AEI/10.13039/501100011033 and by FEDER, UE.

## REFERENCES

Moreno-Maroto, J.M. & Alonso-Azcárate, J. (2024). Hydrothermal zeolitization: Towards a paradigm shift for producing stronger and more sustainable construction materials. *Constr. Build. Mater.*, **427**, 136269. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136269.

Moreno-Maroto, J.M., Govea, J.M., Poza, P., Regadío, M., Cuevas, J., Ruiz, A.I., Fernández, R. & Alonso-Azcárate, J. (2024). Hydrothermal Manufacture of Zeolitic Lightweight Aggregates from Clay and Marine Plastic Litter. *Appl. Sci.*, **14**(17), 7674. DOI: 10.3390/app14177674.

# Evolución geoquímica de bentonita magnésica en condiciones de almacenamiento geológico profundo

Carlos Mota-Heredia (1)\*, Jaime Cuevas (1), Raúl Fernández (1)

Departamento de Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid, 28040, Madrid (España)

\* corresponding author: [carlos.mota@uam.es](mailto:carlos.mota@uam.es)

**Palabras Clave:** Bentonita Mg, Corrosión, Almacenamiento Geológico Profundo, Gradiente Hidrotermal.

## INTRODUCCIÓN

La bentonita es un material arcilloso aceptado como barrera de ingeniería en los almacenamientos geológicos profundos (AGP) destinados a la gestión de residuos radiactivos de alta actividad (RRAA). Las condiciones a las que se somete la barrera de bentonita en un AGP son dinámicas en función del tiempo y de las condiciones ambientales en el entorno circundante. Por un lado, se estima que la superficie del contenedor metálico que encapsula los RRAA alcance temperaturas en torno a 100 °C. Por otro lado, la galería geológica en contacto con la barrera de bentonita, la hidratará alterando la composición del agua de poro en función de la naturaleza de la propia roca. Debido a los periodos de tiempo de almacenamiento, superiores a 100.000 años, se producirán cambios geoquímicos en la bentonita, especialmente en el contacto con otras barreras (cánister metálico, hormigón, roca encajante). Uno de los procesos descritos es la acumulación de Mg en las zonas más calientes del sistema una vez clausurado el AGP (Mosser-Ruck et al., 2010). En este estudio se ha empleado una bentonita enriquecida en Mg intercambiable, a fin de simular las condiciones de la barrera en un escenario de AGP avanzado tras su clausura.

## METODOLOGÍA

En este estudio se han caracterizado bloques compactados (1,65 g/cm<sup>3</sup>) de bentonita FEBEX saturada en Mg (FEBEX-Mg) en celdas hidrotermales, las cuales contenían un disco de acero al carbono calentado a 100 °C, y un sistema de hidratación salina en el extremo opuesto al calentador. Además, estas celdas estaban dotadas de un circuito de refrigeración para mantener la zona opuesta al calentador a una temperatura constante de 40 °C con el fin de generar un gradiente hidrotérmico.

Se estudiaron 3 experimentos paralelos, desmantelando cada uno tras 1, 6 y 22 meses de reacción, respectivamente. Los análisis realizados incluyeron microscopía electrónica de barrido (MEB) y con detector de energía dispersiva de rayos X (EDX), difracción de rayos X (DRX), determinación de los iones solubles, el contenido en agua, el análisis del área superficial específica (SSA) y la determinación del estado redox del Fe. Se estimó la tasa de corrosión a partir de mediciones del espesor de los productos de corrosión en la superficie del acero mediante MEB-EDX.

## RESULTADOS

Mientras que en los estudios a 1 y 6 meses el bloque de bentonita FEBEX-Mg permanece en estado no saturado, tras 22 meses se observó una saturación en agua aproximadamente de un 30% en peso. Los iones solubles se redistribuyeron en el agua de poro aumentando la concentración de Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y reduciéndose la de Fe<sup>2/3+</sup> y Cl<sup>-</sup>, en los 3 experimentos de forma progresiva.

En general, se observó una reducción del 75–88% del SSA en la zona más caliente del bloque de bentonita, desde 79 m<sup>2</sup>/g en la bentonita de referencia hasta 5–11 m<sup>2</sup>/g en los 3 experimentos realizados. Se detectó un enriquecimiento en Fe en un espesor de bentonita hasta 1,5 mm desde el contacto con el acero. En esta interfase acero-bentonita se identificaron minerales ricos en hierro como magnetita, maghemita, hematita, lepidocrocita, green rust, siderita y ankerita, así como la formación de di-tri ferri-sudoita. La tasa de corrosión se vio reducida en función del tiempo, desde 40 µm/año al cabo de 1 mes de reacción hasta 5 µm/año tras 22 meses.

## DISCUSIÓN

De manera previsible los bloques de bentonita se hidrataron progresivamente debido al gradiente hidrotermal. La concentración de los iones solubles se vio modificada por procesos de disolución y precipitación de minerales, así como por el transporte de iones a través de la porosidad de la bentonita FEBEX-Mg.

La reducción del SSA cerca del contacto con el acero puede deberse a la modificación de la esmectita y a la formación de productos de corrosión. Estas modificaciones junto con los procesos de disolución/precipitación de minerales y el transporte de iones apoyarían los resultados obtenidos de formación de minerales ricos en Fe, detectados por DRX y MEB-EDX.

La reducción de la tasa de corrosión en función del tiempo se debe principalmente a la formación rápida de una capa de corrosión inicial. Esta capa inicial, ralentiza la velocidad de corrosión de las capas más internas del acero. Esto hace que la velocidad de corrosión disminuya con el paso del tiempo y, por tanto, se obtiene una menor tasa de corrosión a tiempos más largos de reacción.

## CONCLUSIÓN

Este estudio permitió observar la buena estabilidad química de la bentonita FEBEX-Mg, limitando los cambios geoquímicos a la interfase con el acero. La evolución geoquímica de esta bentonita dio lugar a la formación progresiva de minerales ricos en Fe como la di-tri ferri-sudoita y productos de corrosión como siderita, green rust y ankerita entre otros. Estos datos pueden aportar información relevante para mejorar la precisión de los modelos geoquímicos destinados a escalar los procesos que tendrán lugar en los AGP, en una etapa avanzada tras su clausura.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de la investigación al programa Horizon 2020 de la Unión Europea (No 847593, proyecto EURAD – WP2 ACED).

## REFERENCIAS

Mosser-Ruck, R.; Cathelineau, M.; Guillaume, D.; Charpentier, D.; Rousset, D.; Barres, O.; Michau, N (2010): Effects of Temperature, pH, and Iron/Clay and Liquid/Clay Ratios on Experimental Conversion of Dioctahedral Smectite to Berthierine, Chlorite, Vermiculite, or Saponite. *Clays Clay Miner.*, 58, 280–291. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2010.0580212>.

# Estudio preliminar de los Gypsolites del Plioceno Superior de Lepe (Huelva, SO España): génesis e interpretación paleoambiental

Fernando Muñiz (1), Antonio Romero (1), Alejandro Cosano (1\*), Mónica Martín (1), Luis M. Cáceres (2), Zain Belaústegui (3,4), Domingo Martín (1), Adolfo Miras (1)

(1) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla, 41014, Sevilla (España)

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

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

(4) Institut de Recerca de la Biodiversitat, Universitat de Barcelona, Barcelona (España)

\* corresponding author: [fmuniz@us.es](mailto:fmuniz@us.es)

**Palabras Clave:** Gypsolites, Ooides de yeso, Plioceno, Lepe. **Key Words:** Gypsolites, Gypsum ooids, Pliocene, Lepe.

## INTRODUCCIÓN

Los ooides u oolitos son granos esféricos a ovoidales, simples o compuestos, de origen sedimentario en ambientes someros marinos o continentales, con un diámetro no superior a 2 mm, que en sección transversal se les distingue un núcleo (normalmente un bioclasto o litoclasto) y a su alrededor una corteza o córtex. Este córtex se forma por precipitación inorgánica o microbiana, y puede ser de naturaleza mineral diferente, alternante o igual a la del núcleo. Los ooides más frecuentes son los de composición carbonatada, y menos los de halita (halolites), yeso (gypsolites) y mirabilita (mirabolites) (Tekin et al., 2008). La relación núcleo-córtex (microfábrica) es indicadora de las condiciones del ambiente de formación y depósito de los ooides.

En este trabajo, presentamos el estudio preliminar de la génesis e interpretación paleoambiental de gypsolites hallados en arenas limosas del relleno siliciclástico de edad Plioceno Superior del área de Lepe (Huelva, SO España, Fig. 1), que suponen la primera cita de esta tipología de ooides en la Península Ibérica. Los gypsolites aparecen por encima de niveles ricos en conchas marinas y rosetas yesificadas, formados a partir de una *sebkha* costera supralitoral alimentada por aguas ácidas continentales ricas en sulfatos, procedentes de la oxidación de sulfuros en la Faja Pirítica Ibérica (FPI) (los valores negativos del  $\delta_{34S}$  son indicativos de este origen), y cuya distribución fue favorecida por el sistema fluvial de entonces (hoy sistema Piedras-Guadiana) (Romero-Baena et al., 2024). La FPI se encuentra a unos 50 Km al Norte de Lepe.

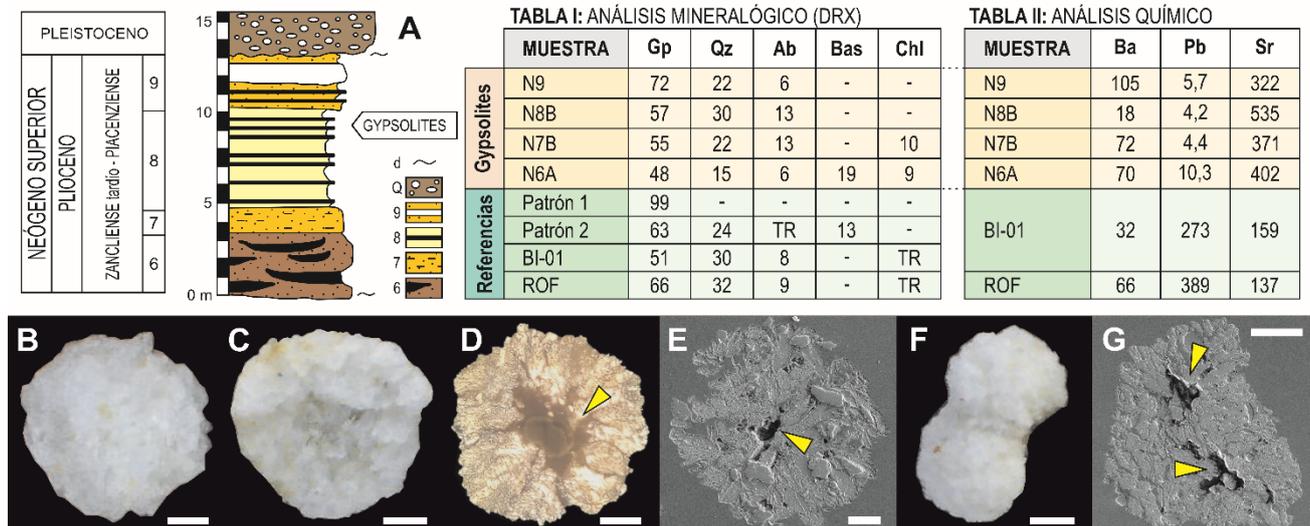
## MATERIAL Y MÉTODOLÓGÍA

Se tomaron 15 muestras de 1 kg en cuatro niveles de los últimos 5 m de la parte superior del Tramo 8 (Fig. 1A). La máxima concentración de los gypsolites ocurre siempre a techo de cada uno de los niveles. Los métodos empleados han sido: (1) análisis granulométrico, (2) microscopía óptica petrográfica (MOP) y electrónica de barrido (MEB), (3) análisis mineralógico por difracción de rayos-X (DRX, método de polvo), (4) análisis químico de elementos mayoritarios y traza por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Los análisis químico-mineralógicos se compararon con muestras de rosetas y fósiles de yeso procedentes de los niveles estratigráficos inferiores al de los gypsolites, estudiados previamente por Romero-Baena et al. (2024) (Tablas I y II): bivalvo yesificado (BI-01) y roseta de yeso fibroso (ROF).

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La inspección visual y el análisis granulométrico revela que los gypsolites estudiados son morfológicamente esféricos simples (Fig. 1B) y compuestos (Fig. 1F) con medidas entre 2 mm-250  $\mu$ m. Al MOP y MEB muestran una clara microfábrica fibrosa-radial del córtex, un núcleo ausente o hueco y microporosidad móldica (Fig. 1C-E, G). La composición de los gypsolites analizados por DRX indica que están formados por yeso con impurezas de silicatos (Tabla I). A partir de los resultados obtenidos y de manera preliminar, se puede establecer que la génesis de los gypsolites estudiados y su ambiente de formación en el Plioceno Superior de Lepe fue:

(1) Los niveles estratigráficos estudiados se relacionan con un medio marino confinado (de lagoon), afectado por pulsos transgresivos-regresivos, donde se formaron y depositaron ooides precursores carbonatados (fuente del Ca de los gypsolites). La microfábrica de estos ooides carbonatados tuvo que ser fibrosa-radial y heredada por los gypsolites durante el reemplazamiento carbonato-sulfato. Este rasgo textural es indicativo de condiciones ambientales de muy baja energía hidrodinámica y muy someras (de lagoon). El reemplazamiento carbonato-sulfato es análogo al observado en los fósiles yesificados estudiados previamente (Romero-Baena, et al. 2024).



**Fig 1.** A. Sección estratigráfica sintética de Lepe (Leyenda: 6, gravas y arenas con intercalaciones de arcilla; 7, arenas y limos arenosos; 8, arenas limosas con costras ferruginosas; 9, arenas y arenas caoliniticas; Q, conglomerados; d, discordancia). B-E Gypsolite simple: B. en relieve completo, C. en sección transversal, D. vista de MOP y E. vista al MEB. F-G. Gypsolite compuesto: F. en relieve completo, G. vistas al MEB. En C-E y G se observan los cristales de yeso fibrosos-radiales en el córtex y núcleos ausentes (flechas). Escalas: B-E 100µm; F-G 200µm.

(2) Las concentraciones de Sr y Ba en los gypsolites son muy altas en comparación con las obtenidas para las muestras de referencia (Tabla II), y congruentes con un origen marino. Igualmente, la concentración de Pb es muy inferior con respecto a las de referencia (Tabla II), que son excepcionalmente altas por ser un metal habitual en las aguas ácidas de la FPI. Estos datos indican que los gypsolites se formaron bajo una marcada influencia marina, pero alimentados por eventos de aguas ácidas, necesarias para favorecer la disolución de los ooides inicialmente carbonatados, y sulfatadas, que facilitaron la formación de los gypsolites.

(3) Atendiendo a estos datos, el reemplazamiento del carbonato calcico de los ooides precursores a yeso de los gypsolites se tuvo que producir en fase estratinómica, bajo un ambiente marino confinado muy somero (intermareal-submareal alto), nada energético, con un pH ligeramente ácido (posiblemente 5-6) por el aporte de aguas ácidas sulfatadas y bajo condiciones climáticas áridas o semiáridas durante el Plioceno Superior. Este reemplazamiento ocurre desde el exterior del córtex hacia el núcleo, como se deduce del crecimiento de los cristales fibrosos-radiales de la microfábrica, seguramente ya existente en los oolitos carbonatados. Finalizado el reemplazamiento, en fase diagénica posterior, la microporosidad móldica favoreció la disolución del núcleo (inicialmente carbonatado), de ahí que en los gypsolites esté ausente o hueco, resultando un aspecto semejante a “microgeodas” (Fig. 1C).

## REFERENCIAS

- Romero-Baena, A. Muñiz, F., Cosano, A., Campos, P., Martín, D., Miras, A., Martín, M., Belaústegui, Z., Rodríguez-Vidal, J., Cáceres L.M. (2024): Origen y formación de yesos durante el Plioceno en Lepe (Huelva, SO España). *Geo-Temas*, **20**, 748-751.
- Tekin, E., Varol, B. & Ayyildiz, T. (2008): A rare natural gypsum ooides (Gypsolites) in an evaporitic playa lake of Late Miocene (?) to Pliocene age in central Anatolia, Turkey. *Carbonates Evaporites*, **23**, 50–59.

# Isótopos de Se evidencian deserpentinización modulada por la infiltración de fluidos reductores procedentes de sedimentos

Juan Muñoz Alfaro (1\*), Stephan König (1), Claudio Marchesi (2), Marianne Richter (1), Romain Tilhac (1), José Alberto Padrón Navarta (1), Vicente López Sánchez-Vizcaíno (3), Carlos J. Garrido (1)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), CSIC, 18100 Armilla (España)

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

(3) Departamento de Geología (Unidad Asociada al CSIC), Universidad de Jaén, 23700 Linares (España)

\* corresponding author: [j.m.alfaro@csic.es](mailto:j.m.alfaro@csic.es)

**Palabras Clave:** Deserpentinización, Isótopos Se, Redox, Sistema Abierto, Fluidos. **Key Words:** Deserpentinization, Se isotopes, Redox, Open system, Fluids.

## INTRODUCCIÓN

Las serpentinitas son la principal fuente de fluidos de la litosfera oceánica en zonas de subducción. La desestabilización de la antigorita (deserpentinización) es la reacción que libera un mayor volumen de fluidos, los cuales ascienden a la cuña de manto, la metasomatizan y favorecen su fusión parcial y la formación de los magmas de arco (Padrón-Navarta et al., 2023). La naturaleza oxidada de los basaltos de arco (IAB) es objeto de debate, ya que la fusión parcial del manto generaría basaltos más reducidos, similares a los de dorsales oceánicas (MORB). Existen distintas hipótesis para explicar la oxidación de los magmas de arco. En este estudio arrojamamos luz a una de ellas, que explica la oxidación de los magmas de arco por la movilización de especies oxidadas (elementos volátiles multivalentes, MVE) en los fluidos de deshidratación de la litosfera oceánica. Estudios recientes (p.ej., Padrón-Navarta et al., 2023) sugieren la influencia durante la deserpentinización de fluidos externos con la capacidad de modular las condiciones redox de los fluidos de deserpentinización y su contenido en MVE y, con ello, su capacidad para oxidar la cuña de manto. Para constreñir las condiciones redox de los fluidos de deserpentinización y su posible interacción con fluidos externos se han analizado isótopos estables de selenio (“redox sensitive”) en muestras del Cerro del Almirez. En esta localidad afloran metaserpentinitas y metaperidotitas. Estas últimas son el producto de deserpentinización de las metaserpentinitas y, por lo tanto, el estudio comparativo de ambas litologías nos ha permitido caracterizar los fluidos de deserpentinización y determinar su capacidad para oxidar los magmas de arco.

## MÉTODOS

En este estudio se analizó una selección de metaserpentinitas y metaperidotitas del Cerro del Almirez, junto con metaroddingitas encajadas en ellas y metasedimentos cercanos, en el Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT, Armilla) y en la Universidad de Tubinga. El análisis isotópico de selenio se realizó en espectrómetros de masas multicolectores (MC-ICP-MS) Neptune XT y Neptune Plus, acoplados a un generador de hidruros (HG) Teledyne CETAC. Las soluciones analizadas fueron previamente preparadas en una sala blanca (digestión con HF-HNO<sub>3</sub>, adición de “Double Spike” <sup>77</sup>Se-<sup>74</sup>Se, cromatografías) y medidas en un ICP-MS iCAP-RQ acoplado a un HG ESI para obtener una estimación inicial de la concentración de Se. Los análisis de  $\delta^{82/76}\text{Se}$  (‰) fueron complementados con medidas isotópicas de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, siguiendo la metodología de Harvey et al. (2014), y concentraciones de elementos trazas móviles en fluidos (FME) y valores de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr previamente obtenidos por Laborda-López (2019), Marchesi et al. (2013) y Harvey et al. (2014). Los datos se trataron usando estándares internacionales, eliminando interferencias y realizando un análisis estadístico robusto. Finalmente, los datos obtenidos fueron integrados en modelos geoquímicos donde explorar las interacciones entre los diferentes sistemas isotópicos y los FME.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición isotópica media de Se es estadísticamente diferente entre metaserpentinitas y metaperidotitas, siendo respectivamente más pesada y más ligera que la del manto primitivo. Los valores ligeros de  $\delta^{82/76}\text{Se}$  en las

metaperidotitas van acompañados de un descenso en la LOI (% peso) y en el  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  respecto a las metaserpentinitas. Los  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  son similares en metaserpentinitas y metaperidotitas, aunque las primeras alcanzan valores más radiogénicos y las últimas valores menos radiogénicos. En las metaperidotitas, el  $\delta^{82/76}\text{Se}$  se correlaciona positivamente con el  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , y negativamente con los FME (Pb, Rb, Cs, Sr). Los metasedimentos muestran valores isotópicos de Sr muy radiogénicos y  $\delta^{82/76}\text{Se}$  variables. En cambio, las rodingitas presentan  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  poco radiogénicos y  $\delta^{82/76}\text{Se}$  muy pesados.

El  $\delta^{82/76}\text{Se}$  de las peridotitas del manto es relativamente homogéneo ( $-0,03 \pm 0,07 \text{‰}$ ; Varas-Reus et al., 2019) y, por tanto, la variabilidad entre metaserpentinitas y metaperidotitas no se debe a diferentes protolitos. Dicha variabilidad tampoco se explica por diferentes grados de serpentización oceánica, ya que este sería un cambio progresivo y no neto, como sucede en realidad. Es muy posible que la variabilidad en los  $\delta^{82/76}\text{Se}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y contenidos en FME entre metaserpentinitas y metaperidotitas tenga su origen en la deserpentinización. En un sistema cerrado, los fluidos de deserpentinización serían muy oxidantes (Padrón-Navarta et al., 2023) y no habría ninguna reducción que fraccionase los isótopos de Se. Tampoco podrían variar el  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  o los contenidos en FME. Sin embargo, en un contexto de deserpentinización en sistema abierto se puede dar una reducción relativa de los fluidos de deserpentinización que fraccione los isótopos de Se, o una mezcla con una fuente rica en Se ligero, en FME y en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  poco radiogénico. Las rodingitas podrían ser la fuente de Sr poco radiogénico, ya que presentan concentraciones muy altas de este elemento y composiciones poco radiogénicas. Podrían liberar también Pb a los fluidos de deserpentinización, pero su contribución en el Se sería prácticamente nula. Los metasedimentos estudiados apenas pueden haber contribuido con el Sr de las metaperidotitas, pero sí con el enriquecimiento en los demás FME, con el Se ligero - la variabilidad observada puede deberse a un posterior fraccionamiento redox- y con la reducción relativa de los fluidos de deserpentinización. Sin embargo, es posible que estos metasedimentos fueran emplazados junto al Cerro del Almirez durante la exhumación y que no interactuaran con las metaserpentinitas durante la deserpentinización. En este caso, la fuente de los fluidos externos sería un sedimento que subdujo, y que presentaba un carácter reductor y era rico en FME, en Se ligero y quizá en Sr poco radiogénico.

## CONCLUSIONES

En este estudio presentamos las primeras evidencias naturales de deserpentinización en sistema abierto modulada por fluidos derivados de sedimentos. Estos sedimentos tendrían un carácter reductor y el potencial de liberar MVE a los fluidos de deserpentinización. Esto, como modelizaron Padrón-Navarta et al. (2023), tiene grandes implicaciones en la capacidad oxidante de dichos fluidos, que podría verse incrementada o disminuida hasta 1 orden de magnitud.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al contrato predoctoral PREDOC\_00939 de la Junta de Andalucía – Consejería de Universidad, Investigación e Innovación - y a la financiación del proyecto RUSTED (PID2022-136471NB-C21) por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y la Unión Europea.

## REFERENCIAS

- Harvey, J., Garrido, C. J., Savov, I., Agostini, S., Padrón-Navarta, J. A., Marchesi, C., Sánchez-Vizcaíno, V. L. & Gómez-Pugnaire, M. T. (2014): 11B-rich fluids in subduction zones: The role of antigorite dehydration in subducting slabs and boron isotope heterogeneity in the mantle. *Chem. Geol.*, **376**, 20-30.
- Laborda López, C. (2019): Evolución petrológica y geoquímica de rodingitas durante la subducción y deshidratación de rocas mantélicas (Complejo Nevado-Filábride, SE de España): implicaciones para el funcionamiento de una zona de subducción.
- Marchesi, C., Garrido, C. J., Padrón-Navarta, J. A., Sánchez-Vizcaíno, V. L. & Gómez-Pugnaire, M. T. (2013): Element mobility from seafloor serpentization to high-pressure dehydration of antigorite in subducted serpentinite: Insights from the Cerro del Almirez ultramafic massif (southern Spain). *Lithos*, **178**, 128-142.
- Padrón-Navarta, J. A., López Sánchez-Vizcaíno, V., Menzel, M. D., Gómez-Pugnaire, M. T. & Garrido, C. J. (2023): Mantle wedge oxidation from deserpentinization modulated by sediment-derived fluids. *Nat. Geosci.*, **16(3)**, 268-275.
- Varas-Reus, M. I., König, S., Yierpan, A., Lorand, J. P. & Schoenberg, R. (2019): Selenium isotopes as tracers of a late volatile contribution to Earth from the outer Solar System. *Nat. Geosci.*, **12(9)**, 779-782.

# Uso de una organoarcilla granulada como enmienda para reducir la fitotoxicidad de compuestos alelopáticos en el suelo

María del Valle Muñoz-Muñoz (1\*), Rocío López-Cabeza (1), Rafael Celis (1)

(1) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), CSIC, Avenida Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla (España)

\* corresponding author: [maria-valle.m@csic.es](mailto:maria-valle.m@csic.es)

**Palabras Clave:** Adsorción, Compuestos alelopáticos, Fitotoxicidad, Organoarcillas, Suelo. **Key Words:** Adsorption, Allelochemicals, Organoclays, Phytotoxicity, Soil.

## INTRODUCCIÓN

Los compuestos alelopáticos, definidos como aquellos liberados por las plantas y otros organismos y que pueden afectar al desarrollo de organismos vecinos, están recibiendo atención en la agricultura por su capacidad de incidir tanto positiva como negativamente en el desarrollo de los cultivos (Muñoz-Muñoz et al., 2024). Algunos compuestos alelopáticos afectan negativamente a la producción agrícola tras ser liberados por plantas adyacentes o al acumularse en el suelo tras ser liberados por cultivos anteriores o incluso por el propio cultivo, a través del fenómeno conocido como autotoxicidad. El desarrollo de estrategias que puedan mitigar estos mecanismos de toxicidad resulta de gran interés y, en este contexto, el empleo de adsorbentes a modo de enmiendas que limiten la biodisponibilidad de compuestos fitotóxicos en el suelo podría ser de utilidad. En este trabajo, se ha evaluado cómo la actividad inhibidora de la germinación del ácido abscísico (S-ABA) en un suelo agrícola se ve afectada por la aplicación de una organoarcilla comercial, ilustrando cómo el uso de este tipo de material podría considerarse con la finalidad de reducir la biodisponibilidad y actividad de compuestos alelopáticos fitotóxicos en el suelo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El ácido abscísico utilizado en este trabajo (S-ABA) fue suministrado por Merck (España), con una pureza > 99.0%. El suelo empleado fue un suelo mediterráneo franco arenoso de pH 8.2, con un 74% de arena, 5% de limo, 21% de arcilla y 0.40% de carbono orgánico, de la provincia de Sevilla (España). La organoarcilla (OA) comercial Cloisita 10A fue suministrada en forma de polvo por BYK (Alemania). Posee un espaciado basal de 1.92 nm, un 27.0% de C y un 1.13% de N. Antes de usarla, se procedió a su granulación en un granulador DGI-01 (LSC, Francia) pulverizando 50 ml de agua destilada como aglutinante por cada 50 g de OA (Galán-Pérez et al., 2022). Una vez obtenidos, los gránulos se secaron a 60°C, seleccionando posteriormente los de un tamaño entre 63 µm y 2 mm.

El estudio de biodisponibilidad de S-ABA se llevó a cabo en macetas que contenían 20 g de suelo, sin enmendar o enmendado con gránulos de OA en una proporción del 1%, a las que se aplicaron 6 ml de una disolución de S-ABA a una concentración de 30 mg/l (9 mg/kg de suelo), para posteriormente incubarlos en una cámara de germinación. Se prepararon triplicados para determinar la concentración de S-ABA total, por extracción del suelo, y en disolución, por análisis directo de la concentración en la disolución del suelo, a diferentes tiempos de incubación.

El estudio de actividad biológica de S-ABA en macetas de suelo sin enmendar y enmendado con la OA se llevó a cabo por triplicado en las mismas condiciones que el estudio de biodisponibilidad, sembrando 12 semillas de *Eruca sativa* inmediatamente después de la aplicación de los 6 ml de disolución de S-ABA para monitorizar su germinación. Como controles, se usaron macetas de suelo sin enmendar y enmendado a las que se aplicaron 6 ml de agua.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

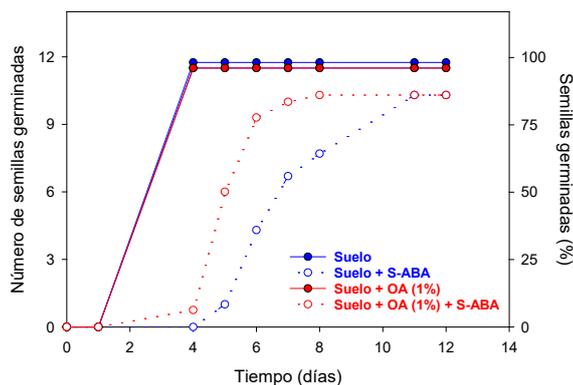
La Tabla 1 muestra la concentración de S-ABA en disolución, adsorbida al suelo y total, así como el correspondiente coeficiente de adsorción ( $K_d$ ), medidos 1 h y 4 días después de su aplicación a las macetas de suelo sin enmendar y

enmendado con la OA. En suelo sin enmendar, S-ABA permaneció en disolución, sin ser adsorbido, y tras 4 días, se había degradado el 98% del compuesto aplicado (Tabla 1). La aplicación de OA dio lugar, por una parte, a una notable disminución de la elevada concentración de S-ABA alcanzada en disolución inmediatamente después de la aplicación del compuesto ( $t = 1$  h) y, por otra, a la presencia de S-ABA a concentraciones moderadas a mayor tiempo de incubación ( $t = 4$  d). Estos efectos se atribuyeron a la adsorción de S-ABA por la OA, que redujo la cantidad de compuesto inmediatamente biodisponible y, a su vez, lo protegió de la degradación a más largo plazo.

**Tabla 1.** Evolución de la concentración de S-ABA libre, adsorbido y total durante el experimento en las macetas de suelo enmendadas con organoarcilla y sin enmendar y coeficientes de adsorción,  $K_d$ , del compuesto calculado a partir de dichas concentraciones.

		[S-ABA]disolución (mg/l)	[S-ABA]adsorbida (mg/kg)	[S-ABA]total (mg/kg)	$K_d$ (l/kg)
t = 1 h	Suelo	32.2 ± 0.1	0	8.49 ± 0.05	0
	Suelo + OA	14.4 ± 2.1	3.87 ± 0.67	8.18 ± 0.07	0.29 ± 0.08
t = 4 d	Suelo	0.96 ± 0.54	0	0.20 ± 0.15	0
	Suelo + OA	2.31 ± 0.40	1.51 ± 0.12	2.20 ± 0.25	0.66 ± 0.06

La Fig. 1 muestra el número de semillas germinadas en función del tiempo en suelo sin enmienda y enmendado con la OA, en macetas tratadas y no tratadas con S-ABA. Tanto en suelo sin enmendar como enmendado, no tratados con S-ABA, se observó una rápida germinación del 100%. Sin embargo, en las macetas tratadas con S-ABA, se observaron diferencias en la germinación entre el suelo enmendado y el suelo sin enmendar, viéndose favorecida la germinación en el suelo enmendado. Dado que la persistencia global de S-ABA se ve prolongada en el suelo enmendado respecto al suelo sin enmendar (Tabla 1), este efecto se atribuyó a la disminución de las elevadas concentraciones del compuesto en disolución en el periodo inicial del experimento, que atenuó su toxicidad.



**Fig 1.** Evolución del número de semillas germinadas con el tiempo en suelo sin enmendar y enmendado con organoarcilla (OA) en macetas tratadas y sin tratar con S-ABA.

## CONCLUSIONES

La capacidad adsorbente de las organoarcillas podría conferir a estos materiales propiedades útiles con la finalidad de reducir la toxicidad asociada a compuestos alelopáticos en el suelo, disminuyendo su biodisponibilidad y las altas concentraciones que pudieran alcanzarse en disolución durante su acumulación en el suelo.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (España) a través del proyecto PID2023-146470OB-I00 y el contrato pre-doctoral (PRE2021-100664), con cofinanciación FEDER-FSE.

## REFERENCIAS

- Galán-Pérez, J.A., Gámiz, B., Celis, R. (2022): Granulated organoclay as a sorbent to protect the allelochemical scopoletin from rapid biodegradation in soil. *Environ. Technol. Innov.*, **28**, 102707.
- Muñoz-Muñoz, M.V., López-Cabeza, R., Gámiz, B., Celis, R. (2024): Soil effects on the plant growth inhibitory activity of S-abcisic acid. *Biol. Fertil. Soils*, **60**, 955-968.

# How to remove toxic metal-rich road dust from urban environments? A new eco-friendly remediation approach

Dídac Navarro-Ciurana (1\*), Maite Garcia-Vallès (2)

(1) Departament de Geologia, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), Edifici Cs s/n, 08193 Bellaterra (Cerdanyola del Vallès), Spain

(2) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona (UB), Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain.

\* corresponding author: [didac.navarro@uab.cat](mailto:didac.navarro@uab.cat)

**Palabras Clave:** Polvo de carretera, metales tóxicos, remediación, sostenibilidad. **Key Words:** Road dust, toxic metals, remediation, sustainability.

## INTRODUCTION

Ambient particulate matter pollution, which can be accumulated on urban roads, is one of the global modern society challenges (WHO, 2016). This road dust is constituted by different fractions of geogenic and anthropogenic particles, which commonly act as a potentially toxic elements (PTEs) temporary storage. In low-income countries, long-term exposure to traffic-generated dust was estimated to cause every year 1.5 to 2 million premature deaths, mostly children and women. In high- and middle-income countries, there is also an increasing awareness and concern of the potential adverse impacts of dust on health (Navarro-Ciurana et al., 2023). The current methods applied to reduce road dust are based on: i) their recovery by sweep cleaning and subsequent accumulation in wastelands, increasing the local pollution in these areas, and ii) their street elimination with water cleaning, which produce an increase of dissolved metals on urban runoff and residual waters. Consequently, remediation tools to efficiently eliminate the road dust's PTEs from the environment are urgently needed. Vitrification of polluted soils has been applied as an in- and ex-situ remediation procedure, where they are used as raw material in the glass manufacture (Roca et al., 2021). However, this promising technique has not yet been applied to road dust. We present here for the first time the application of the vitrification technique of heavy metal-polluted roadside dust as an eco-friendly remediation solution. This study is based on road dust from Barcelona Province (Badalona city) to illustrate their potential as a new raw material for glass production. This could be an eco-friendly solution to attenuating the environmental pollution problem and prejudicial health impacts in a sustainable circular economy context, as well as to obtain an economic benefit.

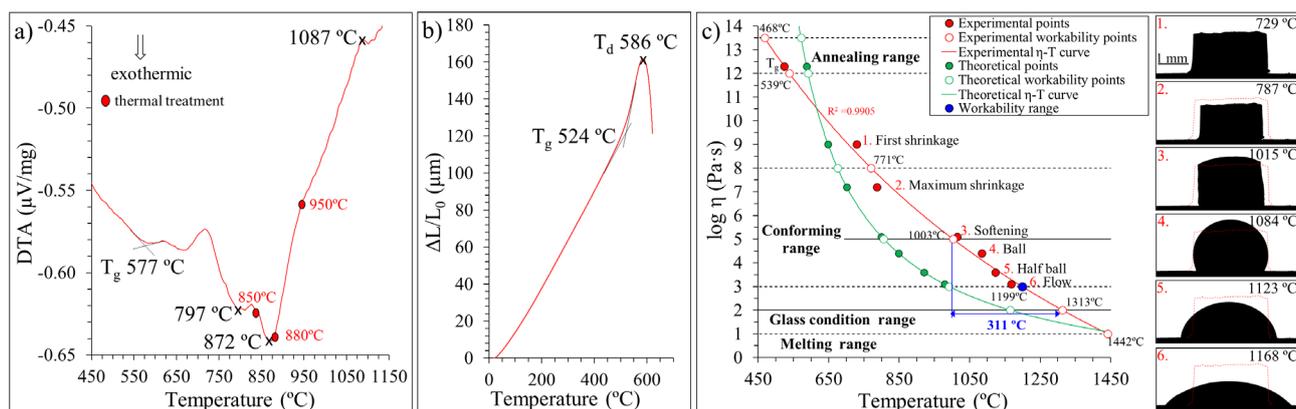
## MATERIALS AND METHODS

The chemical composition of the collected road dust was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and ICP-mass spectrometry (ICP-MS). Dry fractionated road dust at  $<125\ \mu\text{m}$  (80 wt.%) was mixed with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  PANREAC (20 wt. %) to fabricate the glass by means of a melting in an Al crucible at  $1450^\circ\text{C}$  (holding: 2 h). A fraction of the casting was quenched in a Cu plate, and another was annealed at  $540^\circ\text{C}$ . The mineralogical characterization of dust and glass was conducted by X-ray power diffraction (XRD). The glass thermal behavior was characterized by Differential Thermal Analysis (DTA), using Pt-Rh crucibles (80 mL/min air flow, heating  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). The manufactured glass was treated at the DTA peak temperatures during 2 h to identify the mineral phases formed by XRD means. The glass rheological properties were determined by: i) the glass-transition temperature ( $T_g$ ) and the linear expansion coefficient (20- $400^\circ\text{C}$ ) from annealed glass using a Lynesis horizontal dilatometer; and ii) the viscosity-temperature ( $\eta$ - $T$ ) curves, which have been plotted from fixed viscosity points identified from quenching glass using a hot stage microscopy (HSM; Garcia-Vallès et al., 2013).

## RESULTS AND DISCUSSION

The road dust composition shows an adequate  $\text{SiO}_2$  (53.40 wt.%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7.68 wt.%), CaO (10.88 wt.%) and  $\text{K}_2\text{O}$  (2.16 wt.%) content, high  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3.24 wt.%) and low  $\text{Na}_2\text{O}$  (1.09 wt.%) concentration. Consequently, 20% of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  was added to road dust for vitrification. The main metal pollutants are Sb, Cu, Zn, Cr, Sn, Pb, Ni and W.

The produced glass does not present XRD peaks, indicating their amorphous structure and the absence of crystalline phases. The DTA curve (Fig. 1a) shows a slight change in slope at 574 °C related to  $T_g$ , followed by two single exothermic peaks: one at 691°C, which corresponds to nepheline crystallization temperature, and another at 879°C corresponding to wollastonite and gehlenite crystallization. Melting of the crystallized phases during the thermal treatment occurred at 1050°C and 1091°C. The dilatometric softening point ( $T_d$ ) is 586°C and the temperature transition ( $T_g$ ) is 524°C (Fig. 1b), showing an expansion coefficient of  $14.12 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , which is higher than in a soda-lime glass ( $8 \cdot 10^{-6}$ – $9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) and similar to glasses produced from polluted soils (Roca et al., 2021). The glass  $\eta$ – $T$  curves, elaborated with the fixed dilatometric  $T_g$  to a viscosity of  $10^{12.3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  indicate a conformation ( $10^8$ – $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) and workability ( $10^5$ – $10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) ranges comprised between 771 and 1199°C and from 1003 to 1313°C, respectively. According to the moldability temperature working range between  $10^6$  and  $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , glasses can be classified as short ( $\Delta T$ : < 400°C) or long ( $\Delta T$ : > 400°C; Fernández-Navarro et al., 2003): the fabricated glass resulted then as a short glass ( $\Delta T$ : 311°C; Fig. 1c), enabling it for future automatic manufacturing.



**Fig 1.** a) Glass DTA curve. b) Thermal dilatometric curve used to determine  $T_g$  and  $T_d$ . c) Glass viscosity– $T$  curves, workability intervals and hot-stage photomicrographs (1 to 6) of the glass with the temperatures fixed viscosity points DIN-51730 (1976).

## CONCLUSIONS

The results presented here indicate that vitrification is an appropriate technique for efficient remediation of polluted road dusts by adding a minor amount of sodium. Although more work is needed, the vitrification technique will constitute an eco-friendly remediation solution of the urban dust by their use as raw materials in automatic glass manufacturing, promoting also a sustainable circular economy by the commercialization of recycled road dusts as glasses or enamels.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research was funded by: POC2022\_2 to D. Navarro and M. Corbella granted by the Universitat Autònoma de Barcelona; and the Consolidated Research Groups GEOXiS (No. SGR-0026) and MAGH (No. 2022-SGR-00308) of the Catalan Government of Spain.

## REFERENCES

- DIN-51730 (1976). Determination of ash fusion behaviour, German Standard; Deutsches Institut für Normung.
- Fernández-Navarro, J.M. (2003): El vidrio. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid, Spain, 684 p.
- García-Vallès, M., Hafez, H.Z., Cruz-Matías, I., Vergés, E., Aly, M.H., Nogués, J., Ayala, D., Martínez, S. (2013): Calculation of viscosity–temperature curves for glass obtained from four wastewater treatment plants in Egypt. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **111**, 107-114.
- Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Meroño, D. (2023): Effects of road dust particle size on mineralogy, chemical bulk content, pollution and health risk analyses. *Int. J. Environ. Res. Public Health.*, **20**, 6655.
- Roca, N., García-Valles, M., Alfonso, P. (2021): Fabrication of glass-based products as remediation alternative for contaminated urban soils of Barcelona. *Mater. Lett.*, **305**, 130741.
- WHO (2016): Ambient air pollution: a global assessment of exposure and burden of disease. World Health organization, 121 p.

# Ensayos dinámicos y estáticos para la identificación de procesos transitorios de corrosión en bentonita

Paula Nieto Chacón (1\*), Ana María Fernández Díaz (1), Úrsula Alonso de los Ríos (1), Manuel Mingarro Sainz-Esquerro (1), Tiziana Missana (1)

(1) CIEMAT. Av. Complutense, 40, 28040, Madrid (España)

\* corresponding author: Paula.Nieto@ciemat.es

**Palabras Clave:** Corrosión, Bentonita, metales. **Key Words:** Corrosion, Bentonite, Metallic coupons.

## INTRODUCCIÓN

La corrosión de los materiales metálicos empleados en los almacenamientos geológicos profundos (AGP) se ha estudiado a lo largo del tiempo con el fin de ver la viabilidad de las barreras de ingeniería diseñadas para la contención a largo plazo de los residuos radiactivos de alta actividad. En el marco de proyecto Eurad ConCorD WP (Fernández et al. 2024), se han llevado a cabo varios experimentos con temperatura para analizar los procesos de corrosión del contenedor de residuos en la interfase con la barrera de bentonita compactada a distintas densidades.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Con el fin de investigar la corrosión de los materiales metálicos y la interacción con la barrera de bentonita colindante durante el transitorio hidráulico, térmico y redox, se han realizado dos tipos de experimentos: ensayos dinámicos (Fig. 1A) y estáticos (Fig. 1B), variando las condiciones iniciales: grado de saturación de la bentonita compactada, temperatura (hasta 80°C), la salinidad de las aguas de infiltración y el tipo de ambiente: óxico/anóxico.



*Fig 1. A) Ensayos de corrosión dinámicos y B) Ensayos de corrosión estáticos.*

Los materiales empleados para realizar estos ensayos son tres tipos de bentonitas (Febex, SWy-3 y Czech) compactadas a una densidad seca de 1.40 y 1.65 g/cm<sup>3</sup>. En el centro de esta bentonita compactada se han colocado tres tipos de metales: acero al carbono de Nagra (Suiza), cobre de SKB (Suecia) y acero al carbono de SURAO (República Checa). El agua de infiltración empleada para saturar las bentonitas ha sido de dos tipos: agua granítica (GW) y agua de poro sintética salina de la bentonita Febex (PW). Posteriormente a la realización de los ensayos estáticos y dinámicos, se han analizado los metales, la bentonita compactada y los productos de corrosión mediante diferentes técnicas: DRX, FTIR TG-DSC, Raman y SEM; con el fin de determinar la tasa de corrosión de los metales por pérdida de masa, la identificación de los productos de corrosión, así como la alteración de la bentonita en la interfase canister/bentonita.

Los *ensayos dinámicos* consisten en ensayos de flujos convectivos de agua-vapor. Las muestras de bentonita compactada con el coupon en su interior se introdujeron en celdas de acero y éstas, dentro de desecadores con agua desionizada y cerrados al vacío, dando lugar a una humedad relativa de 95-100%. Los desecadores se mantuvieron a una temperatura de 80°C dentro de una estufa durante 346 días. Los *ensayos estáticos* fueron llevados a cabo dentro de un reactor a 80°C con el fin de reproducir las condiciones en los estados transitorios, desde la bentonita compactada en su estado original (saturación 60%) hasta condiciones saturadas (100%), permitiendo el estudio de

las interacciones entre el agua, el metal y la bentonita a alta temperatura. En este caso se introdujo dentro del reactor una celda con bentonita Febex compactada a  $1.4 \text{ g/cm}^3$  y un metal de acero al carbono en su interior, en contacto con 200 mL de agua granítica durante 135 días. Al final del ensayo y antes de abrir el reactor, se tomaron las muestras de gas y agua. Posteriormente, la celda fue desmantelada y el bloque de bentonita compactada junto con el metal en su interior se introdujo en una cámara anóxica para la toma de muestras y su posterior análisis

## RESULTADOS

Tras el desmantelamiento del ensayo dinámico (Fig. 2), todas las muestras estaban completamente saturadas. Los metales presentaban distintos grados de corrosión (29 a  $413 \mu\text{m/año}$ ), siendo mayor en las bentonitas con menor densidad seca. El mayor grado de corrosión se observó con el metal de acero al carbono de Nagra en interacción con la bentonita Febex compactada a  $1.4 \text{ g/cm}^3$ , posiblemente debido a la alta salinidad del agua PW. La corrosión en todas las muestras fue  $<2 \text{ mm}$  de espesor en la parte central. En el caso del cobre, el grado de corrosión de  $3\text{-}6 \mu\text{m/año}$ , fue mucho menor que el observado para el acero al carbono. El principal producto de corrosión en acero al carbono fue la magnetita, junto con otros Fe-oxihidróxidos: hematite, goetita, lepidocrocita y akaganeita. En el caso del cobre, se observaron ambas fases de Cu(I) y Cu(II), cuprita (roja,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y tenorita (negra,  $\text{CuO}$ ).



**Fig 2.** Bentonitas compactadas a  $1.4 \text{ g/cm}^3$  con el metal de acero al carbono Nagra: A) Febex, B) Czech, C) SWy 3; D) Bentonita FEBEX compactada a  $1.4 \text{ g/cm}^3$  con metal de cobre SKB.

Al final del ensayo estático, la bentonita mostraba un cambio de color (Fig. 3) en la parte central (zona donde se situó el metal), verdosa en el interior y gris hacia los extremos, indicando un frente redox de difusión del  $\text{Fe}^{2+}$  a través de la muestra. La tasa de corrosión del acero al carbono de Nagra fue de  $53.2 \mu\text{m/año}$ ; generándose los gases  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  (Tabla 1), y el producto de corrosión únicamente detectado fue la magnetita.



**Fig 3.** A y B) Detalle de la bentonita Febex compactada a  $1.4 \text{ g/cm}^3$  tras el desmantelamiento del ensayo estático a  $80 \text{ °C}$ ; C) Imagen de SEM de los oxo-hidróxidos de Fe formados en la superficie del metal de acero al carbono de Nagra.

**Tabla 1.** Análisis de los gases obtenidos al final del ensayo estático con bentonita Febex compactada a  $1.4 \text{ g/cm}^3$  de densidad seca.

O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	He	Ar	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> methane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ethane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> propane	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> i-butane	n- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> n-butane	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ethene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> propene
vol%					vpm							
12.7	68.3	<0.05	0.8	9.3 (pCO <sub>2</sub> =10 <sup>-1</sup> bar)	8.3	71	3	1	<1	2	5	1

## REFERENCIAS

Fernández A.M, Alonso U., Nieto P., Mingarro M, Missana T, Muñoz A, Finck N., Müller N., Schild D., Singh A. R, Šachlová S., Kašpar V., Dobrev D., Götz D., Kolomá K., Večerník P., Zuna M., Matulová M. (2024): Deliverable D15.12, Final version of the HORIZON 2020 project EURAD. EC Grant agreement no: 847593.

# Las eflorescencias del interior de la catedral de Cádiz

Pilar Ortiz Calderón (1\*), Rocío Ortiz Calderón (1), Mónica Moreno Falcón (1), Dolores Segura Pachón (1)

(1) Departamento de Sistemas Físicos, Químico y Naturales, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad Pablo de Olavide, 41013, Sevilla (España)

\* corresponding author: [mportcal@upo.es](mailto:mportcal@upo.es)

**Palabras Clave:** Vulnerabilidad, riesgo, interior edificios. **Key Words:** Vulnerability, Risk, Indoor Environment

## INTRODUCCIÓN

La catedral de Cádiz, Obra Maestra diseñada por Vicente Acero y Arebo en 1721, ha sufrido a lo largo de su historia importantes patologías relacionadas con la cristalización de sales. Ya en 1839 aparece una nota del Cabildo, referente al desprendimiento de relieves de las bóvedas en el interior de la iglesia, que se bautiza como "lluvia de piedras". En este trabajo se evalúan los agentes salinos causantes de esta vulnerabilidad en función de estudios previos (Ortiz, 1998), en los que se recoge la caracterización química-mineralógica de las eflorescencias tomadas en el interior de la catedral de Cádiz. La evaluación de la distribución espacial y temporal de las sales precipitadas forma parte del desarrollo de un modelo de vulnerabilidad para interiores de edificios afectados por sales en vías de desarrollo.

## MATERIALES Y METODOLOGÍA

Las eflorescencias se tomaron en el interior de la catedral de Cádiz en cuatro niveles diferentes correspondientes a diferentes espacios constructivos (cripta, nave de la catedral en planta baja, cornisas a 10 m de altura y espacios entre bóvedas). El muestreo se repitió cada tres meses durante dos años, siguiendo las recomendaciones de la comisión técnica CNR-ICR NORMAL 3/80. Además, se inspeccionó visualmente cada zona de muestreo para registrar las formas de meteorización de las rocas y morteros presentes. La descripción de las patologías macroscópicas siguió la terminología de la normativa NORMAL 1/88 y Fitzner et al (1995). El estudio mineralógico se llevó a cabo mediante un difractómetro de rayos X (X Philips PW 1130/90) utilizando CuK $\alpha$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la cripta, las eflorescencias cristalizadas sobre aplacados y juntas están constituidas fundamentalmente por sulfatos de naturaleza sódica (mirabilita y thenardita), sódico-potásica (glaserita), cálcica (yeso) o cálcica-potásica (singenita). Los bicarbonatos y carbonatos como la trona y la termonatrita son menos frecuentes y la presencia de haluros no es significativa.

La mirabilita, con diez moléculas de agua de hidratación, tiende a aparecer durante el verano, primavera y otoño, pero no se ha detectado durante el invierno.

La singenita, que aparece asociada a las muestras tomadas en juntas, presenta una estacionalidad preferente hacia los meses más calurosos y húmedos. El resto de las sales cristalizadas no presentan una marcada tendencia.

De los resultados del análisis mineralógico de las muestras tomadas en la nave de la catedral, destacan las eflorescencias de carácter sulfatado (thenardita) o carbonatado (trona y termonatrita), siendo el sodio el catión común en ambos casos. Las sales con potasio son menos frecuentes, mientras que los haluros (halita) no tienden a cristalizar.

En este nivel la naturaleza químico-mineralógica de las sales es independiente del tipo de soporte del que se han extraído.

En las muestras tomadas en cornisas, a unos 10m de altura, se diferencian dos grupos de productos de neoformación. El primero formado por eflorescencias puntiformes que afloran en los poros de la caliza oolítica blanca del segundo cuerpo y el segundo por productos más o menos compactos encontrados en juntas de morteros de cal y arena. Estas muestras están constituidas por halita o trona, que no suelen aparecer simultáneamente. En las juntas es posible apreciar otras sales, como natrón, yeso y glaserita, si bien su frecuencia es escasa. El segundo grupo, las concreciones o costras en capas están formadas por carbonato cálcico, en forma de calcita y en ocasiones acompañado de cuarzo, dolomita y/o yeso, que posiblemente proceda de morteros y reparaciones.

En un gran número de muestras procedentes de sillares con pérdida de material o de morteros disgregados sólo se aprecia por difracción de rayos-X los materiales propios del mortero y o de la roca: calcita, cuarzo y dolomita.

En el segundo cuerpo, donde los problemas de pérdidas de material son más graves, priman los procesos de alteración por la presencia de halita y trona, lo que lleva a pensar en que los morteros originales estuvieran ya contaminados con sales.

Las sales recogidas en el entrebovedado se dividen en tres grupos según su morfología: 1) eflorescencias blancas plumosas de milímetros a varios centímetros, que suelen aparecer en juntas y sobre la biocalcarenita comúnmente conocida como "ostionera" o sobre la caliza oolítica blanca del suelo; 2) eflorescencias blancas, formando películas fuertemente adheridas a los morteros de enfoscado; y 3) costras endurecidas, a veces incluso con estalactitas, sobre ladrillo, ostionera o mortero.

En el primer grupo aparece halita independientemente de la época de muestreo y en algunas muestras está acompañada de silvina.

Sobre los enfoscados del techo puede aparecer halita, sin embargo, en estos morteros de yeso, cercanos al techo, predomina la trona. En algunas muestras aparecen otras fases minerales como thenardita, termonatrita, natrón o silvina.

Las costras procedentes de la filtración de aguas están compuestas fundamentalmente por calcita acompañada de yeso, cuarzo y esporádicamente halita.

De los resultados expuestos se puede concluir, que la composición mineralógica varía en función de la zona, posiblemente relacionado con las fuentes salinas y las condiciones termohigrométricas de los microclimas del interior del templo. Estas sales son las causantes de las distintas formas de alteración, relacionadas con pérdidas de cohesión en los litotipos de cada nivel, por lo que se deben tener en cuenta su composición mineralógica en el desarrollo de evaluaciones de vulnerabilidad del interior de la catedral de Cádiz.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se enmarca en el proyecto ATLAS: Studying symbiotic scenarios linking Heritage assets and green areas to prepare Historic Cities to face Climate Changes (PCI2024-153441) financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y cofinanciado por la Unión Europea así como por el Grupo de investigación PAI TEP 199 Patrimonio, Medioambiente y Tecnología de la Junta de Andalucía.

## REFERENCIAS

- Ortiz, P. (1998). Influencia del entorno ambiental en los procesos de degradación de la piedra de la catedral de Cádiz. Aproximación teórica y recomendaciones para la conservación. PhD Thesis of The University of Seville.
- CNR-ICR.(1980). "Materiali lapidei: Campionamento". Normal 3/80, 1-6.
- CNR-ICR.(1990). "Alterazione macroscopiche dei materiali lapidei: Lessico". Normal 1/88, 1-36.
- FITZNER, B.; HEINRICH, K; KOWNATZKI, R. (1995). "Weathering forms - Classification and mapping". Denkmalpflege und Naturwissenschaft. Natursteinkoservierung I. Ed. Ernst & Sohn, 41-88.

# Optimización de formulaciones de cementos de fosfato de magnesio para aplicaciones constructivas mediante impresión 3D

**Pilar Padilla Encinas (1\*), Jaime Cuevas (1), Ana Isabel Ruiz (1), Mercedes Regadío (1), Moisés Frías (2), Ana Guerrero (2), Cristina Marieta (3), Cynthia Guardia (4), Raúl Fernández (1)**

(1) Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049, Madrid, (España)

(2) Grupo de Reciclado de Materiales, Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción, CSIC, 28033, Madrid, (España)

(3) Escuela de Ingeniería de Gipuzkoa, EIG, Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, UPV/EHU, 20018, Donostia-San Sebastián, (España)

(4) Departamento de Arquitectura. Universidad de Alcalá de Henares, 28801, Alcalá de Henares, (España)

(\*) Corresponding autor: [maria.padilla@uam.es](mailto:maria.padilla@uam.es)

**Palabras Clave:** Cementos de fosfato de magnesio, MKPC, Estruvita-K, Ceniza Volcánica, Impresión 3D

## INTRODUCCIÓN

La tecnología de impresión 3D en el sector de la construcción está actualmente en una etapa temprana de desarrollo, pero de interés y crecimiento acelerado. Como nueva tecnología sufre aún limitaciones en cuanto a regulación y aceptación por la industria tradicional, resistente a los cambios. Sin embargo, permite la creación de estructuras complejas, reduciendo los tiempos de construcción y los costes. Adicionalmente, se busca también implementar formulaciones de cemento sostenibles medioambientalmente y compatibles con la tecnología de impresión 3D.

Los cementos tipo Portland requieren del uso de aditivos para acelerar el fraguado. La aproximación en el presente trabajo consiste en utilizar un cemento de fraguado rápido basado en formulaciones de fosfato de magnesio, con adición de un retardante para ajustar el tiempo de fraguado.

Los cementos de fosfato de magnesio y potasio (MKPC) se forman a partir de una reacción ácido-base entre el óxido de magnesio y el fosfato monopotásico en presencia de agua, generando un mineral de muy baja solubilidad denominado estruvita potásica ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Existen distintos retardantes químicos que pueden emplearse en bajas proporciones, normalmente 1-2 % en peso, tales como tiosulfato sódico, alginato sódico, borax o ácido bórico, siendo este último el de mayor aceptación y uso. Además, en la formulación de MKPC suele adicionarse un material de relleno o filler que ayuda a reducir la temperatura inicial que se genera en la reacción exotérmica ácido-base. El filler contribuye también a aumentar la resistencia mecánica del cemento y reduce costes materiales, ya que se emplean materiales naturales de bajo coste o residuos industriales.

Con el objetivo de optimizar una formulación de MKPC con aplicación en impresión 3D se han evaluado distintos materiales que permitan reducir los costes de producción y medioambientales. Entre los materiales estudiados, se han combinado 2 óxidos de magnesio de distinta calidad, se ha seleccionado la ceniza volcánica como filler de referencia con buenas prestaciones y se están introduciendo sustituciones parciales tanto de filler como de MgO por residuos industriales. Las propiedades de los materiales se evalúan mediante la determinación de la trabajabilidad, el tiempo de fraguado, la evolución de la resistencia mecánica y el estudio mineralógico de los productos de hidratación obtenidos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se han empleado dos óxidos de magnesio, fosfato monopotásico, ceniza volcánica, diferentes residuos industriales y ácido bórico. Los óxidos de magnesio presentan distinta pureza y contenido en minerales accesorios en función de la temperatura de calcinación empleada. El MgO de mayor pureza (89%) es calcinado a

1750°C y tiene un área superficial de 0.5 m<sup>2</sup>/g, mientras que el MgO reactivo (<60%) es calcinado a 1100°C y presenta un área superficial de 11 m<sup>2</sup>/g. La ceniza volcánica procede de la erupción en 2021 del volcán de La Palma, presenta un área superficial de 0.6 m<sup>2</sup>/g. Esta ceniza volcánica es sustituida por distintos residuos industriales, cuyas áreas superficiales se encuentran en un rango amplio, entre 0.9-22 m<sup>2</sup>/g.

La trabajabilidad o fluidez de la pasta de cemento se estudia mediante el método del mini-slump, dejando caer la pasta retenida en un cono y midiendo el área que genera. El tiempo de fraguado consiste en medir el tiempo que tarda en endurecer la pasta, para ello, se emplea una aguja de Vicat y se mide la longitud de penetración de la aguja en la pasta, de acuerdo a la norma ASTM-C191. Adicionalmente, se preparan probetas cúbicas de 3×3×3 cm<sup>3</sup>, las cuales permanecen a una temperatura constante de 20°C durante 1, 3, 7 y 28 días. Cumplidos estos tiempos y, de acuerdo a la norma europea EN 196-1:2016, se determinan las resistencias mecánicas por rotura a compresión. Para la caracterización mineralógica, las pastas fueron sumergidas en isopropanol para detener el proceso de hidratación. A continuación, se realizaron análisis por difracción de rayos x (DRX) a 1, 3, 7 y 28 días. Los difractogramas fueron analizados empleando el programa X'PERT Highscore Plus.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos buscan una convergencia de las propiedades que se determinan, que son particulares para la aplicación de impresión 3D mediante el método de extrusión. Se busca un material fluido, con tiempos rápidos de fraguado y endurecimiento y que ofrezca altas resistencias mecánicas, a corto y largo plazo. Además, las matrices cementantes deben proporcionar alta estabilidad química y resistencia a la alteración.

El estudio combinado de estas propiedades ha permitido establecer una formulación de referencia combinando 2/3 de MgO de alta calidad con 1/3 de MgO reactivo. Las pastas mantienen una relación molar MgO/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> igual a 4, muy por encima de la relación estequiométrica, permitiendo generar un material de mayor estabilidad química y mecánica. Tras una secuenciación en la evaluación del comportamiento de distintos materiales naturales, incluyendo pumita, metacaolín y wollastonita se seleccionó la ceniza volcánica como filler de referencia debida a su mayor fluidez y mejor resistencia, tanto química como mecánica. El contenido en agua se ha estudiado en un rango relativamente estrecho y se han observado mejores resultados con valores ligeramente inferiores o iguales a la relación estequiométrica con el fosfato (5:1). Por último, aunque el contenido en retardante se fija un 1-2% (contenidos mayores generan tiempos de fraguado excesivamente cortos), el tipo de agente utilizado impacta significativamente también en la estabilidad química de los productos y sus propiedades mecánicas. Actualmente consideramos ácido bórico como retardante de referencia.

La formulación de MKPC referencia permitió hacer una prueba de impresión a pequeña escala con resultados iniciales favorables. A partir de este hito se está trabajando en sustituir parcial o totalmente la ceniza volcánica por escorias maduradas procedentes de una planta de valorización energética y varios vidrios reciclados procedentes de plantas de tratamiento de residuos de construcción y demolición (RCDs). Los tiempos de fraguado disminuyen, principalmente el tiempo inicial, a medida que se aumenta el porcentaje de escorias o RCDs presente en la muestra. Las pastas presentan una fluidez ligeramente menor que la obtenida en la referencia. En cuanto a los resultados de las resistencias mecánicas a compresión, las resistencias varían en función del tipo de material, pero mejoran ligeramente los rangos presentados con ceniza volcánica (10-15 MPa en 1 día, y valores de hasta 35 MPa tras 28 días). En cualquier caso, los productos de hidratación presentan mayoritariamente estruvita potásica como fase principal que se forma en la reacción, aunque algunas formulaciones presentan también eflorescencia provocadas por la precipitación de sales de fosfato que deben analizarse con mayor detalle.

## PERSPECTIVAS FUTURAS

Los resultados obtenidos hasta la fecha han sido favorables, aunque se sigue trabajando en optimizar la formulación considerando factores económicos. No obstante, se requiere de una confirmación mediante la realización de pruebas de impresión 3D, previstas en los próximos meses.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por MICIN/AEI mediante la ayuda TED2021-130142B-I00.

# Análisis de fases de alta temperatura (DRX/FTIR) de cerámicas obtenidas con arcillas procedentes de Chile

Francisco Pardo Fabregat (1\*), J. Dolores Jordá (2), Borja Ferrández (2), Manuel M. Jordán (3)

(1) Departamento de Educación. Universidad Cardenal Herrera-CEU. Castellón

(2) Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Edafología y Química Agrícola. Universidad de Alicante.

(3) Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente. Universidad Miguel Hernández de Elche.

\* corresponding author: [francisco.pardo@uchceu.es](mailto:francisco.pardo@uchceu.es)

**Palabras Clave:** FTIR, Arcillas, Análisis Mineralógico. **Key Words:** FTIR, Clays, Mineralogical analysis

## INTRODUCCIÓN

El gres porcelánico es un material cerámico ampliamente valorado en aplicaciones como pavimentos, revestimientos de paredes y fachadas ventiladas, debido a su microestructura densa, baja absorción de agua y alta resistencia. Varios estudios han mostrado cómo la naturaleza y la cantidad de fases cristalinas, como cuarzo y mullita, están asociadas directamente a las propiedades mecánicas y la durabilidad de las baldosas. Martín-Márquez et al. (2010) concluyeron que una microestructura homogénea y con fases cristalinas bien distribuidas mejora la resistencia mecánica y reduce la absorción de agua. Estos hallazgos subrayan que la distribución y el tipo de fases en la microestructura afectan directamente el rendimiento del gres porcelánico. Por otro lado, De Noni et al. (2010) investigaron cómo la composición de las materias primas impacta en la microestructura y en las propiedades finales de las baldosas. Sus resultados mostraron que la composición influye en la formación de fases cristalinas específicas, como cuarzo y mullita, que a su vez afectan la resistencia y durabilidad del material. Sin embargo, aún no se ha establecido una correlación cuantitativa exacta entre la composición, la microestructura y las propiedades finales.

El objetivo de este estudio ha sido caracterizar probetas cerámicas obtenidas en el laboratorio formuladas con caolines procedentes cuatro afloramientos chilenos mediante análisis FTIR y difracción de rayos X (XRD) para evaluar su posible aptitud para la fabricación, a escala industrial, de gres porcelánico de elevadas prestaciones en Chile que impulse la incipiente industria cerámica del país.

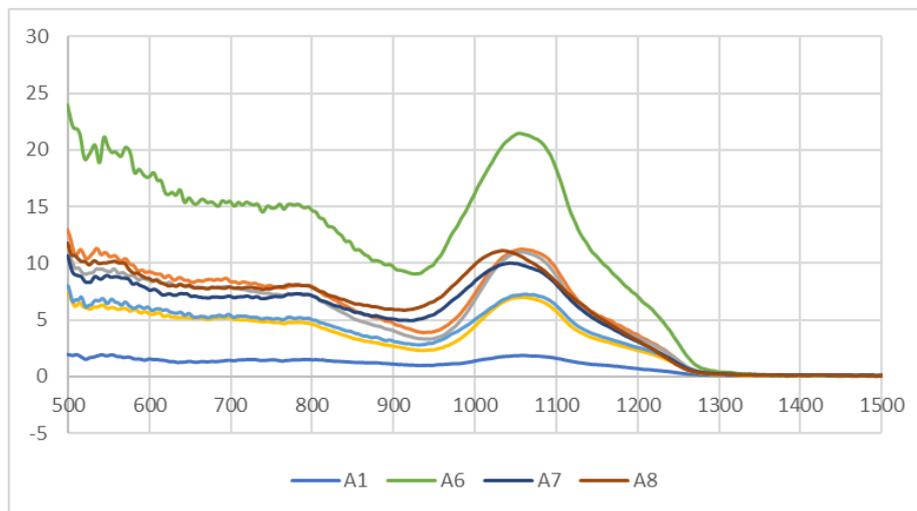
## MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron cuatro depósitos de caolines en las áreas de San Miguel (series A y B) y Las Juntas (series C y D), ubicadas en la Provincia de Cauquenes en la Región del Maule de Chile. Tal como indica Carrasco et al (2003) en las regiones de estudio, las arcillas se formaron por procesos de alteración supergénica en rocas intrusivas y metamórficas del Paleozoico dentro de la Cordillera de la Costa chilena, que luego fueron transportadas y depositadas en ambientes lagunares-paludales. La edad máxima del proceso de generación sedimentaria en los depósitos de arcilla plástica corresponde al Mioceno Medio. Se analizaron ocho muestras de cada afloramiento por DRX y FRX para determinar su composición mineralógica y química, respectivamente. Los caolines se humedecieron hasta obtener aglomerados homogéneos con un 5-6% de agua. Se prensaron (300 kg/cm<sup>2</sup>, 80 x 40 x 5 mm) y se cocieron a las siguientes temperaturas: 835, 980, 1080 y 1160 °C. Se realizó un análisis mineralógico semicuantitativo siguiendo la metodología de Jordán et al. (1999). Además, las probetas cerámicas obtenidas fueron analizadas por FTIR siguiendo el procedimiento descrito en Jordán et al. (2019) y Jordá et al. (2022), añadiendo ferricianuro de potasio como referencia con el fin de poder comparar entre sí espectros a diferentes temperaturas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los materiales arcillosos del afloramiento A están formados, principalmente, por cuarzo, caolinita y hematites, y contienen feldespatos potásicos en cantidades menores. La caolinita fue la fase dominante de la fracción arcilla. Otros componentes encontrados en menor cantidad en esta fracción fueron cuarzo, illita/moscovita y clorita. El cuarzo y la anortita fueron las fases dominantes en las muestras del depósito B, mientras que la clorita, el talco, las hematites, los feldespatos potásicos y la caolinita están presentes en menor cantidad. En la fracción arcilla B, las

fases minerales encontradas fueron caolinita como fase dominante, clorita y cuarzo. Las principales fases minerales encontradas en las muestras del afloramiento C fueron cuarzo, hematites y caolinita. Las fases halladas en la fracción arcilla fueron caolinita, cuarzo e illita/moscovita. En esta fracción, se encontró clorita como fase minoritaria. Finalmente, la composición mineral de las muestras del afloramiento D consistió en cuarzo, feldespato potásico, caolinita y hematites, con illita/moscovita como fase minoritaria. En la fracción arcilla, las fases minerales encontradas fueron caolinita, cuarzo e illita/moscovita. Otros componentes encontrados en menor cantidad en esta fracción fueron el feldespato potásico y clorita. En todas las probetas cerámicas se puede observar un mismo comportamiento, con fuertes señales de SiO<sub>2</sub> amorfo. A mayor temperatura de cocción se observa menor intensidad en la señal de FTIR y a menor temperatura de cocción se observa mayor intensidad en FTIR debido al menor contenido en fase vítrea o amorfa y mayor contenido en fase cristalina en los cuerpos cerámicos. A modo de ejemplo, en este resumen del trabajo se presenta el comportamiento de las ocho muestras del afloramiento A. En la Figura 1 se observan unas variaciones muy significativas en las intensidades al variar la temperatura de cocción y, por consiguiente, la composición mineralógica de las arcillas cocidas. Por ejemplo, la muestra A1 cocida a 1160 °C presenta la señal más baja debido a su elevado contenido en fase vítrea. En esta cerámica las únicas fases cristalinas identificadas fueron cuarzo y mullita. Por el contrario, las muestras cocidas a 835°C (A6, A7 y A8) presentan señales mucho más intensas dado su menor contenido en fase vítrea y una composición mineralógica mucho más compleja.



*Fig 1. Análisis por FTIR de muestras del afloramiento A (San Miguel).*

## REFERENCIAS

- Carrasco, R., Gajardo, A. Y., & Mendoza, J. L. (2003): Geología de yacimientos de arcillas plásticas para la elaboración de cerámica blanca y refractarios en las regiones VI y VII, Chile. XX Congreso Geológico Chileno. Del 6 al 10 de octubre de 2003. Concepción-Chile.
- De Noni, A., Hotza, D., Soler, V. C., Vilches, E. S. (2010): Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing. *Mater. Sci. Eng. A*, 527, 527, no. 7–8, pp. 1730–1735, 2010, DOI: 10.1016/j.msea.2009.10.057.
- Jordá, J. D., Tent-Manclús, J. E., Cerdán, M., Sánchez-Sánchez, A., Jaramillo, P., Jordán, M. M. (2022). Characterisation of clays from Alicante province (SE Spain) for use in the recovery of degraded soils. *Environmental Geochemistry and Health*. 44, 247–255, DOI: 10.1007/s10653-021-00925-y.
- Jordan, M. M., Boix, A., Sanfeliu, T., De la Fuente, C. (1999): Firing transformations of cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles. *Applied Clay Sciences*, 14, 225–234. DOI: 10.1016/S0169-1317(98)00052-0
- Jordán, M.M.; Jordá, J.D.; Pardo, F.; Montero, M.A (2019). Mineralogical Analysis of Historical Mortars by FTIR. *Materials*, 12, 55. DOI: 10.3390/ma12010055.
- Martín-Márquez, J., Rincón, J.M., Romero, M. (2010): Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (15): 3063–3069, 2010, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.015.

# Influence of tidal coefficient and river regime on pollutant dynamics in the Estuary of Huelva

Rafael Pérez-López (\*), Laura Sánchez-López, Jonatan Romero-Matos, Carlos R. Cánovas

Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medioambiente. Universidad de Huelva, Campus “El Carmen”, 21071, Huelva (España)

\* corresponding author: [rafael.perez@dgeo.uhu.es](mailto:rafael.perez@dgeo.uhu.es)

**Palabras Clave:** Estuario, Carga contaminante, Aguas ácidas. **Key Words:** Estuary, Pollutant load, Mine waters.

## INTRODUCTION

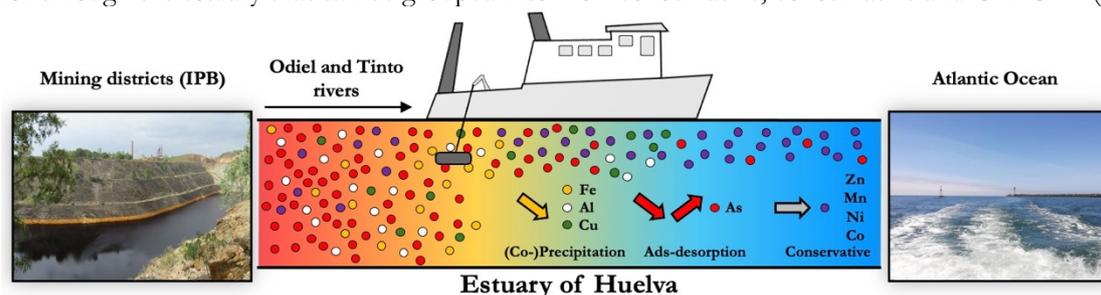
The abandoned mining districts of the Iberian Pyrite Belt (IPB) in the Tinto and Odiel river basins are long-lived sources of acidity, sulfates and metal(loid)s transported to the Estuary of Huelva by Acid Mine Drainage (AMD) processes. The discharges of pollutants from rivers to the estuary present average values of 7900, 5800, 3500, 1700 and 1600 ton/year of Fe, Al, Zn, Cu and Mn, respectively, which represent more than 50% of Zn and 10% of Cu of the total metals transferred on a global scale from the continents to the oceans (Olías et al., 2006). This study focuses on the behavior of contaminants in the estuary, highlighting the role of tidal dynamics.

## METHODOLOGY

The behavior of contaminants during mixing between AMD-affected rivers and seawater was evaluated: (1) spatially, by collecting samples by boat through the estuary and (2) temporally, using autosamplers in high estuarine sections. The samples for the dissolved fraction were filtered (0.45  $\mu\text{m}$ ) and acidified with suprapure  $\text{HNO}_3$ , while those for the total fraction (dissolved + particulate fractions) were only acidified without filtering, to be later analyzed with ICP-OES/MS. The difference between both fractions is the fraction associated with the particulate matter.

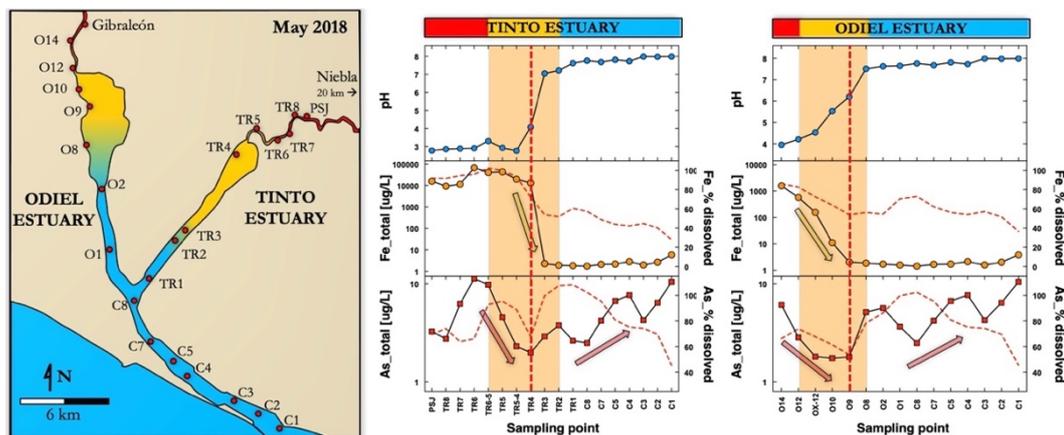
## RESULTS AND DISCUSSION

In the estuary, there is an increase in the pH from acidic river values ( $\sim 2.5$  and  $3.5$  in the Tinto and Odiel rivers, respectively) to alkaline values typical of seawater ( $\sim 8$ ). Associated with this increase in pH, the pollutants exhibit a behavior through the estuary that can be grouped into: non-conservative, conservative and ON-OFF (Fig. 1).



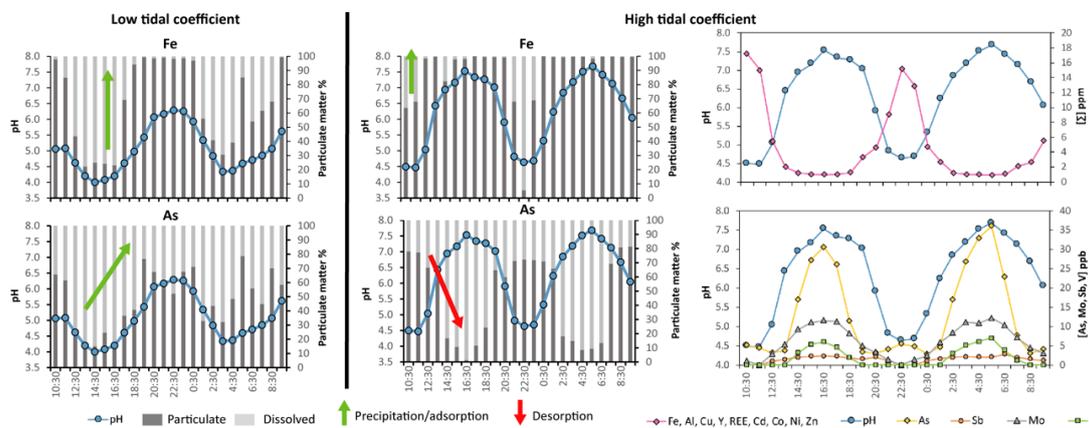
**Fig. 1** Conceptual model of the pollutant behavior from flocculation to sedimentation in the Estuary of Huelva. The pH gradient is represented by colors, from red (approx. 2.5) to blue (approx. 8.0) (also in Fig. 2).

Non-conservative elements, mainly Fe, Al and Cu, are those that are removed from water by mineral precipitation during the neutralization of AMD, i.e. these elements tend to form part of the particulate material that is then deposited in the bottom sediments (Pérez-López et al., 2023). As the pH increases, the sequential precipitation of Fe phases occurs initially, followed by those of Al, schwertmannite and basaluminite, respectively. Schwertmannite removes Fe(III) from water (orange arrows in Figs. 1 and 2), while basaluminite removes Al and part of Cu. Meanwhile, the conservative elements, mainly Zn, Mn, Cd, Ni and Co, are those that remain in solution through the estuary, ultimately reaching the Atlantic Ocean. Finally, elements with an ON-OFF behavior (red arrows in Figs. 1 and 2), notably As, are first retained by mineral sorption (OFF) and subsequently become dissolved again (ON), also reaching the ocean along with the conservative elements.



**Fig. 2** Map of the Estuary of Huelva showing sampling points. Spatial evolution of pH and total concentrations (dashed lines) and dissolved percentages (dotted lines) of Fe and As along the Tinto and Odiel estuaries.

The ON-OFF behavior of As observed in the autosampler samplings in the upper estuary seems to vary depending on the tidal coefficient (Fig. 3). When the tidal coefficient is high ( $>70$ ), the pH values oscillate from 4.0 at low tide to 8.0 at high tide. Arsenic is removed from the water along with Fe by sorption on schwertmannite at the beginning of the tidal rise; however, at pH above 6.5, an increase in As in solution is observed until reaching proportions in the dissolved phase close to 100%. In contrast, when the tidal coefficient is low ( $<50$ ), the high tide in the upper estuary reaches pH values that do not exceed 6.5. Under these conditions, As is removed alongside with Fe at the outset of the rising tide, but it is not later released to the water by desorption. The desorption of As occurs when the particulate material reaches the marine domain of the estuary. Therefore, the tidal coefficient appears to control the form and bioavailability of As to ecosystems. Other oxyanions (Cr, Mo, Sb and V) also exhibit an ON-OFF behavior, analogous to As, influenced by the tidal coefficient (Fig. 3).



**Fig. 3** Temporal evolution of pH and particulate/dissolved percentages of Fe and As in the upper Tinto Estuary during two tidal cycles in low and high tidal coefficient. The antagonistic behavior of cationic metals (above) compared to oxyanions (below) is included for high tidal coefficient. pH is positively correlated with sea level variation.

## ACKNOWLEDGMENTS

This study has been funded by CuSlag2RM (PCI2024-153497) and DYNAMICO (PID2023-151504OB-I00) projects through MICIU/AEI/10.13039/501100011033.

## REFERENCES

- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M. (2006): Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Appl. Geochem.*, **21**, 1733-1749. <https://doi:10.1016/j.apgeochem.2006.05.009>
- Pérez-López, R., Millán-Becerro, R., Basallote, M.D., Carrero, S., Parviainen, A., Freydier, R., Macías, F., Cánovas, C.R. (2023): Effects of estuarine water mixing on the mobility of trace elements in acid mine drainage leachates. *Marine Pollution Bulletin*, **187**, 114491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114491>

# Eliminación de cobre en solución mediante la interacción con cáscaras de huevo de gallina (calcita biogénica)

Hermes Manuel Pineda Blanco (1), Carlos Pérez-Garrido (2\*), José Manuel Astilleros (2,3)

(1) Instituto Regional del Agua "IRAGUA". Universidad de Córdoba, Carrera 6 No. 76 -103, 230002, Montería (Colombia).

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

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

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

**Palabras Clave:** Cobre, Biomineral, Calcita, Descontaminación. **Key Words:** Copper, Biomineral, Calcite, Remediation

## INTRODUCCIÓN

En la superficie terrestre, los minerales interactúan constantemente con las aguas naturales, lo que conlleva, en condiciones desfavorables, al deterioro de la calidad del agua. No obstante, la interacción de ciertos materiales naturales o biominerales con aguas contaminadas por metales pesados puede reducir radicalmente su toxicidad mediante procesos de sorción de estos elementos sobre estas superficies minerales (Godelitsas y Astilleros, 2010; Ahmad et al., 2012). La investigación que se presenta aquí se centra en evaluar la eficacia de las cáscaras de huevo de gallina (*Gallus gallus domesticus*) en la eliminación de Cu disuelto en agua y analizar el efecto que ejercen determinados aniones (cloro y acetato) presentes en la disolución en el proceso de eliminación.

## MÉTODOS

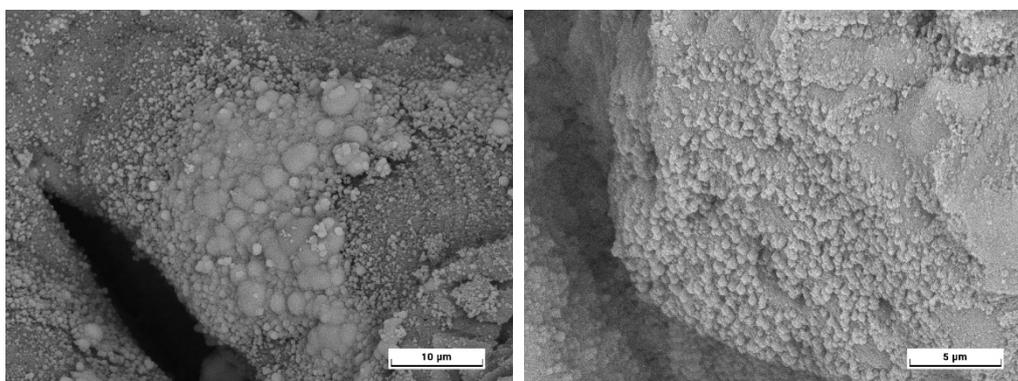
Para evaluar la efectividad de eliminación de cobre en solución se utilizó como sustrato fragmentos de cáscaras de huevo de 1,0-1,6 mm de diámetro, en contacto con dos tipos de soluciones de cobre,  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , dos concentraciones de cobre diferentes (100 y 1000 ppm) y tiempos de interacción comprendidos entre 5 minutos y 7 días. La interacción se llevó a cabo utilizando 0,5 g de cáscaras y 50 mL de solución de cobre en tubos de polipropileno sometidos a agitación utilizando un mezclador de rodillos (Stuart SRT2) a temperatura ambiente (aprox. 20°C). Una vez terminados los experimentos, se extrajeron los fragmentos sólidos para su posterior análisis mediante SEM-EDX y DRX. Las concentraciones de cobre en las soluciones fueron analizadas mediante ICP-OES y el pH de la solución resultante medido con un pH-metro CRISON Basic20.

## RESULTADOS

En los experimentos de interacción de las cáscaras con soluciones de  $\text{CuCl}_2$  se observó que, para soluciones con alta concentración de Cu (1000 ppm), la disminución de la concentración de este elemento se produce lentamente durante las primeras horas de interacción (<5% en 60 minutos), acelerándose el proceso para tiempos de interacción más prolongados (+89% en 24 horas) obteniendo una  $[\text{Cu}]_{\text{final}} = 2,94$  ppm. Asimismo, el pH a medida que aumenta el tiempo de interacción, se va incrementando desde pH 4.7 a 6.3 tras 7 días. Sin embargo, para concentraciones iniciales más bajas (100 ppm), la eficiencia de eliminación de cobre en solución tras 7 días de interacción alcanzó solamente el 22,7% ( $[\text{Cu}]_{\text{final}} = 83,5$  ppm). Adicionalmente, en la interacción con acetato de cobre se observó que la eliminación de cobre en solución es mucho menos eficaz tanto para altas concentraciones (1000 ppm) como para bajas (100 ppm) comparando con los experimentos en los que se empleó  $\text{CuCl}_2$  ( $[\text{Cu}]_{\text{final}} = 897,5$  y 80,0 ppm, respectivamente). Además, el pH de la solución sufrió pocas variaciones, manteniéndose sus valores entre 6.1 y 6.3.

El estudio de los fragmentos recuperados tras la interacción con las diferentes soluciones de  $\text{CuCl}_2$  mostró un claro cambio en la superficie a simple vista. Se observaron precipitados de color verdoso en la parte interna de las cáscaras, notándose una menor coloración en la parte externa. Este efecto se hizo más perceptible para tiempos de interacción más prolongados. Sin embargo, las soluciones de acetato de cobre, no produjo un cambio significativo en la superficie de los fragmentos de cáscara. Los resultados de DRX confirmaron la formación de precipitados de

atacamita ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) en las soluciones de  $\text{CuCl}_2$  (1000 ppm). Además, los análisis de EDX mostraron precipitados con alta concentración de Cu y Cl, tanto sobre las caras internas de los fragmentos (Fig. 1) como de las externas. Sin embargo, en los fragmentos recuperados de la interacción con soluciones de cloruro de cobre (100 ppm) y acetato de cobre (1000 y 100 ppm), en los análisis de DRX no se observó la formación de nuevas fases minerales y solamente se identificó calcita como la única fase inorgánica en las muestras. Los análisis de EDX, realizados sobre la superficie de los fragmentos (Fig. 1), mostraron una baja presencia de cobre distribuida de manera homogénea sobre la superficie.



**Fig 1.** Imágenes SEM de electrones retrodispersados de la superficie de las caras internas de la cáscara de huevo tras 6 horas de interacción con una solución de 1000 ppm de  $\text{CuCl}_2$  (imagen izquierda) y una solución de 1000 ppm de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (imagen derecha).

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La eficiencia de sorción en la interacción de las soluciones de cobre con fragmentos de calcita biogénica (cáscaras de huevo) depende en gran medida del tipo de reactivo de cobre utilizado. A partir de los datos obtenidos, se ha comprobado que la eliminación del cobre utilizando  $\text{CuCl}_2$  se produce mediante la precipitación de una fase sólida rica en cobre (atacamita) a medida que la solución incrementa su pH, debido a la disolución de la parte inorgánica (calcita) de las cáscaras de huevo. Esta disolución, durante las primeras horas de interacción está ralentizada debido a los componentes orgánicos que presenta la estructura de la cáscara de huevo (cutícula y membranas interna y externa). Una vez eliminadas estas partes, el acceso de la solución a las partes mineralizadas (estructura mamilar compuesta de calcita) produce un aumento del pH debido a la disolución del  $\text{CaCO}_3$ , lo que favorece la precipitación de atacamita y, por tanto, la eliminación del cobre en solución. Este efecto no se observa en los experimentos llevados a cabo con bajas concentraciones de cobre (100 ppm), quizás debido a una menor eliminación de las partes orgánicas y una mayor dificultad de acceso de la solución a las partes internas mineralizadas.

El mecanismo de interacción al utilizar soluciones de acetato de cobre es totalmente diferente. En este caso, no se produce la precipitación en superficie de nuevas fases minerales que contienen cobre, como indican los análisis de DRX y los análisis de la superficie de los fragmentos mediante SEM-EDX. La eliminación del cobre en solución observado mediante los análisis de ICP-OES, se produce mediante un proceso de adsorción del cobre sobre la superficie de las cáscaras. Además, el Cu presente en solución principalmente está en la forma de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})^+$  (Deen et al., 2021), en lugar de  $\text{Cu}^{2+}$ , lo cual evita que la solución se acidifique, como ocurre con el  $\text{CuCl}_2$ , evitando también una mayor eliminación del componente orgánico que recubre la cáscara de huevo.

## REFERENCIAS

- Godelitsas, A.; Astilleros, J.M. (2010): Dissolution, sorption/(re) precipitation, formation of solid solutions and crystal growth phenomena on mineral surfaces: implications for the removal of toxic metals from the environment. In "Ion Partitioning in Ambient-Temperature Aqueous Systems". EMU Notes in Mineralogy 2010, 10, 289-324.
- Ahmad, M., Usman, A. R. A., Lee, S. S., Kim, S. C., Joo, J. H., Yang, J. E., Ok, Y. S. (2012): Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions. J. Ind. Eng. Chem., 18(1), 198–204.
- Deen, K. M., Mehrjoo, M., Asselin, E. (2021): Thermo-Kinetic diagram: The Cu-H<sub>2</sub>O-Acetate and the Cu-H<sub>2</sub>O systems. J. Electroanal. Chem. 895, 115467, 1-9.

# Implicaciones genéticas de la presencia de minerales no arcillosos en sepiolitas de la cuenca neógena de Madrid (España)

Manuel Pozo (1\*), Luis Villa (2), Alejandro Pérez-Abad (2)

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

(2) Grupo Minersa, 48992 Getxo (España)

\* corresponding author: [manuel.pozo@uam.es](mailto:manuel.pozo@uam.es)

**Palabras Clave:** Sepiolita, Autigénesis, Lacustre-palustre, Minerales heredados. **Key Words:** Sepiolite, Authigenesis, Lacustrine-palustrine, inherited minerals.

## INTRODUCCIÓN

En la cuenca de Madrid son frecuentes los depósitos de arcillas magnésicas, formadas tanto por minerales de la arcilla fibrosos (sepiolita, palygorskita) como no fibrosos (kerolita, estevensita, saponita) (Pozo y Galán, 2015). Especialmente interesante son los yacimientos de sepiolita que pueden alcanzar varios metros de espesor y una excelente calidad, aunque esta última característica depende de la capa y de la localización del yacimiento mineral. Se pueden diferenciar dos tipos de yacimientos, el tipo Batallones se presenta asociado a depósitos de mud-flat en un contexto lacustre-palustre; el tipo Vicálvaro-Cabañas se presentan entre facies detríticas correspondientes a depósitos medios y distales de abanicos aluviales de composición predominantemente arcósica (Galán y Pozo, 2011). En relación con el origen de la sepiolita se han establecido dos modelos principales de formación: precipitación directa (neoformación) y transformación (disolución precipitación) de fases previas ricas en magnesio. El objetivo de este trabajo es evaluar la influencia del ambiente sedimentario aluvial en el proceso de formación de sepiolita en un yacimiento de tipo Vicálvaro-Cabañas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

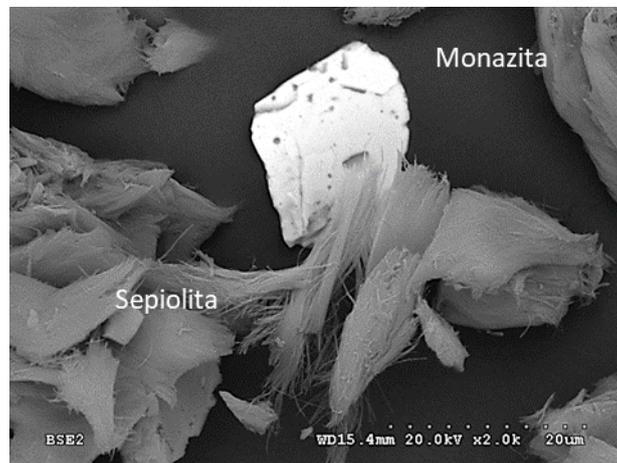
Se han recogido un total de 14 muestras en dos secciones litoestratigráficas localizadas en las proximidades de la población toledana de Illescas. En el trabajo de campo se han reconocido una capa de sepiolita con potencias que pueden alcanzar 4 m, constituidas por diferentes litofacies. Estas capas de sepiolita presentan color blanco y están intercaladas entre facies detríticas de arenas, limos y arcillas bentónicas que muestran colores más oscuros. Las muestras sepiolíticas se han analizado mediante difracción de rayos X, tanto la muestra total como la fracción arcilla. Asimismo, se han estudiado petrográficamente en lámina delgada y en fragmentos seleccionados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX). Para el estudio de la fracción no arcillosa se ha realizado una separación de tamaños finos que han permitido obtener un residuo libre de partículas de minerales de la arcilla. En este residuo se ha identificado la mineralogía mediante microscopía óptica en montajes de grano, complementada por el examen mediante microscopía electrónica de barrido.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos muestran varias asociaciones mineralógicas en las que la sepiolita puede ser el mineral de la arcilla predominante o en proporción similar o subordinada a la esmectita magnésica. El análisis de la muestra total muestra el predominio de los filosilicatos con porcentajes entre el 95-99%, con contenidos en cuarzo, feldespato potásico y plagioclasa inferiores al 5%. En la mineralogía de la fracción arcilla se han observado dos asociaciones mineralógicas: Asociación 1. Sepiolita predominante ( $\geq 95\%$ ) con bajo contenido en esmectita trioctaédrica ( $\leq 10\%$ ) e illita ( $< 5\%$ ). Asociación 2. Sepiolita predominante ( $< 90\%$ ) con esmectita trioctaédrica entre 15 y 53% e illita ( $< 5\%$ ). Las muestras con un mayor contenido en esmectita se sitúan en la base y a techo del tramo sepiolítico. El estudio de los residuos ( $< 5\%$ ) tras la extracción de las partículas arcillosas pone de manifiesto la presencia de cuarzo, feldespato potásico y plagioclasa, también de micas con predominio de biotita sobre moscovita.

Entre los minerales heredados pesados se han reconocido: zircón, rutilo, ilmenita, monazita, xenotíma, apatito, turmalina (figura 1). También barita y celestina que se interpretan como minerales autigénicos.

Los mayor variedad y proporción de minerales heredados se ha observado en las muestras laminadas a granulares con mayor contenido en esmectita trioctaédrica (asociación 2) y en muestras de sepiolita con evidencias de bioturbación. En sepiolitas masivas con evidencias de desecación se han detectado los menores contenidos en minerales heredados, que pueden llegar a estar ausentes.



**Fig 1.** Residuo mostrando un grano de monazita y agregados fibrosos de sepiolita.

Los resultados permiten proponer la existencia de dos tipos genéticos de sepiolita. Uno de ellos ligado a fenómenos de reemplazamiento de una fase esmectítica previa, responsable de la presencia y variedad de los minerales heredados identificados, proceso que se ha observado petrográficamente. La esmectita trioctaédrica es de composición saponítica, que se habría formado como resultado de la transformación de esmectitas aluminicas asociadas a depósitos distales aluviales de carácter arcilloso. Los menores contenidos y variedad de minerales heredados corresponderían a sepiolita formada por precipitación directa (neoformación) en condiciones evaporíticas que justificarían la existencia de rasgos de desecación y la formación de sulfatos autigénicos como barita y celestina, durante la diagénesis temprana.

## CONCLUSIONES

La formación de sepiolita en ambientes continentales tiene lugar inicialmente mediante el reemplazamiento de fases magnésicas previas como las esmectitas trioctaédricas. Este proceso de sepiolitización origina sepiolitas con restos de esmectita no reemplazada y con minerales detríticos asociados a esta. En una segunda etapa se favorece los procesos de neoformación, especialmente en condiciones evaporíticas, donde la sepiolita presenta un menor contenido en minerales detríticos y esmectita trioctaédrica. La presencia de minerales pesados como zircón, monazita, rutilo o ilmenita permite explicar las variaciones de Ti, REE y Zr en los estudios geoquímicos realizados en depósitos de sepiolita.

## REFERENCIAS

- Galán, E., Pozo, M. (2011). Palygorskite and sepiolite deposits in continental environments. Description, genetic patterns and sedimentary settings. *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A new outlook of these nanomaterials.* (E.Galán and A.Singer Editors). *Development in Clay Science*, vol.3, Chapter 6, 125-173. Elsevier.
- Pozo, M., Galán, E. (editors) (2015). *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications.* AIPEA Educational Series, Pub. N° 2, Digilabs, Bari, Italy, 380 pp.

# Nanocompuestos de TiO<sub>2</sub> dopado con cerio y sepiolita para la inactivación de tetraciclina en el tratamiento de aguas.

Rodrigo Prado Feitosa (1, 3\*), Idglan Sá de Lima (1), Albert Santos Silva (1), Yuset Guerra Dávila (2), Edson Cavalcanti da Silva-Filho (1), Marcelo Barbosa Furtini (1), Maria Del Mar Orta Cuevas (3), Juan Antonio Cecilia (4), Josy Antevelli Osajima Furtini (1)

(1) Laboratorio Interdisciplinario de Materiales Avanzados– LIMAv, UFPI, 64049-550, Teresina- PI (Brasil)

(2) Instituto de Física, Universidad Federal de Alagoas, Maceió, 57072-900, AL (Brasil)

(3) Departamento de Química Analítica, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, C/ Profesor García, González 2, 41012 Sevilla (España)

(4) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, 29071 Málaga (España)

\* corresponding author: [rooprado@ufpi.edu.br](mailto:rooprado@ufpi.edu.br)

**Palabras Clave:** Eliminación de antibióticos, Inactivación de tetraciclina, Tratamiento de aguas residuales. **Key Words:** Antibiotic removal, Tetracycline inactivation, Wastewater treatment.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por productos farmacéuticos como la Tetraciclina (TC) es un grave problema ambiental, agravado por la pandemia de Covid-19 y el aumento de bacterias resistentes a los antibióticos (Zhang et al. 2023). Los tratamientos convencionales son ineficaces, lo que destaca la necesidad de técnicas avanzadas como la adsorción y la fotocatalisis. La Sepiolita (Sep) es efectiva en la adsorción de contaminantes, pero tiene limitaciones de capacidad y regeneración. La combinación de Sep con TiO<sub>2</sub> fotocatalítico mejora la eliminación, aunque el TiO<sub>2</sub> presenta restricciones debido a su alta *band gap* y rápida recombinación de huecos. El dopaje con cerio (Ce) reduce la *band gap* y optimiza la eficiencia fotocatalítica. Este estudio analiza nanocompuestos de TiO<sub>2</sub>-Sep dopados con Ce, destacando su sinergia en la adsorción y fotocatalisis para el tratamiento eficiente del agua contaminada

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

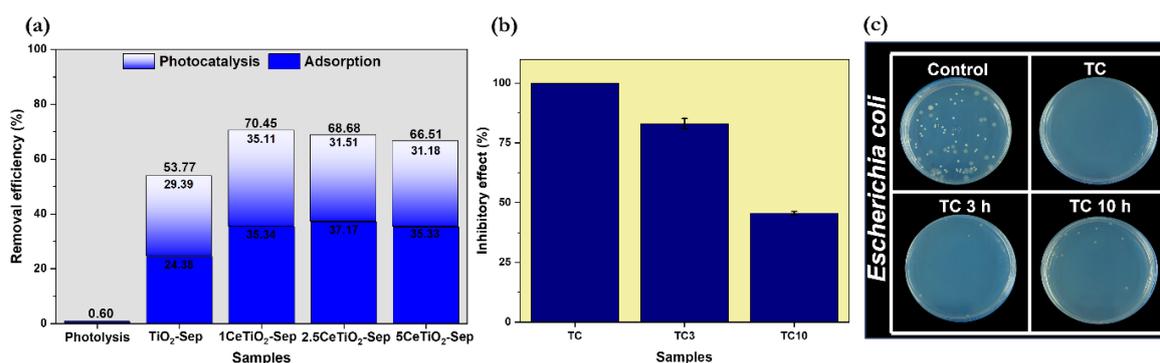
Se secaron 2 g de Sep durante la noche a 100 °C. Luego se suspendió en 2-propanol (100 ml) y se mantuvo en agitación hasta obtener una suspensión homogénea. Posteriormente se añadió titanio como alcóxido (ortotitanato de tetrapropilo), considerando una relación molar de Ti/Si = 0,1. Después de la adición de titanio, se requiere hidrólisis para formar TiO<sub>2</sub>, para lo cual se agregó agua hasta hidrolizar todo el titanio. Luego se filtró el material y se dejó secar a 100 °C durante la noche. Para agregar cerio (Ce), se preparó una disolución 0,5 M de Ce (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O en agua, a continuación se añadió la sepiolita con titanio manteniendo la agitación y formando una suspensión. Posteriormente, se adicionó gota a gota una solución de NaOH 0,5 M hasta pH 11 para formar Ce(OH)<sub>3</sub> precipitado. La suspensión se dejó reposar durante 10 min, se filtró y se lavó minuciosamente con agua para eliminar el Na de la solución de NaOH. Luego la muestra se secó a 100 °C durante la noche y posteriormente se calcinó a 400 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C·min<sup>-1</sup>, mantuvo a esta temperatura durante 2 h para obtener óxidos metálicos. Las muestras se prepararon en % en peso de Ce al 0, 1, 2,5 y 5 %, y se etiquetaron como TiO<sub>2</sub>-Sep, 1CeTiO<sub>2</sub>-Sep, 2,5CeTiO<sub>2</sub>-Sep y 5CeTiO<sub>2</sub>-Sep respectivamente. Las muestras fueron caracterizadas mediante espectrometría de fotoelectrones (XPS), microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectroscopía de reflectancia difusa (ERD)

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de XPS muestran dobletes asimétricos a 464,5 eV y 458,8 eV, correspondientes a los niveles centrales de Ti 2p<sub>1/2</sub> y Ti 2p<sub>3/2</sub>, lo que indica que Ti está en el estado de oxidación Ti<sup>4+</sup> coordinado octaédricamente. Estas señales cambian a una energía de enlace más baja con la adición de Ce, de acuerdo con estudios anteriores para sistemas Ce-Ti. Los espectros de nivel central de Ce 3d para las muestras que contienen Ce se obtuvieron utilizando la deconvolución basada en la muestra con el mayor contenido de Ce (5% en peso de Ce), a fin de asegurar una

representación adecuada de las contribuciones de los diferentes estados de oxidación del Ce en el sistema. Debido a la baja carga de metal, se omiten otras señales deconvolucionadas para mayor claridad. La deconvolución de la muestra de  $5\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$  revela dobletes de órbita de espín característicos de las especies de  $\text{Ce}^{4+}$ :  $\nu$  ( $\sim 882,5$  eV) y  $u$  ( $\sim 901,1$  eV);  $\nu''$  ( $\sim 888,6$  eV) y  $u''$  ( $\sim 907,6$  eV);  $\nu'''$  ( $\sim 898,1$  eV) y  $u'''$  ( $\sim 916,5$  eV). Las bandas de  $\sim 885,4$  eV,  $\sim 903,6$  eV,  $\sim 880,8$  eV y  $\sim 899,1$  eV se asignan a dobletes de especies de  $\text{Ce}^{3+}$ .  $\text{Ce}^{3+}$  es más prominente en muestras con menor carga de Ce ( $1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$ ), la muestra más fotoactiva. La presencia de  $\text{Ce}^{3+}$  aumenta la movilidad del oxígeno y la transferencia de electrones al oxígeno adsorbido. La coexistencia de especies  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$  aumenta el rendimiento fotocatalítico al promover la separación eficiente de los portadores de carga fotogenerados, lo que sugiere una dispersión homogénea de Ce en el material.

La eficiencia de eliminación de TC para todos los materiales se muestra en la Figura 1a. La fotólisis eliminó solo el 0,60 % de TC en 180 minutos, lo que resalta la estabilidad del fármaco a la luz visible.  $\text{TiO}_2\text{-Sep}$  logró una eliminación del 53,77%, de la cual el 24,38% se debió a la adsorción y el 29,39% a la fotocatalisis, demostrando sinergia entre estos procesos. La muestra de  $1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$  logró una eliminación del 70,45%, mientras que la adsorción y la fotocatalisis contribuyeron con el 35,34% y el 35,11% respectivamente. El cerio aumentó el diámetro y el volumen de los poros del material, mejoró la adsorción y evitó la rápida recombinación de pares de cargas, aumentando la eficiencia fotocatalítica. El análisis XPS mostró más especies de  $\text{Ce}^{3+}$ , que ayudan a separar los portadores de carga y aumentan las especies reactivas de oxígeno. La muestra de  $2,5\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$  tuvo un 68,68% de remoción, 37,17% debido a adsorción y 31,51% a fotocatalisis. La muestra de  $5\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$  logró un 66,51% de eliminación, un 35,33% por adsorción y un 31,18% por fotocatalisis. La Figura 1b muestra que después de 10 horas de irradiación en presencia del fotocatalizador, el efecto inhibitorio del TC disminuye al 45,63%. Utilizando una concentración más alta de TC que la que normalmente se encuentra en los efluentes, el fotocatalizador inició la inactivación del fármaco. El crecimiento de colonias bacterianas, indica inactivación de TC (Figura 1c). Estos resultados resaltan el potencial del fotocatalizador  $1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$  para mitigar la contaminación por antibióticos en las aguas residuales.



**Fig 1.** (a) Eficiencia de eliminación de muestras de fotólisis,  $\text{TiO}_2\text{-Sep}$ ,  $1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$ ,  $2,5\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$  y  $5\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$ , (b-c) Inactivación de la actividad antibacteriana contra la cepa de *Escherichia coli* después de la fotocatalisis de tetraciclina en tiempos de 3 h y 10 h usando  $1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$ .

## CONCLUSIONES

El  $\text{TiO}_2$  dopado con cerio incorporado a la sepiolita mejora significativamente la eliminación e inactivación de TC en agua. La muestra de  $1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$  logró la mayor eficiencia, con una eliminación de TC del 70,45% debido a una mejora de la adsorción y fotocatalisis. El dopaje con cerio impidió la rápida recombinación de carga, aumentando el rendimiento fotocatalítico. Este estudio demuestra el potencial del fotocatalizador  $1\text{CeTiO}_2\text{-Sep}$  para mitigar eficazmente la contaminación por antibióticos en las aguas residuales.

## REFERENCIAS

- Rodrigo P. Feitosa, Idglan S. de Lima, Yuset Guerra, Edson C. da Silva-Filho, Marcelo B. Furtini, Luciano Almeida, Ramón R. Peña-García, Isabel B. Martín, Juan A. Cecilia, and Josy A. Osajima (2024): Cerium-Doped  $\text{TiO}_2$  and Sepiolite Nanocomposites for Tetracycline Inactivation in Water Treatment. ACS Applied Nano Materials. <https://doi.org/10.1021/acsnm.4c01068>
- Zhang, H., Yu, Y., Li, Y., Lin, L., Zhang, C., Zhang, W., ... & Niu, L. (2023): A novel BC/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> porous hydrogel carrier used in intimately coupled photocatalysis and biodegradation system for efficient removal of tetracycline hydrochloride in water. Chemosphere, 317, 137888. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137888>

# Re-minado de balsas de residuos del procesamiento hidrometalúrgico de menas lateríticas Ni-Co, un potencial recurso de metales críticos

Joaquín A. Proenza (1\*), José Alberto Pons (2), Diego Domínguez-Carretero (1), Cristina Villanova-de-Benavent (1), Matías García-Tudela (3), Thomas Aiglsperger (3)

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

(2) Departamento de Metalúrgia, Universidad de Moa, Las Coloradas, s/n, Moa, Holguín 83330, Cuba

(3) Department of Civil Engineering and Natural Resources, Luleå University of Technology, SE 97187, Luleå, Sweden

\* corresponding author: [japroenza@ub.edu](mailto:japroenza@ub.edu)

**Palabras Clave:** Lateritas Ni-Co, Metales críticos, Balsas de residuos, Cuba

**Key Words:** Laterites Ni-Co, Tailing, Critical metals, Cuba

## INTRODUCCIÓN

El despliegue de las tecnologías energéticas necesarias para la descarbonización conlleva un aumento significativo de la demanda de minerales (Comisión Europea, 2023). Según la Agencia Internacional de la Energía (2024), en un escenario de cero emisiones, de todos los minerales críticos, la segunda inversión de capital hasta 2040 será en la minería de Ni, con una inversión estimada de 160 mil millones de dólares. En este contexto, los depósitos lateríticos de Ni-Co contienen aproximadamente el 70% de las reservas mundiales de Ni, representan el 20 % de la producción mundial de Co, y actualmente también constituyen una importante fuente de Sc al mercado mundial.

El noreste de Cuba alberga enormes recursos de Ni y Co asociados a depósitos lateríticos (distritos de Nicaro y Bahía de Moa). En estos distritos, las mineralizaciones de Ni y/o Co se encuentran predominantemente en la zona de óxidos, compuesta principalmente por goethita, maghemita y oxihidróxidos de Mn (Domínguez-Carretero et al., 2024). Sin embargo, también hay depósitos cuyos horizontes saprolíticos están bien desarrollados y los cuales presentan concentraciones de Ni elevadas, con abundante serpentina rica en Ni e incluso con fracturas rellenadas por garnierita (Domínguez-Carretero et al., 2024). El procesamiento metalúrgico de las menas lateríticas se realiza mediante dos tipos diferentes de plantas hidrometalúrgicas. La primera utiliza un proceso de lixiviación ácida a alta presión (HPAL) para procesar la mena de la zona de óxidos (horizonte limonítico) y obtener un producto compuesto por sulfuros de Ni+Co. El segundo proceso metalúrgico, llamado Caron, permite el procesamiento de menas procedentes tanto de la zona de óxidos como de la zona saprolítica. En el proceso Caron, mediante una combinación de reducción, lixiviación con NH<sub>3</sub>, calcinación y sinterización se obtiene un sinter de Ni+Co. Esta intensa actividad extractiva de Ni y Co en el noreste de Cuba durante décadas ha generado balsas de residuos metalúrgicos que tienen volúmenes de millones de toneladas. En esta contribución se presentan nuevos datos sobre la composición química (*High Resolution ICP-MS*: ICP-SFMS) y la mineralogía (XRD, SEM-EDS, FE-SEM, *quantitative target mineralogy* (QanTmin)) de las balsas de residuos derivadas de ambos procesos metalúrgicos, con el objetivo de evaluar su posible re-minado como un potencial recurso de metales críticos para la transición energética y digital.

## RESULTADOS

Las muestras estudiadas de las balsas derivadas del proceso Caron (BDC) tienen contenidos de Ni de 0,3-1 % en peso, ~ 1000 ppm de Co y ~ 70 ppm de Sc. Los contenidos de Cr (~ 1,3 % en peso), Mn (~ 0,7 % en peso), Ti (~ 1000 ppm) y de V (~ 285 ppm) también son relativamente altos. Las BDC se componen predominantemente de magnetita, olivino rico en Fe, maghemita, espinelas de Fe-Ni-Cr (incluyendo trevorita), cuarzo, aleaciones de Fe-Ni cuyos contenidos en Ni oscilan entre el 5 y el 50 % en peso, y wüstita (balsa del distrito Nicaro). Además, en mucha menor proporción se han identificado granos de oxihidróxidos de Mn, pirita, goethita, ilmenita y serpentina.

Las muestras estudiadas de las balsas derivadas del proceso HPAL (BDH) tienen menores contenidos de Ni (~ 0,2 % en peso), Co (~ 302 ppm) y Sc (~ 15 ppm). Los contenidos de Cr (~ 0,9 % en peso) y Mn (~ 0,5 % en peso) también son inferiores a los de las muestras de las BDC, mientras que los de Ti (~ 2200 ppm) son más altos. Los contenidos de S en las muestras estudiadas de las BDH pueden llegar a ser significativamente altos (5,5 % en peso). La mineralogía de estas balsas está constituida mayoritariamente por hematites, goethita y yeso. También es común la presencia de cuarzo, serpentina rica en Fe y gibbsita (en las muestras de la balsa de la extracción mediante HPAL en el periodo 1960-1968), y en menor medida también se encuentran granos de Cr-espinela que han resistido al proceso de HPAL, sulfuros de Fe, ilmenita, y fases no identificadas de Ca-Mg-Fe-Si y Ca-Si.

## CONSIDERACIONES FINALES

Los mayores contenidos de Ni, Co y Sc en las muestras estudiadas de las BDC son consistente con la baja eficiencia del proceso Caron, la cual es mayoritariamente inferior al 60%. En cambio, la eficiencia del proceso HPAL es superior al 85 %. La baja eficiencia de la tecnología Caron se debe en parte a su incapacidad de lixiviar el Ni y el Co de los granos de maghemita, y a la formación de una nueva generación de maghemita dentro del horno metalúrgico que consigue secuestrar parte del Ni y Co de la pulpa haciendo el proceso aún más ineficiente (Rojas-Purón y Turro-Breffé, 2003; véase también Domínguez-Carretero et al., 2024). Por otra parte, los resultados de nuestro estudio sugieren que una parte importante de Ni presente en la serpentina rica en Ni (principal mineral de mena en el horizonte saprolítico) es secuestrado por el olivino (rico en Fe) formado en el proceso metalúrgico, el cual también termina en la balsa de residuos.

Las balsas de residuos estudiadas representan un valioso recurso de metales críticos, los contenidos de Ni, Co y Sc justifican su evaluación para ser re-minadas. En particular, en algunas balsas derivadas del proceso Caron (p.e., balsa de Nicaro), los contenidos de Ni y Co llegan a ser similares, inclusive superiores (Ni ~ 1 % en peso, Co ~ 1000 ppm y ~ 70 ppm de Sc), a los de la ley de corte de varios yacimientos lateríticos de Ni-Co actualmente en explotación. Los contenidos de Fe, Ni, Cr también justifican la evaluación de ambos tipos de balsas (BDC y BDH) para la obtención de *Nickel Pig Iron* (NPI; también llamado “arrabio”) el cual ha revolucionado en mercado mundial del Ni (de hecho, China lo produce a partir de menas de muy baja ley de Ni).

Cabe destacar que la minería del futuro solo será posible si adopta un enfoque de minería de valor total (la denominada *full value mining*). Este tipo de minería, basada en una caracterización holística del depósito mineral, tiene como objetivo extraer todos los elementos y/o minerales que tengan valor económico. Es decir, que un metal valioso no acabe en una balsa de residuos, y por tanto que la actividad extractiva sea más eficiente y sostenible.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2023-147788OB-I00 del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España. Este trabajo ha sido realizado dentro del grupo de investigación MinResET (*Mineral Resources for the Energy Transition*) de la Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca de Catalunya (2021-SGR-00239).

## REFERENCIAS

- Domínguez-Carretero, D., Proenza, J.A., Villanova-de-Benavent, C., Aiglsperger, T., Tauler, E., Rojas-Purón, A., Duque, N., González-Jiménez, J.M., García-Casco, A., Galí, S. (2024): The Geology, Geochemistry, and Mineralogy of the Moa Bay Ni Laterite Mining District, Cuba. <https://doi.org/10.5382/econgeo.5101>
- European Commission (2023): European Commission, Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 – Final Report. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/57318397-fdd4-11ed-a05c-01aa75ed71a1>
- Agencia Internacional de la Energía (2024): Global Critical Minerals Outlook 2024 <https://www.iea.org/reports/critical-minerals-market-review-2023>
- Rojas-Purón, A., and Turro-Breffé, A.T. (2003): Composición mineralógica de las colas del proceso Caron en Moa, Holguín, Cuba: *Minería y Geología*, 3-4, 21-28.

# Modelización termodinámica de la hidratación y estado de oxidación de la cuña de manto (Plateau del Colorado, EEUU)

María Ramón-Fernández (1\*), José Alberto Padrón-Navarta (1), Françoise Boudier (2), Carlos J. Garrido (1)

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

(2) Géosciences Montpellier, Université de Montpellier & CNRS, 34090, Montpellier (France)

\* corresponding author: [m.ramon@csic.es](mailto:m.ramon@csic.es)

**Palabras Clave:** Modelización termodinámica, Hidratación, Fugacidad de oxígeno, Cuña de manto, Plateau del Colorado.

**Key Words:** Thermodynamic modeling, Hydration, Oxygen fugacity, Mantle wedge, Colorado Plateau.

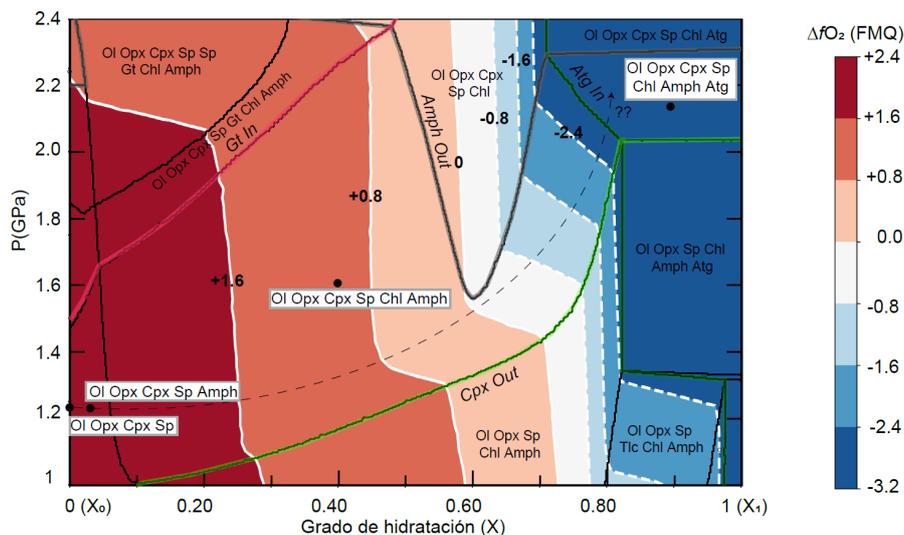
## INTRODUCCIÓN Y CONTEXTO GEOLÓGICO

La principal diferencia entre los magmas primitivos de dorsales medio-oceánicas y los magmas primitivos de arco, es que los segundos contienen mayores concentraciones de volátiles y están más oxidados, con razones  $Fe^{3+}/Fe_{total}$  más elevadas (Kelley & Cottrell, 2009). Sin embargo, el mecanismo que provoca la oxidación de estos magmas y su relación con su alto contenido en volátiles sigue siendo incierto. Los enclaves ultramáficos de Green Knobs — exhumados por diatremas de microbrecha ultramáfica serpentinizadas en el campo volcánico Navajo, Plateau del Colorado, EEUU— constituyen un muestreo casi instantáneo de la zona más fría (<800°C) de una cuña de manto subcontinental suprasubducción asociada a la subducción de bajo ángulo de la antigua placa de Farallon. Esta zona de subducción se caracterizó por un flujo de calor inusualmente bajo, lo cual promovió el enfriamiento y la hidratación de la litosfera, evidenciado en los enclaves por la presencia de fases hidratadas como anfíbol, clorita y antigorita. Estos enclaves ofrecen, por tanto, una oportunidad única para investigar el estado y los mecanismos de oxidación-reducción de la cuña del manto y su relación con la interacción de los fluidos liberados por la losa de subducción. En esta comunicación, presentamos un estudio petrológico y de modelización termodinámica del proceso de hidratación de peridotitas en condiciones de cuña de manto, con el objetivo de determinar la relación entre el estado de oxidación y la hidratación de la cuña del manto en un contexto de suprasubducción.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la modelización termodinámica hemos seleccionado tres enclaves lherzolíticos que representan tres estadios diferentes de hidratación (2, 8 y 23 vol. % de fases hidratadas). Los estadios de hidratación han sido caracterizados mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) y microsonda electrónica (EPMA). El estudio de los enclaves muestra que el proceso de hidratación de las peridotitas de cuña del manto produjo cambios significativos en la asociación mineral, textura y composición química. En el primer estadio de hidratación, la recristalización estuvo restringida a los bordes de grano, donde aparecen neoblastos de anfíbol en equilibrio textural con neoblastos de piroxeno y olivino, y variaciones composicionales de menos de 20  $\mu m$  en los bordes de la espinela. En el segundo estadio, las zonas de recristalización de anfíbol son más extensas e incluyen clorita y Fe-cromita. En el último estadio, un aumento de la hidratación provoca la aparición de antigorita asociada a clorita. Con el aumento del grado de hidratación, disminuye el #Mg del olivino, los óxidos evolucionan desde espinelas ricas en Al a Fe-cromita, y la composición del anfíbol varía de pargasita a tremolita y la de la clorita de clinocloro a peninita. Con el objetivo de investigar si las variaciones composicionales observadas pudieran ser el resultado de la hidratación progresiva de un mismo protolito mantélico, hemos modelizado termodinámicamente el proceso de hidratación en estas rocas asumiendo el más simple de los escenarios: la hidratación como consecuencia de la adición de un componente puro  $H_2O$  sin ninguna carga en solución ni electrolítica. Los modelos (pseudosecciones P-X) han sido realizados con el software *Perple\_X* (Connolly, 2009) usando la composición anhídrica equivalente de la muestra menos hidratada como composición de partida ( $X_0$ ), añadiéndole 2 moles de agua como composición final ( $X_1$ ). La Figura 1 muestra las asociaciones en equilibrio en función del grado de hidratación para un rango de presión

de 1 a 2.4 GPa a una temperatura de 600 °C. La elección de la temperatura se basa en datos preliminares de geotermometría de elementos trazas en olivino.



**Fig 1.** Diagrama de fases P-X mostrando la hidratación del posible protolito. Las líneas blancas representan los valores de  $\Delta fO_2$  relativos al buffer FMQ y las asociaciones marcadas en blanco son las presentes en las rocas estudiadas. La flecha negra representa la posible trayectoria P-X de las peridotitas al hidratarse.

El modelo termodinámico predice que para reproducir la secuencia de asociaciones minerales observadas en los enclaves es necesario un aumento de la presión durante la hidratación, desde valores de 1.0 – 1.4 GPa hasta valores de 2.0 – 2.2 GPa donde se forma una nueva generación de clinopiroxenos pobres en Al que es estable con anfíbol, clorita y antigorita. Con la progresiva hidratación, el modelo también reproduce de manera muy satisfactoria las variaciones composicionales observadas en los enclaves, como el descenso del #Mg en olivino (de 91 a 89 vs 91 a 88 observado), el descenso de Al en clinopiroxeno (0.07 a 0.01 vs. 0.17 a 0.01 observado), anfíbol, clorita y espinela, y en particular para esta última, el #Cr aumenta (15 a 93 vs. 13 a >63 observado). Los valores calculados de la fugacidad de oxígeno,  $fO_2$ , disminuyen con el grado de hidratación, desde valores FMQ +1.6 hasta valores más reducidos FMQ –2.4 para muestras con un 1.85 wt. % H<sub>2</sub>O. Esto se debe a que la adición de H<sub>2</sub>O puro produce una reducción durante el proceso de hidratación para un valor constante de la relación Fe<sup>3+</sup>/FeO<sub>total</sub> en la roca total.

## CONCLUSIONES

La hidratación de peridotitas en la parte fría de la cuña de manto mediante fluidos acuosos puros conlleva un descenso de  $fO_2$  y variaciones composicionales importantes de las distintas asociaciones minerales. El hecho de que el protolito estuviese previamente oxidado y de que haya variaciones en las condiciones de presión, sugiere que estas peridotitas han experimentado una compleja historia tanto previa como durante la hidratación a alta presión (>1GPa) relacionada con la evolución geodinámica de la subducción de la placa de Farallon antes de ser exhumadas.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Françoise Boudier la cesión de las muestras estudiadas, muestreadas originalmente por Adolphe Nicolas en 1977 en el marco de la International Kimberlite Conference en EEUU. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto RUSTED PID2022-136471N-B-C21 & C22 financiado por MICIN/AEI/10.13039/501100011033. Este trabajo se enmarca dentro del contrato predoctoral de MRF (FPU20/01037) financiado por el MICINU y el Fondo Social Europeo+.

## REFERENCIAS

- Connolly, J. A. D. (2009). The geodynamic equation of state: What and how. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10(10), 2009GC002540.
- Kelley, K. A., & Cottrell, E. (2009). Water and the Oxidation State of Subduction Zone Magmas. *Science*, 325(5940), 605-607.

# Estudio geoquímico y mineralógico de las alteraciones hidrotermales en zonas de falla de la provincia volcánica neógena del SE de la Península Ibérica

Elena Real Fernández (1, 3\*), Manuel Pozo Rodríguez (2), Cristina de Ignacio San José (1), Enrique Sanz Rubio (3)

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

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

(3) Geomnía Natural Resources, S.L.NE. Collado Villalba, 28400, Madrid (España)

\* corresponding author: [elenreal@geomnia.es](mailto:elenreal@geomnia.es)

**Palabras Clave:** Hidrotermal, Geoquímica, Falla, Almería. **Key Words:** Hydrothermal, Geochemistry, Fault, Almeria.

## INTRODUCCIÓN

El sector de Sierra de Almagrera y Herrerías (Almería), ubicado en la provincia volcánica neógena del SE de la Península Ibérica está constituido por rocas metamórficas de los complejos béticos Nevado Filábride y Alpujárride, sedimentos neógenos de la Cuenca de Vera y edificios volcánicos calco-alcalinos y ultrapotásicos aislados del Mioceno (López Ruiz & Rodríguez Badiola, 1980). Estos materiales durante el paso del tiempo han estado afectados por un intenso hidrotermalismo asociado a una tectónica activa que ha generado importantes mineralizaciones de tipo filoniano y estratiforme.

El objetivo de este trabajo es el estudio de marcadores geoquímicos que aporten información sobre el tipo y origen de la alteración hidrotermal en esta zona de la Península Ibérica. Para ello, se ha realizado un trabajo de caracterización mineralógica y geoquímica en muestras recogidas en dos segmentos de falla con dirección N12°E en los sectores de El Arteal y Herrerías, asociadas a la zona de falla de Palomares.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se han estudiado un total de 24 muestras correspondientes a las dos zonas de falla mencionadas. El muestreo se ha realizado de manera secuencial a lo largo de los dos segmentos de falla, recopilando muestras de referencia de los materiales no afectados de ambos bloques y de los materiales de la zona de fractura. La caracterización mineralógica de la muestra total se ha realizado mediante difracción de rayos X utilizando un equipo Bruker D8 Discover con geometría Theta/2Theta en el SIDI de la Universidad Autónoma de Madrid. Los análisis geoquímicos de elementos mayores y traza de las muestras tomadas en este estudio han sido realizados en ALS Laboratory Group, S.L. Con los datos geoquímicos obtenidos, se ha realizado un análisis estadístico mediante coeficientes de Pearson, con el fin de identificar asociaciones minerales que presentan correlaciones superiores a 0,70. Además, se elaboraron perfiles geoquímicos de una selección de elementos litófilos: LILE (Cs, Sr, Rb, Ba, Li), REE (La, Ce, Dy, Yb) y elementos calcófilos (As, Sb, Cu) para observar su empobrecimiento o enriquecimiento a lo largo de todo el segmento de falla.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Mineralogía

La falla de El Arteal afecta a micaesquistos cuarcíticos y grafitosos del Nevado Filábride (Sierra Almagrera) y arenas y margas arenosas mio-pliocenas de la Cuenca de Vera mientras que la falla de Herrerías se desarrolla entre materiales mio-pliocenos mineralizados y no mineralizados (horst de Herrerías, López Gutiérrez *et al.*, 1993) a una distancia de 1,5 km al oeste de la primera. Ambos segmentos de falla son de régimen normal. En la falla de El Arteal, la mineralogía de la zona no alterada correspondiente al bloque levantado del Nevado Filábride, está formada principalmente por cuarzo y moscovita. Por otra parte, los materiales no afectados del Mio-Plioceno y

correspondientes al bloque hundido de la falla, presentan una mineralogía constituida principalmente por filosilicatos (clorita, caolinita, illita, paragonita, moscovita) y carbonatos (calcita y dolomita). En la zona de fractura de la falla (intersección entre ambos bloques) se ha determinado un total de tres asociaciones mineralógicas diferentes dentro de la heterogeneidad geológica que presenta esta zona: (1) óxidos y óxihidróxidos de hierro (hematites y goethita) y rutilo, (2) halita, paragonita y yeso, y (3) calcita y halita.

El segmento de la falla de Herrerías, presenta, de base a techo, margas arenosas, niveles de yesos (que marcan la zona de falla) y areniscas violáceas mineralizadas del Mio-Plioceno. La mineralogía principal en el bloque hundido es de filosilicatos (illita-mica y caolinita), calcita y dolomita; en el bloque levantado de oxihidróxidos de hierro, caolinita, esmectita e interestratificados y en la zona de fractura de la falla (intersección entre ambos bloques) se han identificado otras tres asociaciones mineralógicas diferentes, constituidas en mayor abundancia por: (1) filosilicatos (esmectita, interestratificados, paragonita y clorita), (2) yeso, y (3) óxihidróxidos de hierro (goethita).

### Análisis y perfiles geoquímicos:

Los resultados geoquímicos promedio de las zonas de fractura de ambas fallas, con evidencias de actividad hidrotermal, han mostrado un enriquecimiento generalizado de todos los elementos LILE y algunos calcófilos, concretamente Sb y As (Tabla 1). Los valores promedio de las REE no muestran grandes diferencias con respecto a sus valores medios en la corteza terrestre, pero en los perfiles geoquímicos sí que se han observado concentraciones notables de LREE (51,6 ppm [La] y 95,3 ppm [Ce]) en algunas muestras puntuales de la falla de El Arteal.

	LILE					LREE		HREE		CALCÓFILOS		
	Sr	Ba	Cs	Rb	Li	La	Ce	Dy	Yb	Cu	Sb	As
<b>Abundancia corteza terrestre</b>	340	650	3.7	150	32	29	70	5	3.3	47	0,5	1,7
<b>Falla El Arteal</b>	412	1022	38	206	65	37	71	5	3	36	24	30
<b>Falla Herrerías</b>	535	4190	102	171	46	24	45	4	2	20	114	26

**Tabla 1.** Valores promedios (ppm) de las muestras de la zona de fractura en los segmentos de falla de El Arteal y Herrerías junto con los datos de abundancia media de elementos en la corteza terrestre (Vinogradov, 1962). Para el cálculo promedio de los valores de la falla de Herrerías se ha descartado el nivel de yeso fibroso mineralizado en la zona de fractura ya que no muestra variaciones en la geoquímica de elementos traza.

Las correlaciones estadísticas han permitido identificar en ambas fallas dos asociaciones muy significativas entre los elementos traza, una entre los LILE y las REE y otra, entre los propios elementos calcófilos. En las dos fallas de estudio, el Rb y el K son elementos que correlacionan moderadamente bien con todas las REE estudiadas, mientras que el Cs, en la falla de El Arteal y el Li, en la falla de Herrerías, se correlacionan de manera significativa sólo con las LREE. Entre los elementos calcófilos, el As se correlaciona aceptablemente con el Sb en ambas fallas, mientras que el Sb, solo se correlaciona moderadamente bien con el Cu en la falla de El Arteal.

### CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio identifican una serie de elementos químicos estratégicos (geomarcadores: Li, Cs, REE, As y Sb), ligados a una intensa circulación de fluidos hidrotermales posiblemente vinculada a un contexto geotectónico con actividad geotermal residual y posible emplazamiento de intrusiones ígneas en el Mioceno.

### AGRADECIMIENTOS

Trabajo realizado en el marco de la ayuda DIN2022-012822 financiada por MICIU/AEI /10.13039/501100011033.

### REFERENCIAS

- López Gutiérrez, J., Martínez Frías, J., Lunar, R., López García, J.A. (1993): El rombohorst mineralizado de las Herrerías: un caso de «doming» e hidrotermalismo submarino mioceno en el SE ibérico. *Est. Geol.*, **49**, 13-19.
- López Ruiz, J. & Rodríguez Badiola, E. (1980): La región volcánica neógena del SE de España. *Est. Geol.*, **36**, 5-63.
- Vinogradov, A.P. (1962): Average contents of chemical elements in the major types of terrestrial igneous rocks. *Geokhimiya*, **7**, 555–571.

# Uso de arcillas especiales en la elaboración de materiales absorbentes frente a carbón activo

Luisa Recio Rodríguez (1\*), Carlos León Egido (1), Elena Hidalgo Masero (1), Carlos Domínguez Bernáldez (1)

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

\* corresponding author: [luisarecior@gmail.com](mailto:luisarecior@gmail.com)

**Palabras Clave:** Carbón activado, absorción, adsorción, palygorskita. **Key Words:** Activated carbon, absorption, adsorption, palygorskite.

## INTRODUCCIÓN

El carbón activo es un adsorbente muy versátil ya que se puede controlar su estructura (tamaño y distribución de poros) para que cumpla las propiedades requeridas. De forma comercial se produce a partir de materiales con alto contenido en carbono, principalmente a partir de materia orgánica. Para su activación se diferencian dos métodos, uno químico, y otro físico. Este último es el que se usa comúnmente, y para ello utiliza un agente activante gaseoso y altas temperaturas (Luna et al., 2007). En ambos casos la materia orgánica debe pasar por un proceso de carbonización previa donde se emiten grandes cantidades de CO<sub>2</sub> (Arteaga Martínez, R., 2018). Este hecho hace que se plantee el uso de arcillas especiales para conseguir la misma finalidad para intentar disminuir dichas emisiones. En este caso se ha usado sepiolita y/o palygorskita por su elevada superficie específica de las que existen importantes yacimientos en España, y que en principio solo necesitan un proceso de tratamiento sencillo para su uso.

En concreto, se ha analizado la posibilidad del uso de arcillas especiales para la sustitución del carbón activado en las plantillas antiolor. El funcionamiento principal de estas plantillas es eliminar la humedad del pie para evitar la proliferación de bacterias que producen el mal olor.

La finalidad de esta comparación es la búsqueda de un sustituto más ecológico del carbón activado en estos usos. De esta forma, se ha podido ver como al natural el carbón activo presenta mejor capacidad de adsorción, pero en la comparación entre la plantilla comercial y el prototipo presentado, este último presenta mejores prestaciones.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se han seleccionado 2 muestras de palygorskita (M1 y M2) y una de sepiolita (M3) de la Cuenca del Duero para su uso como posibles ab/adsorbentes que puedan sustituir al carbón activo.

Antes de determinar su capacidad de ab/adsorción, se realizó la caracterización mineralógica global de estos materiales mediante difracción de rayos X usando un difractómetro de la marca BRUKER y modelo D8 Advance A25, con tubo de ánodo de cobre, filtro de Ni y detector lineal. Se realizó una estimación semicuantitativa haciendo uso del método de los poderes reflectantes (Schultz, 1964; Martín Pozas, 1968), con un error relativo del  $\pm 5\%$ .

MINERAL	PODER REFLECTANTE
Cuarzo	1.0
Feldespatos	1.5

*Tabla 1: Poderes reflectantes bibliográficos utilizados.*

Para conocer el contenido en filosilicatos se realizaron tratamientos con agregados orientados (AO), etilenglicol (EG) y tratamiento térmico a 550°C.

En función de la composición mineralógica se determinó la capacidad de ab/adsorción en dos de las muestras (M1 y M2) y en la carbón activo (M4). En todos los casos la capacidad de adsorción se determinó, a las muestras en polvo, mediante BET (Brunauer-Emmett-Teller).

La capacidad de absorción se realizó en cámara climática. Para ello se introdujeron tres muestras de iguales dimensiones de espuma de poliuretano impregnadas con aproximadamente 2g de palygorskita (denominadas como A1, A2 y A3); y tres muestras de la capa de silicona con carbón activado de una plantilla comercial (denominadas

C1, C2 y C3). Todo el ensayo se realizó a 37°C y entre 68% y 70% de humedad. De forma simultánea se realizó un ensayo gravimétrico para ir estudiando cuánto tardaban las muestras en llegar a saturación, y cuál era la masa de agua de saturación de cada una.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras M1 y M2 están principalmente compuestas por palygorskita y cuarzo (49%-51% y 64%-36%, respectivamente). Mientras que la muestra M3 presenta 14% de palygorskita, 21% de cuarzo y 66% de esmectitas. Como en esta no hay picos significativos de las arcillas de interés (palygorskita o sepiolita), se ha descartado para el resto de los ensayos.

A continuación se realizó el ensayo de absorción BET, en el que se obtuvieron los resultados que se presentan en la tabla 2.

	M1	M2	M4
Vol. Adsorbido (cm <sup>3</sup> /g STP)	49,1961	63,4121	196,7217

**Tabla 2:** Resultados obtenidos del ensayo BET para las muestras seleccionadas.

Los resultados obtenidos para las seis muestras de prototipos se presentan en la tabla 3.

	PROTOTIPOS CON PALYGORSKITA			PROTOTIPOS CON CARBÓN ACTIVADO		
	A1	A2	A3	C4	C5	C6
Masa absorbida (g)	0,1102	0,0579	0,1277	0,0348	0,0188	0,0029
Tiempo de saturación (min)	150	115	150	150	30	80

**Tabla 3:** Resultados obtenidos del ensayo en cámara climática.

Comparando los valores obtenidos para las muestras arcillosas en capacidad de adsorción frente a las del carbón activo se puede ver como este adsorbe entre 3.1 y 4.0 veces más que las arcillas como era de esperar. Pero a pesar de esto vemos que el prototipo realizado tiene un buen comportamiento respecto a la absorción, ya que las muestras de prototipo con arcilla absorben entre 1.5 y 4.4 veces más que las muestras de la plantilla comercial.

## CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se puede concluir que si bien el carbón activo, como era de esperar, presenta mejor capacidad de adsorción, en el prototipo usado para la comparación las arcillas presentan mejores prestaciones. De esta forma, a falta de pruebas más específicas sobre cómo se haría comerciable este producto, se puede determinar que la sustitución es viable técnicamente.

## REFERENCIAS

- Luna, D., González, A., Gordon, M., Martín, N. (2007): Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco. *Revista ContactoS*, **64**, 39-48.
- Rubén Arteaga Martínez (2018): Estudio tecno-económico de una planta de producción de carbón activo a partir de hueso de aceitunas. Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Sevilla. 33 p.
- G.E. Christidis (2011): *Industrial Clays*. EMU Notes in Mineralogy, **9**, 341-414.
- Martín Pozas, J.M.(1968): Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Tesis Doctoral Universidad de Granada.
- Schultz, L. G. (1964): Quantitative Interpretation of Mineralogical Composition from X-ray and Chemical Data for the Pierre Shale. Geological Survey Professional Paper 391-C.

# The authigenic quartz crystals from Villaseca (Cuenca, Spain)

J. Javier Rey-Samper (1\*), César Menor Salván (2\*), Antonino Bueno (3), Miguel Palacios (3)

(1) Departamento de Biodiversidad Microbiana. Centro de Astrobiología (CSIC-INTA), 28850, Ajalvir (España)

(2) Departamento de Biología de Sistemas. Facultad de Medicina. Universidad de Alcalá. 28805 Alcalá de Henares (España)

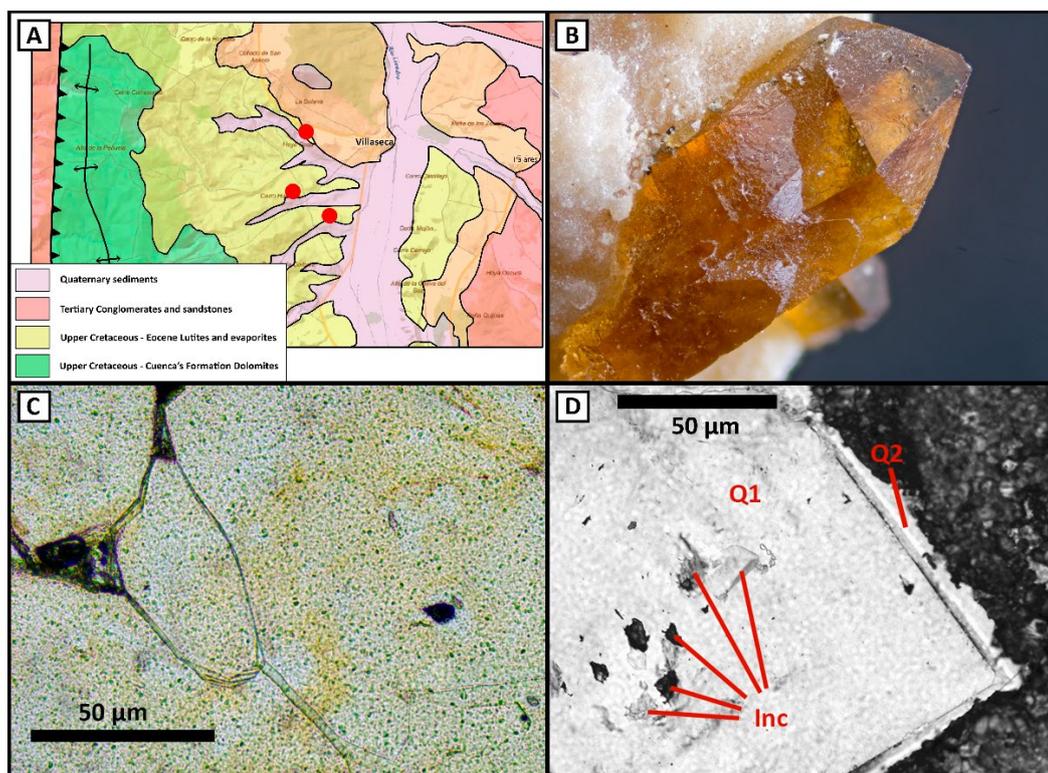
(3) Independent researchers. *Geospectra Project* for research on Topographical and Descriptive Mineralogy.

\* corresponding author: [jj.r.samper@csic.es](mailto:jj.r.samper@csic.es)

**Palabras Clave:** Cuarzo autigénico, diagénesis, Cretácico-Paleógeno. **Key Words:** Authigenic quartz, diagenesis, Cretaceous-Paleogene

## INTRODUCTION

Recently, quartz samples ranging from single crystals to multicentimeter aggregates and druses were collected near the village of Villaseca, in the northern sector of Cuenca province (Fig. 1A). The quartz ranged from pale brown color to dark brown, almost black, and attracted the attention of mineral collectors.



**Fig 1.** A) Simplified geological map of the vicinity of Villaseca. Sampling locations are marked with red and white dots. Adapted from Instituto Geológico y Minero de España (1983). B) Picture of a 1 cm quartz crystal within the lutite matrix. Microscope image of inclusions trapped within quartz crystals. C) Inclusions are pervasive, ranging in size from >1 to 25 microns, and the mainly contain fluids, clay or evaporites. D) Microscope image of the contact between quartz crystals and the matrix. Q1: Core crystal. Q2: Overgrowth. Inc: Solid inclusions within the quartz.

## GEOLOGICAL BACKGROUND

Villaseca is situated on the Villalba de la Sierra Formation (Melendez, 1971), composed mainly by clays, marls and evaporates (gypsum). It spans from the Senonian to the Middle Eocene periods and registers a change in the environmental conditions of the Iberian Basin: from hypersaline marine sabkhas to more continental and siliciclastic facies. It lies above the Brechas Dolomíticas de Cuenca Formation, a pure evaporitic sabkha unit and is capped by

Tertiary continental deposits. The presence of authigenic quartz crystals within lutite beds in lithologies equivalent to this formation has been documented by Gutiérrez and Robles (1976) in the Priego area, including some with a distinct red hue. This occurrence is also recorded in various sheets of the MAGNA series by the Instituto Geológico y Minero de España (IGME) (e.g., Sheet No. 563 (Ledanca), Sheet No. 586 (Priego)). Recent work by Herrero et al. (2020) has identified similar authigenic quartz occurrences in multiple sites across the Iberian Range (Spain).

## METHODOLOGY AND RESULTS

Samples were collected from several outcrops of the VillaIba de la Sierra Formation surrounding Villaseca and were analyzed by thin-section petrography, Raman spectroscopy, pyrolysis analysis, and biomarker extraction for comprehensive characterization. Quartz crystals are embedded in a matrix primarily of shale with minor gypsum and native sulfur. When fractured, the material releases a strong hydrocarbon odor. The quartz crystals exhibit euhedral to sub-euhedral forms, with prevalent prismatic and bipyramidal morphologies, ranging in color from pale brown to brownish black (Fig. 1B). Under thin-section analysis, quartz crystals contain numerous inclusions (Fig. 1C), including clay and gypsum, like the matrix, along with occasional fluid inclusions containing organic matter. Quartz appears as individual, well-formed crystals or in clusters. Individual crystals show sharply defined terminations and complete extinction, with some displaying evidence of secondary overgrowth that keeps incorporating portions of the surrounding matrix along their edges (Fig. 1D). In contrast, quartz clusters comprise smaller crystals with less distinct morphology than isolated crystals. Total carbon found was up to 8% in the matrix and below 0.1% within the quartz. Organic extractable material analysis of quartz crystals showed no presence of hydrocarbons or molecular biomarkers, even in the darker crystals. Matrix analysis showed only traces of hydrocarbons, suggesting that organic carbon presence is limited to occluded gas and non-extractable carbon.

## INTERPRETATION

Bipyramidal quartz crystals with clay inclusions are relatively common and are colloquially referred to as "Jacintos de Compostela" in Spain, a categorization that applies to the quartz crystals studied here. Due to its yellowish-brown color of the lighter crystals, the quartz has been labeled in collections as "citrine". However, this varietal denomination is not correct; the lighter color is not due to color centers and crystals do not show color change after heating at 500°C. While authigenic silica, such as chert or opal, is common in carbonate sequences globally (Friedman, 1980), the monocrystalline quartz observed in this study seems to have grown within a matrix already packed with clay and evaporites. This is likely due to the dissolution of pre-existing evaporites that precipitated in a sabkha setting. Such evaporitic layers become increasingly metastable with the onset of marine regression during the Late Cretaceous-Paleogene, as continental influences and freshwater inputs increase. The disappearance of these evaporites creates voids conducive to quartz growth in a silica-supersaturated milieu. Organic matter may contribute to silica supersaturation in solution without requiring elevated temperatures or pH. Organic ligands, such as citrates or oxalates, can enhance the transport capacity of silicic acid in aqueous solutions (Bennett et al., 1988), thus allowing silica sourcing beyond the immediate sabkha environment.

## REFERENCES

- Bennett, P. C., Melcer, M. E., Siegel, D. I., & Hassett, J. P. (1988): The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52(6)**, 1521-1530.
- Friedman, G.M.; Shukla, V. (1980): Significance of authigenic quartz euhedra after sulfates: Example from the Lockport Formation (Middle Silurian) of New York. *J. Sediment. Res.*, **50**, 1299–1304.
- Gutiérrez, G., & Robles, F. (1976): Biostratigraphie du senonien continental des environs de Villalba de la Sierra (province de Cuenca, Espagne). *Paleobiol. Continent. Fr.*, **7**, 1-17.
- Herrero, M. J., Marfil, R., Escavy, J. I., Al-Aasm, I., & Scherer, M. (2020): Diagenetic origin of bipyramidal quartz and hydrothermal aragonites within the Upper Triassic saline succession of the Iberian Basin: Implications for interpreting the burial–thermal evolution of the basin. *Minerals*, **10(2)**, 177.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME). (1987). Mapa Geológico de España. E. 1:50.000. Hoja n.º 563 (Ledanca), serie MAGNA. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME). (1983). Mapa Geológico de España. E. 1:50.000. Hoja n.º 586 (Priego), serie MAGNA. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Melendez, F. (1971) "Estudio Geológico de la Serranía de Cuenca". Tesis Doctoral. Fac. de Ciencias Geológicas Madrid. Ser. a. Num. 153-154. Madrid.

# Petrography and Mineral Chemistry of 49 Equilibrated Ordinary Chondrites from the Atacama Desert, Chile

Alberto Rodríguez Santiago (1), Jordi Llorca Piqué (2), Nuria Sánchez-Pastor (1)

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

(2) Departament d'Enginyeria Química. Universitat Politècnica de Catalunya - BarcelonaTech, 08034, Barcelona (España)

\* corresponding author: [albertorosanti@gmail.com](mailto:albertorosanti@gmail.com)

**Keywords:** Meteorites; Chondrites; Shock Degree; Atacama Desert.

## INTRODUCTION

The Atacama Desert in northern Chile, South America, offers optimal conditions for meteorite accumulation due to its persistent hyper-arid climate, which has remained stable for approximately 25 million years [Dunai et al., 2005]. This unique environment has led to exceptionally high meteorite densities per square kilometer and the discovery of meteorite populations with terrestrial ages averaging 710,000 years [Hutzler et al., 2016, Drouard et al., 2019]. Since 2017, numerous international expeditions, alongside a few Chilean efforts, have actively searched for meteorites in the region. However, a key challenge faced by Chilean meteoritic researchers is the lack of access to microprobe laboratories, essential for the precise classification and analysis of meteorite samples.

## MATERIALS AND METHODS

This study focuses on the petrography, mineral chemistry, and classification of 49 equilibrated ordinary chondrites collected during a 2020 Spanish scientific expedition in the Atacama Desert, Chile. The chondrites were classified into chemical-petrographic types, and their degrees of shock metamorphism and weathering were assessed. The sample set includes 32 H-group chondrites (two H3, three H4, twenty-three H5, and four H6), 16 L-group chondrites (one L3, three L4, nine L6, and three L6 melt), and one LL-group chondrite (LL6).

## RESULTS

A petrographic classification of shock metamorphism degrees of ordinary chondrites was put forward by Stöffler et al. (1991) and has since been widely used. According to their classification, seven shock metamorphism degrees (S1–S6 and shock melted) were defined, based on the shock effects in the main silicate components, as recognized by thin section microscopy. The characteristic shock effects of each shock degree are (see Table 1): S1 (unshocked)-sharp optical extinction of olivine; S2 (very weakly shocked)-undulatory extinction of olivine; S3 (weakly shocked)-planar fractures in olivine; S4 (moderately shocked)-mosaicism in olivine; S5 (strongly shocked)-isotropization of plagioclase (maskelynite) and planar deformation features in olivine; and S6 (very strongly shocked)-recrystallization of olivine, sometimes combined with phase transformations (ringwoodite and/or phases produced by dissociation reactions). S6 effects are always restricted to regions adjacent to melted portions of a sample which is otherwise only strongly shocked. According to this data, we classified the shock degrees of 49 Atacama Desert ordinary chondrites. The shock metamorphism degrees of the 49 chondrites are S1 (five meteorites), S2 (32 meteorites), S3 (five meteorites), S4 (four meteorites), and S5 (three meteorites).

## CONCLUSION

Our results suggest that the relative abundances of H, L, and LL groups in the Atacama Desert differ from global trends. Notably, the L-group chondrites represent the majority of heavily shocked specimens. In contrast, the H-group includes only four heavily shocked meteorites, and the LL group contains one. The distinct shock metamorphism degrees observed between the H and L groups may reflect differences in the surface properties of their parent bodies.

**Table 1.** Shock metamorphism degrees of Atacama chondrites (modified from Stöffler et al., 1991).

Shock Degree	Silicates	Local Effects	Results
	Olivine - Pyroxene - Plagioclase		
S1	sharp optical extinction and irregular fractures	none	5
S2	undulose extinction and irregular fractures	none	32
S3	planar fractures undulose extinction and irregular fractures (a few ringwoodite)	opaque shock veins, incipient formation of melt pockets	5
S4	planar fractures weak mosaicism ringwoodite maskelynite	opaque shock veins and melt pockets interconnecting	4
S5	planar fractures strong mosaicism ringwoodite maskelynite (a few (Mg, Fe)SiO <sub>3</sub> -glass)	pervasive melt pockets and shock veins	3
S6	in or near the shock induced-veins, solid state recrystallization of silicates	pervasive melt pockets and shock veins	0

## REFERENCES

- Dai, D., Liu, S., & Liu, X. (2018): Chemical-Petrographic Types and Shock Metamorphism of 184 Grove Mountains Equilibrated Ordinary Chondrites. *Minerals*, **8**(6), 240.
- Dunai, T.J., González López, G.A., Juez-Larre, J. (2005): Oligocene–Miocene age of aridity in the Atacama Desert revealed by exposure dating of erosion-sensitive landforms. *Geol.* **33**, 321-324.
- Drouard, A., Gattacceca, J., Hutzler, A., Rochette, P., Braucher, R., Bourlès, D., Aster Teman, Gounelle, M., Morbidelli, A., Debaille, V., Van Ginneken, M., Valenzuela, M., Quesnel, Y., Martínez, R. (2019): The meteorite flux of the past 2 my recorded in the Atacama Desert. *Geol.* **47**, 673-676.
- Fritz, J., Greshake, A., Fernandes, V.A. (2017): Revising the shock classification of meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **52**, 1216–1232.
- Hutzler, A., Gattacceca, J., Rochette, P., Braucher, R., Carro, B., Christensen, E.J., Cournede, C., Gounelle, M., Ouzaa, N.L., Martínez, R., Valenzuela, M., Warner, M., Bourles, D. (2016): Description of a very dense meteorite collection area in western Atacama: Insight into the long-term composition of the meteorite flux to Earth. *Meteorit. Planet. Sci.* **51**, 468-482.
- Lu, R., Miao, B., Wang, G., Dai, D., Lin, Y., Ouyang, Z., Li, C. (2004): Classification of 24 New Ordinary Chondrites from Grove Mountains, Antarctica. *Acta Geol. Sin.* **78**, 1052–1059.
- Miao, B., Lin, Y., Ouyang, Z., Zhou, X. (2003): Type distribution pattern and pairing of ordinary chondrites from Grove Mountains, Antarctica. *Chin. Sci. Bull.* **48**, 908–913.
- & Wang, D. (2009): Classification of Grove Mountains meteorites and its significance. *Chin. J. Pol. Sci.* **20**, 97–109.
- Stöffler, D.; Keil, K.; Scott, E.R.D. (1991): Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3845–3867.
- Valenzuela, M., Oliveros, V., Menzies, A., Pinto, G., Corgne, A., Alvarez, S., Beltrán, T., Echevarría, R., Revillard, A., Salazar, N., Soto, K., Ulloa, B. (2021): QEMSCAN® as a new tool for classification: First results in ordinary chondrites from Atacama Desert, Chile. 84th Annual Meeting of The Meteoritical Society 2021 (LPI Contrib. No. 2609) 6281.

# Tratamiento pasivo de escombreras mineras de pirita mediante mezclas con residuos industriales

Antonio Romero (1\*), Francisco Javier Caro (1), Joaquín Delgado (1), Cinta Barba Brioso (1); Olivia Lozano (2), Domingo Martín (1), Paloma Campos (1), Adolfo Miras (1), Isabel González (1)

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

(2) Servicio de Microscopía. CITIUS. Universidad de Sevilla, 41012, Sevilla (España)

\* corresponding author: [aromero@us.es](mailto:aromero@us.es)

**Palabras Clave:** drenaje ácido de minas; elementos potencialmente tóxicos; residuos de construcción y demolición; economía circular. **Key Words:** acid mine drainage; potentially toxic elements; construction and demolition residues; circular economy.

## INTRODUCCIÓN

El tratamiento pasivo de escombreras mineras ha demostrado ser un mecanismo eficiente para mitigar la formación del drenaje ácido de minas (DAM) y disminuir la movilidad de elementos potencialmente tóxicos (EPT). Estos tratamientos se basan en la utilización de materiales reactivos neutralizantes como carbonatos, aunque el elevado coste de los mismos puede ser un impedimento para su implementación. Por ello, muchos estudios se centran en la utilización de residuos industriales como materiales reactivos, promoviendo su revalorización y la contribución a la economía circular. No obstante, estas medidas de remediación pueden ser incompletas, y algunas escombreras rehabilitadas continúan formando DAM (Madejón et al., 2015), especialmente si presentan un alto contenido en pirita, por lo que se necesita una mejora en el diseño del tratamiento, incluyendo el tipo, la cantidad, y la disponibilidad del reactivo que se aplique. Recientemente, Barba-Brioso et al. (2023) demostraron que los residuos de construcción y demolición (RCD) tienen un potencial para neutralizar el DAM debido a la presencia de carbonatos de Ca y Mg, así como una alta capacidad para disminuir la movilidad de metales como Cu y Zn. Este tipo de residuos son muy abundantes y están fácilmente disponibles por lo que podrían usarse para mitigar la contaminación en zonas mineras. En este trabajo se estudia la posibilidad de utilizar RCD y otros residuos industriales para el tratamiento de escombreras ricas en pirita.

## MATERIAL Y MÉTODOLÓGÍA

Para estudiar la efectividad de la propuesta se prepararon 7 columnas de lixiviación con residuos de escombreras mineras (REM) ( $\varnothing < 4\text{mm}$ ) ricas en pirita (35%) y altos contenidos en Cu, Pb y Zn (Tabla 1). Para la cubierta reactiva se utilizó RCD compuesto por cemento reciclado (empresa Soto Fine) rico en dolomita (33%) y calcita (25%) (Tabla 1). En algunas columnas se añadió un 5% de residuo rico en portlandita (Rpor) (portlandita 80%, calcita 20%), con un tamaño de grano medio de 10  $\mu\text{m}$ , derivado de procesos de neutralización de efluentes gaseosos asociados a la termometalurgia del cobre (Empresa Inabensa, Grupo Abengoa). Las columnas se prepararon con un 20% de material reactivo dispuesto sobre el REM (80%). La capa reactiva se preparó con RCD  $< 4\text{mm}$ , RCD 0.5-1 mm, RCD mezclado con arena de cuarzo y RCD + Rpor (75-25 %). En la columna C3, el material reactivo (RCD  $< 4\text{mm}$ ) se mezcló con la parte superficial del REM (50-50%). (Fig. 1). Las columnas se irrigaron con agua destilada dos veces por semana durante un mes (se utilizó un volumen de agua equivalente al volumen de poros). En los lixiviados se midió pH, conductividad y Eh, y se seleccionaron muestras para análisis químico por ICP-OES. A partir de los resultados obtenidos se seleccionaron 3 columnas, que se desmontaron para su estudio químico y mineralógico (FRX, DRX y SEM-EDS). El resto de columnas se siguieron regando una vez por semana durante otros 3 meses.

**Tabla 1:** Caracterización química y mineralógica del REM, RCD y Rpor.

	MINERALOGÍA											ANÁLISIS QUÍMICO										
	Qz	Act	Ms	Ab	Py	Jrs	Gp	Cal	Dol	Por	Mag	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SO <sub>3</sub>	As	Cd	Cu	Pb	Zn	
REM	19	16			34	5	11	tr			15	0.76	41.3	0.33	0.6	25	60	9	3101	1488	1311	
RCD	20		17	3			2	25	33			4,6	2,0	8,4	27,0	0.7						
Rpor								20		80		0,02	0,13	0,15	63,1	0.8						

Qz: cuarzo; Act: actinolita; Ms: moscovita; Ab: albita; Py: pirita; Jrs: jarosita; Gp: yeso; Cal: calcita; Dol: dolomita; Port: portlandita; Mag: magnetita.

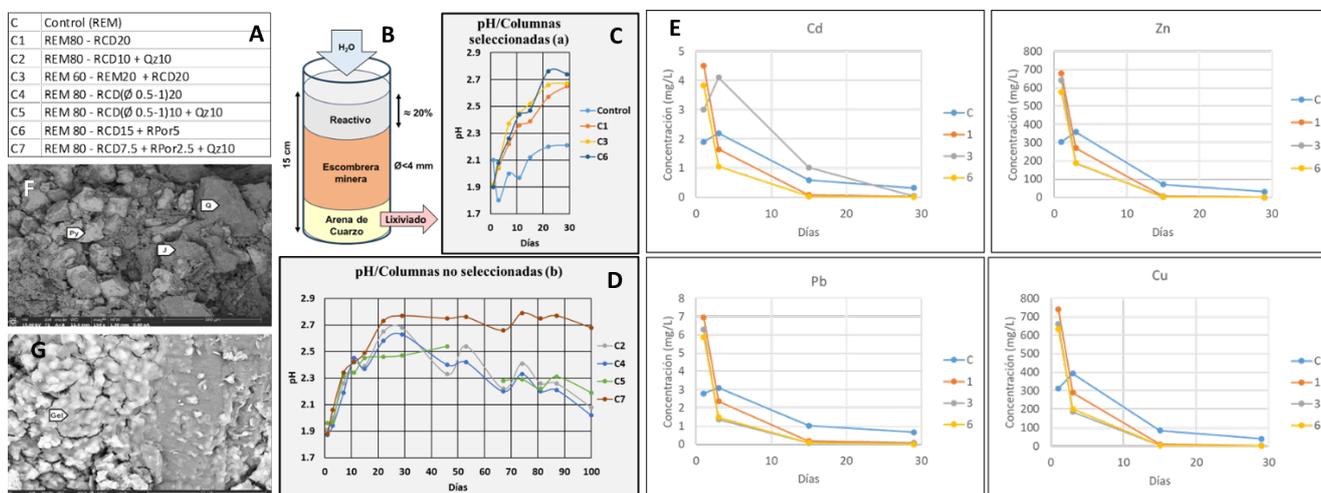
## RESULTADOS

Durante el primer mes, el pH de la columna control (sólo REM) aumentó levemente (pH 2.1 a 2.2, Fig. 1C) a la vez que la conductividad disminuyó (de 17 a 8 mS/cm). El pH de las columnas tratadas aumentó hasta 2.7 (Fig. 1C y D) y la conductividad disminuyó hasta 3 mS/cm. El Eh de los lixiviados también disminuyó progresivamente durante el primer mes de lavado (de 500 V a <460 V). Igualmente, el contenido en Cd, Cu, Pb y Zn disminuyó progresivamente en la columna control, pero en las columnas tratadas las concentraciones obtenidas fueron inferiores, especialmente tras la segunda irrigación (Fig. 1E). El estudio mineralógico de las columnas 1, 3 y 6 reveló la formación de jarosita y yeso durante el experimento, especialmente en el contacto entre el material reactivo y el REM. En las imágenes SEM-EDS se ha observado la pirita, con signos de disolución, y la presencia de precipitados con metales pesados (Fig. 1F y G). En concreto se ha observado plomo asociado a jarosita, mientras que Cu y Zn están presentes en geles de hierro y sílice (Fig. 1G).

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

De los resultados se deduce que la irrigación 2 veces por semana fue excesiva y provocó un lavado intenso de las columnas. No obstante, los tratamientos pasivos con RCD ayudaron a mitigar la formación de DAM y el lixiviado de EPT. Las columnas con adición de RPor mejoraron los resultados de las preparadas sólo con RCD, posiblemente debido a su tamaño de grano fino y a la reactividad de la portlandita. En cambio, las que peor funcionaron fueron las preparadas con RCD 0.5-1 mm, posiblemente por la falta de fracción fina (<0.5 mm), que es la más reactiva. La columna C3, preparada con RCD mezclado con el REM en la parte superior mejoró el resultado de la C1, preparada con la capa de RCD sobre el REM sin mezclar (con la excepción del Cd, que se mostró bastante móvil en los primeros lixiviados). La formación de jarosita y geles de hierro y sílice ayudó a retener los metales pesados en las 3 columnas estudiadas.

En conclusión, la utilización de RCD como tratamiento pasivo de escombreras mineras puede ayudar a mitigar la contaminación por DAM y EPT, especialmente cuando se le añaden otros reactivos de tamaño de grano fino, como los RPor. No obstante, para el tratamiento de escombreras con alto contenido en pirita puede ser insuficiente, especialmente si el tamaño de grano de las escombreras es grueso (hasta 4 mm o superior). Se recomienda por tanto estudios con nuevas mezclas más reactivas y más prolongados en el tiempo.



**Fig 1.** A. Composición de las columnas preparadas. B. Diseño de las columnas. C y D. Valores de pH de las columnas seleccionadas y no seleccionadas. E. Concentración de Cd, Cu, Pb y Zn en las columnas seleccionadas. F y D. Fotos de microscopía electrónica. F. Foto general con presencia de pirita, cuarzo y jarosita. G. Precipitados de geles de hierro y sílice ricos en Cu y Zn.

## REFERENCIAS

- Barba-Brioso, C., Martín, D., Romero-Baena, A., Campos, P., & Delgado, J. (2023): Revalorisation of Fine Recycled Concrete in Acid Mine Water Treatment: A Challenge to a Circular Economy. *Minerals*, **13**(8), 1028.
- Madejón P., Caro-Moreno D, Navarro-Fernández CM, Rossini-Oliva S, Marañón T. 2021. Rehabilitation of waste rock piles: Impact of acid drainage on potential toxicity by trace elements in plants and soil. *J. Environ. Manag.*, **280**, 111848.

# Uranio y torio en el drenaje ácido de mina: origen y movilidad en el río Odiel (Huelva, España)

Jonatan Romero-Matos (1\*), Laura Sánchez-López (1), Carlos R. Cánovas (1), Francisco Macías (1), Rafael Pérez-López (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambientes. Campus "El Carmen", 21071, Huelva (España)

\* corresponding author: [jonatan.romero@dct.uhu.es](mailto:jonatan.romero@dct.uhu.es)

**Palabras Clave:** Actínidos, Carga contaminante, Aguas ácidas. **Key Words:** Actinides, Pollutant load, Mine waters.

## INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de mina (AMD) es una fuente extrema de acidez y metal(oid)es hacia el medio acuoso, suponiendo un riesgo para el medioambiente que puede causar problemas de salud y toxicidad en áreas circundantes. De la larga lista de elementos potencialmente tóxicos que se movilizan durante la generación del AMD, U y Th, elementos radiactivos naturales, están presentes en órdenes de magnitud por encima de aguas naturales. Estos actínidos se han identificado en la Ría de Huelva (Hierro et al., 2013), trazando una de sus principales fuentes en los ríos Tinto y Odiel. Ambos, afectados gravemente por AMD, son capaces de movilizar U-Th por disolución ácida de las rocas encajantes de la Faja Pirítica Ibérica. La mayor parte de estudios se han centrado en el comportamiento de estos elementos en el estuario, por lo que en este trabajo se propone caracterizar las principales fuentes de U-Th así como evaluar el transporte de sus cargas disueltas a lo largo del río Odiel. Además, se discuten los posibles procesos geoquímicos que afectarían a la movilidad de ambos elementos en el ambiente fluvial.

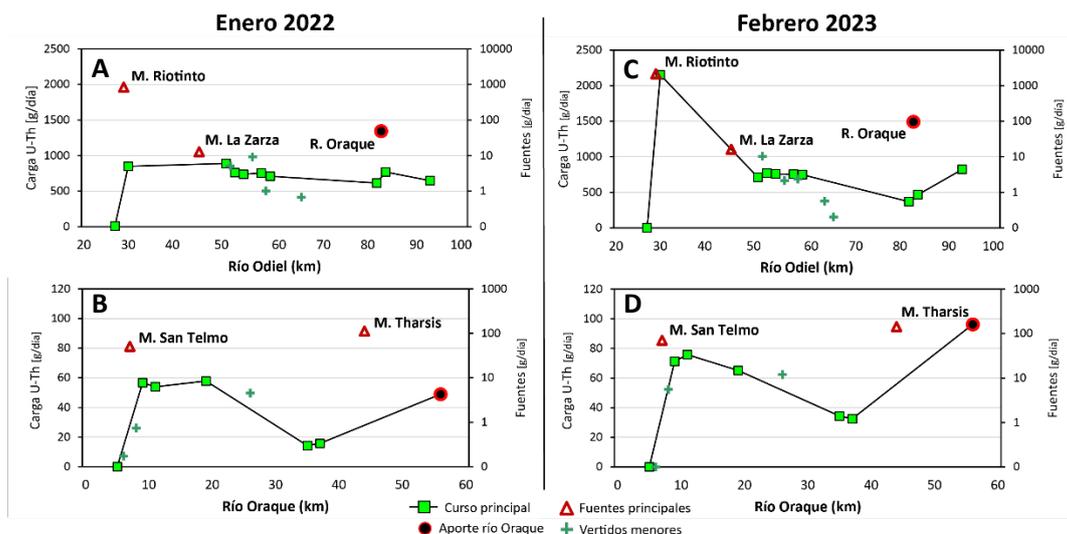
## METODOLOGÍA

Se realizaron muestreos hidrogeoquímicos en la cuenca del Odiel en enero de 2022 y febrero de 2023, bajo diferentes condiciones hidrológicas (323 y 1313L/s, respectivamente, en la estación de aforo de Sotiel Coronada). Se tomaron muestras de agua para determinar la fracción disuelta y la fracción total recuperable (disuelta + asociada al material particulado). Los parámetros fisicoquímicos se midieron empleando una sonda multiparamétrica y se realizaron aforos con molinete. Las muestras se filtraron (0,45  $\mu$ m) y acidularon con HNO<sub>3</sub> suprapuro, para posteriormente ser analizadas con ICP-OES e ICP-MS. Los resultados se expresan como carga disuelta (CD) de U-Th (g/día), en los distintos puntos de muestreo de la cuenca del Odiel, que incluyen fuentes de AMD, arroyos limpios y cursos principales.  $CD = [U-Th] \text{ (mg/L)} * \text{Caudal (L/s)}$ .

## TRANSPORTE DE U-Th EN LA CUENCA DEL RÍO ODIEL

Durante enero-2022, se registró un incremento drástico de la carga de U-Th transportada por el río Odiel desde 10,3 a 848 g/día tras el aporte de minas de Riotinto (Fig. 1A). Se estima que sólo esta fuente aportaría el 90,0% de U y 95,5% de Th del total de fuentes de la subcuenca del río Odiel. La retención de U-Th a lo largo del curso principal es significativamente menor al aporte de Riotinto, no obstante, la CD se ve reducida hasta 616 g/día antes de la confluencia con el río Oraque (Fig. 1A). Vertidos menores aportan en torno al 1,00% de la CD cada uno (e.g. mina La Zarza). Por otro lado, la subcuenca del río Oraque se ve afectada gravemente por los aportes de mina San Telmo en su cabecera, generando una CD de 56,7 g/día (Fig. 1B), y aportando aproximadamente un 30,0% de U-Th al Oraque. A diferencia del Odiel, este río sufre importantes procesos de retención de U-Th en su curso principal. Sin embargo, la CD vuelve a aumentar en su tramo bajo hasta 49,0 g/día debido a los aportes de minas de Tharsis (Fig. 1B). Se estima que minas de Tharsis aportaría 69,8% de U y 56,3% de Th. El río Oraque confluye con el río Odiel aumentando la carga de este último de 616 a 771 g/día (Fig. 1A), estimándose que el río Oraque aportaría un 7,43% sólo de U, puesto que la carga de Th es prácticamente nula, lo que sugiere que este elemento ha sido retenido antes de la confluencia. Durante febrero-2023, se observó un mayor transporte de CD de U-Th en la cuenca. El aporte de Riotinto aumentó la CD del Odiel hasta 2153 g/día (Fig. 1C), aportando un 76,3% de U y un 97,7% de Th. Aguas abajo ocurrió una importante disminución de la carga hasta 709 g/día, e incluso hasta 367 g/día teniendo

en cuenta el aporte de vertidos menores (destacando mina La Zarza) previo a la confluencia con el río Oraque (Fig. 1C), registrándose CD menores que en enero de 2022 (Fig. 1A). Esto se puede deber a importantes procesos de neutralización que ocurren a lo largo del curso principal como respuesta a la mezcla con arroyos de aguas limpias con mayores caudales que en enero-2022. Por otro lado, el río Oraque tiene un comportamiento similar a enero-2022, pero se estimó un mayor transporte de U-Th, observándose 96,3 g/día previo a la confluencia con el Odiel (Fig. 1D). En estas condiciones, la mina de San Telmo aportaba 31,6% de U y 37,2% de Th, y las minas de Tharsis 66,4% de U y 47,4% de Th. El río Oraque aportó un 22,9% de U (sin Th observado) al río Odiel, aumentando la CD de este hasta 466 g/día (Fig. 1C), aunque este valor está comprendido casi en su totalidad por U. Hacia la desembocadura del río Odiel, se observa un aumento en la CD, que puede deberse al registro de la pluma de contaminación en su paso por el punto de muestreo o a un comportamiento estacionario del U-Th previo a la desembocadura en la Ría de Huelva.



**Fig 1.** Evolución de la carga de U-Th a través de los cursos principales de los ríos Odiel y Oraque, y aporte de fuentes AMD.

En general, hay diferencias considerables entre ambas subcuencas y en diferentes condiciones hidrológicas. Los resultados denotan que el U tiene un comportamiento quasi-conservativo frente al Th, que sufre procesos de retención a  $\text{pH} < 3.50$ , de ahí su escasa carga hacia los tramos finales de la cuenca. Por el contrario, cuando se alcanzan mayores valores de  $\text{pH} (> 3.50)$  estos procesos de retención son más eficaces y el U comienza a ser más reactivo. Los caudales más altos registrados en febrero-2023 resultaron en la precipitación de fases minerales de Fe-Al, donde U y Th podrían experimentar procesos de sorción/coprecipitación. Estos procesos de retención han sido observados en algunos estudios sobre movilidad de U-Th en aguas ácidas (e.g. Santofimia et al., 2022), como además evidencia su presencia en el material particulado en febrero-2023. Las diferencias en los aportes de U-Th desde las distintas fuentes se pueden deber a la geología (minerales portadores de ambos actínidos y sus concentraciones) y a procesos de transporte reactivo. Se concluye que las principales fuentes son los lixiviados procedentes de minas de Riotinto, seguido de minas de Tharsis, minas de San Telmo y mina La Zarza.

## AGRADECIMIENTOS

Proyectos TRAMPA (PID2020-119196RB-C21), DYNAMICO (PID2023-151504OB-I00) y CuSlag2RM (PCI2024-153497) a través de MICIU/AEI/10.13039/501100011033. Jonatan Romero-Matos es beneficiario de un contrato FPU (Ministerio de Universidades, ref. FPU20/04441).

## REFERENCIAS

- Hierro, A., Martín, J. E., Olías, M., García, C., Bolívar, J. P. (2013): Uranium behavior during a tidal cycle in an estuarine system affected by acid mine drainage (AMD). *Chemical Geology*, **342**, 110-118. DOI: [10.1016/j.chemgeo.2013.01.021](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.021)
- Santofimia, E., González, F. J., Rincón-Tomás, B., López-Pamo, E., Marino, E., Reyes, J., Bellido, E. (2022): The mobility of thorium, uranium and rare earth elements from Mid Ordovician black shales to acid waters and its removal by goethite and schwertmannite. *Chemosphere*, **307**, 135907. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2022.135907](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135907)

# Sulfuros de Ni-Cu-Fe enriquecidos en EGP en xenolitos mantélicos del Campo Volcánico Catalán (España)

Miguel Roquet (1\*), Erwin Schettino (2), Marc Campeny (3), José María González-Jiménez (1), Michel Grégoire (4), Rubén Piña (5), Mathieu Leisen (4), Joaquín A. Proenza (6), Oscar Laurent (4), Llorenç Planagumà (7), Xavier Llovet (8)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Granada, Avenida de las Palmeras 4, 18100 Armilla, Andalucía, España.

(2) Department of Earth Sciences, ETH Zürich, Clausiusstrasse 25, 8092 Zürich, Suiza.

(3) Departament de Mineralogia, Museu de Ciències Naturals de Barcelona, Passeig Picasso s/n, 08003 Barcelona, Cataluña, España.

(4) Geosciences Environnement Toulouse, CNRS-CNES-IRD-UPS, Observatoire Midi Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31200 Toulouse, Francia.

(5) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, c/ José Antonio Novais s/n, 28040, Madrid, Comunidad de Madrid, España.

(6) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Cataluña, España.

(7) Tosca, Environment Services of Education, Casal dels Volcans, Av. Santa Coloma, 17800 Olot, Cataluña, España.

(8) Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona, Lluís Solé i Sabarís, 08028 Barcelona, Cataluña, España.

\* corresponding author: [mroquetp@gmail.com](mailto:mroquetp@gmail.com)

**Palabras Clave:** Sulfuros, Xenolitos mantélicos, Metasomatismo, Manto litosférico subcontinental, Zona Volcánica Catalana.

**Key Words:** Sulphides, Mantle xenoliths, Metasomatism, Subcontinental lithospheric mantle, Catalan Volcanic Zone.

## INTRODUCCION

La comprensión del comportamiento de los sulfuros durante la percolación del magma y la reacción magma/roca es fundamental para predecir la distribución y concentración de metales preciosos siderófilos y calcófilos (como Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os) en la litosfera continental (Tassara et al., 2018; 2020; Holwell et al., 2022). En particular, la movilidad y reactividad de los sulfuros en procesos magmáticos de fusión parcial y metasomatismo del manto es uno de los factores clave que controlan la transferencia de metales a través de diferentes segmentos de la litosfera continental hasta su concentración final en forma de depósitos minerales de interés económico en la corteza (González-Jiménez et al., 2014, 2019; Schettino et al., 2022, 2024). Por lo tanto, entender el comportamiento de los sulfuros es crucial para determinar la cantidad de metales preciosos que pueden transferirse desde magmas derivados del manto hacia la corteza. Este estudio se centra en la caracterización petrográfica y geoquímica de granos de sulfuros incluidos en vidrios intersticiales de xenolitos de peridotita del volcán Sant Corneli (Campo Volcánico Catalán), en un contexto de rift abortado (Roquet et al., 2024). El objetivo es conocer el origen de los sulfuros en el contexto petrogenético de las rocas mantélicas que los contienen, y su papel en el transporte y almacenamiento de metales preciosos en este volumen de litosfera continental.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los xenolitos mantélicos estudiados corresponden a lherzolitas compuestas por un 40-50 % de ortopiroxeno y clinopiroxeno, con un contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y CaO en roca total de aproximadamente un 2-4 % y un 2-3 %, respectivamente. La distribución de elementos traza en el clinopiroxeno de los xenolitos del volcán de Sant Corneli sugiere que el manto subcontinental bajo el noreste de la Península Ibérica experimentó inicialmente grados bajos de fusión parcial ( $F = 8\%$ ), seguidos por una extensa refertilización causada por la percolación de fundidos silicatados de naturaleza alcalina, probablemente durante un evento metasomático que implicó la diferenciación progresiva de estos fundidos.

Los xenolitos de Sant Corneli contienen vidrio silicatado intersticial, compuesto por una matriz microcristalina de plagioclasa, feldespato alcalino y olivino, y se caracterizan por un enriquecimiento en tierras raras ligeras (LREE) junto con una fuerte anomalía positiva de Eu. Estas características, junto con morfologías en forma de venas y parches, sugieren que el vidrio se formó por reacción entre un fundido intersticial y la peridotita del manto. Este proceso fue causado por la infiltración de basaltos alcalinos portadores de xenolitos poco antes de la erupción del

magma anfitrión, precipitando vidrio en las zonas intersticiales y atrapando gotas inmiscibles de sulfuro, con la formación de bordes coroníticos alrededor de clinopiroxeno y espinela del manto.

El vidrio silicatado alberga abundantes sulfuros de Ni-Cu-Fe, fundamentalmente agregados de pentlandita  $\pm$  bornita  $\pm$  calcopirita. La morfología irregular en forma de gota de los agregados de sulfuros sugiere que derivan de gotas inmiscibles de fundido de sulfuro rico en Fe-Ni-Cu, transportadas por los basaltos alcalinos anfitriones. Los análisis con microsonda electrónica (EPMA) y ablación láser (LA-ICP-MS) de los sulfuros muestran contenidos anómalamente altos de elementos del grupo del platino (EGP) de hasta 293 ppm. Se reconocen tres patrones normalizados al condrito de EGP caracterizados por: (Tipo 1) patrones quasicondríticos con anomalías negativas variables de Pt y altas concentraciones de EGP; (Tipo 2) patrones con pendiente positiva, sin anomalías negativas de Pt y concentraciones más bajas de EGP; (Tipo 3) patrones que comparten características con los Tipos 1 y 2 pero con picos positivos pronunciados en Ir-Rh, Ru-Rh y Au. Estos patrones junto con la abundancia de semimetales sugieren la existencia de, como mínimo, dos mecanismos de origen de los sulfuros. El primero correspondería a la desmezcla de un líquido de sulfuros rico en Ni-Cu, que alcanzó la saturación en sulfuros debido a la interacción de los basaltos alcalinos con los xenolitos de peridotita (Tipo 1). El segundo mecanismo implica el transporte mecánico de gotas inmiscibles de líquido sulfurado, extraído del manto mediante la fusión incongruente de una solución sólida monosulfurada residual (Tipo 2). No obstante, muchos de los sulfuros presentan anomalías positivas pronunciadas en Ir-Rh, Au o Ru-Rh que no pueden explicarse únicamente mediante coeficientes de reparto entre el líquido y el sólido. Esto sugiere una influencia significativa de nanopartículas o nanofundidos preexistentes ricos en EGP en el fundido silicatado previa a la saturación en azufre y la subsecuente segregación de fundidos sulfurados (Tipo 3). La incorporación física, o no, de estas nanopartículas en el líquido sulfurado explicarían tanto los enriquecimientos como el empobrecimientos de EGP observados en los sulfuros identificados.

## REFERENCIAS

- González-Jiménez, J.M., Villaseca-González, C., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Belousova, E., Ancochea, E., Pearson, N.J. (2014): Significance of ancient sulphide PGE and Re-Os signatures in the mantle beneath Calatrava, Central Spain. *Contrib. to Mineralogy and Petrology*, **168**, 1-24.
- González-Jiménez, J.M., Roqué, J., Jiménez, A., Tassara, S., Nieto, F., Gervilla, F., Baurier, S., Proenza, J., Saunders, E., Deditius, A.P., Schilling, M., Corgne, A. (2019): Magmatic platinum nanoparticles in metasomatic silicate glasses and sulphides from Patagonian mantle xenoliths. *Contrib. to Mineralogy and Petrology* **174**, 5, 47.
- Holwell, D., Fiorentini, M., Knott, T., McDonald, I., Blanks, D., McCuaig, T.C., Gorczyk, W. (2022): Mobilisation of deep crustal sulphide melts as a first order control on upper lithospheric metallogeny. *Nature Communications*, **13**, 1, 573.
- Roquet, M., Schettino, E., Campeny, M., González-Jiménez, J.M., Grégoire, M., Piña, R., Leisen, M., Proenza, J.A., Laurent, O., Planagumà, L., Llovet, X. (2024): PGE-Ni-Cu sulphide segregation by interaction of basaltic melt and peridotite xenoliths of the Catalan Volcanic Zone (Spain). *Lithos*, 488-489.
- Schettino, E., Marchesi, C., González-Jiménez, J., Saunders, E., Hidas, K., Gervilla, F., Garrido, C.J. (2022): Metallogenic fingerprint of a metasomatized lithospheric mantle feeding gold endowment in the western Mediterranean basin. *The Geological Society of America*, **134**, 5-6, 1468-1484.
- Schettino, E., González-Jiménez, J.M., Marchesi, C., Dávalos-Elizondo, M.G., Camprubí, A., Colás, V., Saunders, E., Aranda-Gómez, J.J., Griffin, W.L. (2024): A fragment of inherited Archaean lithospheric mantle rules the metallogeny of central Mexico. *International Geology Review*, **66**, 1, 6-30.
- Tassara, S., González-Jiménez, J.M., Reich, M., Saunders, E., Luguét, A., Morata, D., Grégoire, M., Acken, D., Schilling, M.E., Barra, F., Nowell, G., Corgne, A. (2018): Highly siderophile elements mobility in the subcontinental lithospheric mantle beneath southern Patagonia. *Lithos*, **314-315**, 579-596.
- Tassara, S., Reich, M., Konecke, B.A., González-Jiménez, J.M., Simon, A.C., Morata, D., Barra, F., Fiege, A., Schilling, M.E., Corgne, A. (2020): Unravelling the Effects of Melt-Mantle Interactions on the Gold Fertility of Magmas. *Frontiers in Earth Science*, **8**, 29.

# Mecanismos de formación de carbonatos de magnesio: efecto de aditivos orgánicos de bajo peso molecular

Encarnacion Ruiz-Agudo (1\*), Lisa Huber (2), Sarah Bonilla-Correa (1), Francesco Santoro De Vico (1), Cristina Ruiz-Agudo (2), and Carlos Rodriguez-Navarro (1)

(1) Departamento de Mineralogía and Petrología, Universidad de Granada, Avd. Fuentenueva s/n, 18002 Granada, España

(2) Departamento de Química, Universidad de Constanza, Universitätsstraße 10, 78457 Constanza, Alemania

\* autor de correspondencia: [encaruiz@ugr.es](mailto:encaruiz@ugr.es)

**Palabras Clave:** carbonato de magnesio amorfo, citrato, acetato, titración. **Key Words:** amorphous magnesium carbonate, citrate, acetate, titration.

## INTRODUCCIÓN

Los procesos que tienen lugar durante la formación de  $MgCO_3$  tienen importantes implicaciones en sistemas naturales y tecnológicos. En la superficie terrestre, los procesos de carbonatación tienen lugar a partir de la meteorización química de silicatos primarios de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y/o  $Fe^{2+}$ , que libera cationes a los ecosistemas que reaccionan con el  $CO_2$  disuelto en las aguas naturales. Este mecanismo reduce el  $CO_2$  atmosférico y regula el clima de la Tierra en escalas de tiempo geológicas. Por ello, se han llevado a cabo numerosas investigaciones para imitar este proceso con vistas al almacenamiento de  $CO_2$  a largo plazo. En otro contexto, la fase mineral, la morfología y la evolución microestructural de los carbonatos de magnesio formados tras la carbonatación de la cal dolomítica son parámetros clave que influyen en las propiedades físico-mecánicas y el rendimiento de morteros y revocos.

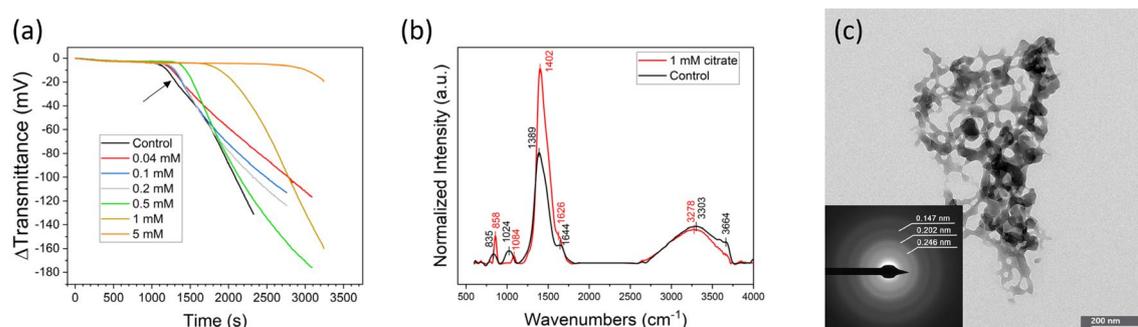
En estos y otros escenarios, los procesos que tienen lugar durante las etapas tempranas de la formación del  $MgCO_3$  pueden afectar significativamente a la estabilidad, morfología y tamaño de la fase cristalina final (p. ej. Elsen et al. (2022)), por lo que es crucial obtener un conocimiento profundo de estos procesos para poder, en última instancia, controlar las reacciones de carbonatación. En comparación con el  $CaCO_3$ , las etapas tempranas de la formación de  $MgCO_3$  han sido poco estudiadas, y sólo se han realizado unos pocos estudios dirigidos a dilucidar cómo estas etapas tempranas se ven impactadas por la presencia de aditivos. En este estudio, la síntesis de carbonato de magnesio se llevó a cabo a pH alcalino constante utilizando un sistema de valoración potenciométrica. Nuestro propósito era investigar la influencia del citrato y el acetato de sodio, aditivos de bajo peso molecular, sobre la nucleación, el crecimiento y la estabilidad de las fases de  $MgCO_3$ , con el objetivo último de conseguir controlar la formación para aplicaciones tanto medioambientales como de ingeniería.

## METODOLOGÍA

Los experimentos de precipitación de  $MgCO_3$  se llevaron a cabo a un pH fijo de 11, mantenido mediante adición de NaOH utilizando un Titrino 905 (Methrom). Se añadió continuamente una solución de  $MgCl_2$  100 mM a una velocidad de  $0,12 \text{ mL min}^{-1}$  a una solución tampón de  $K_2CO_3$  50 mM. Se añadió citrato trisódico dihidratado o acetato sódico (en concentraciones desde 0,04 a 5 mM), a la solución tampón de carbonato. El pH, la conductividad de la solución y la transmitancia se controlaron durante la duración de los experimentos. Una vez finalizado el experimento de precipitación, el medio de reacción se filtró utilizando membranas Nucleopore® (tamaño de poro 200 nm) para separar los sólidos, que posteriormente se analizaron por difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro de rayos X PANalytical X'Pert Pro (radiación  $Cu K\alpha$ ,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ , rango de  $3$  a  $50^\circ 2\theta$ , velocidad de barrido de  $0,11^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$ ). Adicionalmente, se caracterizaron los sólidos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con un espectrómetro ATRproONE-FTIR (Jasco, modelo 6600) (rango de frecuencias  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ , resolución  $2 \text{ cm}^{-1}$ ; 100 acumulaciones), termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) con un equipo TGA/DSC Mettler-Toledo ( $25\text{-}950^\circ\text{C}$ , velocidad de calentamiento  $10 \text{ K/min}$ ,  $120 \text{ mL/min}$  de aire fluyente), microscopía electrónica de barrido de alta resolución (FESEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de XRD, FTIR y TEM confirmaron la formación de carbonato de magnesio y el carácter amorfo inicial de los precipitados, con y sin aditivos (Fig. 1). Asimismo, los experimentos de valoración revelaron la fuerte inhibición de la nucleación ejercida por el citrato (Santoro de Vico et al., 2024) (Fig. 1), un efecto muy similar al observado con el acetato. Antes de la precipitación, se observó una disminución continua de la conductividad de la solución, que puede estar relacionada con la formación de agregados o asociaciones de iones (es decir, cualquier especie en solución que contenga  $Mg^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$ ) (Santoro de Vico et al., 2024). Estudios previos mediante ultracentrifugación analítica (AUC) realizados por otros autores demostraron la presencia de agregados o asociaciones de iones durante las primeras etapas de la formación de  $MgCO_3$  (es decir, agregados de pre-nucleación, *prenucleation clusters*, PNCs) (Verch et al. 2012). La formación y agregación de PNCs son procesos claves para la nucleación de carbonato de magnesio amorfo (AMC); ambos se ven dificultados por el acetato y, particularmente, por el citrato. Esto inhibe la nucleación de AMC y permite que el sistema cruce el límite espinodal y la formación de un precursor líquido denso previo a la formación de AMC (Santoro de Vico et al., 2024). Tras un período de una semana en la solución de formación, el AMC recristalizó en nesquehonita ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ) -en el caso de las series de control y los experimentos con acetato- y dypingita ( $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ) -en presencia de citrato-. Los aditivos también retrasan la transformación de AMC en la fase cristalina final. Las observaciones mediante microscopía electrónica de barrido sugieren que la formación de la fase cristalina ocurre a través de un mecanismo no clásico basado en el acoplamiento de las nanopartículas de AMC.



**Fig 1.** Modificada de Santoro De Vico et al. (2024). (a) Evolución de la transmitancia en presencia de citrato a pH 11. La flecha negra marca el punto en el que se tomó muestra para el análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) -Figura 1c-. (b) Espectro FTIR de los precipitados de AMC formados en las titulaciones de control (curva negra) y de citrato sódico (1 mM, curva roja). (c) Imagen de TEM y patrón SAED de una alícuota seca extraída de la solución inmediatamente antes del inicio de la nucleación en los experimentos con citrato sódico 1 mM.

## CONCLUSIONES

El citrato y el acetato retrasan la nucleación del  $MgCO_3$  (AMC) y afectan significativamente a su estabilidad, y su presencia en solución provoca su recristalización en fases cristalinas de  $MgCO_3$  menos hidratadas, lo que permite un control a medida de su formación tanto para aplicaciones medioambientales como de ingeniería.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por la UE (ACT\_ERA NET no. 691712, PCI2019-111931-2 y H2020 ETN-ITN Sublime -convenio de subvención nº 955986-), el Gobierno de España (subvención PID2021-125305NB-I00) y la Universidad de Granada (Unidad Científica de Excelencia UCE-PP2016-05).

## REFERENCIAS

- Elsen, J., Jackson, M.D., Ruiz-Agudo, E. (2022): Historic Concrete Science: Opus Caementicium to “Natural Cements”. *Elements* **18**, 301-307. DOI: 10.2138/gselements.18.5.301
- Santoro De Vico, F., Bonilla-Correa, D., Pelayo-Punzano, G., Elert, K., Rodríguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E. (2024): Additive impact on early-stage magnesium carbonate mineralisation. *Geochem. Persp. Let.* **32**, 1–6. DOI: 10.7185/geochemlet.2440
- Verch, A., Antonietti, M., Colfen, H. (2012): Mixed calcium-magnesium prenucleation clusters enrich calcium. *Zeitschrift Fur Kristallographie-Crystalline Materials* **227**, 718-722. DOI: 10.1524/zkri.2012.1529

# Caracterización mineralógica y geoquímica de las vetas del prospecto Bonza Sur (Proyecto Minero Fruta del Norte, Ecuador)

Grace Ruiz Moya (1\*), Lorena Ortega (1), Rubén Piña (1)

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

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

**Palabras Clave:** Depósito epitermal, Mineralogía, Composición química, Metales preciosos. **Key Words:** Epithermal deposit, Mineralogy, Chemistry, Precious metals.

## INTRODUCCIÓN

El Proyecto Minero Fruta del Norte (FDN), propiedad de la empresa Lndin Gold Inc., está ubicado al sureste del Ecuador, en la provincia de Zamora Chinchipe. Está conformado por el depósito Fruta del Norte, uno de los depósitos epitermales de oro y plata más importantes del país (Leary et al., 2016) y varios prospectos asociados que se encuentran actualmente en fase de exploración. El prospecto Bonza Sur, objeto de este estudio, es el más importante de ellos, debido al descubrimiento de una amplia zona mineralizada que puede convertirse en un nuevo depósito de oro. El presente estudio tiene como objetivo principal realizar una caracterización mineralógica y geoquímica de los minerales de mena del prospecto, identificar la secuencia de precipitación mineral y estimar el estado de sulfuración del sistema y el rango de temperaturas de formación del depósito.

## MÉTODOLÓGÍA

Para el desarrollo de la investigación, se seleccionaron 10 muestras de testigos de perforación enviadas por la empresa minera Lundin Gold Inc., de las que se realizaron 12 láminas transparentes pulidas que fueron analizadas con microscopía óptica de luz reflejada. El estudio semicuantitativo y textural se llevó a cabo con el microscopio electrónico de barrido (SEM) y finalmente se efectuaron 142 análisis puntuales con microsonda electrónica (EPMA) y dos mapas de distribución de elementos menores en cristales de pirita zonados.

## MINERALOGÍA DEL PROSPECTO

La mineralización de Bonza Sur se encuentra en forma de vetas y brechas. Las vetas, de espesor centimétrico, muestran bandeados simétricos, asimétricos o monominerales. Las brechas, por su parte incluyen clastos vetas mineralizadas bandeadas, cementados por pirita, cuarzo y rodocrosita, y clastos de roca encajante, con pirita diseminada. Todas estas características indican diferentes episodios de apertura y relleno de espacios abiertos durante la formación del depósito.

### Descripción mineralógica y textural de los minerales de mena

La asociación mineral de la mena consiste en pirita, esfalerita, galena, tennantita, calcopirita y, en cantidades menores, freibergita, hessita, oro electro, galenobismutina, telurobismutina y acantita.

La pirita precipita en dos estadios. En las vetas forma cristales euhedrales a subeuhedrales y está reemplazada por calcopirita, esfalerita, galena y tennantita. Contiene inclusiones de galena, hessita, fases de Bi y electro relleno huecos. En las brechas, se encuentra cementando los fragmentos, dando texturas en cresta de gallo, con cristales pequeños en el contacto con los clastos, que pasan a cristales zonados de gran tamaño hacia el exterior y bandeados coliformes en la envuelta más externa.

La esfalerita contiene inclusiones de calcopirita, galena y acantita y está reemplazada por calcopirita y tennantita. La galena rellena fracturas en pirita, y reemplaza a pirita y calcopirita, además, contiene inclusiones de electro y de

freibergita. La tennantita/tetraedrita cuando está asociada con galena muestra bordes mutuos y engloba a esfalerita, pirita y calcopirita. La calcopirita reemplaza a pirita y esfalerita, y aparece como inclusiones dentro de la esfalerita.

Las fases de oro, plata y bismuto rellenan fracturas y cavidades en pirita, galena y esfalerita, y su tamaño es menor a 50  $\mu\text{m}$ . La freibergita está intercrecida con galena, y rellena huecos entre cristales de esfalerita y cuarzo. Hessita, electro, galenobismutina y telurobismutina, se encuentran como inclusiones dentro de pirita, asociadas con galena. El oro libre está dentro de pirita y galena. La acantita se encuentra como inclusiones dentro de esfalerita, asociada a galena, freibergita y calcopirita.

### **Química mineral**

La pirita contiene Au y Ag (0.03 % y 0.02 % de media), cuando presenta inclusiones de hessita, fases de Bi, electro o galena. Además, los granos de piritas zonados y coliformes, muestran variaciones composicionales de As y Sb en bandas concéntricas que siguen el hábito de crecimiento del cristal.

La esfalerita muestra contenidos medios de Fe que oscilan entre 0,26% Fe cuando no tiene inclusiones y 1,4 % Fe cuando incluye galena y calcopirita. Los granos de galena que presentan inclusiones de hessita o fases de bismuto, tienen cantidades de Ag: 0.28 y 1.43 %. Existe un predominio de tennantita sobre tetraedrita.

El único mineral con oro como elemento mayoritario es el electro. Por su parte, las fases identificadas que albergan Ag, son freibergita, hessita y acantita. Se han identificado dos fases de bismuto: galenobismutina y telurobismutina.

### **Secuencia paragenética**

En general, se han podido identificar tres etapas principales de deposición mineral. La etapa 1 en donde se deposita la pirita masiva sin Au. La etapa 2 en donde se depositaron la esfalerita (%Fe <1.5%), como mineral predominante y calcopirita, reemplazando a la pirita previa. Además, la pirita euhedral y zonada y la pirita coliforme cementan fragmentos de roca con pirita temprana, calcopirita y esfalerita diseminadas, lo que sugiere su posición en la etapa 2. La etapa 3, en donde se depositan galena, tetraedrita-tennantita y las fases minerales de oro, plata y bismuto.

La proyección de los datos composicionales de esfalerita (% mol FeS) en el diagrama fS2-T, dentro del campo de estabilidad de calcopirita y pirita, indica condiciones de sulfuración intermedia para la etapa 2 de la mineralización, que pudo haberse formado a temperaturas entre  $\sim 200$  °C y  $\sim 350$  °C.

### **CONCLUSIONES**

Desde un punto de vista metalogénico, la asociación mineral de sulfuros permite clasificar el prospecto Bonza Sur como un depósito epitermal de sulfuración intermedia rico en Au. Los metales preciosos (Au y Ag) forman fases propias que se localizan en el interior de pirita (hessita y electro), en esfalerita (acantita) y en galena (electro), por lo que, desde una perspectiva metalúrgica, se recomienda realizar una pre-concentración (molienda y flotación) de estos sulfuros durante el procesado mineral.

Agradecimientos: GR agradece a Lundin Gold Inc. las muestras de sondeos de Bonza Sur, proporcionadas para realizar su Trabajo Fin de Máster y cuyos resultados se presentan en esta contribución.

### **REFERENCIAS**

Leary, S., Sillitoe, R., Stewart, P., & Roa, K. (2016): Discovery, Geology, and Origin of the Fruta del Norte Epithermal Gold-Silver Deposit, Southeastern Ecuador. *Economic Geology*, 111(5), 1043-1072.

# Influencia mareal en el comportamiento del uranio en un estuario afectado por drenaje ácido de mina

Laura Sánchez-López (1\*), Jonatan Romero-Matos (1), Rafael Pérez-López (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medioambiente. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (Spain)

\* corresponding author: [laura.sanchez@dct.uhu.es](mailto:laura.sanchez@dct.uhu.es)

**Palabras Clave:** Marea, Uranio, Ría de Huelva, Movilidad. **Key Words:** Tide, Uranium, Ría de Huelva, Mobility.

## INTRODUCCIÓN

El uranio (U) es un elemento radiactivo natural que puede encontrarse en cuerpos de agua, constituyendo un problema tanto para la salud pública como para el medio ambiente debido a su elevada toxicidad y sus efectos adversos. Diversos estudios han documentado la presencia de uranio en el estuario de la Ría de Huelva, siendo los principales aportes de este elemento los ríos Tinto y Odiel, ambos gravemente contaminados por drenaje ácido de mina (AMD), así como las balsas de fosfoyesos ubicadas en la orilla del subestuario del río Tinto (Pérez-López et al., 2023). La movilidad del uranio en la Ría de Huelva está influida por la precipitación de hierro, la cual se produce durante la mezcla de agua ácida fluvial con agua marina alcalina. En particular, el U es eliminado de solución a valores de pH entre 4 y 6; sin embargo, a pH más elevados se observa un incremento en la concentración de U en la fracción disuelta (Hierro et al., 2013). El presente trabajo trata de mostrar el papel de la schwertmannita  $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , principal precipitado de Fe que flocula durante la neutralización del AMD en el estuario (Pérez-López et al., 2023), en la retención y/o liberación de U bajo diferentes condiciones de marea que se producen en el tránsito estuarino hasta alcanzar el Océano Atlántico.

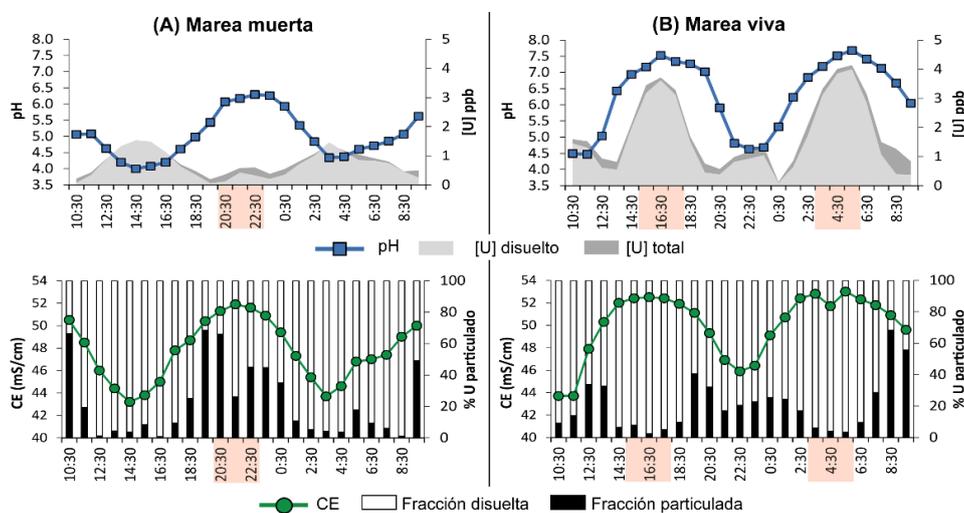
## MATERIAL Y MÉTODOS

El punto de muestreo se sitúa en el muelle de San Juan del Puerto (Huelva), en el dominio fluvial del subestuario del río Tinto (37°18'18" N, 6°51'0" W). Se realizaron dos campañas de muestreo con caudal fluvial bajo sin lluvias durante los días previos: (A) 29/03/2023 con marea muerta, y (B) 18/04/2023 con marea viva. Se tomaron muestras de agua superficial utilizando un automuestreador (Teledyne ISCO) programado con una frecuencia de una hora durante 24 horas. Las muestras se filtraron a 0,45  $\mu\text{m}$  y se acidularon con  $\text{HNO}_3$  suprapuro. Asimismo, se tomaron muestras brutas para determinar la proporción de uranio asociada al material particulado. Los análisis químicos se realizaron mediante ICP-MS. La especiación de U se obtuvo con el código PHREEQC y la base de datos llnl.dat.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En ambas situaciones mareales el pH y la conductividad eléctrica (CE) siguen el mismo patrón. Durante la pleamar, cuando hay más influencia marina, se alcanzan los valores máximos y durante la bajamar, cuando hay más influencia fluvial, los mínimos. Sin embargo, hay diferencias considerables respecto a la evolución del pH durante ambos ciclos. En marea muerta los cambios de pH son más graduales y varía entre 4,0 y 6,3; mientras que con marea viva los cambios de pH son más bruscos, alcanzándose valores más elevados comprendidos entre 4,5 y 7,7 (Fig. 1). También se observan patrones distintos de las concentraciones de U y la fracción asociada al material particulado dependiendo de la fase mareal. Con marea muerta la concentración total de U varía entre 0,2 y 1,5 ppb alcanzándose los valores más altos durante la bajamar. La proporción de U en el material particulado incrementa durante el ascenso mareal, pasando de aproximadamente un 5% a un 68%. Posteriormente, disminuye a 26-45% cuando los valores de pH superan 6,1 durante la pleamar (20:30-22:30), reduciéndose nuevamente al 5% en la bajamar (Fig.1A). Con marea viva los aportes de U durante la bajamar son similares a aquellos con marea muerta ( $\approx 1,5$  ppb), no obstante, en este caso las concentraciones máximas se registraron en pleamar alcanzando 4,1 ppb. Las mayores proporciones de U particulado se registraron durante las transiciones entre bajamar y pleamar (Fig.1B). En pleamar (15:30-17:30 y 3:30-5:30) prácticamente la totalidad del U se encuentra disuelto (Fig.1B). Estas diferencias probablemente se deben a cómo afectan la proporción de agua de mar y el pH en el punto de muestreo a la especiación de U y a las propiedades

superficiales de la schwertmannita. Por un lado, la especiación de U obtenida en PHREEQC indica que a  $\text{pH} < 5$  las especies dominantes de U son  $\text{UO}_2^{2+}$  y  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  coincidiendo con los resultados de otros estudios (Hierro et al., 2013). A  $\text{pH}$  entre 5 y 6,6 serían  $\text{UOF}^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  y  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$ . En las muestras en las que estas dos últimas especies sin carga representan más del 30%, se registran los mayores porcentajes de U asociados al material particulado. Recientes estudios indican que la formación de especies hidróxilo de U y complejadas con fosfatos favorecen la retención del U en precipitados de hierro (p.ej. Payne y Waite, 2022). Con  $\text{pH}$  superiores a 6 empiezan a aparecer especies de U carbonatadas ( $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  y  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ). En estas condiciones, se produce la desorción de U desde los precipitados de hierro debido a la convergencia de dos aspectos: la presencia dominante de complejos de U con carga negativa y el cambio en las propiedades superficiales de la schwertmannita al superar su punto de carga cero que pasaría a tener su superficie cargada también negativamente (Pérez-López et al., 2023). Con marea muerta en pleamar (20:30-22:30), se estima que estas especies carbonatadas representan entre el 12-28%. En cambio, con marea viva, estas especies son dominantes en pleamar (15:30-17:30 y 3:30-5:30) representando entre 50-99% del U total, y de ahí que se observe un incremento en la fracción disuelta de U con respecto a las mismas condiciones pero en marea muerta. El incremento acusado de la concentración total de U en pleamar con marea viva podría deberse al transporte de U remobilizado del material particulado aguas abajo y U procedente de la balsa de fosfoyesos sumado al de U desorbido del sedimento en el punto de muestreo.



**Fig 1.** Evolución del pH, CE, concentración total y disuelta de U y fracción de U en el material particulado en (A) fase de marea muerta y (B) fase de marea viva en ciclos de marea. Sombreado en rojo se destacan las pleamares.

## CONCLUSIONES

La movilidad del uranio en la Ría de Huelva está influenciada por las condiciones de marea. La desorción y el incremento de U disuelto son más pronunciados durante mareas vivas cuando el  $\text{pH}$  supera 6,5, el punto de carga cero de la schwertmannita se alcanza y las especies carbonatadas de U con carga negativa son mayoritarias.

## AGRADECIMIENTOS

Proyectos TRAMPA (PID2020-119196RB-C21), DYNAMICO (PID2023-151504OB-I00) y CuSla2RM (PCI2024-153497) a través de MICIU/AEI/10.13039/501100011033.

## REFERENCIAS

- Hierro, A., Martín, J. E., Olías, M., García, C., Bolívar, J. P. (2013): Uranium behavior during a tidal cycle in an estuarine system affected by acid mine drainage (AMD). *Chemical Geology*, **342**, 110–118. DOI: <https://doi.org/f4whz8>
- Payne, T. E., Waite, T. D. (2022): Uranium adsorption – a review of progress from qualitative understanding to advanced model development. *Radiochimica Acta*, **110**, 549–559. DOI: <https://doi.org/nnhg>
- Pérez-López, R., Millán-Becerro, R., Basallote, M. D., Carrero, S., Parviainen, A., Freydier, R., Macías, F., Cánovas, C. R. (2023): Effects of estuarine water mixing on the mobility of trace elements in acid mine drainage leachates. *Marine Pollution Bulletin*, **187**, 114491. DOI: <https://doi.org/kh87>

# Exploring Crystal Growth Dynamics of Calcium Carbonate and Phosphate in Silica Gels: Effects of Phosphate Concentration on Morphology and Composition

Nuria Sánchez-Pastor (1\*), André Jorge Pinto (1), Pablo del Buey Fernández (1,2) y José Manuel Astilleros (1,3)

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

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Campus Fuente Nueva. 18071 Granada, (España)

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

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

**Keywords:** gel experiments; crystals growth; spectroscopy; phosphate; calcium carbonate; crystal morphology; additive; octacalcium phosphate; bioapatite

## INTRODUCTION

Calcium carbonate and phosphate crystallization processes are fundamental in both geological and biomineralization contexts (Kuczumow et al., 2022a). This study explores the formation and characteristics of calcium carbonate and phosphate phases grown within a silica hydrogel medium, with particular focus on understanding the effects of phosphate ion concentration on crystal morphology and composition. Utilizing a U-tube setup, the diffusion of calcium chloride and sodium carbonate solutions through a silica gel matrix doped with potassium phosphate allowed the crystallization processes to be controlled, mimicking environmental conditions that may influence biomineralization and industrial applications.

## METHODOLOGY

A double diffusion system with silica hydrogel served as a medium for crystallization. Solutions of 0.5 M  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  were placed in the system, and experiments with and without added phosphate (50 and 500 ppm  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) were conducted (Table 1). Crystal growth was observed at intervals of 15 and 30 days. Analytical methods included scanning electron microscopy (SEM), electron microprobe analysis (EMPA), and Raman spectroscopy to assess the morphological and compositional properties of the resulting crystals.

Mixture	Reagents		GEL	Tw <sup>1</sup>	Morphologies
	[CaCl <sub>2</sub> ]	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	[Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]		
I	0.5 M	0.5 M	-	216 h	Rhombohedral Flower-like Radial
II	0.5 M	0.5 M	50 ppm	216 h	Elongated
III	0.5 M	0.5 M	500 ppm	168 h	Spheres
				360 h	Elongated

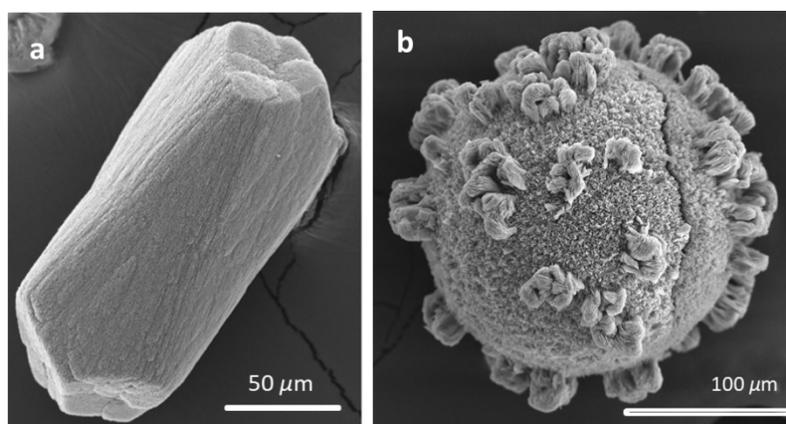
*Table 1. Concentrations of the solutions used in the gel experiments.*

## RESULTS AND DISCUSSION

The crystallization experiments in silica gel demonstrated that the presence or absence of phosphate in the medium significantly impacts the morphology and structure of the formed calcium carbonate and calcium phosphate crystals. In the phosphate-free experiment, scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy revealed three distinct calcium carbonate morphologies: rhombohedral calcite crystals, flower-like vaterite aggregates, and spherical

aragonite forms. Calcite, the most abundant phase, displayed a typical rhombohedral shape with rough, centrally depressed hopper-like faces. These structures reflect the stable conditions of silica gel, which allowed for gradual ion diffusion and the formation of metastable phases, such as vaterite and aragonite, alongside stable calcite.

With the introduction of phosphate, even at low concentrations (50 ppm), a notable change in calcium carbonate morphology was observed. Calcite crystals adopted an elongated shape, dominated by the acute {0221} rhombohedron, with a morphology distinct from that of phosphate-free crystals (Figure 1a). This change is attributed to phosphate incorporation into the calcite structure, stabilizing specific faces and promoting the growth of elongated crystals. These findings align with previous studies showing that the presence of foreign ions in the crystallization medium alters calcite's habit through the preferential adsorption and incorporation of these ions on specific crystal faces (Titiloye et al., 1993; Davis et al., 2004). At higher phosphate concentrations (500 ppm), calcium phosphate crystal morphology evolved further, forming spherical aggregates with complex, multi-layered internal textures (Figure 1b). These aggregates exhibited characteristics similar to CO<sub>3</sub>-bearing OCP and HAP-like phases commonly observed in biomineralization. Raman analysis of these aggregates revealed peaks associated with PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> vibrations, suggesting the coexistence of calcium carbonate and phosphate phases within the same crystals. This type of sequential heterogeneous nucleation may reflect a process similar to bioapatite formation, in which carbonate and phosphate ions are incorporated in a controlled manner (Kuczumow et al., 2022b), imparting the material with its distinctive structural and mechanical properties.



**Fig. 1.** (a) Elongated calcite crystals. (b) Spherical aggregates showing the complex layered with different habits and morphologies.

These findings suggest that phosphate addition not only affects calcium carbonate morphology but also facilitates the formation of mixed calcium carbonate-phosphate phases, especially under high concentration conditions. This phenomenon of co-nucleation and crystal growth in silica gels has implications for understanding how complex, ion-rich environments, similar to biological conditions, can influence mineral crystallization and composition. The results underscore the importance of phosphate concentration in phase formation and habit modulation, providing valuable insights for biomedical and environmental applications, including bio-inspired material design and biomineralization processes.

## REFERENCES

- Davis K.J., Dove P.M., Wasylenki L.E., De Yoreo J.J. (2004): Morphological consequences of differential Mg<sup>2+</sup> incorporation at structurally distinct steps on calcite. *Am. Mineral.*, **89**, 714-720. DOI: <https://doi.org/10.2138/am-2004-5-605>
- Kuczumow A., Blicharski T., Gorzelak M., Kosinski J., Lasota A., Gagala J., Nowak J., Jarzebski M., Jablonski M. (2022a): Measurements of energetic states resulting from ion exchanges in the isomorphous crystals of apatites and bioapatites. *Molecules*, **27**, 8913. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27248913>
- , Gorzelak M., Kosinski J., Lasota A., Blicharski T., Gagala J., Nowak J., Jarzebski M., Jablonski M. (2022b): Hierarchy of Bioapatites. *Int. J. Mol. Sci.*, **23**, 9537. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms23179537>
- Titiloye J.O., Parker S.C., Mann S.J. (1993): Atomistic simulation of calcite surfaces and the influence of growth additives on their morphology. *J. Cryst. Growth.*, **131**, 533-545. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(93\)90205-B](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90205-B)

# Spectral signatures of mineral associations as a proxy in the prospecting of Cu, Ni, and Co in the Sierra de Aramo (Asturias)

Ángel Santamaría-López (1\*), Vaughan Williams (2), José Daniel Ramírez (1), Juan Morales (1), Mercedes Suárez (1)

(1) Departamento de Geología, Plaza de la Merced s/n 37008, Salamanca (España)

(2) Vaughan Williams, Aurum Global Exploration Limited (Ireland)

\* corresponding author: [a.santamaria@usal.es](mailto:a.santamaria@usal.es)

**Palabras Clave:** Palygorskita, Espectroscopía VNIR-SWIR, Firmas espectrales. **Key Words:** Palygorskite, VNIR-SWIR spectroscopy, Spectral signatures.

## INTRODUCTION

The existence of Cu, Ni, and Co mineralization in the Sierra de Aramo, south of Oviedo, has been known for over a century, with small historical mining operations exploiting the mineralization through underground galleries which were later abandoned in the 1950s. This is an epithermal style of mineralization developed in relation to the circulation of fluids rich in these elements affecting Carboniferous carbonate rocks via faults and related fractures. Several processes affecting the sedimentary limestones have been identified, with widespread dolomitization of the pre-existing limestone. The mineralization is found in veins where chalcopyrite, cuprite, malachite, azurite, tetrahedrite, tennantite, asbolane, and hematite, among others, are commonly present.

On the other hand, the use of reflectance spectroscopy in the visible to shortwave infrared wavelength range (VNIR-SWIR) has been increasing significantly in recent years, both from data obtained by remote sensing and from proximal or laboratory measurements. Generally, spectra are used to identify economically relevant minerals or those associated with mineralization, and these techniques are commonly employed to detect alteration halos where minerals such as phyllosilicates or sulfates appear, which have a strong spectral response in this wavelength range.

This paper presents work which involved a study using VNIR-SWIR spectroscopy on both rock and soil samples from the Sierra de Aramo. The primary objective of the study is to establish spectral signatures for later application in the interpretation of satellite images and data obtained from a hyperspectral sensor during a flight conducted over the study area.

## MATERIALS AND METHODS

A total of 166 samples were examined, including 115 rock outcrop samples and 51 soil samples from the Aramo Plateau study area. These samples were analyzed through chemical analysis, VNIR-SWIR reflectance spectroscopy, and X-ray diffraction (XRD).

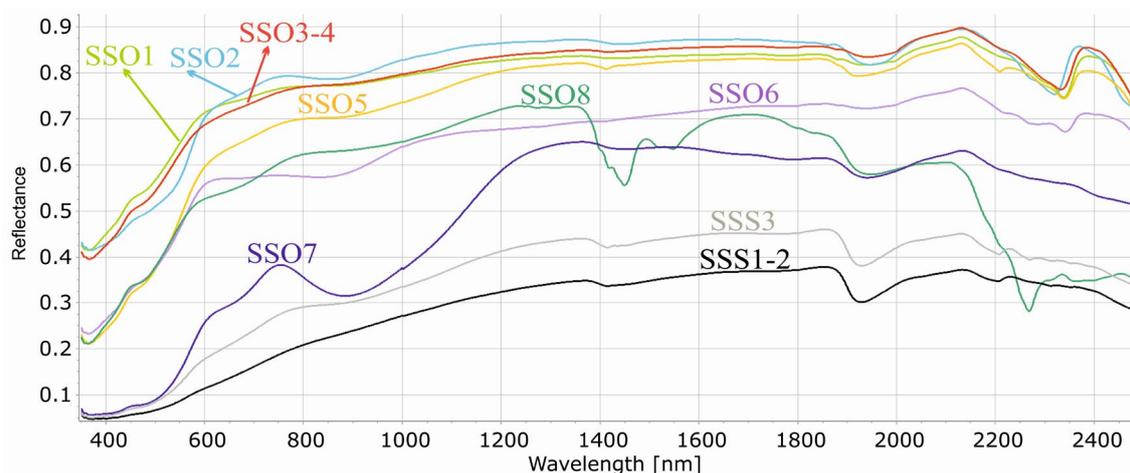
The XRD analyses were performed on total powdered rock using a Bruker D8 Advance ECO system with Cu K $\alpha$  radiation, operating at a speed of 0.05° 2 $\theta$ /s. For the semi-quantification of the samples, EVA software and the PDF (Powder Diffraction Files™) database were utilized. The initial exploration chemical analysis was conducted by ALS Laboratories in Ireland using the analytical method ME-ICP-61 33 element 4-acid digestion. The VNIR-SWIR spectra of the studied samples were obtained with a high-resolution portable spectroradiometer from ASD, model FieldSpec 4 Hi-Res, equipped with a contact probe. The equipment includes three detectors—one for the visible range and two for the infrared—covering wavelengths from 350 nm to 2500 nm, with a spectral resolution of 3 nm in the visible and 6 nm in the infrared ranges, respectively. The spectral analysis was carried out using the SpecView and Spectragryph softwares (Menges, 2016).

The combined statistical analysis of the mineralogical, chemical, and spectral data, including their mathematical preprocessing (first and second derivatives), was performed using Past V4.09 and SPSS V12 software.

## RESULTS AND DISCUSSION

The main minerals identified in the rock samples are calcite and dolomite, with occasional occurrences of quartz, gibbsite, goethite, malachite, and azurite. In the soil samples studied, the predominant minerals are quartz, illite, and complex phyllosilicates corresponding to interstratified vermiculite-chlorite, with occasional identification of talc and calcite, as well as possible HIMs (2:1 phyllosilicates with interlayer hydroxides). Based on the mineralogical identification results from XRD, 11 mineral associations have been established. Statistical analysis of the data revealed two mineral associations that are most likely to contain elevated concentrations of Cu, Co, and Ni.

For each mineral association, after confirming that the morphology of the spectra in the infrared region is similar and that no samples exhibit significant differences in the identified absorption features, the average spectrum was obtained, representing the characteristic spectral signature of that mineral association (Fig. 1). The spectral signature SSO3-4 corresponds to two different mineral associations that have indistinguishable spectral signatures; the same applies to the signature SSS1-2. Consequently, a total of 9 distinct spectral signatures have been defined: 7 for rock samples and 2 for soil samples. The spectral signatures of the associations with the highest likelihood of containing Co, Ni, and Cu are SSO6 and SSO8 (Fig. 1).



*Fig 1. Spectral signatures derived from the mineral associations are presented here. Signatures beginning with the code SSO correspond to rock samples, whereas those starting with SSS refer to soil samples.*

## CONCLUSIONS

Two mineral associations have been identified as having the highest probabilities of containing greater amounts of the elements of interest, with their spectral signatures potentially serving as criteria that can be applied to field exploration. The 9 calculated spectral signatures, representative of distinct mineral associations detectable via VNIR-SWIR, can therefore be utilized as endmembers for lithological mapping through remote sensing.

## REFERENCES

Menges, F. (2016): Spectragryph-Optical Spectroscopy Software (Version 1.2.15). <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/> [accessed on: October 5 2024].

## ACKNOWLEDGMENTS

This study is funded by the European Union under grant agreement no. 101091616, project S34I – SECURE AND SUSTAINABLE SUPPLY OF RAW MATERIALS FOR EU INDUSTRY (<https://doi.org/10.3030/101091616>).

# Desarrollo de hidrogeles de goma de angico con arcilla incorporada para la adsorción de ciprofloxacino

Albert Santos Silva (1,4), Ariane Maria da Silva Santos (1), Idglan Sá de Lima (1), Rodrigo Prado Feitosa (1), Edvani Curti Muniz (2), Josy Anteveli Osajima Furtini (1), Santiago Carrasco Medina (3) Maria Del Mar Orta Cuevas (4\*) and Edson Cavalcanti da Silva Filho (1)

- (1) LIMAv, Laboratorio Interdisciplinar de Materiales Avanzados, Universidad Federal de Piauí, Campus Universitario Ministro Petrônio Portella, Teresina, Piauí 64049-550, Brasil;
- (2) Departamento de Química, Universidad Estadual de Maringá, Maringá - 87039-400, Paraná, Brasil
- (3) SGI Laboratorio de Rayos X - Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS), 41012, Sevilla, Spain.
- (4) Departamento de Química Analítica, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla, Sevilla, 41012, España \* corresponding author: [enmaorta@us.es](mailto:enmaorta@us.es)

**Palabras clave:** Remedación ambiental, Adsorción de fármacos, Materiales híbridos. **Key Words:** Environmental remediation, Drug adsorption, Hybrid materials

## INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes representan un desafío ambiental significativo debido a su amplia utilización y persistencia en los ambientes acuáticos, lo que constituye una amenaza creciente. La adsorción destaca como una técnica eficiente para la remoción de estos contaminantes ambientales (Carvalho et al., 2021). Entre los materiales adsorbentes prometedores, los hidrogeles con arcilla incorporada han ganado atención debido a su alta capacidad de hinchamiento y superficie de adsorción ampliada (Sayyar et al., 2024). En este contexto, el presente estudio desarrolló hidrogeles a base de goma de angico (*Anadenanthera colubrina*) (HGA) y HGA con una mezcla de montmorillonita, sepiolita y carbón activado (HGA-MIN) proporcionada por Tolsa, S.A. Espanha para la adsorción del fármaco ciprofloxacino.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la obtención del HGA se utilizaron una solución de goma de angico (7%) bajo agitación y en presencia de gas nitrógeno. A continuación, se agregó el monómero de acrilamida al medio de reacción en una proporción de 1:1 durante un período de cinco minutos. Después de la disolución completa, se añadieron los reactivos de iniciación, reticulación y el catalizador con intervalos de dos minutos. Después de la adición del catalizador, el sistema se mantuvo bajo atmósfera de nitrógeno durante 24,0 horas para completar la reacción de polimerización. Posteriormente, tras la formación del HGA, el material fue lavado con agua en exceso y secado en estufa a 70 °C durante 24,0 horas (Rodrigues et al., 2021). Después del secado, los hidrogeles fueron sometidos a una reacción de hidrólisis alcalina para favorecer la hidrofiliidad del material. La hidrólisis se realizó mezclando 1,0 g de hidrogel en 40,0 mL de una solución de hidróxido de sodio (0,5 mol L<sup>-1</sup>) durante dos horas a una temperatura de 50 °C. Al finalizar la reacción, los hidrogeles fueron lavados con agua destilada y liofilizados. El HGA-MIN se sintetizó siguiendo la misma metodología utilizada en el HGA, con la adición de la mezcla de montmorillonita, sepiolita y carbón activo (MIN-NS) proporcionada por Tolsa, S.A. Espanha después del proceso de hidrólisis. El MIN-NS se utilizó en la síntesis sin un proceso de modificación adicional.

El proceso de adsorción se evaluó mediante espectroscopia UV-Vis, variando el pH, el tiempo y la concentración, además de mediante técnicas de termogravimetría (TG) y tomografía computarizada (TC).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados indican que la incorporación de la mezcla de arcillas en el hidrogel a base de goma de angico aumentó significativamente la capacidad de adsorción del fármaco ciprofloxacino en comparación con el hidrogel sin arcilla. Esta mejora en la capacidad de adsorción, que aumentó de 36,97 mg g<sup>-1</sup> a 178,67 mg g<sup>-1</sup>, se atribuye a la presencia del MIN-NS, que contribuyó a una mayor área superficial y sitios activos adicionales, favoreciendo la interacción con el ciprofloxacino, especialmente en condiciones de pH 4. Este pH específico potencia la adsorción debido a la protonación de los grupos funcionales tanto en la superficie del adsorbente como en la molécula del fármaco, promoviendo interacciones electrostáticas más fuertes. El análisis cinético, ajustado al modelo de pseudo-segundo orden, sugiere que el proceso de adsorción está controlado, en gran parte, por interacciones químicas específicas entre el HGA-MIN y el ciprofloxacino, indicando que existe una afinidad considerable entre el material adsorbente y el contaminante. Este ajuste, junto con el buen desempeño en el modelo de Langmuir, refuerza la hipótesis de que el proceso de adsorción ocurre en sitios homogéneos. La TG evidenció la incorporación del compuesto inorgánico, con un aumento en el residuo del HGA-MIN en comparación con el HGA. Este comportamiento térmico sugiere que la mezcla de arcillas confiere mayor estabilidad térmica al hidrogel. Además, la TC reveló una reducción del 58% en la porosidad del HGA-MIN, evidenciando que la ocupación de los poros por la arcilla resulta en un material con una estructura más densa. Esta característica, aunque reduce la porosidad aparente, parece haber favorecido la formación de una matriz adsorbente más eficaz, posiblemente mejorando el acceso del ciprofloxacino a los sitios activos en las superficies internas de la estructura densa.

## CONCLUSIONES

Los datos indican que el HGA-MIN es un material prometedor para la adsorción de ciprofloxacino, mostrando una capacidad de adsorción considerablemente superior al HGA. La incorporación de la mezcla de arcilla mejoró el rendimiento del hidrogel, convirtiéndolo en una alternativa eficiente para reducir los impactos ambientales causados por contaminantes emergentes.

## REFERENCIAS

- Carvalho, I. C., Medeiros Borsagli, F. G. L., Mansur, A. A. P., Caldeira, C. L., Haas, D. J., Lage, A. P., Ciminelli, V. S. T., Mansur, H. S. (2021): 3D sponges of chemically functionalized chitosan for potential environmental pollution remediation: biosorbents for anionic dye adsorption and 'antibiotic-free' antibacterial activity. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 42(13), 2046–2066. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1689302>
- Rodrigues, H., Lima, I. S., Neris, L. M. L., Silva, A. S., Santos Nascimento, A. M. S., Araújo, F. P., Ratke, R. F., Silva, D. A., Osajima, J. A., Bezerra, L. R., & Silva-Filho, E. C. (2021): Superabsorbent Hydrogels Based to Polyacrylamide/Cashew Tree Gum for the Controlled Release of Water and Plant Nutrients. *Molecules*, 2680. <https://doi.org/10.3390/molecules26092680>
- Sayyar, Z., Hosseini, Z., Mohammadzadeh Pakdel, P., & Hassani, A. (2024): Preparation of novel and low-cost chitosan modified with montmorillonite/ZnO hydrogel nanocomposite for adsorption of ciprofloxacin from water. *Journal of Water Process Engineering*, 63. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105449>

# Formación de barita y una variedad de carbonatos magnésicos en algas verdes continentales

M. Esther Sanz-Montero (1\*), Pablo del Buey (2), Óscar Cabestrero (1)

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

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

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

**Palabras Clave:** Barita, Dolomita, Intracelular, *Spirogyra*, Lagunas. **Key Words:** Barite, Dolomite, Intracellular, *Spirogyra*, Lakes.

## INTRODUCCIÓN

La producción de carbonatos por las algas verdes carofitas ha sido ampliamente documentada fundamentalmente en lagos de aguas dulces continentales. Los tipos de carbonatos precipitados pueden variar y los mecanismos de precipitación incluyen la nucleación exterior y la precipitación bioinducida en las paredes celulares y en los oogonios (Anadón et al., 2002). En esta misma línea, Del Buey y Sanz-Montero (2022) han descrito la precipitación intracelular y polimineral de dolomita y otros carbonatos magnésicos en el género *Spirogyra* (Zygnematophyceae, Charophyta). Por otro lado, aunque escasamente descrita, la biomineralización de barita ha sido reconocida en algas verdes de agua dulce, entre las que se encuentra el alga *Spirogyra* (Barbosa et al., 2022). Se desconocen las causas que desencadenan la producción de barita por parte de las algas. Se alude a su uso como sensor de gravedad, debido a la alta densidad del mineral, y a que ayuda a contrarrestar los efectos tóxicos del bario (Barbosa et al., 2022). En cualquiera de los casos, la precipitación de la barita tiene implicaciones en el ciclo geoquímico del bario que apenas ha sido explorado en ambientes lacustres continentales de alta alcalinidad y, menos aún, su posible interacción con otros ciclos geoquímicos como el del carbono. En este trabajo se describen los rasgos de la asociación de carbonatos y barita en algas verdes de género *Spirogyra* que proliferan en lagunas de la Cuenca del Duero. Al ser una asociación muy específica representa un indicador muy valioso para el registro geológico de ambientes continentales, donde es común la presencia conjunta de barita y carbonatos magnésicos (Sanz Montero et al., 2009).

## MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se ha realizado en la laguna de Caballo Alba (41°14'38.6"N//4°36'22.9"W) que se localiza en una cuenca endorreica en el sector SW de la cuenca del Duero, y es alimentada por el acuífero de los Arenales. La laguna es estacional, de modo que durante la estación húmeda en el agua proliferan tapices algales tanto bentónicos como flotantes, formados principalmente por cianobacterias y algas verdes de tipo *Spirogyra* y diatomeas, entre otras. Al final de la primavera y durante el verano la laguna se seca, transformándose en una *playa* cubierta de una costra de minerales fundamentalmente carbonatados. Para este estudio se han muestreado los tapices (0-3 cm) durante los meses de primavera de 2017 y 2018. Además, se ha muestreado agua y se ha analizado in situ: la salinidad, la temperatura, el oxígeno disuelto y el potencial redox (ORP). Los principales iones disueltos se han analizado mediante cromatografía y la alcalinidad por valoración. La mineralogía se ha determinado mediante DRX. Los minerales dentro de las algas, que tienen una pared celular hialina, se identifican en el microscopio petrográfico por su birrefringencia, la discriminación entre carbonatos y oxalatos se ha realizado usando distintas técnicas histológicas (Ácido Acético 5%, Alizarina red-S y Ferricianuro de K). Los rasgos texturales y composicionales de los minerales también se han analizado mediante SEM y TEM. Para determinar la situación más precisa de los minerales se analizaron secciones ultrafinas con TEM. El estudio se ha completado con difracción de electrones (SAED) para identificar estructuralmente los carbonatos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los meses de primavera se han registrado valores de T comprendidos entre 16.7 y 24°C, pH entre 9.0 y 9.6, la salinidad entre 1.2 y 16g/L. En estos meses los tapices algales presentan altas tasas de productividad que se manifiesta por elevados valores de oxígeno disuelto en el agua (46.3-90.3%). Las tasas de productividad elevadas

van emparejadas con elevadas tasas de descomposición que se ponen de manifiesto por valores de ORP muy negativos, de hasta -368 mV. La composición hidroquímica se corresponde con un agua de tipo  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - (\text{SO}_4^{2-}) - (\text{HCO}_3^-)$  que se corresponde con el rango de variación descrito por Cabestrero y Sanz-Montero (2018). Los cationes predominantes fueron  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , que alcanzaron sus valores máximos de 4744 ppm and 348 ppm, respectivamente, coincidiendo con los registros más elevados de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , en marzo de 2017. A su vez la relación  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  fue de 267.7 ppm. Los índices de saturación de calcita y dolomita durante la primavera eran positivos (Del Buey y Sanz-Montero, 2022).

Mineralógicamente, los tapices contenían hasta un 25% de carbonatos (calcita y dolomita) y un 75% de silicatos (cuarzo, feldspatos y filosilicatos). La barita aunque es común solo se detecta con SEM. Mediante microscopía se ha podido determinar que los carbonatos se encontraban como inclusiones en los filamentos vivos de *Spirogyra*. Su número, tamaño y localización varía de unos filamentos a otros, pero se concentran en gran número en la pared mucilaginoso de las zigosporas que concentran abundante Ca, como se detecta por la tinción roja que exhiben.

También se encuentran en los tubos de conjugación, en las paredes celulares, alrededor de los pirenoides encargados de hacer la fotosíntesis y en los cordones del citoplasma. Dentro de una misma célula pueden coexistir cristales de calcita y dolomita, tal y como se confirma por las distintas técnicas empleadas. Mediante SEM y el TEM se observa que los cristales se encuentran recubiertos por membranas, y que su cristalización se ha producido dentro de vacuolas. Los análisis EDX confirman la presencia de amplios contenidos de Mg en algunos cristales. Los que presentan hasta 23% de  $\text{MgCO}_3$  se consideran calcita de alto contenido en Mg. Otros que contienen porcentajes entre el 32 y 54% de  $\text{MgCO}_3$  se han clasificado como dolomita ya que, según el SAED, tienen las reflexiones 101, 015, 021 y 113, típicas de la dolomita ordenada. Esta se presenta con hábitos romboédricos y tamaños comprendidos entre 500 nm y 5  $\mu\text{m}$ . Los mono cristales de calcita, hasta 10  $\mu\text{m}$ , muestran morfologías variadas y generalmente muestran superficies curvadas, como resultado de haber crecido confinados dentro de un compartimento reducido con influencia de la actividad enzimática (Raven y Knoll, 2010). Los carbonatos magnésicos contienen Fe, como elemento traza, como se ha detectado por distintas técnicas. La presencia de vacuolas especializadas con proporciones variables de distintos iones explicaría la coprecipitación de calcita y dolomita dentro del mismo filamento. La presencia de los carbonatos cerca de los pirenoides y en órganos reproductores indicaría que la precipitación de minerales se produce al activar el alga un mecanismo de concentración de  $\text{CO}_2$  cuando este compuesto se reduce en condiciones adversas (Toyokawa et al., 2020), como la desecación. La fotosíntesis oxigénica sería, por tanto, el mecanismo responsable de la nucleación intracelular previa a la fase reproductiva del alga (del Buey y Sanz-Montero, 2022). Se ha propuesto propusieron que los carbonatos intracelulares se generan a partir de fases amorfas que evolucionan después a fases ordenadas (Raven y Knoll (2010), en Caballo Alba este tipo de precursores no se ha reconocido in-situ. Junto a los carbonatos se ha observado que numerosos cristales idiomorfos y tabulares de barita, con tamaños menores de 3  $\mu\text{m}$ , se encuentran adheridos en las paredes de los filamentos algales, donde los iones de Ba están enlazados a las cargas negativas, en ocasiones formando cadenas de cristales de unos 10 individuos. La presencia de barita en diferentes géneros de *Chlorophyta* es común (Barbosa et al., 2002). No obstante, es la primera vez que se documenta la asociación de este mineral con carbonatos, abriendo una nueva perspectiva en el estudio de este tipo de biomineralización polimineral en lagos actuales y antiguos.

## REFERENCIAS

- Anadón, P., Utrilla, R., Vázquez, A. (2002): Mineralogy and Sr-Nd geochemistry of charophyte carbonates: a new tool for paleolimnological research. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **197**, 205-214.
- Barbosa, N., Jaquet, J.M., Urquidí, O., Adachi, T.B.N., Filella, M. (2022): Combined in vitro and in vivo investigation of barite microcrystals in *Spirogyra* (*Zygnematophyceae*, *Charophyta*). *J. Plant. Physiol.*, **276**, 153769.
- Cabestrero, Ó. & Sanz-Montero, M.E. (2018): Brine evolution in two inland evaporative environments: influence of microbial mats in mineral precipitation. *J. Paleolimnol.* **59**, **2**, 139-157.
- Del Buey, P. & Sanz-Montero, M.E. (2022): Biomineralization of ordered dolomite and magnesian calcite by the green alga *Spirogyra*. *Sedimentology.* **70** (3), 685-704.
- Raven, J.A. & Knoll, A.H. (2010): Non-skeletal biomineralization by eukaryotes: matters of moment and gravity. *J. Geomicrobiol.*, **27**, 572-584.
- Sanz-Montero, M.E., Rodríguez-Aranda, J.P., García del Cura, M.Á. (2009): Bioinduced precipitation of barite and celestite in dolomite microbialites examples from Miocene lacustrine sequences in the Madrid and Duero Basins, Spain. *Sediment. Geol.* **222**, 138-148.
- Toyokawa, C., Yamano, T., Fukuzawa, H. (2020): Pyrenoid starch sheath is required for LCIB localization and the  $\text{CO}_2$ -concentrating mechanism in green algae. *Plant Physiol.* **182**, 1883-1893.

# Influence of subducted carbonate-rich sediments along Costa Rica volcanic arc

Pol Suñer-Castillo (1\*), Carolina Rosca (1), Martin Wille (2), Pilar Madrigal (3), Stephan König (1)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT). CSIC, Granada, Spain

(2) Department of Geological Science, University of Bern, 3012, Switzerland

(3) Escuela Centroamericana de Geología, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica

\* corresponding author: [p.s.castillo@csic.es](mailto:p.s.castillo@csic.es)

**Palabras Clave:** Reciclaje, Metasomatismo, Ciclo del Carbono **Key Words:** Recycling, Metasomatism, Carbon cycle.

## INTRODUCTION

Material transfer between the surface and Earth's interior controls element chemical cycling, affecting the planet from core to atmosphere. Subduction zones comprise the largest vertical mass transfer between the oceanic crust and mantle, where slab-derived fluids (aqueous fluids or hydrous melts) facilitate the element transfer into the mantle wedge, imparting a distinctive geochemical signature to subduction-related lavas (Hermann et al., 2006). This study aims to explore to what extent different subducted lithologies, like carbonate-rich sediments, contribute to chemical exchanges between Earth's exterior and interior, examining both the input and output components.

The Costa Rica (CR) volcanic arc is an ideal natural site to investigate the influence of carbonate contributions during subduction. The arc extends from the Mexico-Guatemala border to Panama, where the Cocos Plate subducts underneath the Caribbean Plate. To the north, Ocean Drilling Program (ODP) cores of the Nicoya Peninsula reveal a consistently thick carbonate package below a hemipelagic sediment layer. The mid-Miocene carbonates rank among the top five largest volumes of subducting sediments worldwide (Plank, 2014). On the southeastern side, alongside the seamounts from the Galapagos hotspot track, International Ocean Discovery Program (IODP) cores reveal a thinner layer of hemipelagic and carbonate sediments, with a thicker igneous volume reaching down the Caribbean plate.

We investigate the trace elements systematics along the Costa Rica volcanic front (VF), including mafic volcanic samples, mainly basalts and basaltic andesites from all three main areas (Guanacaste, Tilarán, Central). Our study includes the subduction input with samples from the ODP exp. 170 site 1039 and the IODP exp. 334 site U138.

## RESULTS

The NW Costa Rica subducting material consists of 100 m of hemipelagic sediment, composed of clay- and silt-sized terrigenous grains with some biogenic material. Characterized by low strontium (Sr) and enriched in alkali elements (Li ~70 ppm). From 100 meters below the seafloor (mbsf) to 180 mbsf, there is a transitional zone where hemipelagic sediments are intercalated with biogenic phases (carbonaceous sediments), showing an increase in Sr content with depth and a highly enriched barium content (up to 7000 ppm). Below the transitional zone lies a package of pure carbonaceous phases extending to 450 mbsf, transitioning into a carbonaceous breccia in the lower part. Below 450 mbsf the basaltic oceanic crust occurs. In the southeast, near the Galapagos hotspot track, a thinner 90-meter sediment layer covers the oceanic crust. The upper 45 meters consist of clay-rich sediment enriched in alkalis and depleted in Sr, followed by a thin transitional zone leading to a carbonate-rich layer enriched in uranium.

Systematic variations in trace element compositions and ratios are observed in samples from the VF. Ratios of LILE elements to HFSE and REE (eg., Ba/La (Th), U/Th) vary systematically along the VF, decreasing from NW to SE Costa Rica. On the other hand, Light (L) to Heavy (H) REE ratios (eg., La/Yb,) increase towards Panama, reflecting a lower LREE and higher HREE in NW Costa Rica. The lavas from Guanacaste range have the highest Ba/Th and Ba/La ratios but lower Ba/Th than subducting carbonates in the NW region. In contrast, SE arc lavas (Central range) are close to the primitive mantle (PM) value. Additionally, there is an observed increase in the K anomaly (K/K\*) and a decrease in the Nb anomaly (Nb/Nb\*) in lavas towards the NW.

Ratios between HFSEs have been observed along the Costa Rican arc, with the Nb/Ta ratio increasing towards the NW, except for Turalba and Irazú volcanoes, which show higher Nb/Ta values than the other Central volcanoes.

## DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS

Central American arc lavas inherit distinct elemental and isotopic signatures from subducted materials (e.g., Patino et al., 2000). Sediment subduction recycling results in high Ba/Th and Ba/La ratios in arc lavas, with regional variations indicating stronger fluid influence towards northwest Costa Rica.

The key question is what influence carbonate-rich sediments have on the composition of arc lavas. Recent high-precision HFSE data show that elevated Nb/Ta ratios are linked to carbonate-rich metasomatism from subducted materials, making Nb/Ta a geochemical tracer of subducted carbonates (Bragagni et al., 2024). Although Nb and Ta are considered fluid immobile elements, carbonate-rich metasomatic fluids have been proposed to mobilize Nb more readily than Ta. Experimental studies confirm that carbonate-rich fluids solubilize Nb, further increasing Nb/Ta in the affected mantle (Green, 1995). While the Nb/Ta ratio remains constant during magmatic processes, high Nb/Ta ratios in some arc magmas are often linked to residual rutile in subducted slabs. During crystal/melt fractionation, Ti-rich minerals like rutile, sphene, Ti-magnetite, and ilmenite preferentially incorporate Ta over Nb, raising Nb/Ta ratios in the residual melts (Green, 1995).

Potassium enrichment with  $K/K^* > 1$  of arc lavas are often considered to result from mantle metasomatism by subduction-derived fluids (Halliday et al., 1995), while  $K/K^* < 1$  suggests a primitive mantle or a mantle source minimally affected by subduction-related fluids or melts. In CR arc lavas,  $K/K^*$  increases towards the NW, indicating enhanced fluid interaction consistent with the elemental enrichment of LILEs. The Nb/Ta ratio can fractionate when rutile interacts with aqueous fluids, retaining Nb while Ta becomes more mobile. This typically leads to low Nb/Ta ratios in fluids metasomatizing the mantle wedge, which contradicts the observed high Nb/Ta values in Costa Rica. Therefore, we conclude that elevated Nb/Ta and high  $K/K^*$  ratios strongly indicate an increasing contribution of carbonate-rich metasomatic fluids towards NW Costa Rica, where these sediments are being incorporated into the mantle. Future studies of heavy stable isotopes in Granada will provide deeper insights into carbonate recycling within the Costa Rican subduction zone, with broader implications for global carbon (re)cycling.

## ACKNOWLEDGMENT AND REFERENCES

This research is funded by “Ayudas para contratos predoctorales para la formación de doctores/as 2022” (FPI) program under the project PRE2022-101879 by “Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades” and “Agencia Estatal de Innovación” MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

- Bragagni, A., Avanzinelli, R., Münker, C., Mastroianni, F., & Conticelli, S. (2024): Fractionation of Nb/Ta during subduction of carbonate-rich sediments. *Geochem. Persp. Lett.*, **29**, 38–42.
- Green, T. H. (1995): Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system. *Chem. Geol.*, **120(3)**, 347–359.
- Halliday, A. N., Lee, D.-C., Tommasini, S., Davies, G. R., Paslick, C. R., Godfrey Fitton, J., & James, D. E. (1995): Incompatible trace elements in OIB and MORB and source enrichment in the sub-oceanic mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **133(3)**, 379–395.
- Hermann, J., Spandler, C., Hack, A., & Korsakov, A. V. (2006): Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: Implications for element transfer in subduction zones. *Lithos*, **92(3)**, 399–417.
- Patino, L. C., Carr, M. J., & Feigenson, M. D. (2000): Local and regional variations in Central American arc lavas controlled by variations in subducted sediment input. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **138(3)**, 265–283.
- Plank, T. (2014): The Chemical Composition of Subducting Sediments. In *Treatise on Geochem.*, (pp. 607–629). Elsevier.

# Characterization of Mixed Fine Construction and Demolition Wastes: Properties and Circular Economy Applications

María Tijero-Martín (1\*), Ana I. Ruiz, Jaime Cuevas, Mercedes Regadío

(1) Department of Geology and Geochemistry. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (Spain).

\* corresponding author: [maria.tijero@estudiante.uam.es](mailto:maria.tijero@estudiante.uam.es)

**Key words:** recycled aggregates, materials characterization, circular economy, mixed fine CDW

## INTRODUCTION

Construction and demolition waste (CDW) represents 37.5% of the waste generated in Europe according to Eurostat (2020). The high volume and heterogeneity of CDW make it difficult to meet the 70% recycling and reuse target set by European and Spanish legislation on waste for non-hazardous CDW (excluding natural materials, code 17 05 04). This situation highlights the need to find practical applications for its reuse and requires the adoption of circular economy initiatives that implement strategies to minimize landfilling. This type of waste requires specific treatment plants for sorting, processing and separation of CDW to maximize the recovery and reuse of recyclable materials. This study focuses on the fine fraction of CDW (<4 mm) which is the most difficult to recycle due to its heterogeneity and variability, which varies depending on its origin. It also presents lower stability and a higher risk of leaching, both undesirable properties for use as a recycled aggregate to replace natural aggregates or coarser CDW aggregates. To identify suitable applications for this CDW, a characterization, including particle size analysis, specific surface area (SSA), cation exchange capacity (CEC) and X-ray diffraction was carried out, aiming to explore the interrelationships between these properties to better understand the behavior of the material and its potential performance in various applications.

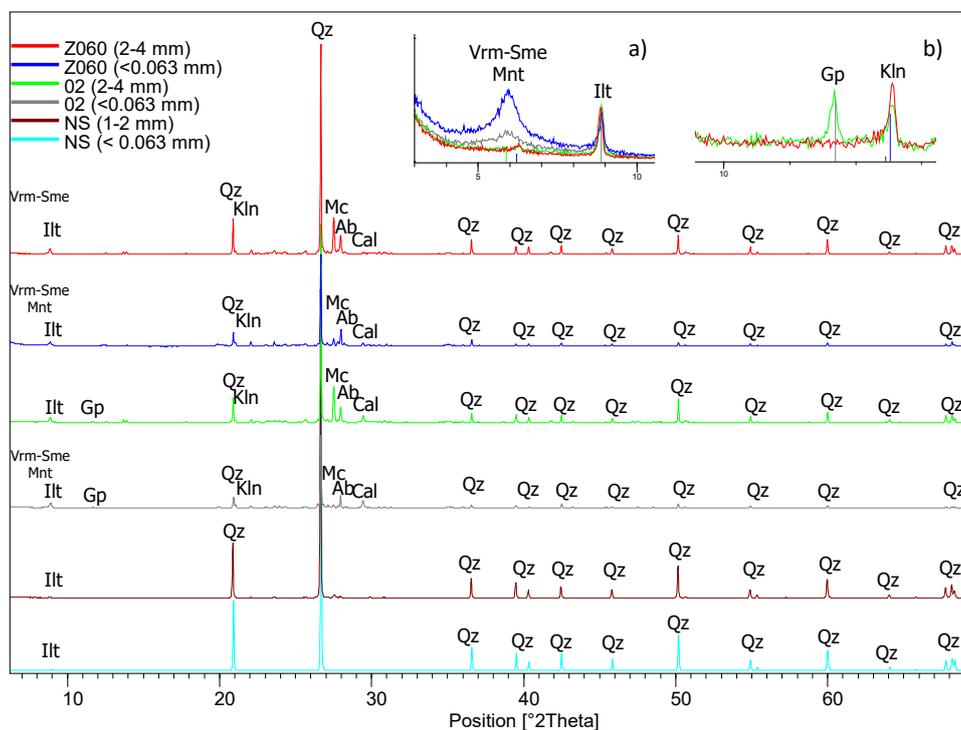
## MATERIALS AND METHODS

In a CDW treatment plant in the Community of Madrid, two types of materials were separated according to their origin and visual characteristics. The first material, referred to as Z060, originates from trenching operations and is treated with a 60 mm mesh. The second material, referred to as 02, originates from mixed CDW that was not segregated at source and is more heterogeneous. After the initial crushing phase, material 02 is separated by a star screen with a 2 mm mesh, although larger sizes pass through due to wear and tear. They were compared with a CEN standard sand, referred to as NS, according to DIN EN 196-1. Particle size analysis was performed using an electromagnetic sieve shaker (ETI-AR051) and 10 sieves with mesh sizes of 0.063, 0.125, 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 5, 8 and 16 mm. The shaker was operated for 5 minutes, with an intensity of 60 oscillations and 2-second intermittent pauses. The CEC was determined by Cu-trien method with a 0.01 M solution of Cu(II)-triethylenetetramine in a UV-Vis GENESYS spectrophotometer, at a wavelength of 584 nm. The SSA was assessed by N<sub>2</sub> adsorption calculated by the BET equation in a Micromeritics® GEMINI V equipment. X-ray diffraction was measured on powder samples, in a Bruker D8 Discover diffractometer. These last three parameters were measured on the fractions between <0.063 and 2 mm.

## RESULTS AND DISCUSSION

Considering the results of the particle size tests, material 02 has 65% of particles smaller than 2 mm, while material Z060 has 46% and NS has 35%. This indicates that material 02 has a higher proportion by weight of fine particles compared to material Z060 and the NS which are more similar. The CEC increases with decreasing particle size for both materials except for the NS (not significant CEC). With maximum values at particle sizes <0.063 mm:  $20 \pm 2$  cmol(+)/kg for Z060 and  $16 \pm 1$  cmol(+)/kg for 02. The pattern is similar in the SSA, with maximum values at particle sizes <0.063 mm:  $19 \pm 2$  m<sup>2</sup>/g for Z060 and  $14 \pm 0.3$  m<sup>2</sup>/g for 02, compared to the NS with a mean value of  $2 \pm 0.5$  m<sup>2</sup>/g for all particle sizes. Analysing the X-ray diffraction results (Fig. 1), it can be observed that there is a mineralogical difference between the samples. Phyllosilicates such as vermiculite-smectite and montmorillonite

are present in both materials for particle sizes  $<0.063$  mm, and vermiculite-smectite is present for particle sizes  $>2$  mm in Z060. Kaolinite has also been detected in both materials. Further analysis of the  $< 2 \mu\text{m}$  fraction will be performed in to confirm these findings. The difference between the materials is that gypsum is present in O2, whereas it is not found in Z060. These types of mineral phases are not found in NS.



**Fig 1.** Analysis of the majority mineral phases by X-ray diffraction for samples  $<0.063$  and 2-4 of materials Z060 and O2, and for NS samples  $<0.063$  and 1-2 mm. a) Detail of the phyllosilicate phases. b) Detail of the gypsum phase and kaolinite phase. (Ab - Albite, Cal - Calcite, Gp - Gypsum, Ilt - Illite, Kln - Kaolinite, Mc - Microcline, Mnt - Montmorillonite, Qz - Quartz, Sme - Esmeectite, Vrm - Vermiculite).

These materials could be used, for example, in green roofs due to their similarity to recycled sand, as their low thermal conductivity is known to improve the thermal efficiency of buildings (Schmidt et al, 2024). Considering CEC, SSA and mineralogical composition, both materials could be applied as pollutant filters, as the feasibility of RCDs to treat dye-contaminated water has been demonstrated, with CEC values of 0.45 - 1.40 cmol(+)/kg and SSA of 1.83 - 11.06 m<sup>2</sup>/g (Domingues et al., 2024). These values are slightly lower than those found in our study.

## CONCLUSION

To summarize, differences in the properties of the materials studied have been identified. In terms of particle size, material O2 is finer than Z060. The CEC and SSA values of Z060 are slightly higher than those of material O2. Mineralogically, the phyllosilicate fraction seems to be more present in material Z060, although this requires confirmation through analysis of the  $< 2 \mu\text{m}$  fraction, and gypsum has been detected only in material O2. The next steps of the study include completing the characterization and obtaining more information on material properties through leaching, density, compaction, and water absorption tests. Taking these properties into account and depending on future results, the viability of using these materials in these or other feasible applications will be tested to minimize landfilling and promote the circular economy.

## REFERENCES

- Domingues, N. S., Romão, É. L., Alvim, D. S., Marques, J. P., Rodrigues, V. G. S., & Kasemodel, M. C. (2024): Use of Construction and Demolition Waste for the Treatment of Dye-Contaminated Water Toward Circular economy. *Water, Air, & Soil Pollution*, 235(10), 663. DOI: 10.1007/s11270-024-07421-w.
- Schmidt, M., de Souza, S. N. M., Secco, D., Snak, A., & Bassegio, D. (2024): Evaluation of thermal performance in green roofs using recycled construction waste sand as substrate. *Urban Ecosystems*, 28(1), 1–15. DOI: 10.1007/s11252-024-01614-1.

# Caracterización de esmaltes cerámicos de la Plaza de España de Sevilla mediante el uso de técnicas no destructivas

Laura Toro Murillo (1\*), Cinta Barba-Brioso (2), Domingo Martín García (2), Paloma Campos Díaz de Mayorga (2), Andrea Gil Torrano (1), Pilar Ortiz Calderón (1), Isabel González Díez (2)

(1) Departamento de Sistemas Físicos, Químico y Naturales, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad Pablo de Olavide, 41013, Sevilla (España)

(2) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Facultad de Química. Universidad de Sevilla, 08028, Sevilla (España).

\* corresponding author: [ltormur@upo.es](mailto:ltormur@upo.es)

**Palabras Clave:** cerámica vidriada, FRX portátil, cromóforo, patrimonio cultural. **Key Words:** glazed ceramic, portable XRF, chromophore, cultural heritage.

## INTRODUCCIÓN

La Plaza de España de Sevilla, uno de los monumentos más emblemático de la ciudad, recibe cada año más de 3 millones de visitantes. Diseñada como edificio principal para la exposición Iberoamericana de 1929 por el renombrado arquitecto sevillano Aníbal González destaca por su estilo de arquitectura regionalista (Navascués Palacio, 1985). El conjunto monumental se caracteriza por la profusa decoración para la que se utilizaron gran variedad de materiales cerámicos con función tanto de revestimiento como estructural, entre los que destacan los azulejos tipo mayólica, plano pintado o pisano de los 48 bancos dedicados a las provincias españolas y 8 paños dedicados a las fiestas y tradiciones de Sevilla (Solís Burgos, 2000).

El estado de deterioro que presentan las piezas cerámicas tras casi un siglo de exposición a los avatares de las condiciones ambientales y el uso genera la necesidad de intervenciones y en ocasiones sustitución de las piezas (Solís Burgos, 2003), con objeto de restaurar y minimizar las patologías asociadas.

Este trabajo aborda la caracterización química de los componentes de pigmentos en esmaltes sobre piezas de cerámica originales de la Plaza de España, mediante el uso de técnicas no destructivas.

## MATERIALES Y METODOLOGÍA

Las 5 muestras de materiales vidriados originales (AP06a, AP06b, AP18, AP32 Y AP33) caracterizadas en este estudio pertenecen a diferentes paños centrales de bancos provinciales de la Plaza de España, en el que se han analizado esmaltes pigmentados para identificar y comparar los elementos cromóforos empleados por distintos artistas de la época. Las manufacturas corresponden a las fábricas de Francisco Montalván (AP06a y AP06b), Mensaque Rodríguez y Compañía (AP18) y Vda. De José Tova Villalva (AP32 y AP33) respectivamente.

El análisis de composición química de los diferentes colores se realizó mediante un equipo de fluorescencia de rayos X portátil (FRX-p) modelo Examinart microScaniX. El equipo dispone de un tubo de rayos-X con potencia hasta 100W, ánodo de Rh y detector SDD (Silicon drift detector) con un área de 25mm<sup>2</sup>. Además, dispone de un sistema óptico policapilar, que permite una resolución espacial de hasta 40 µm, una cámara de video para la visualización remota de la zona de análisis, y un sistema laser dual para la localización precisa y el posicionamiento de la zona de medición.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

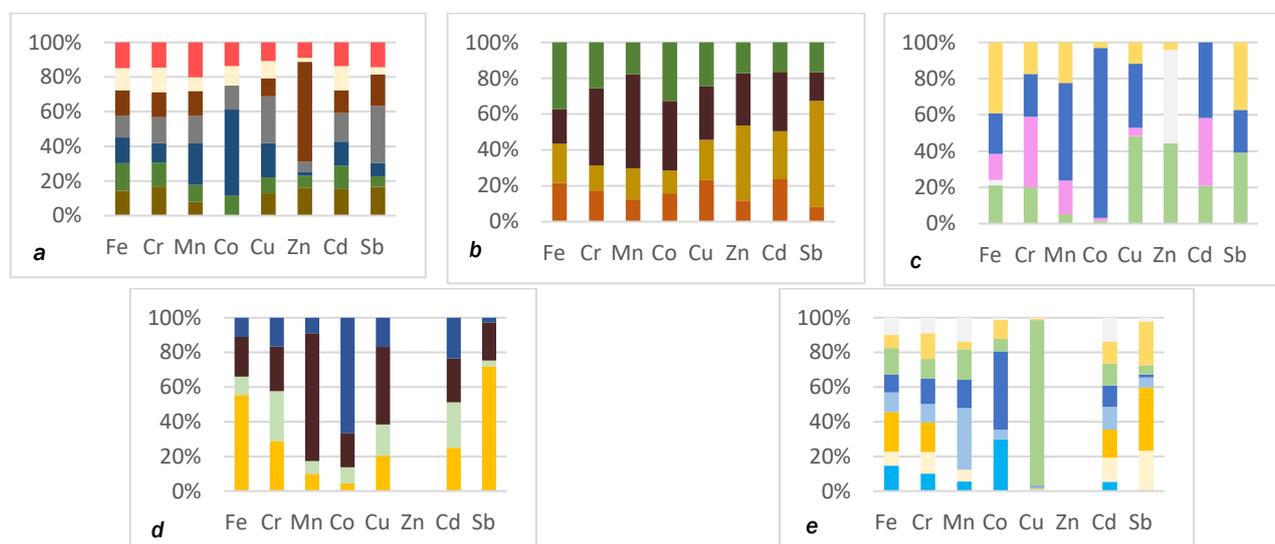
Los azulejos estudiados (Fig.1) muestran una amplia gama de tonos pertenecientes a 6 colores básicos: verde, negro, marrón, amarillo, blanco y azul. Solo en ocasiones puntuales se observan colores rosa y rojo. Todos estos colores en los esmaltes se deben a la presencia de elementos cromóforos (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Sb y Zn principalmente) capturados bajo diferentes estructuras, si bien las proporciones de elementos para conseguir los colores no son siempre constantes.



**Fig. 1.** Fragmentos de cerámica vidriada estudiados de distintos paños provinciales: **a)** paño de Gerona AP06a **b)** paño de Gerona AP06b, **c)** paño de Cáceres AP18, **d)** paño de Salamanca AP32, **e)** paño de Huesca AP33.

La representación de los elementos determinados (Fig.2) muestra como todos los elementos participan, en proporciones variables en los distintos colores elaborados. En las muestras donde predomina la gama de marrones, AP06a, AP06b se comprueba que el Zn y Mn son empleados como mayoritarios en la mezcla para conseguir tonos marrones y ocre. Sin embargo, en la muestra AP32 no se emplea Zn, siendo Mn y Cu los empleados para conseguir tonos de marrón oscuro, o Fe y Sb para los amarillos.

Aunque se comprueba la diversidad de recetas de mezcla según el artista o escuela, los matices verdes se obtienen siempre con la presencia de Cu, los azules gracias al Co y el color negro o marrón muy oscuro se obtiene por la adición de Fe y Mn a la matriz vítrea, mientras los colores de la gama del amarillo se caracterizan por la presencia mayoritaria de Sb y Fe.



**Fig. 2.** Representación de la composición porcentual de los elementos cromóforos determinados en cada muestra. Los colores de las barras representan los colores analizados en cada azulejo, en porcentaje relativo de cada elemento cromóforo empleado. **a)** muestra AP06a del paño de Gerona, **b)** muestra AP06b del paño de Gerona, **c)** muestra AP18 del paño de Cáceres, **d)** muestra AP32 del paño de Salamanca, **e)** muestra AP33 del paño de Huesca.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se enmarca en el proyecto ATLAS: Studying symbiotic scenarios linking Heritage assets and green areas to prepare Historic Cities to face Climate Changes (PCI2024-153441) financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y cofinanciado por la Unión Europea así como por el Grupo de investigación PAI TEP 199 Patrimonio, Medioambiente y Tecnología de la Junta de Andalucía.

## REFERENCIAS

- Navascués Palacio, P. (1985): Regionalismo y arquitectura en España (1900-1930). *Arquitectura y vivienda*, (3), 28-35.
- Solís Burgos, J. A. (2000): La Plaza de España de la Exposición Iberoamericana de Sevilla. El proceso de ejecución. In *Tercer Congreso Nacional de Historia de la Construcción*. Sevilla 26-28 de octubre de 2000, p 1057-1068.
- Solís Burgos, J. A. (2003): El proceso de restauración de la cerámica vidriada de la Plaza de España de Sevilla: los bancos de provincias. *Mantenimiento*, 657-670.

# Cambios de Fase en Cherts sometidos a 1000 °C

María de Uribe-Zorita (1\*), Pedro Álvarez-Lloret (1), Celia Marcos (1)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo, 33007, Oviedo (España)

\* corresponding author: [UO251780@uniovi.es](mailto:UO251780@uniovi.es)

**Palabras Clave:** Chert, Tratamiento térmico, Difracción de rayos X. **Key Words:** Chert, Thermal treatment, X-ray Diffraction.

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El chert es una roca compuesta por fases silíceas micro y criptocristalinas (cuarzo, moganita, tridimita o cristobalita, etc.), otras fases minerales (calcita, moscovita, etc.) y materia orgánica [1]. Se forma por deposición biogénica de restos silíceos (radiolarios, esponjas y diatomeas) o actividad hidrotermal [2]. Los polimorfos de la sílice (cuarzo, tridimita y cristobalita) varían en estabilidad según la presión y temperatura, con transformaciones displacivas y reconstructivas [3]. La transformación propuesta por Fenner [3] partiendo de cuarzo puro, cambia en presencia de otros elementos y en el caso del chert, que al tratarlo térmicamente a 1000 °C, se transformaría primeramente en cristobalita [4] y no en tridimita [3]. Para verificar el resultado de Schoval et al. [4], se realizó un tratamiento térmico a 1000 °C de diversos cherts, tanto in situ como ex situ, y se analizaron los resultados de los espectros de difracción de rayos X (DRX).

## METODOLOGÍA

En el presente estudio se analizaron 10 muestras de cherts de distintas procedencias y edades geológicas mediante tratamiento térmico ex situ en horno Carbolite CWF 12/23, con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 1000 °C, mantenida durante 48 horas y enfriamiento a la misma velocidad. Para el calentamiento in situ de dos muestras (Cerro Almodóvar B y La Marañososa BE), se usó la cámara Anton Paar HTK1200N en el difractómetro PANalytical X'Pert Pro MPD, con rampas a 5 °C/min hasta 1000 °C, registrando espectros cada 100 °C (40 mA, 45 kV, Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , barrido continuo a 0,08 °/s en 15°-85° 2 $\theta$ ). Los espectros de difracción de rayos X de las muestras originales y tratadas ex situ se registraron con el mismo difractómetro.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir del análisis de los resultados de DRX de los cherts sin tratar térmicamente, se han diferenciado dos grupos de cherts en función de la presencia o no de cristobalita y/o tridimita, además de otras fases como el cuarzo, la moganita, pudiendo presentar también otras fases en menor proporción, como moscovita, calcita, etc. (Fig. 1a-b). Sin embargo, los cherts tratados térmicamente a 1000 °C no se puede diferenciar estos dos tipos ya que en todos ellos pueden aparecer tridimita y cristobalita (Fig. 1). En los cherts cuarcíticos y cristobalíticos-tridimíticos sin tratar que contienen cuarzo, éste permanece al calentarlos a 1000 °C, por lo que no todo el cuarzo se transforma. En los cherts cuarcíticos y cristobalíticos-tridimíticos tratados térmicamente ex situ siempre aparece la tridimita; es decir, parte del cuarzo se habría transformado en tridimita, resultado más acorde con el de Fenner que con el de Shoval et al. [3,4]. La moganita puede permanecer o formarse con el tratamiento térmico a 1000 °C. Los filosilicatos identificados en algunos cherts sin tratar desaparecieron tras el tratamiento térmico a 1000 °C, lo mismo que la sepiolita, gorceixita y epidota. La wollastonita y diópsido que aparecen en alguno de los cherts tras el tratamiento térmico a 1000 °C, lo hacen probablemente a expensas de la desaparición de fases carbonatadas como calcita y dolomita por descarbonatización. La presencia de anortita puede explicarse por la desaparición de epidota y microclina tras calentar la muestra de partida, considerando que albita y anortita forman parte de la solución sólida completa de los feldespatos plagioclasa.

Los espectros de DRX de las muestras de chert Cerro Almodóvar y La Marañososa calentadas in situ hasta 1000 °C se muestran en las Figuras 2 y 3, respectivamente. Las diferencias entre el calentamiento in situ y ex situ pueden deberse a que cristobalita y tridimita pueden formar intercrecimientos. Dependiendo de su contenido y la temperatura, las transformaciones pueden variar ligeramente y las fases pueden mostrar distintas proporciones debido a la dinámica de ambos tipos de calentamiento.

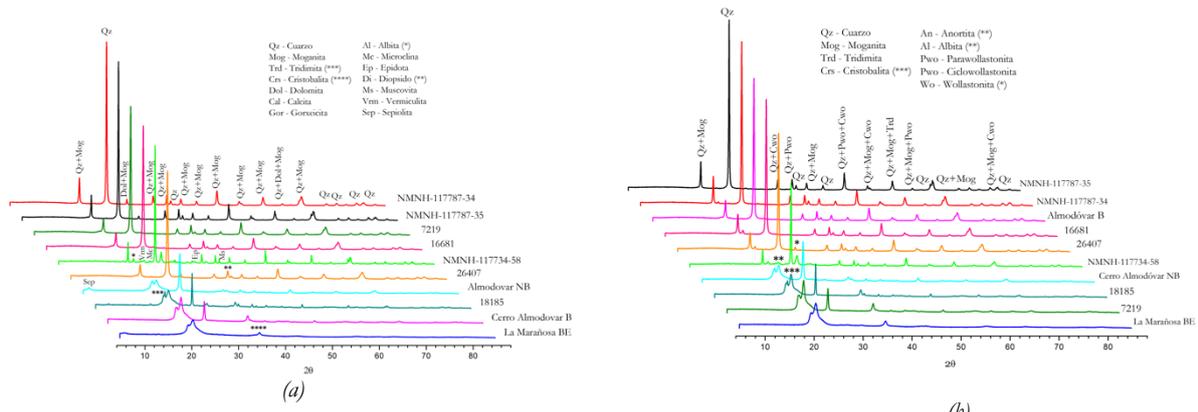


Fig. 1 Diagramas DRX de las muestras sin tratar (a) y las tratadas térmicamente ex situ (b).

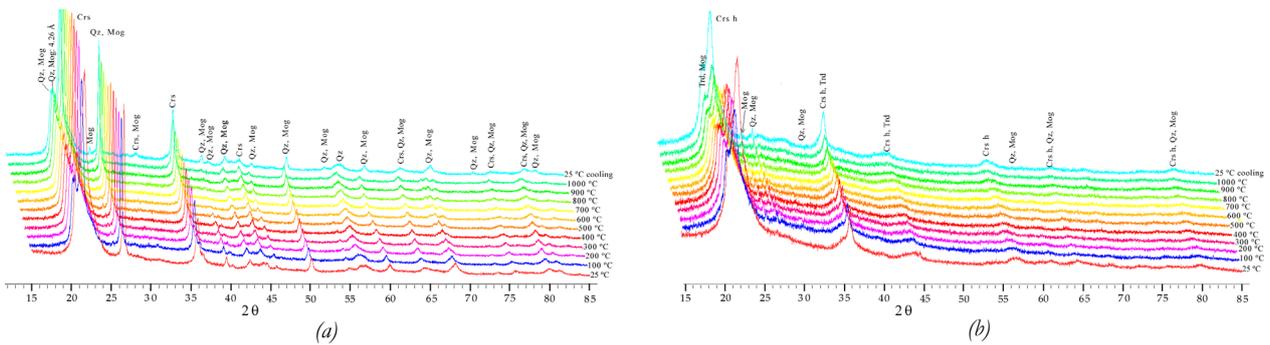


Fig. 2 Diagramas DRX del tratamiento térmico in situ: (a) Cerro Almodóvar, (b) La Marañosá.

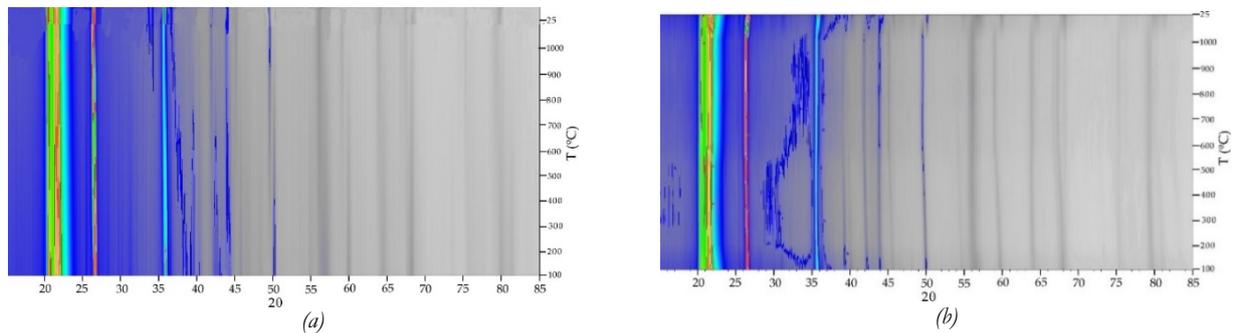


Fig. 3 Diagramas DRX 2D de falso color del tratamiento térmico in situ: (a) Cerro Almodóvar, (b) La Marañosá.

**CONCLUSIONES**

Los cherts de partida se han diferenciado en función de las fases silíceas presentes en dos grupos: cuarcíticos (formados por cuarzo y moganita) y cristobalíticos-tridimíticos (con cristobalita y/o tridimita y/o cuarzo y/o moganita). Los cherts tratados térmicamente no se pueden diferenciar pues en ellos aparece tridimita y, en alguno, cristobalita. Las transformaciones en los cherts calentados a 1000 °C ex situ se ajustan más a los resultados de Fenner que a los de otros autores.

**REFERENCIAS**

[1] Marcos, C., de Uribe-Zorita, M., Álvarez-Lloret, P., Adawy, A., Fernández, P., Arias, P. (2021): Quartz Crystallite Size and Moganite Content as Indicators of the Mineralogical Maturity of the Carboniferous Chert: The Case of Cherts from Eastern Asturias (Spain). *Minerals*, **11**(6), 611. <https://doi.org/10.3390/min11060611>

[2] Adachi, M., Yamamoto, K., and Sugisaki, R. (1986): Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern Pacific: Their geological significance as indication of ocean ridge activity. *Sediment. Geol.* **47**, 125-148.

[3] Fenner, C. N., (1913): The Stability Relations of the Silica Minerals. *Amer. J. Sci.*, **36**, 331.

[4] Shoval, S., Ginott, Y., Nathan, Y. (1991): A new method for measuring the crystallinity index of quartz by infrared spectroscopy. *Mineral. Mag.*, **55**, 579-582.

# Metales críticos en óxidos de manganeso formados en condiciones supergénicas: Estudio preliminar

Cristina Villanova-de-Benavent (1\*), Diego Domínguez-Carretero (1), Fernando Nieto (2), Xavier Llovet (3), Cristina Domènech (1), Salvador Galí (1), Joaquín A. Proenza (1)

(1) Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (Espanya)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, 18002, Granada (Espanya)

(3) Centres Científics i Tecnològics. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (Espanya)

\* corresponding author: [cvillanovadb@gmail.es](mailto:cvillanovadb@gmail.es)

**Palabras Clave:** asbolana, litioforita, Ni, Co, laterita, bauxita. **Key Words:** asbolane, lithiophorite, Ni, Co, laterite, bauxite.

## INTRODUCCIÓN

Los óxidos de manganeso (también llamados oxihidróxidos de Mn) son la principal mena de Mn, pero también pueden contener valores interesantes de Ni, Co y otros metales que actualmente se consideran críticos o estratégicos. Estos minerales son frecuentes en perfiles lateríticos de Ni-Co en todo el mundo (p.ej., Manceau et al., 1987, Putzolu et al., 2018; Domènech et al., 2022), y se han descrito tanto en depósitos de tipo óxido (Roqué-Rosell et al., 2010), silicato hidratado (Domènech et al., 2022) y de tipo arcilla (Tauler et al., 2017). También se pueden encontrar en depósitos de bauxitas (Bárdossy, 1982), aunque estos últimos son menos conocidos. Lo que tienen en común los óxidos de Mn que se forman tanto en lateritas como en bauxitas es que mayoritariamente se trata de asbolana ((Ni,Co)<sub>x</sub>Mn(O,OH)<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O; sistema hexagonal) y/o litioforita (Al,Li)MnO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>; sistema trigonal, aunque el Li no se considera esencial; Bárdossy, 1982; Manceau et al., 1987; Roqué-Rosell et al., 2010; Tauler et al., 2017; Domènech et al., 2022), aunque se han identificado también otros como la romanechita (Putzolu et al., 2018) o la rancieíta (Bárdossy & Brindley, 1978). La asbolana y la litioforita son especies minerales válidas según la International Mineralogical Association (IMA), se encuentran formando agregados masivos, de grano fino y de baja cristalinidad, pero con una estructura atómica en forma de capas (Post, 1999). En el caso de la asbolana, la estructura está constituida una alternancia de capas ocupadas por Mn<sup>4+</sup>, Ni y Co (Chukhrov, 1982). Con el fin de obtener una caracterización detallada de los distintos óxidos de Mn descritos en los depósitos lateríticos y bauxíticos estudiados, esta contribución combina datos de DRX de polvo, SEM, EMP, LA-ICP-MS y TEM de óxidos de Mn muestreados en distintos depósitos lateríticos de Ni-Co y bauxitas kársticas, y a distintos niveles de los perfiles de meteorización.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los óxidos de Mn estudiados en el depósito de lateritas de Ni-Co de Loma de Hierro (Venezuela), el distrito minero de Falcondo (República Dominicana) y de Bahía de Moa (Cuba), y las bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco (República Dominicana), muestran una amplia variedad de texturas, incluyendo agregados coliformes, granos redondeados con zonación concéntrica, cristales fibrosos y agregados tabulares. En los depósitos lateríticos de Ni-Co, se observan diferencias texturales y composicionales entre los óxidos de Mn del horizonte superior, rico en óxidos, y el inferior, rico en silicatos (saproilita; Domènech et al., 2022; Domínguez-Carretero et al., 2024). Los datos de EMP indican que sus contenidos en Mn, Al, Fe, Ni y Co son muy heterogéneos, tanto entre distintas partículas y como dentro de la misma partícula.

En Loma de Hierro, los óxidos de Mn contienen 20-80 % en peso MnO, <20 % en peso NiO y <7 % en peso CoO. En Loma Caribe (Falcondo) contienen 14-59 % en peso MnO, <21 % en peso NiO y <12 % en peso CoO (Domènech et al., 2022). Ambos son depósitos de tipo silicato hidratado, y los óxidos de Mn se encuentran en la transición entre el horizonte de óxidos y la saproilita. También en Falcondo, pero en un perfil enriquecido en arcillas, la composición de los óxidos de Mn, en este caso, en la saproilita ferruginosa, es de 12-70 % en peso MnO, <23 % en peso NiO y <7 % en peso CoO. (Loma Ortega, Tauler et al., 2017). En tres depósitos de Bahía de Moa (de tipo óxido), se han identificado óxidos de Mn en el horizonte de óxidos, y en la saproilita. Los primeros contienen 10-53 % en peso MnO, 2-22 % en peso NiO y 2-13 % en peso CoO, y destacan por contener 57-94 ppm Sc. En cambio, los segundos contienen 35-54 % en peso MnO, 5-7 % en peso NiO y <1 % en peso CoO (Domínguez-Carretero

et al., 2024). Finalmente, en un depósito de bauxitas kársticas de la Sierra de Bahoruco, los óxidos de Mn analizados dan 23-67 % en peso MnO, <5 % en peso NiO y <2 % en peso CoO.

Para este estudio, las muestras seleccionadas han sido preparadas en forma de láminas delgadas y secciones pulidas, de las cuales se han extraído varias lamelas mediante *Focused Ion Beam* (FIB) en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas (Universidad de Zaragoza), para ser estudiadas en el TEM del Centro de Instrumentación Científica (Universidad de Granada). Por ejemplo, una primera lamela fue extraída de una partícula sub-redondeada zonada, de unos 100x50  $\mu\text{m}$  de longitud, con un núcleo con la siguiente composición: 76-79 % en peso MnO, < 0.3 % en peso NiO, < 1,4 % en peso CoO, 0,5-1,8 % en peso Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y 1,0-1,7 % en peso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El borde de dicha partícula, complejo pero con un grosor homogéneo, tiene menos MnO (29-55 % en peso), está enriquecido en NiO (2,4-7,8 % en peso), CoO (2,0-6,1 % en peso) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8,5-19 % en peso) respecto al núcleo, y con contenidos variables en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,6-4,2 % en peso). Las imágenes de baja magnificación de TEM de este borde muestran una serie de cristales elongados (~2x0.5  $\mu\text{m}$ ) zonados enriquecidos en Fe, Ni y Al, coexistiendo con unas láminas finas (pocos nm) enriquecidas en Co. El espaciado d001 de ~9 Å medido en difracción de electrones (SAED) confirma que se trata de asbolana.

## CONSIDERACIONES FINALES

La complejidad textural y composicional de los óxidos de Mn en distintos niveles de los perfiles lateríticos y bauxíticos estudiados, incluso a la nanoescala, revela, por un lado, que es imprescindible combinar distintas técnicas analíticas para elucidar los distintos procesos de enriquecimiento de metales críticos o estratégicos en ambiente supergénico, y por otro lado, que quedan muchas preguntas sobre los óxidos de Mn por resolver.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2023-147788OB-I00 del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España y por el proyecto ERAMIN3 “Sustainable Mining of REE in Europe (SuMREE)”. Este trabajo ha sido realizado dentro del grupo de investigación MinResET (*Mineral Resources for the Energy Transition*) de la Agència de Gestió d’Ajuts Universitaris i de Recerca de Catalunya (2021-SGR-00239).

## REFERENCIAS

- Bárdossy, G. (1982): Karst bauxites: Bauxite deposits on carbonate rocks. Amsterdam, Elsevier, 441 p.
- & Brindley, G.W. (1978): Rancieite associated with a karstic bauxite deposit. *Am. Mineral.*, **63**, 762–767.
- Chukhrov, F.V. (1982): Crystallochemical nature of Co-Ni asbolan. *Int. Geol. Rev.*, **24**(5), 598-604.
- Domènech, C., Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J.A., Tauler, E., Lara, L., Galí, S., Soler, J.M., Campeny, M., Ibáñez-Insa, J. (2022): Co-Mn mineralisations in the Ni laterite deposits of Loma Caribe (Dominican Republic) and Loma de Hierro (Venezuela). *Minerals*, **12**, 927.
- Domínguez-Carretero, D., Proenza, J.A., Villanova-de-Benavent, C., Aiglsperger, T., Tauler, E., Rojas-Purón, A., Duque, N., González-Jiménez, J.M., García-Casco, A., Galí, S. 2024. The Geology, Geochemistry, and Mineralogy of the Moa Bay Ni Laterite Mining District, Cuba. <https://doi.org/10.5382/econgeo.5101>
- Manceau, A., Llorca, S., Calas, G. (1987): Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolane from New Caledonia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 105-113.
- Post, J.E. (1999): Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *PNAS*, **96**, 3447-3454.
- Putzolu, F., Balassone, G., Boni, M., Maczurad, M., Mondillo, N., Najorka, J., Pirajno, F. (2018): Mineralogical association and Ni-Co deportment in the Wingellina oxide-type laterite deposit (Western Australia). *Ore Geol. Rev.*, **97**, 21-34.
- Roqué Rosell, J., Mosselmans, J.F.W., Proenza, J.A., Labrador, M., Galí, S., Atkinson, K.D., Quinn, P.D. (2010): Sorption of Ni by “lithiophorite-asbolane” intermediates in Moa Bay lateritic deposits, eastern Cuba. *Chem. Geol.*, **275**, 9-18.
- Tauler, E., Lewis, J.F., Villanova-de-Benavent, C., Aiglsperger, T., Proenza, J.A., Domènech, C., Gallardo, T., Longo, F., Galí, S. (2017): Discovery of Ni-smectite-rich saprolite at Loma Ortega, Falcondo mining district (Dominican Republic): geochemistry and mineralogy of an unusual case of “hybrid hydrous Mg silicate-clay silicate” type Ni-laterite. *Miner. Deposita*, **52**, 1011-1030.

# Muestreo y caracterización de pellets de bentonita sometidos a elevadas temperaturas

María Victoria Villar Galicia (1\*), Vanesa Gutiérrez-Rodrigo (1), Ana María Melón Sánchez (1)

(1) Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 28040, Madrid (España)

\* corresponding author: [mv.villar@ciemat.es](mailto:mv.villar@ciemat.es)

**Palabras Clave:** Bentonita, Superficie específica, Temperatura. **Key Words:** Bentonite, Specific surface area, Temperature.

## INTRODUCCIÓN

Los ensayos a gran escala en laboratorios subterráneos permiten reproducir las condiciones de un almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos y observar cómo se comportan los diferentes elementos, en particular, la barrera de bentonita colocada entre el contenedor de residuos y la roca almacén. Uno de estos ensayos es el HE-E (Heating Experiment), iniciado en 2011 en el laboratorio subterráneo de Mont Terri (Suiza), excavado en la argilita Opalinus. En dicho ensayo la barrera de 50 cm de espesor está constituida por pellets de bentonita tipo Wyoming (montmorillonita sódica) de alta densidad, mientras que un calentador simula el contenedor de residuos, manteniendo una temperatura de 140°C (Teodori & Gaus 2011). El agua subterránea que hidrata la barrera es escasa y de elevada salinidad. En 2023, mediante un sofisticado sistema de perforación y muestreo, se extrajeron dos testigos de bentonita, BHE-E3 y BHE-E4, sin alterar las condiciones del experimento, que siguió en funcionamiento (Mäder et al. 2024). La operación fue compleja debido al carácter granular, poca humedad y falta de consistencia del material. Sin embargo, se lograron obtener numerosas muestras y ubicar su localización. La caracterización de estas muestras tiene como objetivo determinar los cambios sufridos en las propiedades de la bentonita después de 11 años de estar sometida a un elevado gradiente de temperatura y limitada hidratación.

## RESULTADOS

La Fig. 1 muestra las temperaturas medidas durante la extracción de los testigos y la humedad gravimétrica determinada en muestras tomadas en diferentes posiciones de los testigos. La temperatura desciende de los 140°C en la superficie del calentador a los 50°C en el contacto con la roca (Mäder et al. 2024). La disparidad observada en la humedad para una misma posición puede atribuirse a la dificultad de determinar con precisión la ubicación exacta de las muestras una vez extraídas. Sin embargo, se aprecia una clara disminución de la humedad a medida que las muestras se acercan al calentador debido principalmente a su exposición a temperaturas más altas y a una menor capacidad de hidratación debido a su mayor distancia a la roca encajante.

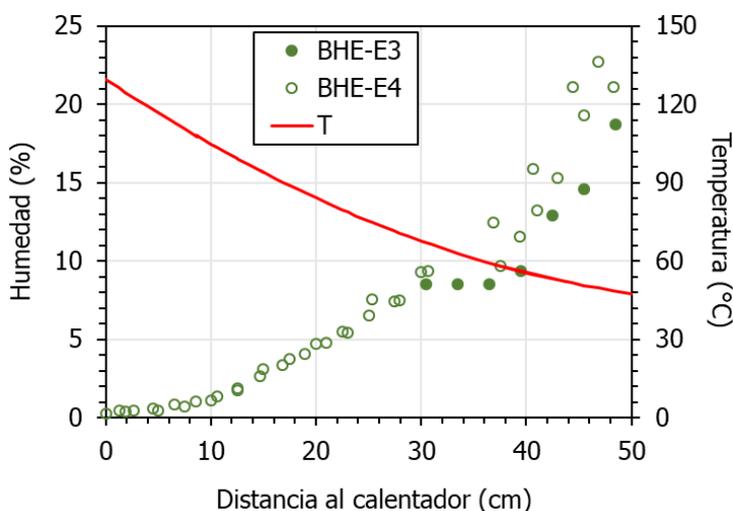
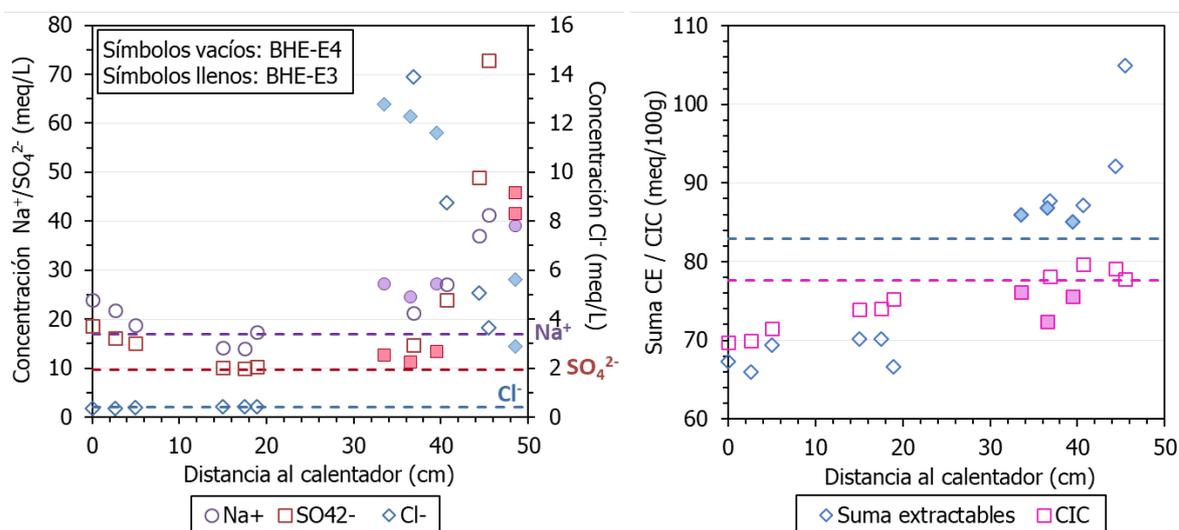


Fig. 1. Humedad de la bentonita y temperatura en los dos sondeos.

La superficie específica externa del conjunto de muestras analizadas varía entre 17 y 29 m<sup>2</sup>/g, siendo inferior al valor inicial de los pellets de bentonita, 31 m<sup>2</sup>/g. Este parámetro ha sido frecuentemente relacionado con la humedad de la bentonita, mostrando una disminución a medida que disminuye la humedad (Villar et al. 2022). Cabe destacar que la humedad inicial de los pellets era del 6%. Las muestras de los sondeos con humedades inferiores presentan superficies específicas inferiores a la de referencia, manteniéndose dicha relación.

Para estimar procesos geoquímicos de disolución, precipitación e intercambio catiónico se realizaron extractos acuosos de las muestras utilizando una relación sólido:líquido de 1:8, y se determinaron los cationes intercambiables usando nitrato de cesio para desplazarlos. En cuanto a las sales solubles, los resultados obtenidos para el sodio, sulfato y cloro son consistentes entre las dos perforaciones, lo que indica una homogeneidad en los procesos geoquímicos que tienen lugar dentro de la barrera (Fig. 2, izquierda). Además, es probable que estos iones procedan en parte del agua subterránea, ya que las concentraciones medidas, especialmente en los 10 cm más cercanos a la roca encajante, son notablemente superiores a las iniciales. La concentración de cloruro, el principal anión en las aguas subterráneas, aumenta considerablemente en la zona más próxima a la roca encajante (~20 cm). El sulfato tiene una menor movilidad y sólo incrementa su concentración en los 10 cm más próximos a la roca. Las concentraciones de sodio y sulfato también se ven afectadas por la elevada temperatura, ya que en los 10 cm más próximos al calentador se produce un claro aumento de ambos iones que podría estar relacionado con el desarrollo de células de convección en las primeras fases del experimento, cuando el material todavía tenía su humedad inicial.



**Fig 2.** Concentración de los principales iones medidos en extractos acuosos 1:8 a lo largo de los sondeos (izquierda) y suma de los cationes extraídos junto con la capacidad de intercambio catiónico (CIC, derecha). Las líneas horizontales discontinuas representan los valores de referencia de la bentonita.

En la Fig. 2 (derecha) también queda representada la capacidad de intercambio catiónico (CIC) que disminuye hacia el calentador, tendencia observada previamente en otros ensayos *in situ* y de laboratorio. La suma de los cationes extraíbles (es decir, intercambiables más solubles) es superior en la zona más próxima a la roca encajante, debido al ingreso de agua de elevada salinidad desde la formación geológica circundante. El catión intercambiable predominante en todas las muestras sigue siendo el sodio, aunque su contenido disminuye hacia el calentador.

## REFERENCIAS

- Mäder, U., Kober F., Treuthardt, M. (2024): HE-E Experiment: Sampling of hot granular bentonite by stabilised coring (2023). Mont Terri Technical Note TN 2024-06, Mont Terri Project. 147 p.
- Teodori, S.P., Gaus, I. (Eds.) (2011): Long Term Performance of Engineered Barrier Systems (PEBS). Mont Terri HE-E experiment: as built report. Nagra Arbeitsbericht NAB 11-25. Nagra, Wettingen, 125 pp.
- Villar, M.V., Iglesias, R.J., Gutiérrez-Álvarez, C. (2022): THM column cell with MX-80 pellets simulating the HE-E in situ experiment for 10 years: online results and final physical state. Informes Técnicos CIEMAT 1507. Madrid, 65 pp.

# Micromineralogy of the Aegirine-type ore of the East Orebody of the supergiant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China

Yaqin Wang (1\*), Rui Liu (1\*), José María González-Jiménez (2), Fernando Gervilla (3)

(1) School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000 (China)

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC). Avda de las Palmeras 4, Armilla 18100, Granada (Spain)

(3) Departamento de Mineralogía y Petrología, Fac. de Ciencias. Universidad de Granada, Avda. Fuentenueva s/n, 18002, Granada (Spain).

\* corresponding author: [wangyaqin5601@163.com](mailto:wangyaqin5601@163.com)  
[liurui@sdut.edu.cn](mailto:liurui@sdut.edu.cn)

**Key Words:** Bayan Obo East Orebody, Micromineralogy, Aegirine-Type Ore, Mineral Assemblage, Rare Earth Minerals

## INTRODUCTION

The Bayan Obo deposit is located in Baotou City, Inner Mongolia Autonomous Region of China. It is the Earth's largest known deposit of Rare Earths (REE), the second one of niobium and also, a large iron deposit. The whole mining district covers an area of ca. 328.64 km<sup>2</sup>, which extends along the northern margin of the North China Craton. Adjacent to the Central Asian Orogenic Belt it is primarily governed by the nearly east-west-oriented Wulanbaolige Deep Fault and the Kuangou Fault (Xiao et al., 2003). The ore-bearing layer is hosted by a dolomite Jiashan Formation which extends nearly 20 km in an east-west direction, with a central thickness of about 100-500 m, tapering to around 50-100 m at both ends. Three orebodies are distinguished within this formation: the main, the eastern and the western bodies.

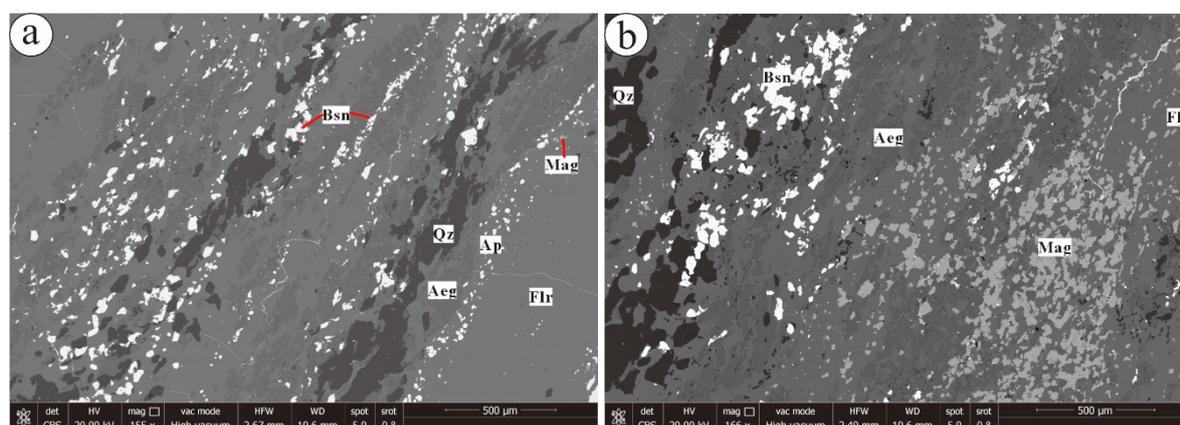
The eastern orebody is conformably oriented with stratification trending NNE (70°) and southward dipping 60-70°. It shows little change in thickness at depth and a gentle decline in its orientation (Zhao, 2014). Its main host rock is a dolomitic volcanic rock with a micro-porphyritic texture (Wang et al., 2010) and contains different types of REE-rich ores: riebeckite type, aegirine type, massive type and banded type (Wang et al., 2023). The REE-rich aegirine-type ore mainly contains aegirine, magnetite, hematite, rare earth minerals, fluorite, barite, apatite, amphibole, dolomite and calcite. Iron-rich minerals are magnetite, hematite and pyrite, while the REE minerals are predominantly bastnäsite-(Ce), monazite, parisite-(Ce) and huanghoite-(Ce). In addition, aeschynite and pyrochlore are the main niobium minerals. The REE minerals typically occur as small particles and often exhibit an impregnated microtexture. The mineral assemblages of this deposit are complex and diverse. To explore the complex mineral assemblages, this study employs a combination of a polarized light microscope and a scanning electron microscope for backscattered electron imaging analysis of thin sections, along with an energy-dispersive spectrometer for micro-area compositional analysis of the samples. This approach deepens our understanding of the mineral coexistence relationships within the Bayan Obo deposit.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

The studied samples come from a magnetite-rich layer located within the dolomitic mineralization zone of the East ore body; the sampled ore is classified as REE-rich aegirine type. In hand-specimen, this ore type consists of interlayered purple fluorite and aegirine bands, meanwhile under the polarized light microscope, a complex mineral assemblage is revealed made up of aegirine, quartz and minor muscovite, Fe-Ti oxides (magnetite and minor ilmenite and rutile), phosphates (apatite and some monazite), along with the REE minerals bastnäsite [(Ce,La)(CO<sub>3</sub>)F] and huanghoite-(Ce) [BaCe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F], as well as barite and fluorite. Aegirine forms subidiomorphic elongated prisms or irregular grains 40 to 200 μm in size often enclosing magnetite with bastnäsite. The latter fluor carbonate hosting frequent inclusions of thorite is the most abundant REE mineral in the sample being found as irregularly-shaped aggregates (approximately 10-50 μm) embedded (occasionally intergrowth) in the ground mass of aegirine and quartz, often intergrown with parisite [Ca(Ce,La)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F<sub>2</sub>] and aeschynite-(Ce) [(Ce,Ca,Fe)(Ti,Nb)<sub>2</sub>(O,OH)<sub>6</sub>]. Often these aggregates are replaced by huanghoite-(Ce) during the crystallization of barite. These mutual textural relationships suggest that huanghoite-(Ce) may have formed by the metasomatic alteration of bastnäsite by a Ba-

rich fluid that also promoted the crystallization of barite (Jin et al., 2020). Fluorite becomes concentrated in discrete bands but also occurs in aegirine-, quartz-, bastnäsite- and magnetite-rich bands serving as the matrix for all these other minerals (Fig. 1). Subidiomorphic and idiomorphic crystals of magnetite (<90 µm) are also found interstitially in aegirine as well as inclusions in fluorite, bastnäsite, and huanghoite-(Ce). Ilmenite ~20 µm in size, coexist closely intergrown with rutile, forming scattered aggregates in fluorite. Apatite forms rounded granular aggregates (approximately 10-50 µm) enclosed by fluorite and shows signs of having encapsulated magnetite crystals. Monazite is found as very fine subautomorphic grains (around 20 µm) in close relationship with apatite, in fluorite.

The crystallization sequence of minerals can be divided into four stages: (1) Silicate-oxide stage that formed the primary banded assemblage dominated by the crystallization of aegirine, quartz and muscovite, and the almost contemporaneous crystallization of magnetite, rutile and ilmenite found as inclusions and intergranular to these silicates. (2) Phosphate stage including the crystallization of apatite and monazite and partly overlapping the crystallization of Fe-Ti oxides. (3) REE carbonates stage where crystallization of thorite-bearing bastnäsite along with parisite  $[\text{Ca}(\text{Ce},\text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2]$  and eschynite-(Ce)  $[(\text{Ce},\text{Ca},\text{Fe})(\text{Ti},\text{Nb})_2(\text{O},\text{OH})_6]$  prevailed by replacing the previously formed silicate-oxide assemblage. During this stage, some grains of bastnäsite reacted with Ba- and sulfate-rich fluids, becoming partly replaced by huanghoite-(Ce) coevally with the crystallization of barite. (4) Fluorite stage characterized by extreme dissolution of previous assemblages and extensive crystallization of fluorite due to high fluid intergranular flow, leaving behind remnants of the partially dissolved silicates, oxides, phosphates and REE carbonates.



**Fig. 1.** Back-Scattered Electron Images of a the studied, banded Aegirine-Type Ore. Aeg: aegirine; Q: quartz; Mag: magnetite; Ap: apatite; Bas: bastnäsite; Fl: fluorite.

## ACKNOWLEDGMENTS

This study received financial support from the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 42102076) and project ZR2021QD037, which was supported by the Shandong Provincial Natural Science Foundation. Additionally, this study was supported by the Spanish Grant NANOMET PID2022-138768OB-I00 funded by MCIN/AEI (<https://doi.org/10.13039/50110001133>) and by the “ERDF A way of making Europe” by the “European Union”.

## REFERENCES

- Jin, H., Yang, Z., Wang, Q., Wang, Z., & Wei, W. (2020): Mineralogical Characteristics of Aegirine Type Nb-REE-Fe Ore at Depth of East Ore in Bayan Obo. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **38**, 840-846.
- Wang, K., Fan, H., Yang, K., Hu, F., Wu, C., & Hu, F. (2010): Calcite-dolomite geothermometry of Bayan Obo carbonatites. *Acta Petrol. Sin.*, **26**, 1141-1149.
- Wang, W., Peng, Z., Guo, C., Li, Q., Liu, Y., Hou, S., & Jin, H. (2023): Exploring rare earth mineral recovery through characterization of riebeckite type ore in Bayan Obo. *Heliyon*, **9**.
- Xiao, W., Windley, B. F., Hao, J., & Zhai, M. (2003): Accretion leading to collision and the Permian Solonker suture, Inner Mongolia, China: Termination of the central Asian orogenic belt. *Tectonics*, **22**.
- Zhao C. (2014): Comparison of Measured Geological Profiles of the Dongjielegele Ore Body and East Mine in the Bayan Obo Mining Area: A Preliminary Exploration of the Anticline Structure. *Mineral Deposits*, **33**, 161-162.

# Segregación de fundidos de Ag-Cu-Pb-Bi en el depósito hidrotermal de Svishti Plaz, Balcanes Centrales, Bulgaria

Lola Yesares (1\*), José María González-Jiménez (2), Thomas Kerestedjian (3), Fernando Gervilla (4)

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

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 18100 Armilla, Granada (España)

(3) Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

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

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

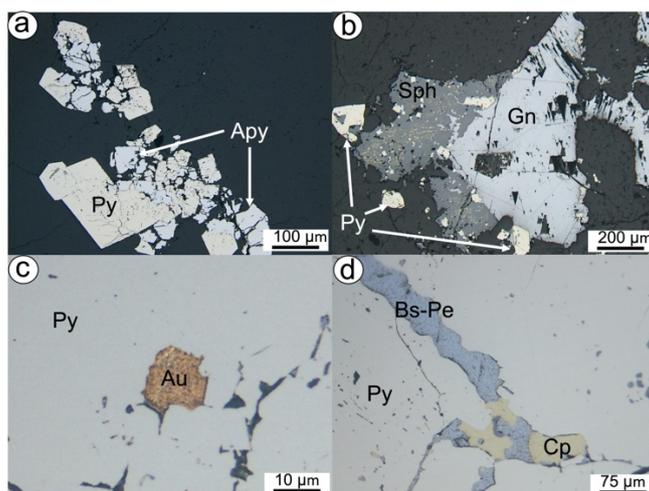
**Palabras Clave:** Metales nobles, Balcanes, fundidos polimetálicos. **Key Words:** noble metals, Balkan, polymetallic melts

## INTRODUCCIÓN

El depósito de Au de Svishti Plaz está situado en la zona central de la cordillera de los Balcanes, en el noroeste de Bulgaria. Explorado intensamente en la década de los 60 y 70, se conocen más de 30 filones de cuarzo enriquecidos en Au (6,6 g/t), Ag (16,6 g/t) y otros metales bases (e.g., Pb = 0,62 %). A pesar de su interés económico, su explotación ha sido limitada debido a su alto contenido de As (Mladenova et al., 2001, 2002). Los filones de cuarzo están encajados en una secuencia de edad Paleozoica, que incluye esquistos de bajo grado metamórfico afectados por la intrusión de cuerpos plutónicos de diorita, granodiorita y cuarzodioritas. Los filones mineralizados tienen una potencia de 0,2 a 2,5 m, se extienden entre 100-350 m, y excepcionalmente hasta 1 km, se orientan según las direcciones de 150-160° y 175-180° SE, 0-10° NNE y 65-70° ENE, y muestran un buzamiento de 60-90° SO. Estudios mineralógicos previos (Kujkin et al., 1972; Mileva y Mileva, 1977; Mladenova et al., 2001, 2002) sugieren una mineralización metálica compuesta principalmente por arsenopirita y pirita, a la que se asocia Au<sup>0</sup>, galena, esfalerita, tennantita, pirrotina, magnetita y diversos minerales de bismuto. En este trabajo actualizamos el estudio mineralógico con el objeto de evaluar la relevancia de una posible segregación de fundidos polimetálicos de Bi-Cu-Pb como mecanismo de concentración anómala de Au y Ag en el depósito.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Kujkin et al. (1972) reconocieron cuatro paragénesis hidrotermales en el yacimiento: (1) pirita-arsenopirita; (2) hematites; (3) oro-galena-esfalerita y (4) carbonato. Mileva y Mileva (1977) sugirieron la misma sucesión, con una etapa de formación de cuarzo-sericita al inicio del proceso. Más recientemente, Mladenova et al. (2002) han sugerido una secuencia paragenética más compleja, que incluye cinco etapas: (1) Fe-As, consistente principalmente en arsenopirita y pirita asociada a la precipitación de cuarzo grisáceo; (2) Pb-Zn-Cu-Ag-Au, definida por la precipitación de esfalerita, galena, calcopirita, electrum, Au<sup>0</sup> y tennantita intercrecidas con cuarzo grisáceo; (3) Bi-Ag-Pb-Cu, definida por la precipitación de venas discordantes de minerales de bismuto (Bi<sup>0</sup>, Pb-Bi, y sulfosales de Cu-Pb-Bi y Ag-Cu-Pb-Bi) conjuntamente con calcopirita; (4) Fe, en la cual solo precipita hematites y cuarzo grisáceo; (5) Ca-Ba, definida por la precipitación tardía de calcita y barita rellenando huecos y fracturas de los minerales previos. Las observaciones realizadas en este estudio concuerdan con las de Mladenova et al. (2002), ya que las relaciones entre la arsenopirita y la pirita sugieren co-precipitación previa a los otros minerales de la asociación polimetálica, aunque en algunos lugares se observa arsenopirita reemplazando a pirita (Fig. 1a). Esfalerita, galena y calcopirita suelen contener cristales corroídos de la paragénesis arsenopirita-pirita (Fig. 1b), mientras que los cristales de electrum y Au<sup>0</sup> rellenan microfracturas en la arsenopirita y la pirita (Fig. 1c), frecuentemente formando agregados polifásicos con esfalerita ± galena ± calcopirita. En el caso de los minerales de bismuto, siempre se localizan rellenando fracturas de la pirita (Fig. 1c), distinguiéndose varias sub-etapas de precipitación: (1) Bi<sup>0</sup>, calcopirita, y bismutinita [Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]-pekoita (CuPbBi<sub>11</sub>S<sub>18</sub>); (2) aikinita (CuPbBiS<sub>3</sub>)-friedrichita (Cu<sub>5</sub>Pb<sub>5</sub>Bi<sub>7</sub>S<sub>8</sub>), y (3) galena bismutífera rica en Ag con exsoluciones de berryita (Cu<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>Bi<sub>7</sub>S<sub>16</sub>) y benjaminita (Ag<sub>3</sub>Bi<sub>7</sub>S<sub>12</sub>).



**Fig 1.** (a) Cristales de arsenopirita (Apy) reemplazando a pirita (Py); (b) intercrecimiento de galena (Gn) y esfalerita (Sph) con enfermedad de calcopirita incluyendo cristales relictos de pirita; (c) inclusión de Au<sup>0</sup> en pirita (py) de la primera etapa de formación del depósito Svishti Plaz; (d) fracturas tardías rellenas de bismutinita (Bs) - pekoita (Pe) y calcopirita (Cp)

Los límites curvilíneos mutuos y cuspiformes que frecuentemente se observan entre los minerales aquí descritos, y muy en particular entre los minerales de bismuto (e.g., Fig. 1d), sugieren procesos de inmiscibilidad líquida antes del inicio de la cristalización. Bogdanov and Ziri (1989) estimaron a partir del análisis de inclusiones fluidas que las diferentes mineralizaciones descritas en Svishti Plaz se formaron a temperaturas comprendidas aproximadamente entre 320 y 230 °C. Estas temperaturas son compatibles con la formación de fundidos polimetálicos constituidos por elementos calcófilos de bajo punto de fusión, tales como Cu, Bi y Pb (Cano et al., 2023, 2024). Las relaciones texturales observadas sugieren que este tipo de fundidos polimetálicos debieron ser muy efectivos en el fraccionamiento de Au y Ag, y que eventualmente pudieron ser transportados en el fluido hidrotermal (Cano et al., 2023, 2024). El origen de tales fundidos polimetálicos puede relacionarse con: (1) fundidos derivados de los magmas parentales de los intrusivos dioríticos, granodioríticos y cuarzodioríticos (Cano et al., 2023); (2) inmiscibilidad directa de fluidos hidrotermales; y (3) mecanismos de adsorción-reducción en superficies minerales como resultado de la interacción fluido-roca (González-Jiménez et al., 2022).

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el proyecto NANOMET PID2022-138768OB-I00 financiado por el MCIN/AEI/<https://doi.org/10.13039/50110001133> y por “FEDER una manera de hacer Europa” y por la he “Unión Europea”.

## REFERENCIAS

- Bogdanov, K.B., Zairi, N.M. (1989): Mineralogical and sulphur isotope study of Svishti Plaz deposit, Balkan Mountains, Bulgaria. - 14th Congr. CBGA, Sofia, Abstr., 55-58.
- Cano, N., González-Jiménez, J.M., Camprubí, T., Dominguez-Carretero, D., González-Partida, E., Proenza, J.A. (2023): Nanomaterial accumulation in boiling brines enhances epithermal bonanzas. *Sci. Reports.*, **13**, 14985.
- Cano, N., González-Jiménez, J.M., Camprubí, T., Proenza, J.A., González-Partida, E. (2023): Macro-to-nanoscale investigation unlocks gold and silver enrichment by lead-bismuth metallic melts in the Switchback epithermal deposit, southern Mexico. *American Mineralogist* 2024; doi: <https://doi.org/10.2138/am-2024-9388>.
- González-Jiménez, J.M., Yesares, L., Piña, R., Sáez, R., Almodóvar, G.R., Nieto, F., Tenorio, S. (2022): Polymetallic nanoparticles in pyrite from VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol. Rev.*, **145**, 104875.
- Kujkin, S., Staikova, M., Hristov, S. (1972): Über die Gold-Sulfid Vererzung in Zlatica-Balkan. - *Bull. Geol. Inst.*, **21**, 55-68 (in Bulgarian).
- Mileva, G., Mileva, K. (1977): Paragenetical mineral association in gold ores of Svishti Plaz deposit in connection of their processing. - *Rudodobiv*, 1, 5-8 (in Bulgarian).
- Mladenova, V., Kerestedjian, T., Dimitrova, D. (2001): Ag-Cu-Pb-Bi mineralization from the Svishti Plaz gold deposit, Central Balkan Mountain, Bulgaria. *Geochem. Mineral. Petrol.*, **38**, 55-66.
- Mladenova, V., Kerestedjian, T. (2002): The Svishti Plaz gold deposit, Central Balkan Mountain, Bulgaria. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, **39**, 53-65.

# Intercambio $\text{Na}^+$ - $\text{Ca}^{2+}$ por mezcla en húmedo de montmorillonitas homoiónicas: refinamiento de los perfiles de DRX

Ana Beatriz Zabala (1), Jaime Cuevas (2\*), María Victoria Villar (1)

(1) Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 28040, Madrid (España)

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

\* corresponding author: [jaimc.cuevas@uam.es](mailto:jaimc.cuevas@uam.es)

**Palabras Clave:** Bentonita, Esmectita, Montmorillonita, Cationes intercambiables, Difracción de rayos-X

## INTRODUCCIÓN

La determinación de la distribución de cationes intercambiables en los minerales del grupo de las esmectitas, que componen las bentonitas, es relevante para conseguir trazar el transporte e intercambio de cationes solubles, que inducirán cambios en la hidratación y el hinchamiento de estos materiales cuando se emplean compactados. Si bien existen experimentos de larga duración (i.e. 18 años; Villar et al., 2020) que confirman su estabilidad hidromecánica, el conocimiento de la evolución de estas propiedades con el tiempo es importante para establecer la longevidad de la bentonita como barrera de ingeniería en el almacenamiento a largo plazo (> 10000 años) de residuos radiactivos.

Establecer la distribución de cationes intercambiables en estas arcillas no está exento de dificultades. La presencia de minerales accesorios solubles como yeso, anhidrita, halita, o hasta los menos solubles como la calcita, aportan cationes a las disoluciones de desplazamiento al uso, que hacen difícil su interpretación. Algunos investigadores han desarrollado métodos para evitar esta interferencia en suelos con calcita (Dohrman y Kaufhold 2009), pero no son viables cuando existen sales más solubles.

Este estudio discute la viabilidad de determinar la distribución de cationes en dos montmorillonitas (FEBEX y tipo Wyoming) intercambiadas con sodio y calcio en fracción arcilla y posteriormente mezcladas en húmedo en distintas proporciones, mediante el refinamiento Rietveld de los difractogramas de polvo de dichas mezclas.

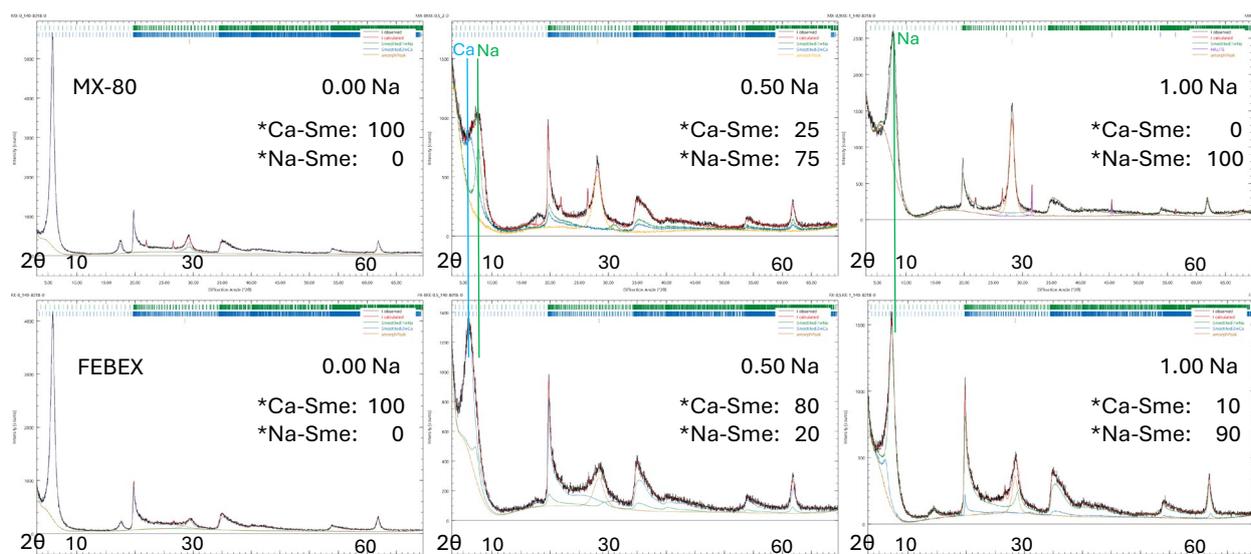
## MATERIALES Y METODOS

Se tomaron como materiales de partida dos bentonitas compuestas por montmorillonita. La bentonita FEBEX procede del yacimiento de Cortijo de Archidona, situado en el SE de la Serrata de Níjar (Cabo de Gata, Almería, España) y contiene  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  como cationes intercambiables. La bentonita denominada MX-80, de tipo Wyoming, es comercializada por American Colloids Company y contiene  $\text{Na}^+$  como principal catión intercambiable. Las bentonitas se dispersaron en agua destilada (10 g/5 L) y sedimentaron para extraer la fracción < 2  $\mu\text{m}$ . Estas fracciones fueron floculadas con  $\text{NaCl}$  o  $\text{CaCl}_2$  1 M, centrifugadas y lavadas para el exceso de sal, primero con agua y después en etanol. La bentonita MX-80 tratada con  $\text{NaCl}$  flocula con un gran volumen de gel en los lavados de etanol. Tuvo que secarse mediante vacío a 60 °C en estufa para seguir lavando, sin conseguir después de varios procesos que se eliminase toda la sal. Una vez secas en el ambiente de laboratorio, las arcillas homoiónicas en  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  se mezclaron en proporciones 1,00, 0,75, 0,50, 0,25 y 0,00 (0,50 g totales) con respecto a la arcilla sódica. La mezcla fue posteriormente humectada y amasada con una humedad ligeramente superior a su límite plástico (50% en peso de agua), y posteriormente secada a 60 °C. Cada material fue molido en mortero de ágata, obteniéndose el registro de difracción en polvo sobre un portaobjetos de silicio de fondo cero. Este portaobjetos se registró vacío y su perfil se usó para refinar el fondo en el proceso de refinamiento RIETVED de los difractogramas empleando el software Profex©-BGMN (Doebelin & Kleeberg 2015). Se emplearon dos estructuras cristalográficas para el refinamiento de la esmectita di-octaédrica, basadas en la esmectita cálcica (Ufer et al. 2008). La estructura de la esmectita sódica fue amablemente compuesta por Kristian Ufer.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ajustes realizados mediante el refinamiento son coherentes con la existencia de una mezcla de dos estructuras discretas cuyo espaciado basal se sitúa a 1,5 nm (montmorillonita cálcica en las dos bentonitas) y a 1,25 nm (montmorillonita sódica FEBEX) o 1,25-1,10 (montmorillonita sódica MX-80). El ajuste está en los límites de convergencia dados como muy aceptables en función de un valor de  $\chi^2 \leq 2$ . Las montmorillonitas cálcicas se refinan como fases puras en los dos casos, presentando reflexiones más estrechas, mientras que la incorporación de sodio tiene efectos de desorden marcadamente diferentes en las dos montmorillonitas. La montmorillonita FEBEX mantiene como reflexión predominante el espaciado basal 1,5 nm hasta la mezcla en proporción 0,5 en Na<sup>+</sup>, incluso una contribución muy importante de esta reflexión hasta la proporción 0,75 en Na<sup>+</sup>. No hay correspondencia de la cuantificación con la composición teórica del componente de sodio (Fig. 1). En el caso de la montmorillonita MX-80, el predominio de la reflexión a 1,25 nm ya es evidente desde la proporción 0,25 en Na<sup>+</sup>. Esta reflexión sufre una contracción hacia 1,1 nm a medida que se incrementa la proporción de Na<sup>+</sup>.

El perfil de DRX de las muestras mezcla presenta dos efectos de desorden que se cifran en la aparición de una banda ancha entre 0,6 y 0,5 nm (espaciados (002) Na<sup>+</sup> y (003) Ca<sup>2+</sup>), y una banda más estrecha a 0,30-0,31 nm, que se ha ajustado con la introducción de una estructura amorfa. Esto impediría la precisa cuantificación de la distribución de cationes intercambiables a falta de introducir mejores modelos estructurales que explicaran el desorden. No obstante, el análisis realizado pone de manifiesto características diferenciales en el comportamiento de las dos montmorillonitas, como la tendencia a presentar espaciados hidratados mayores en FEBEX o, al contrario, la tendencia a la contracción hacia espaciados inusualmente bajos en la MX-80 (< 1,1 nm). Este hecho se puede considerar un efecto memoria de la conformación original, con intercambio monovalente, en esta montmorillonita..



**Fig 1.** Difractogramas de polvo de rayos X de la fracción < 2 μm de las bentonitas MX-80 y FEBEX. 0.00; 0.50 y 1.00Na, son las proporciones mezcladas. \*: proporciones estimadas en el refinamiento. Las barras en azul y rojo marcan la reflexión del espaciado basal de la esmectita cálcica y sódica. Sme: esmectita.

## REFERENCIAS

- Doebelin, N., Kleeberg, R. (2015): Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J. Appl. Cryst.*, **48**, 1573-1580.
- Dohrmann, R., Kaufhold, S. (2009): Three new, quick CEC methods for determining the amounts of exchangeable calcium cations in calcareous clays. *Clays Clay Miner.*, **57**, 338-352.
- Ufer, K., Stanjek, H., Roth, G., Dohrmann, R., Kleeberg, R., Kaufhold, S. (2008): Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method. *Clays Clay Miner.*, **56**, 272-282.
- Villar, M.V., Iglesias, R.J., García-Siñeriz, J.L., Lloret, A., Huertas, F. (2020): Physical evolution of a bentonite buffer during 18 years of heating and hydration. *Eng. Geol.*, **264**, 105408.



Revista de la Sociedad Española de Mineralogía

Sociedad Española de Mineralogía  
Museo Geominero del Instituto Geológico y  
Minero de España  
Ríos Rosas, 23  
28003 Madrid

### Organizadores



### Patrocinadores



### Colaboradores

