

# GEOQUÍMICA IBÉRICA

(COMPENDIO DE LOS TRABAJOS PRESENTADOS  
EN EL XIII CONGRESO NACIONAL DE  
GEOQUÍMICA Y XIII CONGRESO IBÉRICO)



PUERTOLLANO (CIUDAD-REAL)  
ESPAÑA  
25-27 ABRIL 2022



COLEGIO OFICIAL DE QUÍMICOS Y ASOCIACIÓN QUÍMICOS  
E INGENIEROS QUÍMICOS DE MADRID  
GRUPO GEOQUIMICA SOCIEDAD GEOLOGIA PORTUGAL  
CONSEJO SUPERIOR DE COLEGIOS DE INGENIEROS DE MINAS  
COLEGIO OFICIAL DE GEOLOGOS DE ESPAÑA

ISBN: 978 – 84-09 -38946-9

Maquetación: Oliver Fernández – Ilustre Colegio Oficial de Químicos y Asociación de Químicos e Ingenieros Químicos de Madrid

## Sumario

|   |       |
|---|-------|
| <b>Caracterización ambiental del entorno de los bonales de Puebla de don Rodrigo (Ciudad Real): análisis químico semicuantitativo.</b> <i>Environmental characterization of the surroundings of the bonales of Puebla de don Rodrigo (Ciudad Real): semi-quantitative chemical analysis.</i><br>I.S. DE SOTO GARCÍA, M. CORRAL RIBERA, C. FIDALGO HIJANO, J.A. GONZÁLEZ MARTÍN y R. GARCÍA GIMÉNEZ..... | 8-21  |
| <b>Control de la distribución de REE en soluciones termales alcalinas y reductoras del Pirineo Central (España).</b> <i>Control on the Rare Earth Elements distribution in alkaline and reducing thermal solutions of the Central Pyrenees (Spain).</i><br>B. BUIL, P. GÓMEZ, A. GARRALÓN, E. TORRES y M.J. TURRERO.....  | 22-32 |
| <b>Química del suelo y expansión de <i>Ailanthus altissima</i> (Mill.) Swingle.</b> <i>Soil chemistry and expansion of <i>Ailanthus altissima</i> (Mill.) Swingle.</i><br>M. CORRAL RIBERA, I.S. DE SOTO GARCÍA, C. FIDALGO HIJANO y R. GARCÍA GIMÉNEZ.....   | 33-43 |
| <b>El estado del arte de la fabricación del salitre en los inicios del s. XIX en España.</b> <i>The state of the art of the manufacture of saltpeter at the beginning of the XIX century in Spain.</i><br>S. ORDÓÑEZ y M.A. GARCÍA DEL CURA.....  | 44-53 |
| <b>Residuos de balasto como adiciones al cemento.</b> <i>Track ballast wastes on the railway as additions to cement.</i><br>S. YAGÜE GARCÍA, V.F. ROSALES PRIETO y C. GONZÁLEZ GAYA.....  | 54-70 |
| <b>Biocorrosión de acero al carbono bajo condiciones controladas.</b> <i>Biocorrosion of carbon steel under controlled conditions.</i><br>F. CÓRDOBA, J.A. GRANDE, A.T. LUÍS, M. CARABALLO y J.C. FORTES.....   | 71-80 |
| <b>Eliminación de hierro de losas de granito por lixiviación química con ácido oxálico.</b> <i>Iron removal from granite slabs by chemical leaching with oxalic acid.</i><br>M.J. GARCÍA-MARTÍNEZ, Y. SÁNCHEZ-PALENCIA, D. BOLONIO, M.F. ORTEGA, J.E. ORTIZ, J.F. LLAMAS y L. CANOIRA.....  | 81-90 |



**Caracterización de ceniza procedente de la erupción de la Isla de la Palma como constituyente del cemento Portland.**

*Characterization of ash from the La Palma island eruption as a constituent Portland cement.*

R. GARCÍA GIMÉNEZ, M. FRÍAS, R. VIGIL DE LA VILLA,  
M. ÁLAMO ÁLVAREZ y M.A. SANJUÁN.....91-80

**Caracterización geoquímica y movilidad de elementos traza para la restauración de suelos afectados por actividades mineras en la mina de Lousal (Portugal).** *Geochemical characterization and trace-element mobility assessment for the reclamation of soils affected by mining activities at the Lousal pyrite mine (Portugal).*

R. SÁNCHEZ-DONOSO, M.L. GARCÍA-LORENZO, J.M. ESBRI, P. HIGUERAS,  
E. CRESPO y J. LILLO.....99-115

**Estudio de la corrosión de acero en AMD mediante análisis gráfico-estadístico.** *Study of steel corrosion in AMD through graphical-statistical analysis.*

J.C. FORTES, J.A. GRANDE, A.T. LUÍS, F. CÓRDOBA, M. CARABALLO,  
J. CASTILLA, M. SANTISTEBAN, J.M. DÁVILA, A. SARMIENTO y  
C.A. RODRÍGUEZ.....116-125

**Contribuições da litogeoquímica na discriminação de processos sedimentares e metassomáticos dentro de halos exomórficos de pegmatitos evoluídos: conclusões do projecto LIGHTS.** *Contributions of lithogeochemistry to discriminate sedimentary and metasomatic processes within evolved pegmatite exomorphic haloes: insights from the LIGHTS project.*

J. CARDOSO-FERNANDES, M.A. RIBEIRO, A. LIMA, E. RODA-ROBLES,  
J. ERRANDONEA-MARTIN, I. GARATE-OLAVE y A.C. TEODORO.....126-136

**Riesgo de exposición a compuestos orgánicos provenientes de explotaciones de gas no convencional.** *Risk of exposure to organic compounds from unconventional gas developments.*

L. MA, A. HURTADO, S. EGUILIOR y J.F. LLAMAS BORRAJO.....137-144

**Combinación de métodos de laboratorio y modelización para la evaluación de incertidumbres en la técnica de déficit de radón.** *Combination of laboratory and modelling methods for the assessment of uncertainties in the radon-deficit technique.*



- F. BARRIO-PARRA, A. HIDALGO, H. SERRANO, M. IZQUIERDO-DÍAZ,  
L. ARÉVALO-LOMAS, B. BIOSCA, J. DÍAZ-CURIEL, R. MEDINA-FERRO,  
L.F. MAZADIEGO, L.J. FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ DEL ÁLAMO,  
A. ORDOÑEZ, R. ÁLVAREZ, J.A. GRANDE, J. LOREDO  
y E. de MIGUEL.....155-163
- Radioatividade de resíduos mineiros da exploração de carvão na Bacia Carbonífera do Douro (Portugal) - efeitos da autocombustão.** *Radioactivity of coal mining wastes in the Douro Coalfield (Portugal) - effects of self-combustion.*  
J.E. FILHO, J. RIBEIRO y A. PEREIRA.....164-174
- Geoquímica de Granitos Variscos del Área de Penedos-Borralha (Norte de Portugal).** *Geochemical Signatures of Variscan Granites from the Penedos-Borralha Area (Northern Portugal).*  
A. GONÇALVES, L. LIMA, H. SANT'OVAIA y F. NORONHA.....175-185
- Petrologia e geoquímica de diques hipabissais da área de Vila Nova de Foz Côa no norte de Portugal (Zona Centro Ibérica).** *Petrology and geochemistry of hypabyssal dykes from the Vila Nova de Foz Côa area of northern Portugal (Central Iberian Zone).*  
A.J.T. OLIVEIRA, H.C.B. MARTINS y H. SANT'OVAIA.....186-198
- Caracterização da fração inorgânica de carbonatos da Bacia Lusitânica (Portugal).** *Characterization of the inorganic fraction of carbonates from the Lusitanian Basin (Portugal).*  
P.A. GONÇALVES, R. SANTOS y D. FLORES.....199-207
- Método de colheita em águas superficiais para análise do gás radão: estudo preliminar em perfis transversais no rio Mondego (Portugal).** *Surface water sampling method for radon gas analysis: preliminary study on transverse profiles in the Mondego River (Portugal).*  
G. LUÍS, J. CARVALHO y A. PEREIRA.....208-213
- Geochemistry of the Rare Earth Elements in Granites from Northern and Central Portugal and Castilla-León in Spain.** *Geoquímica dos elementos de terras raras nos granitos das regiões Norte e Centro de Portugal e de Castela e Leão em Espanha.*  
A. MOTA, A. GONÇALVES, O. FADÓN y F. NORONHA.....214-222



- Magmatic sources and emplacement mechanisms of the Santa Eulália Plutonic Complex facies: integrating geochronological and geochemical data.** *Fontes magmáticas e mecanismo de instalação das fácies do Complexo Plutónico de Santa Eulália: integração de dados geocronológicos e geoquímicos.*  
C. CRUZ, J. ROSEIRO, H.C.B. MARTINS, P. NOGUEIRA, F. NORONHA y H. SANT'OVAIA.....223-231
- Caracterización geoquímica de formaciones geológicas lacustres en España Central.** *Geochemical characterization of geological lacustrine formations in Central Spain.*  
J.E., ORTIZ, T. TORRES, Y. SÁNCHEZ-PALENCIA, I. QUÍLEZ, J. LLAMAS, M.J. GARCÍA y I. LÓPEZ CILLA.....232-240
- Suscetibilidade magnética de xistos negros associados a mineralizações de Cu em Portugal: correlação com a mineralogia e composição química.** *Magnetic susceptibility of black shales associated with Cu mineralization in Portugal: correlation with mineralogy and geochemical composition.*  
V. LARANJEIRA, J. RIBEIRO, N. MOREIRA, P. NOGUEIRA, H. SANT'OVAIA y D. FLORES.....241-250
- Assinatura geoquímica de fluidos ígneos nos carvões da Bacia Carbonífera do Douro: setores de São Pedro da Cova e Pejão.** *Geochemical signature of igneous fluids in the coals of Douro Carboniferous Basin: São Pedro da Cova and Pejão coalfields.*  
M. COSTA, H. MOURA, A. PINTO DE JESUS y D. FLORES.....251-264
- Potentially toxic elements in mining waste affected by coal-fires in a Douro Coalfield waste pile.** *Elementos potencialmente tóxicos em resíduos mineiros afetados por autocombustão de carvão numa escombreira da Bacia Carbonífera do Douro.*  
P. SANTOS, M. MONTEIRO, J.A. RIBEIRO, C. PEREIRA, J. ESPINHA MARQUES, J. RIBEIRO, M. AZENHA y D. FLORES.....265-274
- Análisis de la distribución del contenido de metal(oid)es en presas mineras mediante el uso de técnicas geoquímicas y geofísicas (ERT, IP): mina Federico (La Carolina, sur de España).** *Analysis of the spatial distribution of metal(loid) contents in tailings dams with geochemical and geophysical techniques (ERT, IP): Federico mine (La Carolina, southern Spain).*  
R. MENDOZA, J. MARTÍNEZ, J. REY, M.C. HIDALGO y M.J. CAMPOS.....275-283



**Mineralogía y microanálisis frente a extracción secuencial química en suelos afectados por antigua minería de Sb.**

*Mineralogy and microanalysis versus chemical sequential extraction in soils affected by old Sb mining.*

J. ÁLVAREZ-QUINTANA, A. ORDOÑEZ, E. GARCÍA-ORDIALES,  
F. BARRIO-PARRA, P. CIENFUEGOS, M. IZQUIERDO y R. ÁLVAREZ.....284-293

**Evaluación de la contaminación por elementos potencialmente tóxicos cerca de áreas mineras auríferas en Santa Rosa (El Oro), Ecuador.** *Assessment of potentially toxic elements contamination near gold mining areas in Santa Rosa (El Oro), Ecuador.*

A. VALDIVIEZO, D. CAPA SARANGO, S. JIMÉNEZ-OYOLA,  
J. CEDEÑO LAJE, E. CHAVEZ, P. ROMERO CRESPO y P. VALVERDE ARMAS.....294-302

**Impacto ambiental das atividades mineiras da Faixa Pirítica Ibérica na hidrobiologia (águas ediatomáceas) de sistemas acuáticos.** *Environmental impact of mining activities from the Iberian Pyritic Belt in the hidrobiology (waters and diatoms) of aquatic systems.*

A.T. LUÍS, J.A. GRANDE, F. CÓRDOBA, M. CARABALLO,  
J.C. FORTES, M. SANTISTEBAN, J.M. DÁVILA, A. SARMIENTO  
y E. FERREIRA DA SILVA.....303-312

**Geoquímica de los feldespatos: las arcillas o materia prima crítica y de interés industrial, activadas térmicamente, para aminorar bastante los derechos de emisión de CO<sub>2</sub> de las cementeras y su contribución al calentamiento global.**

*Geochemistry of feldspars: clays or critical raw material of industrial interest, thermally activated, to significantly reduce the CO<sub>2</sub> emission rights of cement plants and their contribution to global warming.*

C. PEDRAJAS, C. ARÁMBURO, L.F. DE PINHO y R. TALERO.....313-323

**Biomarcadores y contaminación por metales en el registro del Holoceno de la Bahía de Cartagena (SE de España).** *Biomarkers and metal pollution in the Holocene record of Cartagena Bay (SE Spain).*

J.E. ORTIZ, T. TORRES, Y. SÁNCHEZ-PALENCIA, M. ROS, S. RAMALLO,  
I. LÓPEZ-CILLA, L.A. GALÁN, I. MANTECA, T. RODRÍGUEZ-ESTRELLA,  
A. BLÁZQUEZ, A. GÓMEZ-BORREGO, B. RUIZ-ZAPATA, M.J. GIL, D. MARTÍN  
Y I. ARRIBAS.....314-332



**Caracterización ambiental del entorno de los bonales de Puebla de don Rodrigo  
(Ciudad Real): análisis químico semicuantitativo.**

*Environmental characterization of the surroundings of the bonales of Puebla de don Rodrigo  
(Ciudad Real): semi-quantitative chemical analysis.*

**de Soto García, I.S.<sup>1</sup>, Corral Ribera, M.<sup>2</sup>, Fidalgo Hijano, C.<sup>2</sup>, González Martín, J.A.<sup>2</sup>, García  
Giménez, R.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Universidad Pública de Navarra. Dpto. Ciencias, isabelsonsoles.desoto@unavarra.es

<sup>2</sup> Universidad Autónoma de Madrid. Dpto. Geografía, mario.corral@uam.es, concepcion.fidalgo@uam.es,  
juanantonio.gonzalez@uam.es

<sup>3</sup> Universidad Autónoma de Madrid. Dpto. Geología y Geoquímica, rosario.garcia@uam.es

**Abstract:** The Bonales constitute a set of acid peat bogs of reduced extension, located in some mountains in the center of the Iberian Peninsula, specifically, those located in the surroundings of Puebla de Don Rodrigo, Ciudad Real (Spain). These are outstanding landscape elements with abundant water, peaty soil and specific vegetation – a refuge for Atlantic species – in the middle of a space with a Mediterranean climate. They have a high territorial dispersion, small size and are located in depressions fed by flows of superficial and hypodermic waters. This work aims to advance in the knowledge of the environmental conditions that interact in this territory's landscape where anthropic disturbance has been intense. For this, the record that the different natural and human processes have left in the territory has been studied, through the semi-quantitative chemical analysis of sediment and water samples. Special attention has been considered to the comparative analysis between the content of the main elements collected in the peat bogs themselves and in the geomorphological units of their immediate surroundings.

**Keywords:** bonales, Central Spain, chemical analysis, Ciudad Real, peat bogs.

**Resumen:** Los Bonales constituyen un conjunto de turberas ácidas de extensión reducida, localizadas en algunas montañas del centro de la Península Ibérica y entre ellas las ubicadas en los alrededores de Puebla de Don Rodrigo, Ciudad Real (España). Se trata de elementos paisajísticos destacados con abundante agua, suelo turboso y vegetación específica – refugio de especies atlánticas – en medio de un espacio de clima mediterráneo. Presentan una elevada dispersión territorial, reducido tamaño y se emplazan en depresiones alimentadas por flujos de aguas superficiales y subsuperficiales. Este trabajo tiene por objeto avanzar en el conocimiento de las condiciones ambientales que interactúan en el paisaje de este territorio donde la intervención antrópica ha sido intensa. Para ello se ha estudiado el registro que los diferentes procesos naturales y humanos han dejado en el territorio, mediante el análisis químico semicuantitativo de muestras de sedimentos y aguas. Atención primordial se ha prestado al análisis comparativo entre el contenido de los principales elementos recogidos en las propias turberas y en las unidades geomorfológicas de su entorno inmediato.

**Palabras clave:** análisis químico, bonales, centro de España, Ciudad Real, turberas.





## 1. Introducción

Las turberas en la Península Ibérica constituyen hábitats propios de la región Atlántica o de altitudes elevadas; así, la mayoría se localizan en la mitad septentrional, sobre todo en zonas con cierta influencia oceánica y en áreas de alta montaña de Pirineos, Sistemas Central e Ibérico, Cordillera Cantábrica o Macizo Galaico. En el centro peninsular se ubican en determinados parajes de la Sierra de Ayllón, Sierra Morena, Montes de Toledo o Sierra Madrona.

El presente trabajo se centra en el estudio de turberas, conocidas localmente como “bonales”, que se disponen en ambas vertientes del valle medio del Guadiana, dentro del ámbito municipal de Puebla de Don Rodrigo (Ciudad Real, Castilla-La Mancha). Configuran un ecosistema de gran interés, protegido por la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha, bajo la figura de Microrreserva natural debido a su alto valor ambiental.

Son sistemas complejos con una flora peculiar y hábitat exclusivos, en los que se produce un micromosaico de comunidades vegetales, diferenciadas en función de una serie de factores ecológicos entre los que se muestran, como determinantes, los que afectan al régimen hídrico. A pesar de tratarse, por lo general, de enclaves aislados y de pequeñas dimensiones, presentan un gran interés botánico debido a sus particularidades que los distinguen de otras zonas húmedas. Su principal valor proviene de la riqueza florística que sustentan, con especies singulares y endémicas que se desarrollan en hábitats muy restringidos y frágiles, como los brezales higrófilos de *Erica tetralix* y las comunidades de *sphagnos*. Algunos bonales contienen abombamientos turbosos o “vejigas” (como se les conoce en la zona), dispositivos no solo de alto interés botánico sino también geomorfológico.

Todo lo anteriormente dicho motivó su inclusión en los hábitats prioritarios de la Directiva 92/43/CEE, y en los de protección especial definidos en la Ley 9/1999 de Conservación de la Naturaleza. Al mismo tiempo, muchas de las especies que se encuentran en estos bonales están incluidas en el Catálogo Regional de Especies Amenazadas de Castilla-La Mancha.

La propia singularidad del ecosistema le confiere una enorme sensibilidad ante cualquier impacto que se produzca en el mismo. Probablemente los tres factores que más influyen en su cubierta vegetal sean el tiempo de permanencia de agua en la superficie del suelo, la pendiente del terreno y los manejos humanos inadecuados. Entre otros, los principales impactos antrópicos que han sufrido estos humedales están relacionados con la agricultura, la ganadería, el uso cinegético, las repoblaciones de pinos, chopos y eucaliptos realizadas desde los años 40 hasta nuestros días; y/o la creación de carreteras, cortafuegos, embalses (y otras infraestructuras de retención de agua) o ciertos servicios turísticos (García Río, 2001 y 2007). Todas estas intervenciones provocan el desecamiento del terreno y debido a su gran dependencia del régimen hídrico, cualquier alteración de éste (extracciones de agua, drenajes, desecaciones, contaminación), tiene una enorme trascendencia

El entorno de los bonales de Puebla de Don Rodrigo, se inserta geológicamente en el Macizo Hespérico meridional (García Rayego, 1997), zócalo constituido por roquedos intensamente deformados mediante fallas generadas durante diversas fases de la orogenia Hercínica o Varisca. Los más antiguos son de edad precámbrica y se asocian a un conjunto de discontinuos afloramientos de pizarras y grauvacas sobre los que yace, en discordancia, una potente serie de materiales ordovícicos vinculados a un bajo nivel del



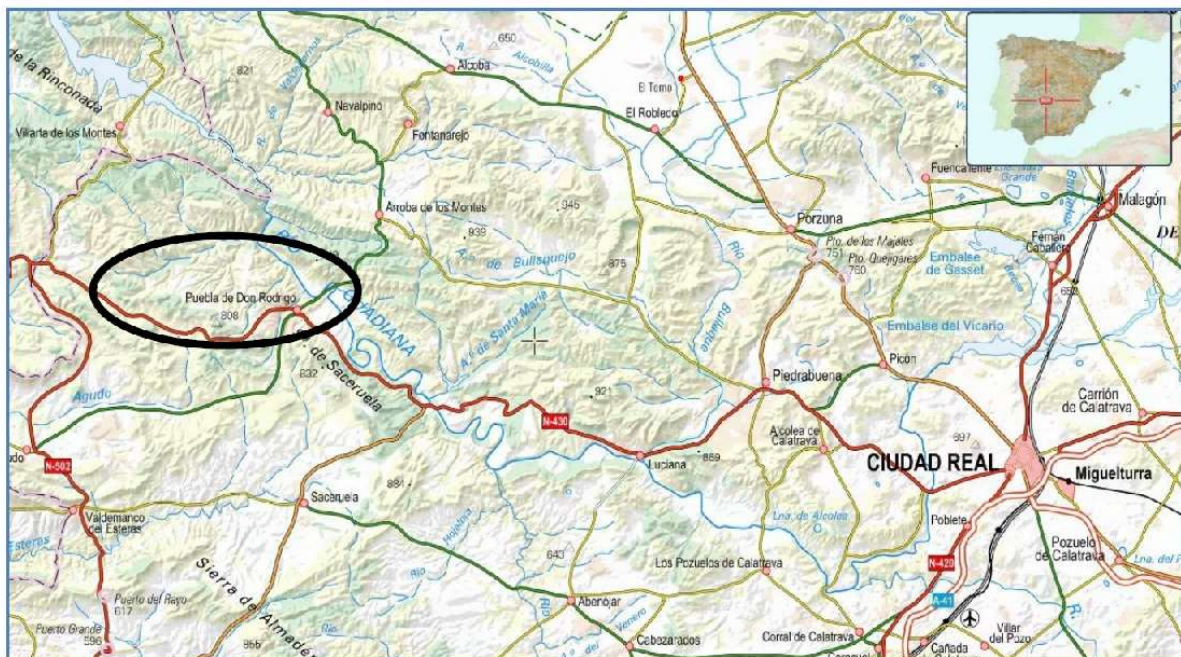
metamorfismo regional, esencialmente cuarcitas, cuya resistencia a la erosión motiva que las cimas de las numerosas sierras que estructuran el relieve de esta zona coincidan, casi siempre, con esta litología.

recogidos en las propias turberas y en las unidades geomorfológicas de su entorno inmediato.

## 2. Metodología

En anteriores publicaciones (López-Sáez *et al.*, 2014/15; Fidalgo *et al.*, 2018 y 2020) se ha puesto el acento en la reconstrucción del paisaje de este ámbito, mediante fuentes documentales y cartográficas, así como los diferentes usos de suelo desarrollados en el entorno y que han afectado de uno u otro modo al complejo de humedales. El objetivo de la presente investigación es abordar el estudio del registro que los procesos naturales y humanos han dejado en el territorio a través del análisis químico semicuantitativo de muestras de sedimentos y aguas. Para ello se ha prestado atención a la comparación entre el contenido de los principales elementos

Tras un minucioso trabajo de campo, se seleccionaron algunos bonales para realizar una sistemática recogida de muestras en función de su grado de conservación: (i) aquellos que presentan un mayor número de impactos como el Bonal de los Terreros y Bonal del Abulagar, ubicados en la zona antes denominada Vereda o Senda de los Bonales y en la actualidad, Camino de las Parcelas (ii) y entre los mejor conservados, el Bonal del Barranco de los Membrillos (Figura 1). Así mismo se procedió a la recogida de sedimentos en el entorno inmediato a las turberas a fin de realizar un análisis comparativo.



*Figura 1. Localización de La Puebla de Don Rodrigo (Ciudad Real).*

Las muestras fueron objeto de diferentes ensayos de laboratorio. Entre ellos destacan los aplicados a los elementos sedimentarios en el entorno de los bonales y que han sido de

índole textural, mineralógica, etc. Por otro lado, se han analizado también las aguas, dada su importancia en este ecosistema, a fin de conocer sus parámetros básicos -pH y



conductividad eléctrica- así como sus componentes hidroquímicos. Además, se ha realizado un análisis químico semicuantitativo de las muestras de suelos con medida en espectrometría ICP/MS. El espectrómetro empleado ha sido ICP-MS Elan 6000 Perkin Elmer Sciex con autosampler AS91.

El análisis mineralógico se ha realizado en un difractómetro SIEMENS D-5000. Los espectros de polvo desorientado se han registrado desde 3° a 65° con una velocidad de barrido de 2° por minuto. El tubo generador de rayos X utiliza como cátodo un filamento de wolframio y como ánodo una placa de cobre (CuK). La intensidad de corriente y voltaje aplicados al tubo generador de rayos X ha sido de 30 mA y 40 Kv y las rendijas de divergencia y recepción de 1 y 0,18 grados, respectivamente.

Además, se ha llevado a cabo un análisis de pH y conductividad eléctrica del perfil, medido de acuerdo con la norma ISO 10390:2005. Para ello, las muestras fueron secadas al aire y tamizadas. Se prepararon suspensiones de las mismas en agua (1:5) agitando vigorosamente durante 10 minutos. A continuación, se mantuvieron en reposo para llevar a cabo las medidas de pH y conductividad eléctrica en el sobrenadante, utilizando un pHmetro Inolab y un conductímetro Crison. En todo momento, la temperatura de trabajo ha sido  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Desde el punto de vista estadístico se ha realizado un análisis de la ANOVA de un factor para ver las diferencias significativas en el contenido de materia orgánica y elementos mayoritarios entre las muestras recogidas en los bonales (Terrenos, Abulagar y Barranco de los Membrillos) y las correspondientes en las formaciones geomorfológicas que bordean los bonales de los Terreros y del Barranco de los Membrillos. Por otro lado, se ha efectuado un análisis de discriminante para conocer qué variables explican mejor la agrupación de las muestras, utilizando para ello los datos de

elementos químicos minoritarios y agrupando las muestras en función de su procedencia (Los Terreros, El Abulagar y Los Membrillos). Para este estudio se ha utilizado el programa estadístico SPSS versión 27.

### 3. Resultados

La mayor parte de los elementos químicos identificados en el seno de las turberas, así como de los materiales detríticos con los que sus musgos se entremezclan, proceden del aporte vinculado a la acción de la escorrentía y de sus efectos erosivos, del transporte (en forma sólida o iónica) y sedimentación, así como del conjunto de reacciones biológicas desencadenadas por la acción de las bacterias anaeróbicas.

#### 3.1. Análisis de las muestras recogidas en las formaciones geomorfológicas que bordean los bonales.

Los elementos aportados desde los dispositivos geomorfológicos provienen tanto de flujos de origen longitudinal desarrollados desde las cabeceras de los arroyos, como de aguas de procedencia lateral que descienden por las vertientes de los valles mediante arroyadas. No faltan autores (Miller y Orbock, 2007) que contrastan el notable conocimiento, ya adquirido, acerca de la movilización, por ejemplo, de nutrientes vinculada a los flujos de agua y el todavía escaso sobre los procesos naturales que envuelven la liberación, migración y sedimentación de los distintos componentes metálicos y metaloides en el dominio de las laderas y de los fondos de valle. Junto a los elementos transportados por las aguas, destaca la lógica presencia de azufre, a veces en notables cantidades y bien conocida desde hace tiempo tanto en turberas actuales (Casagrande, 1987) como en yacimientos de carbón pertenecientes a distintas edades geológicas (Querol *et al.*, 1989). El ciclo bioquímico del azufre es muy dinámico en el seno de las turberas y su mayor o menor

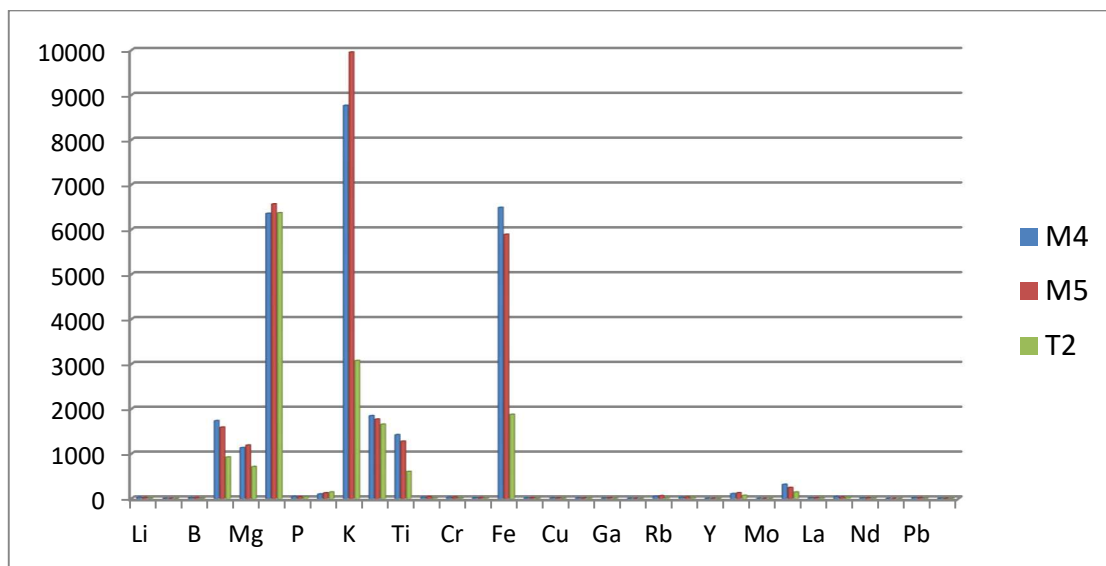


presencia en ellas es reflejo de la actividad bacteriana, relacionado con las condiciones ambientales -anóxicas/óxicas- registradas en cada conjunto (Casagrande, 1987).

La naturaleza esencialmente metamórfica de los roquedos de la zona y la existencia de un denso y frecuente entramado dispositivo filoniano, así como de las formaciones sedimentarias (rañas y coluviones) abastecidas detríticamente por la erosión, explica la naturaleza, diversidad y valor de la mayoría de las concentraciones de los elementos identificados en este estudio (Figura 2). A ello hay que añadir otras posibles fuentes de alimentación vinculadas al posible aporte de elementos desde los mantos de alteración desarrollados antes, especialmente sobre los afloramientos de pizarras ordovícicas detectados en el entorno.

Muchos de estos elementos (Na, P, K, Mg, Al, Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Be, Fe, Pb) suelen estar

incluidos en tipos de roquedos semejantes a los de Puebla de Don Rodrigo (Turekian, 1971; Miller y Orbock, 2007). Así, en las unidades geomorfológicas analizadas destaca una cierta homogeneidad en la presencia de estos elementos, normales a la vista de los substratos paleozoicos, siendo los más representativos K, Al, Ca, Ti, Mg y Ba. La presencia de hierro se vincula con la notable cantidad de óxidos que de esta naturaleza están presentes en las cuarcitas y pizarras ordovícicas de la zona. Indicios de Fe-(Mn) se han identificado, también, en fisuras o en pequeñas masas que impregnan la cuarcita armoricana o en pequeñas concentraciones englobadas en las rañas (ITGE, 1989). A destacar la existencia de Pb-Zn-Cu cuya incorporación se relaciona con las movilizaciones mineralógicas incluidas en los numerosos filones que atraviesan las estructuras paleozoicas, algunos de los cuales fueron explotados por la minería en Puebla de Don Rodrigo.



**Figura 2.** Comparación de los elementos detectados en los materiales finos vinculados a las formaciones geomorfológicas que bordean los bonales. M4: Coluvión antiguo; M5: Raña y T2: Coluvión histórico.

3.2. *Análisis de las muestras recogidas en las acumulaciones de turba.*

Todas las muestras presentan, obviamente, una composición de naturaleza orgánica mayoritaria (Figura 3). En el abombamiento

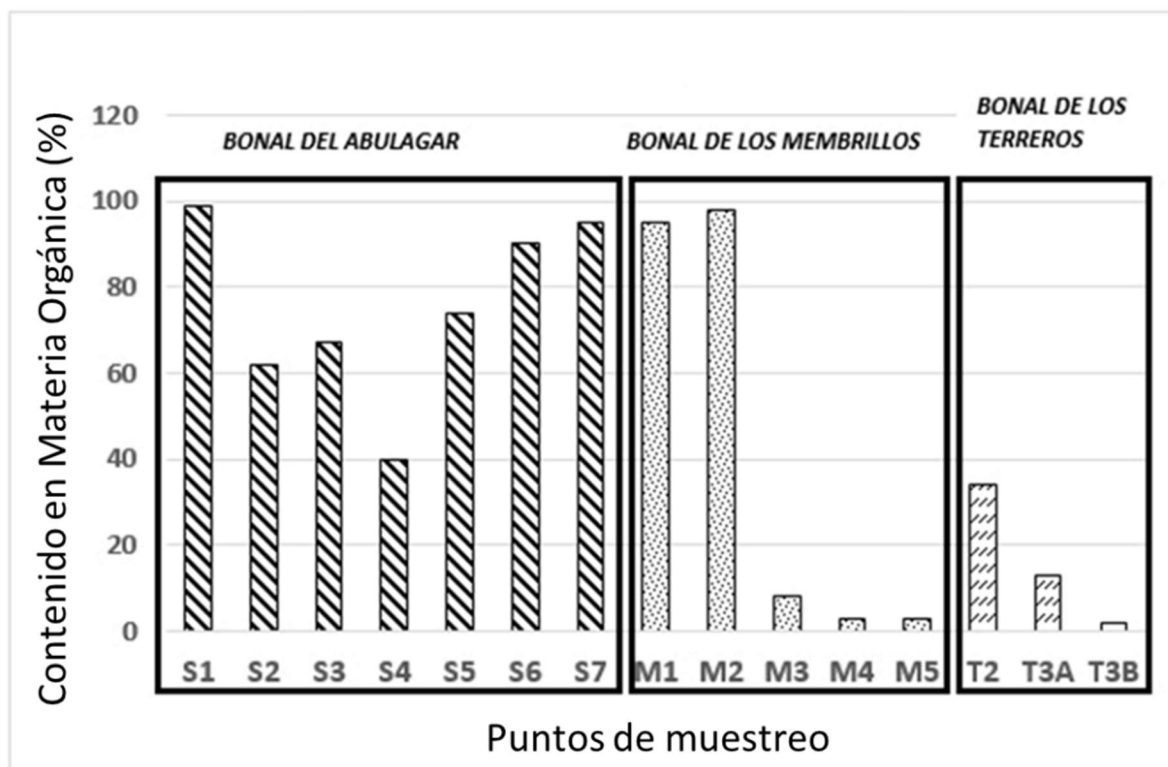


turboso sondeado en el Bonal del Abulagar, el contenido en materia orgánica oscila entre el 62% (S2- 20 cm de profundidad) y el 95-99% (S7 -1,10 cm- y S1 -10 cm-), respectivamente. Solo la muestra a 50 cm de profundidad (S4) tiene valores por debajo del 50%. Ello podría ser la evidencia de dos fases en el desarrollo de esta acumulación.

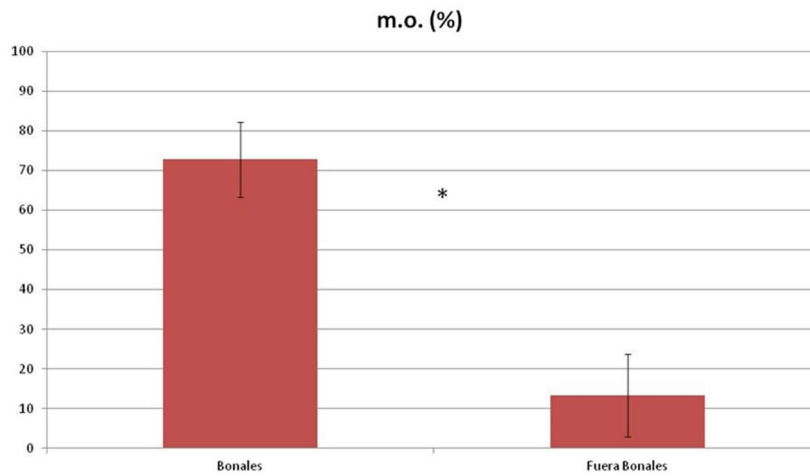
La situación es muy diferente en el Bonal de los Terreros: la muestra T3A, inicialmente asimilable a materia orgánica, tan sólo presentó una reducida cantidad de ésta (13%) y por encima de ella, la muestra superior (T3B), sólo 2%. Extrañamente la toma en la matriz fina recogida en la ladera de algunos retazos detríticos fue la que presentó valores

más elevados (34%), pudiendo evidenciar la existencia de una antigua turbera erosionada actualmente por un pequeño cauce y con abundante material detrítico.

En el Bonal del Barranco de los Membrillos, las muestras de turba tenían muy pocos materiales terrígenos (<10%), mientras que las formaciones geomorfológicas se hallaban constituidas al 100% por aquellos. La materia orgánica es muy elevada en las muestras de turba M1 y M2, con porcentajes de 95% y 98%, respectivamente, para descender, ladera abajo, en M3 (8%) al acoger a las fracciones detríticas desplazadas por la vertiente. Los mínimos valores se sitúan en las formaciones superficiales, M5 y M4 (3%).



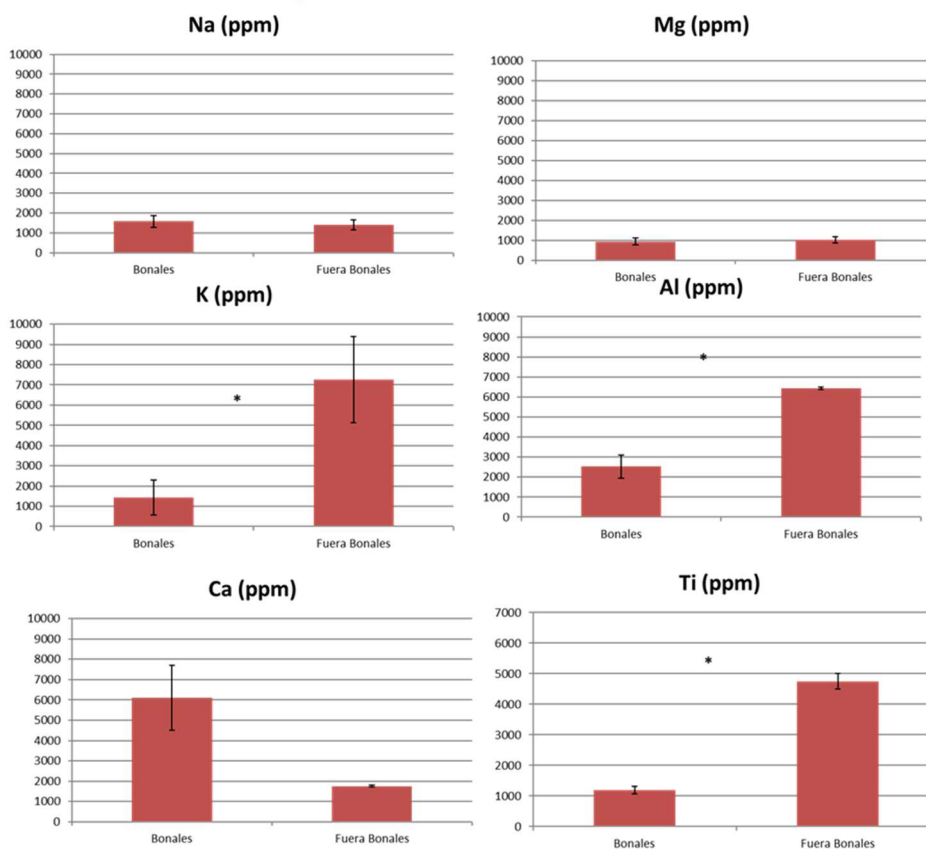
**Figura 3.** Contenido en materia orgánica en las muestras recogidas. Muestras en el Bonal del Abulagar: -10 cm (S1), -20 cm (S2), -30 cm (S3), -50 cm (S4), -60 cm (S5), -80 c, (S6) y -1,10-1.20 cm (S7). Muestras en el Bonal de los Terreros: fondo de valle (T3A), en la matriz fina de algunos retazos detríticos alojados también en el fondo del valle (T3B), o en la ladera (T2). Muestras en Bonal de los Membrillos: M5 corresponde a los sedimentos de la raña que descienden desde el segmento superior de la ladera; M4 pertenece a un antiguo coluvión compactado que aflora en el borde occidental del bonal; M1, M2, M3, corresponden a materiales obtenidos en la propia turba.



**Figura 4.** Contenido en materia orgánica de las muestras estudiadas. \* Presenta diferencias significativas ( $P < 0,05$ ).

La Figura 4 muestra el contenido de materia orgánica en las muestras procedentes de los bonales y de formaciones adyacentes a los mismos. Se observan diferencias significativas

estadísticamente al 5% en el contenido en materia orgánica, siendo este contenido mayor en las muestras recogidas en los propios bonales.



**Figura 5.** Contenido de cationes mayoritarios de las muestras estudiadas. \* Presenta diferencias significativas ( $P < 0,05$ ).



Texturalmente en todas las muestras predominan limos (54%-67%) en detrimento de las arcillas (31%-41%). En el aspecto mineralógico aparece cuarzo (70-95%) y filosilicatos, con caolinita en casi todas ellas, llegando en algunas este mineral de la arcilla, hasta el 90%. La concentración más alta de Pb (22 ppm) se logra en la muestra S1. A destacar la presencia de Al en el Bonal de los Terreros (8126 ppm/12578 ppm en las zonas más profundas) con mínimo a los 10 cm de profundidad (S1) del Abulagar.

Estudiando los cationes mayoritarios de las muestras (Ca, Mg, Na, Al, K y Ti), se han observado diferencias en el contenido en Al, Ti y K, siendo estos valores más altos los de formaciones geomorfológicas que bordean los bonales de los Terreros y del Barranco de los Membrillos que en las muestras de los bonales propiamente dichas. Sin embargo, en el contenido de Na, Mg y Ca no hay diferencias entre los grupos y las probabilidades de que las muestras de los bonales sean iguales a las muestras de las otras formaciones geomorfológicas son del 78%, 73% y 17% para Na, Mg y Ca, respectivamente (Figura 5). Debido a la naturaleza ácida de los roquedos geológicos, las aguas de estos bonales minerotróficos (Tabla 1) ofrecen valores de pH

bajos, inferiores a 6,0 (5,17- 5,94) con sólo una muestra (T3) superando este umbral (6,72). Los valores de conductividad eléctrica son también mínimos lo que se vincula a una débil carga hidroquímica: existen valores reducidos -28,7 y 30,4 dS/m-. La conductividad eléctrica más elevada tan sólo alcanzó 129,4 dS/m en uno de los bonales analizados (Bonal del Abulagar).

En lo que respecta a su hidroquímica, destacar cómo su contenido en nutrientes no es excesivamente alto, a pesar del frecuente paso del ganado al interior de ciertos bonales: los nitratos oscilan entre 4-7 mg/L; el amonio entre 0,3 y 2,8 mg/L y los nitritos ofrecen una presencia tolerable dado que no superan el valor de 0,12 mg/L. Mayor presencia es la de los fosfatos (4-15 mg/L), sin duda, vinculados a la incorporación de fertilizantes en las tierras de labor que bordean las vaguadas donde se ubican los bonales. Apoya esta sugerencia el que uno de los bonales más alejados del término municipal, y con menor actividad agraria en sus alrededores -Bonal de los Membrillos-, sea el que ofrezca valores más reducidos de este elemento. Mientras que en las aguas del Bonal de los Terreros se halla la concentración de fosfatos más notable, relacionada con las prácticas agrarias de las rañas inmediatas.

*Tabla 1. Parámetros medidos en las aguas de los bonales.*

| Parámetros                 | Bonal de los Terreros |      |      | Bonal del Abulagar | Bonal Barranco de los Membrillos |      |
|----------------------------|-----------------------|------|------|--------------------|----------------------------------|------|
|                            | T1a                   | T1b  | T1c  |                    | M1a                              | M1b  |
| Temperatura campo (°C)     | 30,5                  | 20,7 | 21,0 | 26,6               | 18,1                             | 20,4 |
| Conductividad campo (dS/m) | 72,4                  | 48,5 | 44,3 | 129,4              | 28,7                             | 30,4 |
| pH campo                   | 5,88                  | 5,94 | 6,72 | 5,54               | 5,17                             | 5,67 |
| Nitratos (mg/L)            | 7                     | 5    | 5    | 6                  | 4                                | 4    |
| Fosfatos (mg/L)            | 10                    | 6    | 12   | 15                 | 4                                | 5    |
| Amonio (mg/L)              | 0,3                   | 1,22 | 0,4  | 2,8                | 0,8                              | 0,4  |
| Nitritos (mg/L)            | 0,08                  | 0,10 | 0,04 | 0,12               | 0,03                             | 0,05 |



Además de valores típicos en sus componentes mayoritarios (Na, Mg, Si, K, Ca, Fe) destacan mínimas concentraciones de Hg, siendo T1a la muestra con mayor concentración (42µg/L) de todas las aguas estudiadas, y también la que dispone de los valores más elevados de Cd (338µg/L). Las aguas que ocasionan el hidromorfismo de este bonal tienen la conductividad más alta (129,4 dS/m) y son las que incorporan mayor cantidad de nutrientes, tanto en fosfatos (15 mg/L), como en amonio (2,8 mg/L) y nitritos (0,12 mg/L). Junto a sus componentes mayoritarios (Na, Mg, Si, K, Ca) incluyen las concentraciones más elevadas de Al (297 µg/L), Fe (1864 µg/L), Cu (30 µg/L), Ba (274 µg/L); los metales pesados Hg y Pb están en cantidad moderada (21 µg/L y 3 µg/L), aunque éstas son las aguas que incluyen mayor cantidad de plomo.

Por último, las aguas que descienden por la ladera hacia el Bonal del Barranco de los Membrillos proporcionan, en su segmento medio (Membrillos 1), el pH más bajo (5,17), mientras que en el basal (Membrillos 2), el valor asciende a 5,67. Los valores de conductividad eléctrica son muy bajos ( $\approx$ 30 dS/m). Al estar más alejadas de la población y de los usos de suelo, los nutrientes son escasos, tanto en nitratos (4,0 mg/L), como en fosfatos (4,0 y 5,0 mg/L) y nitritos (0,03 y 0,05 mg/L); escapa a esta consideración la concentración de amonio, aunque es baja (0,8 y 0,4 mg/L). Por su parte, sobresalen las cantidades de Sc (1369 µg/L) y Zn (144 µg/L) en una de las muestras, contrastando con las del resto de las aguas ya que en ellas sólo aparecen como trazas.

Las aguas retoman la mayor parte de los elementos detectados en la fracción mineral de las distintas formaciones geomorfológicas analizadas y sobre las que circulan sus flujos. Por ello ofrecen, además de iones contaminantes y nutrientes, otros de naturaleza metálica, metaloide junto con

mínimos radionucleídos. Así, dominan Ca, K, Mg, Na, Si y Fe. Por su parte, el aluminio muy bien representado en la fracción mineral, se reduce de modo muy notorio en las aguas a consecuencia de su muy baja solubilidad, aunque las cifras son relativamente elevadas (39 µg/L -319 µg/L) para este elemento, merced al bajo valor del pH de las aguas.

El aluminio está muy bien representado en la fracción mineral pero no en las aguas (39 µg/L -319 µg/L). Su concentración en aguas naturales es bastante baja (10 µg/L) estableciéndose un límite para las aguas de consumo humano en 100 µg/L (Baird, 2001).

Comentario semejante podría aplicarse al Sr, con concentraciones que ofrecen valores comprendidos entre 11 µg/L y 103 µg/L, muchos de ellos superiores a 60 µg/L, pero en las aguas desciende drásticamente (1 µg/L-21 µg/L). También están presentes los tres metales pesados más estudiados (Pb, Hg y Cd) por su elevada toxicidad donde pueden llegar a ser nocivos para los seres vivos (Manaham, 2000; Llugany *et al.*, 2007; Prieto *et al.*, 2009). No obstante, estas concentraciones son bajas, salvo algún caso. El plomo no aparece en todas las muestras de agua y cuando lo hace, oscila entre 1/3µg/L; mayor presencia tiene Cd que está incorporado en todas las muestras con valores que fluctúan entre 4 µg/L y 338 µg/L; semejante comportamiento tiene el mercurio.

Llama la atención, por un lado, que el Hg no aparece en los dispositivos geomorfológicos y, sin embargo, está presente en las aguas que discurren por los bonales (10 µg/L -42 µg/L); y por otro, que el cadmio ofrezca valores de 4 µg/L -338 µg/L en las aguas y, por el contrario, no haya sido detectado en el análisis de la fracción mineral de las anteriores unidades.





En la zona de estudio, dada la ausencia de importantes industrias, el mercurio no parece ofrecer un carácter autóctono procedente del lixiviado de las rocas y suelos del entorno. Quizás haya que pensar en un origen alóctono, más o menos cercano, debido al tratamiento volátil efectuado históricamente en las famosas explotaciones de mercurio, sitas más al sur de la provincia, en la localidad de Almadén. A tener también en cuenta que no faltan autores que han comprobado la liberación de mercurio natural producido por la descomposición de la materia orgánica cubierta de agua ocasionada por las bacterias anaeróbicas. El cadmio puede haber tenido, también, una procedencia atmosférica, pero es más probable que su presencia en las aguas sea debida a la diseminación de fertilizantes de fosfato, que incluyen cadmio iónico (Baird, 2001), en los terrenos cultivados adyacentes.

Para el estudio de los elementos minoritarios, se ha realizado un análisis discriminante, agrupando las muestras en

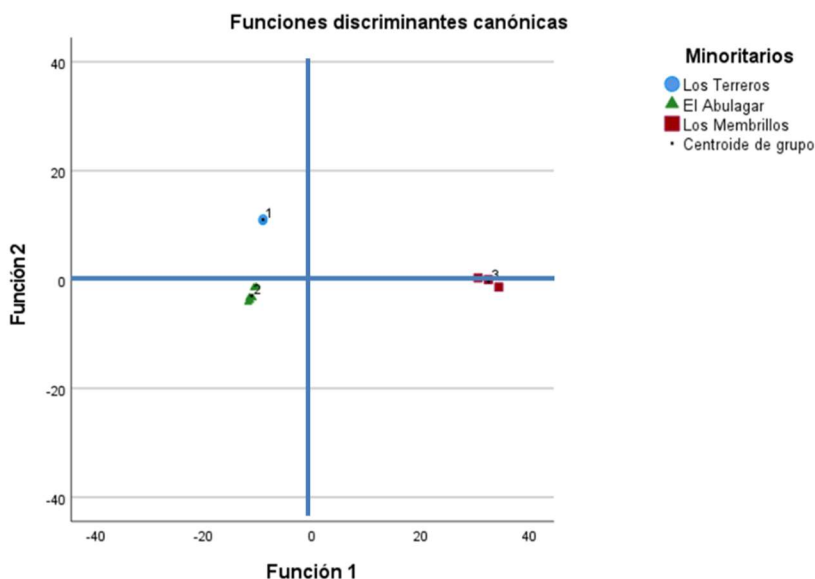
función de su procedencia (Los Terreros, El Abulagar y Los Membrillos) (Figura 6).

Se observa que las muestras se agrupan según el siguiente patrón:

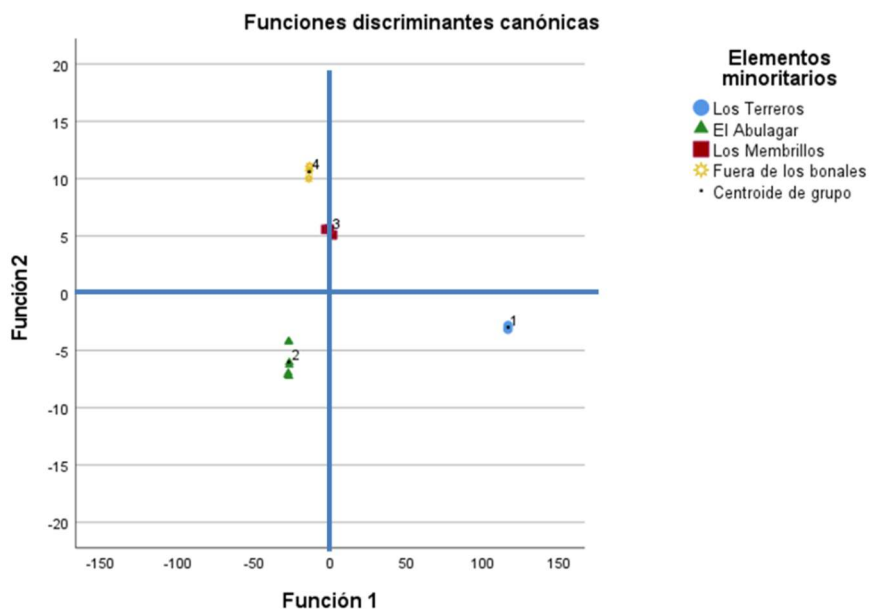
- Los Terreros: muestras con contenido similar de galio, manganeso, cobre, hierro y vanadio
- El Abulagar: idem de zinc, hierro, cromo, vanadio y galio
- Los Membrillos: ídem de rubidio, cromo, manganeso, hierro y zinc.

Si en este estudio se incluyen las muestras recogidas fuera de los bonales se observan 4 grupos con contenidos químicos similares (Figura 7):

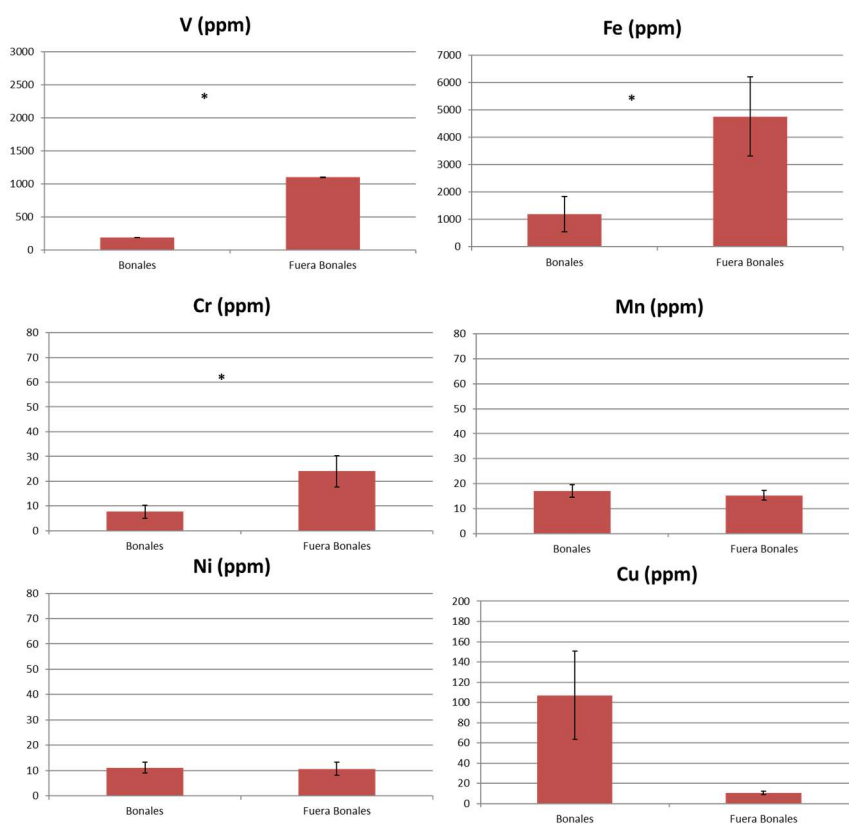
1. Muestras de Los Terreros: hierro, vanadio, zinc, ytrio, manganeso y cobre
2. Muestras de El Abulagar: hierro, vanadio, zinc y níquel
3. Muestras de Los Membrillos: rubidio, cerio, manganeso, ytrio y cobre
4. Muestras fuera de los bonales con similares valores de zinc, vanadio y níquel, rubidio, cerio y manganeso.



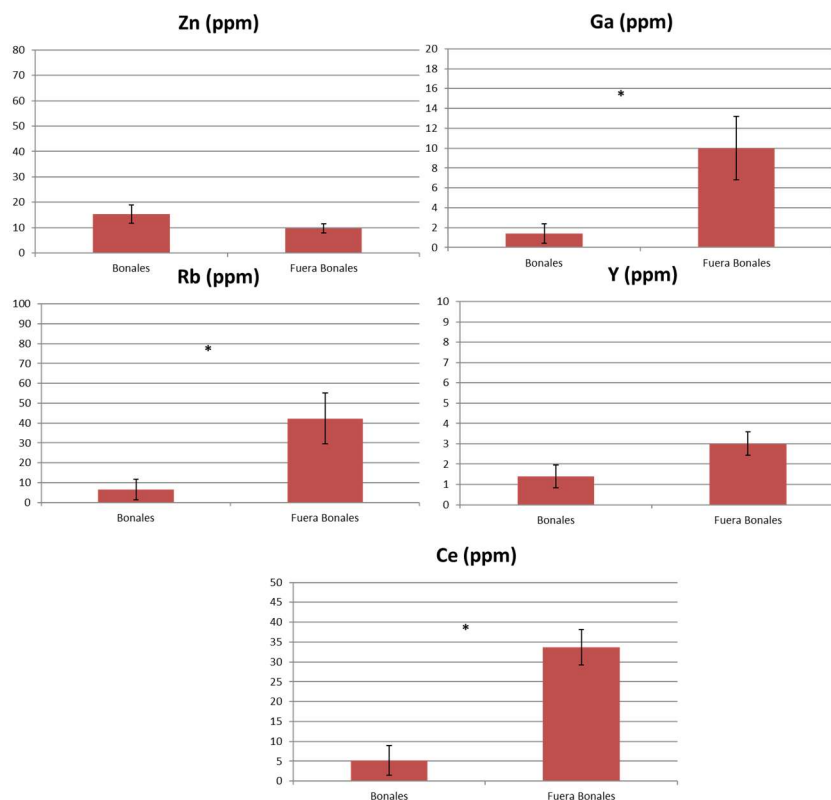
**Figura 6.** Análisis discriminante de un factor de las muestras de los bonales con las concentraciones de elementos minoritarios.



*Figura 7. Análisis discriminante de un factor de todas las muestras analizadas con las concentraciones de elementos minoritarios.*



*Figura 8. Contenido de V, Fe, Cr, Mn, Ni y Cu en las muestras estudiadas. \* Presenta diferencias significativas ( $P < 0,05$ ).*



**Figura 9.** Contenido de Zn, Ga, Rb, Y y Ce de las muestras estudiadas. \* Presenta diferencias significativas ( $P < 0,05$ ).

Teniendo en cuenta los elementos minoritarios que han marcado las diferencias en el discriminante se ha realizado un estudio de una ANOVA para conocer si existen diferencias significativas en el contenido de Fe, Ga, Mn, Cu, V, Zn, Cr, Rb, Y, Ni y Ce entre los dos grupos estudiados. Como se aprecia en las Figuras 8 y 9 hay diferencias significativas al 5% en el contenido de Fe, V, Cr, Ga, Rb y Ce presentando mayor contenido de estos metales en las muestras recogidas fuera de los bonales.

#### 4. Conclusiones

Al comparar las muestras de los bonales con las recogidas en las inmediaciones de los mismos, se observan diferencias elocuentes en el contenido de materia orgánica, siendo mayor éste en los bonales que en el resto de muestras. Por el

contrario, se detecta un mayor contenido de Al, Ti y K y de algunos elementos minoritarios como Fe, V, Cr, Ga, Rb y Ce en las inmediaciones de los bonales que en los propios bonales.

El Hg no aparece en los dispositivos geomorfológicos y, sin embargo, está presente en las aguas que discurren por los bonales. Por otro lado, Cd alcanza  $4 \mu\text{g/L}$  -  $338 \mu\text{g/L}$  en las aguas y no se ha detectado en el análisis de la fracción mineral de las anteriores unidades.

Es importante también resaltar la elevada concentración de nutrientes en las muestras recogidas. Na, Mg, K, Ca son los elementos que, junto a Fe, ofrecen valores más elevados. La característica de la turba es precisamente la opuesta, es muy pobre en nutrientes para las plantas, así mismo es bien conocida la presencia en estos hábitats



de plantas carnívoras en relación con la pobreza en nutrientes del medio. Dada la gran cantidad de cationes que presentan se pone de manifiesto el escaso tiempo de residencia del agua en el sistema. Si el agua hubiese tenido cierta permanencia, la vegetación habría asimilado los cationes extrayéndoles del seno del humedal.

El estudio permite afirmar que los bonales existentes en el paisaje en el momento actual son resultado de un largo proceso de modificación histórica. El análisis de la materia orgánica contenida en las muestras recogidas ofrece información contrastada acerca de la evolución de estos bonales. En el de Los Terreros los valores más elevados se ubican fuera del bonal actual y parecen responder a la presencia de una antigua turbera erosionada actualmente por un

pequeño cauce y con abundante material detrítico. Por su parte, en el abombamiento del Bonal del Abulagar se produce una clara disminución del contenido en materia orgánica a 50 cm de profundidad, lo que puede ser asimilado con fases sucesivas en la evolución de esta acumulación.

No obstante, la existencia de una génesis actual no merma un ápice la importancia de estos espacios puesto que la aparición de encharcamientos favorece el desarrollo de una flora específica configurando un paraje singular con un importante reservorio de humedad e instalación de plantas atlánticas en un entorno mediterráneo de interior. Presentan así un alto valor paisajístico y científico, siendo precisa, por todo ello, su conservación y protección.

## Referencias

Baird, C. (2001). *Química Ambiental*. Editorial Reverté, Barcelona, España.

Casagrande, D.J. (1987). Sulfur in peat and coal Presentation to Geological Society of London, April 1986. In: Scott, A.C. (Ed), *Coal and Coal bearing Strata: recent advances*. Geological Society Special Publication, 32, 87-105.

Fidalgo Hijano, C., González Martín, J.A., Corral Ribera, M., García Giménez, R., Arteaga Cardineau, C. (2020). Peatlands Evolution in Central Iberia (Montes de Toledo, Spain) and its Link to Anthropogenic Processes: A Cartography-Based Study = Evolución de las turberas en el centro de la Península Ibérica (Montes de Toledo) y su relación con los procesos antrópicos: estudio a partir de la cartografía. *Espacio Tiempo y Forma. Serie VI, Geografía*, 13, 81-102.

Fidalgo Hijano, C., González Martín, J.A., García Giménez, R., Arteaga Cardineau, C., Colmenero, M.L. (2018). Turberas y deforestación: la evolución del paisaje a través de las fuentes documentales (Bonales de Puebla de Don Rodrigo, Ciudad Real). *Anales de Geografía de la Universidad Complutense*, 38 (1), 11-34.

García Rayego, J.L. (1997). El Medio Natural y sus unidades en el Sur de la Meseta Meridional. En: García Rayego, J.L., González Cárdenas, E. (Eds.), *Elementos del Medio Natural en la Provincia de Ciudad Real*. Colección Estudios. Ediciones de la Universidad de Castilla La Mancha, Cuenca, 251, España, páginas 11-19.

García Río, R. (2007). Flora y vegetación de interés conservacionista de Sierra Madrona y su entorno (Ciudad Real, Sierra Morena, España). *Ecosistemas*, 16 (1), 97-111.

ISO 10390 (2005). STANDARD. Soil quality. Determination of pH. Norma Internacional <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/35adc88a-c351-4b2b-9c1b-3006764fa14c/iso-10390-2005>.

ITGE (1989). Mapa geológico de España 1/50000 Hoja 757, Puebla de Don Rodrigo. Instituto Geológico y Minero de España (Ministerio de Ciencia e innovación), Madrid, España.

Llugany, M., Tolrà, R., Poschnrieder, C., Barceló, J. (2007). Hiperacumulación de metales: ¿una ventaja para la planta y para el hombre?. *Ecosistemas*, 16 (2), 4-9.

López-Sáez, J.A, García-Río, R., Alba-Sánchez, F., García-Gómez, E., Pérez-Díaz, S. (2014/15). Peatlands in the Toledo Mountains (central Spain): characterization and conservation status. *Mires and Peat*, 15, 1-23.



Manaham, S.E. (2000). Environmental Science, Technology and Chemistry Environmental Chemistry Lewis Publishers, CRC Press 7<sup>th</sup>, Ed. Boca Raton, USA.

Miller, J.R., Orbock Miller, S.M. (2007). Contaminated Rivers A Geomorphological-Geochemical Approach to Site Assessment and Remediation, Springer, Dordrecht, Alemania.

Prieto Méndez, J., González Ramírez, C.A., Román Gutiérrez, A.D., Prieto García, F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. Tropical and Subtropical Agroecosystems, 10 (1), 29-44.

Turekian, K.K. (1971). Elements, Geochemical distribution Encyclopedia of Science and Technology, vol. 4, Mc Graw-Hill, Nueva York, USA, páginas 627-630.



## Control de la distribución de REE en soluciones termales alcalinas y reductoras del Pirineo Central (España).

*Control on the Rare Earth Elements distribution in alkaline and reducing thermal solutions of the Central Pyrenees (Spain).*

**Buil, B.<sup>1</sup>, Gómez, P.<sup>1</sup>, Garralón, A.<sup>1</sup>, Torres, E.<sup>1</sup>, Turrero, M.J.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)  
belen.buil@ciemat.es; paloma.gomez@ciemat.es; antonio.garralon@ciemat.es; elena.torres@ciemat.es;  
mj.turrero@ciemat.es

**Resumen:** La distribución de tierras raras (REE) entre las aguas termales alcalinas y reductoras y las rocas encajantes de los sistemas geotermales estudiados en el Pirineo Central no parece haber sufrido un fraccionamiento significativo ligado a procesos tales como la formación de complejos en solución, la sorción en coloides, la precipitación/coprecipitación de fases secundarias o las características fisicoquímicas y la evolución geoquímica propias de cada sistema geotermal. La proporción modal mineral de los litotipos encajantes ejercería el control principal del contenido y distribución de REE en los sistemas geotermales del Complejo Plutónico de la Maladeta (Caldas de Boí, Artiés y Tredós). Por su parte, la contribución de otros litotipos en profundidad, distintos a los aflorantes, coherentes con las características petrogenéticas del Domo de Bossots, justificaría las pautas de distribución y concentración de REE observadas en el caso de las aguas del sistema de Les.

**Palabras clave:** granitoides, procesos interacción agua-roca, sistemas geotermales, tierras raras.

**Abstract:** The distribution of rare earth elements (REE) between the alkaline and reducing thermal waters and the host rock of the geothermal systems studied in the Central Pyrenees does not show fractionation as a consequence of processes such as the complex formation in aqueous solution, sorption onto colloidal particles, precipitation/co-precipitation of secondary phases or the physico-chemical characteristics and geochemical evolution specific of each geothermal system. The mineral modal proportion of the host rocks lithotypes rules the content and distribution of REE in the geothermal systems of the Maladeta Plutonic Complex (Caldas de Boí, Artiés y Tredós). On the other hand, the contribution in depth of lithotypes other than those outcropping are consistent with the petrogenetic characteristics of the Bossots Dome, and would justify the distribution patterns and concentration of REE observed in the waters of the Les system.

**Keywords:** geothermal systems, granitoids, rare earth elements, water-rock interaction.

### 1. Introducción

Los sistemas geotermales de aguas alcalinas desarrollados en materiales graníticos han sido estudiados durante décadas con

objetivos distintos, como pueden ser la evaluación inicial del potencial geotérmico de zonas geográficas, su utilización como análogos naturales de los almacenamientos geológicos profundos de residuos radioactivos (Buil *et al.*, 2002; Buil, 2004; Buil *et al.*, 2006), la caracterización y



modelización hidrogeoquímica, con objeto de definir las condiciones de equilibrio en profundidad, así como los procesos de interacción con la mineralogía encajante (Michard y Fouillac, 1980; Auqué *et al.*, 1998; van Middlesworth y Wood, 1998; Buil *et al.*, 2002; Buil, 2004; Buil *et al.*, 2006) o la evaluación de procesos secundarios capaces de producir variaciones composicionales en las aguas termales -enfriamiento conductivo, mezcla aguas, incorporación de CO<sub>2</sub> (Asta *et al.*, 2017), entre otros.

Por otro lado, es bien conocido la utilización de las (REE) en sistemas acuosos naturales como trazadores de procesos geoquímicos, como procesos redox, procesos de mezcla de aguas o procesos de interacción agua-roca. El agua muestra patrones de REE que se asemejan mucho a los de las rocas a través de los cuales ha fluido, sin embargo, la sensibilidad de las REE a los procesos de adsorción/complejación, transporte en coloidal y partículas en suspensión o cambios redox, entre otros, puede dar lugar a un fraccionamiento entre las REE del agua y la roca encajante con la que interacciona

El objetivo principal de este es la evaluación y comprensión del comportamiento geoquímico de los lantánidos en cuatro sistemas geotermales estudio desarrollados en materiales graníticos con el fin de evaluar los efectos de la interacción agua-roca en las pautas de distribución final de los lantánidos en estas aguas con condiciones de surgencia.

## 2. Materiales y Métodos

### 2.1. Contexto geológico hidrogeológico e hidrogeoquímico de los sistemas geotermales.

Las surgencias seleccionadas están relacionadas con dos unidades graníticas netamente diferentes, el Complejo Plutónico de la Maladeta (CPM) y las rocas

leucograníticas que afloran en el núcleo del Domo de Bossost (DB).

El CPM (Figura 1) se encuentra dividido en dos unidades principales, separadas por una zona de fractura dúctil. La unidad occidental, Unidad de Aneto (UA), que representa el bloque elevado por la citada zona de fractura y la unidad oriental, Unidad de Boí (UB), que representa el bloque hundido y la mayor superficie aflorante. La UB presenta dos “macizos satélites” en su contacto norte, el macizo de Tredós (al este) y el macizo de Artiés (al oeste). Ambos macizos representan pequeñas apófisis del volumen principal de la UB, con el cual probablemente están enlazadas en profundidad, tal como sugieren los caracteres petrológicos y geoquímicos de las litologías que los constituyen (Arranz, 1997; Buil, 2004).

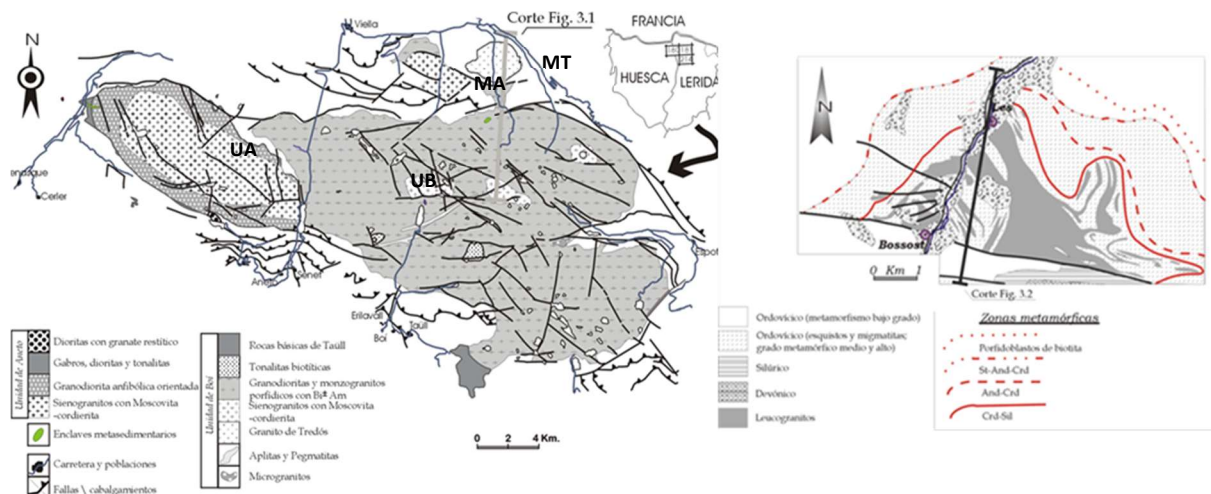
La secuencia de tipos litológicos en ambas unidades está conformada por rocas básicas (en escasa proporción volumétrica), granodioritas (UA) o granodioritas-monzogranitos (UB) y sienogranitos con biotita, moscovita y cordierita. En el conjunto de la UB, las granodioritas y monzogranitos son el litotipo más representativo en afloramiento. Las rocas granodioríticas constituyen el volumen principal del macizo de Tredós y una estrecha banda en el contacto norte del macizo de Artiés (Charlet, 1979; Arranz, 1997, Arranz *et al.*, 1999).

El tipo litológico en el que afloran las surgencias de Caldas de Boí es una granodiorita-monzogranito, biotítico, con anfíbol minoritario o accesorio y con frecuencia porfídico. Las surgencias analizadas en el área del macizo de Tredós afloran en materiales granodioríticos, similares a los del área de Caldes de Boí. No obstante, se trata de una zona con una menor homogeneidad composicional, detectándose la presencia de facies



granodioríticas exclusivamente biotíticas (Arranz, 1997; Buil, 2004). Si bien ninguna de las surgencias estudiadas en el CPM aflora en sienogranitos, éste puede representar un litotipo con el que las aguas interactúan en profundidad, ya que la UB representa el bloque hundido de la zona de fractura dúctil, y, por tanto, las rocas aflorantes corresponden a los niveles más altos del complejo intrusivo. Correlativamente, las rocas aflorantes en la UA representan los niveles más profundos del CPM y se caracterizan por el predominio de los sienogranitos respecto a

las granodioritas. Este dato permite interpretar los afloramientos de sienogranito de la UB como pequeñas cúpulas o terminaciones apicales de un volumen de sienogranito mucho mayor que constituiría el núcleo de la UB. Si se considera el desarrollo en “U” de los estos sistemas y la que alcanzan, parece razonable pensar que las aguas infiltradas desarrollen una interacción significativa en profundidad con rocas de composición sienogranítica.



**Figura 1.** Izda.) Mapa geológico del CPM (Arranz, 1997), en el que se han señalado la Unidad de Boí (UB), Unidad de Aneto (UA), el macizo de Artiés (MA) y el de Tredós (MT). Dcha.) Mapa geológico del Domo de Bossots (García Sansegundo, 1992).

Las surgencias localizadas en el Macizo de Artiés, afloran a través de corneanas carbonatadas, desarrolladas sobre el encajante calcáreo (Devónico) del CPM. Estas corneanas no parecen tener ninguna influencia apreciable en la química de las aguas, dado que la circulación de estas se produce por el interior del macizo de Artiés, constituido por dos litotipos: granodioritas, en la zona más externa y de espesor reducido, y sienogranitos (de dos micas) con cordierita en la zona interna,

más próximos a la zona de surgencia y volumétricamente significativos; siendo, probablemente, a través del cual se produce el flujo de las aguas termales de este sistema en el reservorio y en la parte final de su recorrido. Añadir, que el macizo de Artiés y el de Tredós están probablemente enlazados en profundidad con el volumen principal de la UB, sienogranito.

Por otro lado, el domo de Bossost (Figura 1) forma parte de una gran estructura





Hercínica, el domo del Garona, aflorante en el sector norte del Valle de Arán (Lleida). Está constituido mayoritariamente por materiales del Paleozoico inferior; los materiales Silúricos y Devónicos forman la cobertera externa de la estructura. Presenta una zonación metamórfica concéntrica, alcanzando a la facies de anfibolitas de alta temperatura y a la formación de migmatitas y granitoides de anatexia en los sectores centrales. Los granitoides afloran en diversos puntos del Domo, siendo el entorno de las localidades de Bossost y Les, la zona con un mayor desarrollo en volumen de las rocas graníticas. En concreto, los granitoides aflorantes en las proximidades de Les (donde se localizan las surgencias termales) corresponden a granitos de feldespato alcalino leucocráticos, con cierta variedad textural, incluyendo desde los términos de grano medio hasta zonas pegmatíticas. Dada la configuración del Domo de Bossost, parece razonable suponer que los leucogranitos se encuentren enraizados en materiales migmatíticos o bien en granitoides anatócticos de composición menos ácida que los aflorantes en superficie (Buil, 2004).

Respecto a las características hidrogeológicas, los circuitos de circulación hidrotermal responden a una morfología en "U", con escasa separación horizontal entre sus áreas de recarga y descarga. El agua de recarga de estos sistemas es de origen meteórico (Buil *et al.*, 2002; Buil, 2004) Las temperaturas calculadas en los reservorios son de 115°C, 90°C y 110°C en los sistemas geotermales de Caldes de Boí, Tredós y Artiés y de 72°C en el caso del sistema de Les. Por último, el tiempo de residencia de las aguas termales en el interior del circuito (obtenido a partir de datos de  $^{14}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ ) es de 16070 años para el agua de Caldas de Boí, en torno a 11000 años para las aguas de Artiés y Tredós y 11070 años para las aguas de Les (Buil *et al.*, 2002; Buil, 2004 y 2006).

Desde el punto hidrogeoquímico las soluciones de los sistemas geotermales presentan unas características geoquímicas análogas a la tipología de aguas alcalinas señaladas en soluciones termales relacionadas con materiales graníticos (Michard y Roekens, 1983; Michard, 1990). Se trata de aguas de baja mineralización, con bajo contenido en sales disueltas, de carácter alcalino y reductor, con Na como catión dominante y ausencia de un anión preponderante y carácter sulfuroso.

## 2.2. Metodología de análisis.

En este estudio haremos referencia exclusivamente a la metodología utilizada para el análisis de REE tanto en las aguas termales como en los materiales encajantes.

En cuanto a las aguas termales, en cada punto de surgencia se tomó una muestra filtrada por 0,45  $\mu\text{m}$  y acidificada con ácido nítrico ultrapuro, hasta obtener un pH <2, para el análisis específico de REE mediante espectrofotómetro de masas con ionización por antorcha de plasma (ICP-MS), modelo PERKIN ELMER SCIEX ELAN 5000, con Rh como patrón interno, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. El límite de detección de la técnica es del orden de ppt.

La determinación de REE en las muestras sólidas se realizó tanto en volúmenes representativos de la roca en contacto con las surgencias termales como en volúmenes representativos de las condiciones en profundidad del CPM y DB. La preparación de la muestra con destino a su análisis geoquímico en roca total, comprendió las etapas clásicas de corte con sierra diamantada, la fragmentación con una trituradora de mandíbulas, el cuarteado y la posterior molienda hasta obtener un tamaño de grano inferior a 30 $\mu\text{m}$ . La determinación de REE se llevó a cabo mediante un ICP-MS (Perkin-Elmer Sciex-



Elan 5000), con fuente de ionización por antorcha de plasma y filtro de iones por cuadrupolo del Servicio General de Análisis de la Universidad de Granada.

### 3. Resultados

El estudio del comportamiento geoquímico de las REE en este tipo de sistemas naturales ha sido abordado mediante el análisis de la distribución de estos elementos en los litotipos graníticos encajantes y en sus soluciones termales, con la finalidad de determinar los factores de control del posible fraccionamiento de estos elementos durante los procesos de interacción agua/roca desarrollados a lo largo del circuito geotermal.

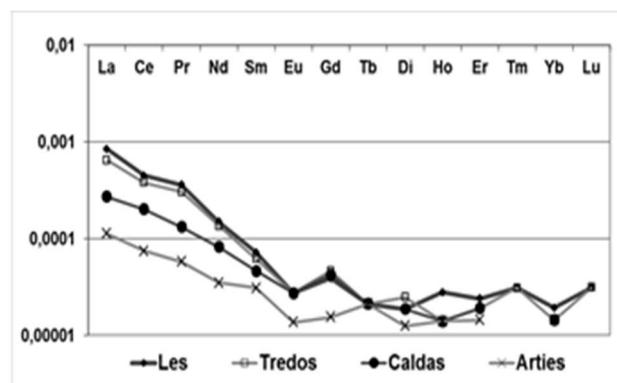
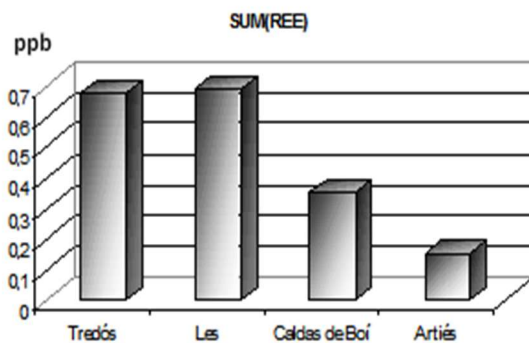
#### 3.1. Distribución de REE en las aguas termales.

El contenido total de REE en las soluciones termales de los sistemas de Caldas de Boí, Artiés, Tredós y Les varía desde valores inferiores al límite de detección hasta valores máximos del orden de 0,7 ppb, existiendo un rango amplio de concentraciones para el conjunto de las soluciones (Figura 2). Podemos establecer dos grupos de soluciones según su

concentración total de REE: 1) las de mayor concentración (en torno a 0,7 ppb) que comprende las soluciones de los sistemas de Tredós y Les, y 2) las de menor concentración (de 0,15 hasta 0,35 ppb) representadas por las soluciones de los sistemas de Caldas y Artiés.

Si normalizamos el contenido de REE de las soluciones termales respecto a un estándar sin fraccionar que, en este caso, sería el valor de un condrito (Boynton, 1984) se obtienen unas pautas de distribución de REE caracterizadas por un enriquecimiento de las tierras raras ligeras (LREE) respecto a las pesadas (HREE), siendo variables las anomalías negativas en Eu (Figura 2)

La interpretación del fraccionamiento de las REE, obtenido en las soluciones termales, requiere discernir si es un reflejo del fraccionamiento existente en los materiales encajantes (debido a procesos petrogenéticos previos) o bien si puede ser atribuido a procesos de interacción agua-roca, procesos de complejación o transporte coloidal o en material particulado en las soluciones.



**Figura 2.** Izda.) Sumatorio de la concentración de REE en las soluciones de sistemas geotermales de Caldas de Boí, Artiés, Tredós y Les (ppb). Dcha.) Normalización del contenido de REE respecto a un condrito (Boynton, 1984).

#### 3.2. REE en los granitoides encajantes.

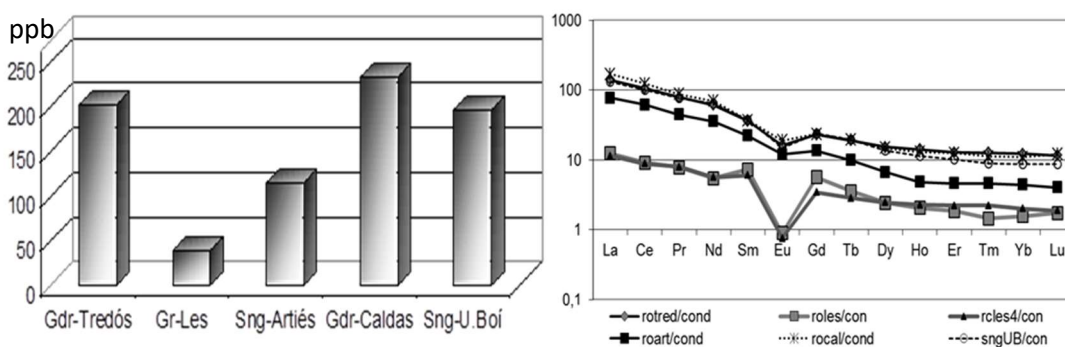
Los litotipos encajantes de los sistemas considerados, al igual que en el caso de las



aguas termales, pueden dividirse en dos grupos en función del contenido total de REE: 1) los de elevada concentración de REE (de 180 y 233 ppm), correspondientes a los encajantes de los sistemas de Caldas de Boí y Tredós y 2) los de baja concentración (de 40 y 114 ppm), correspondientes a los sistemas de Artiés y Les (Figura 3). Resaltar que el grupo de soluciones termales con mayor contenido en REE interacciona con los materiales caracterizados por presentar el menor contenido de estos elementos y viceversa. Estas diferencias de concentración de REE en los distintos litotipos podrían ser debidas a: 1) la mayor proporción, en los litotipos del grupo 1, de minerales primarios como la biotita (13-19% en la granodiorita de Caldas, 18% en la granodiorita de Tredós y 5-12% en el sienogranito), el anfíbol (1-3,6 % en las granodioritas) o la moscovita, así como de minerales secundarios como la clorita (con proporción del 2-4% en el sienogranito de la UB), que pueden actuar como fuente de REE a las soluciones termales 2) la presencia de allanita (mineral de REE) en la granodiorita de Caldas de Boí, minoritaria en la granodiorita de Tredós y ausente en

los litotipos de los sistemas de Artiés y Les, y 3) las características ligadas a la génesis de los litotipos (Arranz, 1997; Buil, 2004), ya comentada en párrafos anteriores.

Los resultados obtenidos a partir de la normalización del contenido de REE en los litotipos encajantes respecto al contenido de estos elementos en un condrito (Boynton, 1984) muestran la existencia de un fraccionamiento significativo de estos elementos durante sus procesos petrogenéticos constitutivos, que podría reflejarse en la distribución de las REE en las aguas termales. Estas pautas están definidas por un enriquecimiento en REE ligeras respecto a las pesadas y una anomalía negativa en Eu (Figura 3). En esta figura se observa, además, que el encajante del sistema de Les (granito de feldespato alcalino) muestra un empobrecimiento en Eu más acusado que el del resto de litotipos. Puede suponerse, en principio, que la menor concentración en Eu del encajante de Les guarda relación con una proporción inferior en feldespato primario (plagioclasa) en este litotipo.



**Figura 3.** Izda.) Sumatorio de la concentración de REE en los litotipos encajantes de los sistemas geotermales de Caldas de Boí, Artiés, Tredós y Les (ppb). Dcha.) Normalización del contenido de REE respecto a un condrito (Boynton, 1984).

3.3. Normalización del contenido en REE de las aguas respecto al contenido en los litotipos

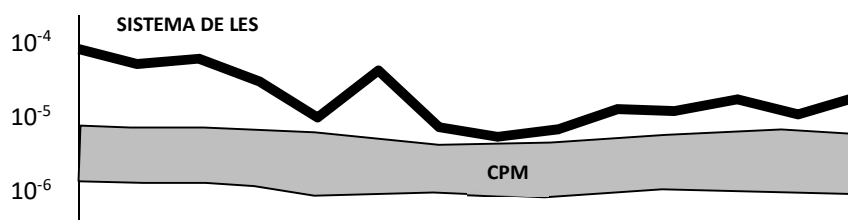
encajantes: análisis de las pautas de distribución.



Con el fin de discernir la importancia relativa de la composición litológica del encajante respecto a los procesos geoquímicos susceptibles de producir un fraccionamiento de REE en las aguas se ha procedido a normalizar el contenido de estos elementos en las soluciones termales respecto al contenido en sus litotipos encajantes. En el caso del sistema de Caldas de Boí, Tredós y Artiés se han seleccionado el litotipo con mayor representación en afloramiento, la granodiorita de Caldas, la granodiorita de Tredós y el sienogranito de Artiés y la composición más representativa en profundidad, el sienogranito promedio de la UB. En el caso del sistema de Les se

utilizó el granito de feldespato alcalino, encajante en condiciones de afloramiento y de características diferentes a los definidos en el CPM.

Los resultados de la normalización (Figura 4) muestran dos tendencias claras en función de si se trata de los sistemas desarrollados en el CPM (Caldas, Artiés y Tredós) o en el Domo de Bossots (Les). El primer grupo se caracteriza por presentar unas pautas de normalización planas y unos valores de concentración normalizados similares, comprendidos en el rango de  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$ .



*Figura 4. Normalización del contenido en REE de las soluciones termales respecto a sus litotipos encajantes.*

El segundo grupo presenta una pauta menos plana, con valores de concentración normalizados entre  $10^{-4}$  y  $10^{-5}$  y una anomalía positiva en Eu, ausente en el resto de sistemas. Por tanto, en los sistemas del CPM, las REE son liberadas en proporciones similares de sus rocas encajantes a las soluciones. Estos valores normalizados son análogos a los observados en aguas termales alcalinas asociadas a materiales graníticos (van Middlesworth y Wood, 1998).

De forma individualizada para cada sistema, podemos observar (Figura 5) como las pautas de distribución de REE en el sistema geotermal de Caldes de Boí

muestra una morfología similar al normalizar respecto a la granodiorita (litotipo aflorante) y al sienogranito promedio de la UB (probable litotipo encajante en profundidad), por lo que sería coherente su interacción con ambos litotipos a lo largo del circuito geotermal. Las morfologías prácticamente planas no parecen indicar la existencia de procesos de fraccionamiento significativos durante los procesos de interacción agua-roca. En el caso de las pautas normalizadas de las aguas de Artiés, si bien las pautas resultantes de normalizar con el sienogranito aflorante y el sienogranito promedio de la UB son similares, éstas difieren en los valores de concentración



normalizada. Así, los valores obtenidos al normalizar respecto al sienogranito promedio de la UB son inferiores a  $10^{-6}$  mientras que los obtenidos al normalizar con el sienogranito de Artiés son superiores a  $10^{-6}$  encontrándose en el intervalo de valores que caracterizan a los sistemas geotermales del CPM y similares (van Middlesworth y Wood, 1998). Estos resultados podrían indicar una menor influencia en el proceso de interacción del sienogranito promedio de la UB respecto al sienogranito de Artiés. En ambos casos las pautas muestran una morfología plana, si bien puede apreciarse un ligero enriquecimiento de los elementos de las REE pesadas respecto a las REE ligeras. Este enriquecimiento en las soluciones de Artiés podría deberse a una extracción preferencial de las REE pesadas en los procesos de interacción agua roca, como respuesta a la mayor estabilidad de sus complejos acuosos para la mayoría de ligandos inorgánicos, excepto para los cloruros y los sulfatos ausentes en estas aguas (Wood, 1990).

Los resultados obtenidos para el caso del sistema de Tredós muestran pautas de distribución de REE similares al normalizar el agua con la granodiorita de Tredós y el sienogranito promedio de la UB. Dicha similitud podría ser coherente con la participación de ambos litotipos en las distintas etapas del proceso de interacción a lo largo del circuito geotermal. Las pautas obtenidas son planas, si bien puede apreciarse un ligero enriquecimiento en las LREE respecto a las HREE. Este enriquecimiento podría relacionarse con los resultados obtenidos en la especiación de las REE que mostraban, en condiciones de reservorio, dos tipos de complejos acuosos: hidroxilos de tercer orden para las REE más ligeras y los de cuarto orden para las pesadas y en condiciones de surgencia complejos de tipo carbonatado para las REE más ligeras y complejos hidroxilos de

cuarto orden para las REE más pesadas (Buil *et al.*, 2002; Buil, 2004). Estas diferencias en la especiación de las REE podrían reflejar un comportamiento diferencial a lo largo de la serie de los lantánidos, en función de la estabilidad de sus complejos en solución, que podría dar lugar a un fraccionamiento de las mismas. De hecho, tanto los complejos de tipo carbonatado como los hidroxilos de tercer orden son más estables que los complejos hidroxilos de cuarto orden. Sin embargo, una distribución de especies semejante se observa en las soluciones de Artiés y en el sistema de Caldas, sin que se observe este ligero enriquecimiento de las REE ligeras en los dos últimos casos. Por tanto, debe de existir otro tipo de factores que contribuyan al origen de esta suave pendiente en la pauta normalizada de REE ligeras en las soluciones de Tredós.

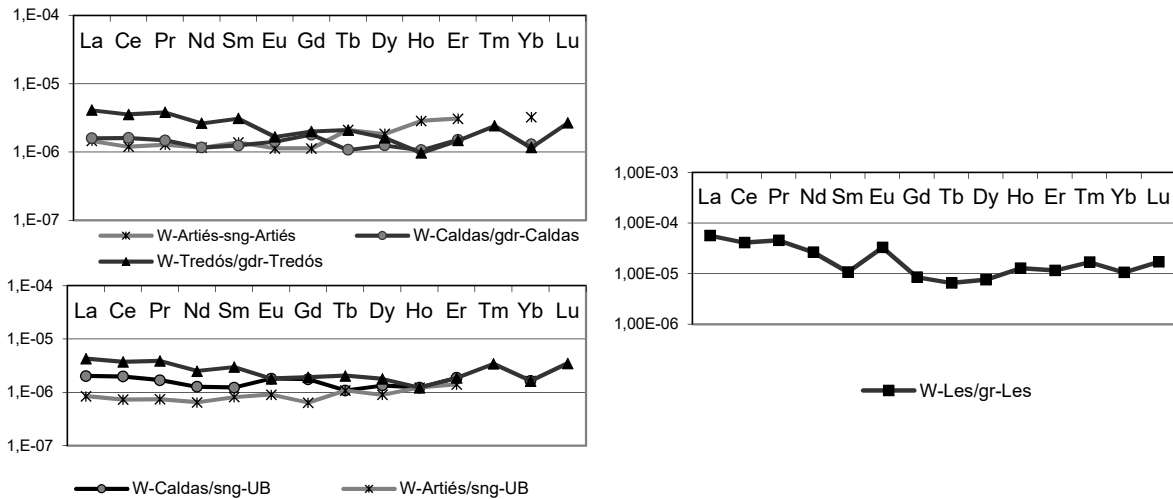
Tal como se apuntó en apartados anteriores, el litotipo encajante en superficie del sistema geotermal de Tredós corresponde a una granodiorita de escasa homogeneidad composicional presentando, en ocasiones, facies granodioríticas biotíticas. La composición de la granodiorita de Tredós, con la que se han normalizado las soluciones, no corresponde con este tipo de facies biotíticas que, sin embargo, forman parte del encajante del circuito. Análisis de REE en biotita (Alderton *et al.*, 1980) presentan un enriquecimiento en LREE respecto a la granodiorita de Tredós por lo que, en principio, esta granodiorita biotítica encajante de las soluciones de Tredós podría explicar el ligero enriquecimiento detectado de las REE ligeras durante el proceso de interacción agua-roca.

El contenido de REE en las aguas del sistema de Les se ha normalizado sólo con su litotipo encajante en superficie (granito de feldespato alcalino). La pauta de distribución de REE obtenida (Figura 5



derecha) difiere de las obtenidas en los sistemas geotermales del CPM. Dicha morfología refleja un enriquecimiento

ligero en las LREE respecto a las HREE, próximo a un orden de magnitud, y una anomalía positiva en Eu.



**Figura 5.** Arriba izquierda) Normalización del contenido en REE en las soluciones termales respecto a los litotipos encajantes en afloramiento de los sistemas de Caldas de Boí, Artiés y Tredós (CPM). Abajo izquierda) ídem respecto al sienogranito promedio de la Unidad de Boí. Derecha) ídem para las aguas y litotipo encajante de Les.

La distribución de especies en disolución es muy similar a la que presentan las soluciones de Tredós y, por tanto, tal como se comentó para este último sistema, dicha distribución no justificaría la pauta de REE normalizada obtenida. Otro factor que podría explicar esta pauta de distribución podría ser la textura pegmatítica que caracteriza a su encajante (granito de feldespato alcalino), al menos en condiciones aflorantes. Las facies pegmatíticas presentan gran granularidad mineral (cuarzo, plagioclasa y feldespato) y las micas, y otros minerales accesorios (granate, apatito, minerales opacos), se sitúan intergranularmente, dando lugar a una textura inequigranular que facilitaría una circulación preferente de la solución a través de los contactos intergranulares. El granito de Les presenta un elevado contenido en moscovita

(hasta un 12%) y un contenido intermedio en biotita (hasta un 11%) respecto al resto de litotipos. La clorita puede presentarse en forma de agregados fibroso-radiados, con textura drúsica, ocupando los espacios poligonales entre los cristales de feldespato y cuarzo. El hecho de que el conjunto de estos minerales presente un elevado contenido en REE ligeras frente a pesadas, junto con su disposición textural, podría favorecer su interacción con las soluciones, y justificar el fraccionamiento observado en las aguas del sistema de Les.

Por otro lado, la pauta de distribución de REE obtenida al normalizar las aguas de Les con su encajante muestra una anomalía positiva en Eu ausente en las pautas de distribución de REE del resto de sistemas. El litotipo encajante de este sistema presenta una anomalía muy



negativa en Eu que, sin embargo, no se refleja en sus aguas. Esta disimilitud en el Eu y en algunas de las REE puede sugerir que su procedencia esté ligada a otros litotipos encajantes en profundidad con cierta contribución en el proceso de interacción agua-roca. Estos posibles litotipos, tal como se indicó con anterioridad, podrían corresponder a rocas de composición más básica, tales como granodioritas-monzogranitos, derivadas del melanosoma y/o mesosoma anatóctico. Dicha contribución, en las zonas más profundas del sistema, justificaría, a su vez, los contenidos elevados en REE que presentan las soluciones de Les, así como la ausencia de una anomalía extremadamente negativa en Eu, no justificables por el resto de factores considerados. La influencia de un posible fraccionamiento del Eu, asociado al proceso de formación de complejos, parece poco probable tal como se infiere de los resultados obtenidos en la distribución de especies de REE en solución donde no se observan diferencias significativas en el tipo y la proporción de complejos de Eu respecto a las REE adyacentes.

Por último, señalar que las diferencias existentes en las características de los distintos sistemas (temperatura del reservorio tiempo de residencia, grado de evolución geoquímica etc.) que podrían influir en la efectividad e intensidad de los procesos de interacción agua-roca, no son capaces de justificar las diferencias observadas en la concentración y distribución de las REE en las soluciones de los distintos sistemas. Así, sistemas caracterizados por tiempos de residencia similares (Artiés, Tredós y Les) presentan soluciones pertenecientes a los dos grupos definidos en función del contenido en REE, por otro lado, los sistemas caracterizados por presentar una mayor temperatura en profundidad (Caldas y Artiés), se caracterizan por presentar los contenidos más bajos de REE en sus aguas,

presentando, sin embargo, el mayor grado de evolución geoquímica del conjunto de soluciones de los cuatro sistemas. Por último, los procesos de precipitación y/o coprecipitación de estos elementos en minerales no podrían justificar las diferencias observadas en la distribución de REE en las soluciones, ya que el funcionamiento de este tipo de sistemas geotermales inhibe cinéticamente, en gran medida, la precipitación de minerales secundarios (Auké *et al.*, 1998; Buil *et al.*, 2002).

#### 4. Conclusiones

Los elementos de las REE no parecen haber sufrido un fraccionamiento significativo ligado a procesos como la formación de complejos, sorción en coloides o precipitación/coprecipitación de minerales secundarios tal como demuestra la morfología aproximadamente plana de las pautas de REE en las soluciones normalizadas respecto al contenido de estos elementos en los materiales encajantes. Los factores más importantes en la distribución final de REE en las soluciones están ligados a la proporción modal mineral de los litotipos encajantes y su estabilidad, en concreto de aquellos minerales principales y accesorios que podrían actuar como fuente de REE a las soluciones.

La concentración de REE en las aguas de los distintos sistemas geotermales no muestra una relación directa con la temperatura del reservorio, el tiempo de residencia, el grado de evolución geoquímica de sus aguas, ni siquiera, con el contenido de REE en los encajantes granitoideos.

Por último este estudio ha puesto en evidencia la importancia que en este tipo de trabajos representa un conocimiento exhaustivo de la geoquímica, mineralogía y petrología de los materiales encajantes, incluyendo aspectos de



detalle como la textura la homogeneidad/heterogeneidad mineralógica y/o petrológica de los encajantes, así como de su contexto geológico, ya que permitiría aportar precisiones complementarias a la interpretación del comportamiento de estos

elementos en los procesos de interacción agua/roca, más aún si no se dispone o es inviable la adquisición de datos en profundidad.

## Referencias

- Alderton, D.H.M., Pearce, J.A., Potts, P.J. (1980). Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from southwestern England. *Earth and Planetary Science Letters*, 49, 149-165.
- Arranz, E. (1997). *Petrología del macizo granítico de La Maladeta (Huesca-Lérida): estructura, mineralogía, geoquímica y petrogenesis*. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, España, 319 páginas.
- Arranz, E., Lago, M., García-Belles, J. Galé, C. (1999). The origin of granites and related rocks, En: IVth Hutton Symposium, página 201. BRGM. Clermont-Ferrand, Francia.
- Asta, M.P., Gimeno, M.J., Auqué, L., Galve, J.P., Acero, P., Lapuente, P. (2017). Temporal variability of secondary processes in alkaline geothermal waters associated to granitic rocks: the Caldes de Boí geothermal system. *Geologica Acta*, 15, 67-87.
- Auqué, L.F., Mandado, J., López, P.L., Lapuente, M.P., Gimeno, M.J. (1998). Los sistemas geotermales del Pirineo Central. III. Evaluación de las condiciones en profundidad y evolución de los sistemas hidrotermales durante su ascenso. *Estudios Geológicos*, 54, 25-37.
- Boynnton, W.V. (1984). Geochemistry of the Rare Earth Element: meteorite studies, 63-114. En: *Rare Earth Element Geochemistry*, Ed. Elsevier. New York, USA.
- Buil, B., García Sanz, S., Lago M., Arranz, E., Auqué, L. (2002). Estudio de los procesos de interacción agua-roca sobre sistemas geotermales de aguas alcalinas en granitoides. Ed. ENRESA Publicación Técnica. 02/2002. Madrid, España.
- Buil, B. (2004). Estudio comparativo del comportamiento geoquímico de las REE en los procesos de interacción agua-roca desarrollados en sistemas geotermales del pirineo central (Lleida) y el sistema geológico del entorno de mina ratones (Cáceres). Colección Documentos Ciemat. Ed. CIEMAT. Madrid, España.
- Buil, B. (2006). Factors that control the geochemical evolution of hydrothermal sistemas of alkaline waters in granites in Central Pyrenees (Spain). *Journal of Iberian Geology*, 32 (2), 283-302.
- Charlet, J.M. (1979). Le Massif granitique de La Maladeta (Pyrenees Centrales Espagnoles), *Synthese des donnees geologiques*. *Annales de la Societé Géologique de Belgique*, 102, 313-323.
- García Sansegundo, J. (1992). Estratigrafía y estructura de la Zona Axial Pirenaica en la transversal del Valle de Aran y de la Alta Ribagorza. Tesis doctoral, Universidad de Oviedo. Publicada en: *Boletín Geológico y Minero de España*, 102 (6), 103 (1), 103 (2) y 103 (3).
- Michard, G., Roekens, E. (1983). Modelling of the chemical composition of alkaline hot waters. *Geothermics*, 12, 161-169.
- Michard, G., Fouillac, C. (1980). Controle de la composition chimique des eaux thermales sulfurées sodiques du Sud de la France. *Géochimie des interactions entre les eaux, les mineraux et les raches*. *Elements*, 147-166.
- Michard, G. (1990). La composition chimique des eaux thermominérales et geotermales. *Hydrogéologie*, 4, 253-266.
- van Middlesworth, P.E., Wood, S.A. (1998). The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part. 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith. *Applied Geochemistry*, 13 (7), 861-884.
- Wood, S.A. (1990). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, 82, 159-186.





## Química del suelo y expansión de *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle.

*Soil chemistry and expansion of Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle.

Corral Ribera, M.<sup>1</sup>, de Soto García, I.S.<sup>2</sup>, Fidalgo Hijano, C.<sup>1</sup>, García Giménez, R.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Madrid. Dpto. Geografía, mario.corral@uam.es, concepcion.fidalgo@uam.es

<sup>2</sup> Universidad Pública de Navarra. Dpto. Ciencias, isabelsonsoles.desoto@unavarra.es

<sup>3</sup> Universidad Autónoma de Madrid. Dpto. Geología y Geoquímica, rosario.garcia@uam.es

**Resumen:** La presente investigación analiza la relación entre la presencia y/o concentración elevada en suelo de determinados elementos químicos: arsénico (As), cobre (Cu), cromo (Cr), boro (B), vanadio (V), cobalto (Co), etc., nocivos para algunos organismos vegetales, y la existencia de especies invasoras causantes de la modificación del suelo que las sustenta. La hipótesis por confirmar es si la existencia de estos compuestos en la superficie edáfica puede proceder del elemento vegetal que lo coloniza, en tanto que los metales acumulados en sus hojas son liberados cuando éstas se reincorporan de nuevo. De este modo, dichos compuestos, pueden servir como indicador del comportamiento de determinadas especies vegetales, generalmente invasoras, capaces de modificar las propiedades edáficas en su propio beneficio, es el caso, por ejemplo, del ailanto (*Ailanthus altissima* Mill. Swingle). Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que *Ailanthus altissima* produce un cambio en el contenido de elementos minoritarios, hecho que se debe tener en cuenta para futuros estudios de fertilidad del suelo y de contaminación por metales pesados.

**Palabras clave:** *Ailanthus altissima*, contaminación edáfica, metales pesados, pérdida de biodiversidad.

**Abstract:** This research analyses the relationship between the presence and / or high concentration in soil of certain chemical elements: arsenic (As), copper (Cu), chromium (Cr), boron (B), vanadium (V), cobalt (Co), etc., harmful to some plants, and the existence of invasive species that cause the modification of the soil. The hypothesis to be confirmed is whether the existence of these compounds on the soil can come from the plant element that colonizes it, while the metals accumulated in its leaves are released when they are reincorporated again. In this way, these compounds can serve as an indicator of the behaviour of certain plant species, usually invasive, capable of modifying the edaphic properties for their own benefit, as is the case, for example, of ailanthus (*Ailanthus altissima* Mill. Swingle). The results obtained show that *Ailanthus altissima* produces a change in the content of minority elements, a fact that must be taken into account for future studies of soil fertility and heavy metal contamination.

**Keywords:** *Ailanthus altissima*, biodiversity loss, heavy metals, soil contamination.

### 1. Introducción

Las últimas centurias se caracterizan por el incremento sin precedentes en la cantidad, tipología y peligrosidad de los residuos que acaban incorporándose al suelo. La

transformación edáfica por determinados compuestos químicos provoca, en muchas ocasiones, su perturbación. Las actividades antrópicas, destacando la deforestación, ganadería, circulación de vehículos, actividad industrial, etc. y, el uso de elementos químicos



como plaguicidas, fertilizantes, aceites de motor, entre otros, son las principales causantes de la modificación del suelo (Yang *et al.*, 2012; Szolnoki *et al.*, 2013; Gulan *et al.*, 2017). Ello se traduce en una pérdida de calidad y aptitud para determinados usos, a no ser que se le someta a tratamientos de fitorremediación (Porta-Casanellas *et al.*, 1999). Entre los contaminantes químicos de los suelos, destacan los metales pesados incluyendo el arsénico (As), cobre (Cu), cromo (Cr), boro (B), vanadio (V), cobalto (Co), entre otros. Aunque estos elementos son componentes naturales de la corteza terrestre, en concentraciones elevadas, son potencialmente nocivos para el medio. Además, la incorporación de contaminantes al suelo, supone el aumento en las concentraciones de elementos traza que pueden ser tóxicos y causar daños irreversibles sobre organismos vegetales (Kumar, 2013; Kleckerova y Dočekalová, 2014).

En el contexto de contaminación de los suelos, los organismos vegetales (destacando, entre ellos, *Ailanthus altissima*) juegan un papel principal como bioacumuladores y fitorremediadores de sustancias químicas, al transferir elementos nocivos del entorno abiótico a sus tejidos vegetales (Alcoba *et al.*, 2014; Martínez-López *et al.*, 2014).

La presente investigación deja al margen los cambios directos en el suelo producidos por las actividades antrópicas y se centra en analizar cómo la presencia de determinados elementos químicos puede guardar una estrecha relación con su modificación por causas naturales. La existencia de estos compuestos en la superficie edáfica puede proceder del elemento litológico, pero también del elemento vegetal que sustenta, en tanto que los metales acumulados en sus hojas son liberados cuando estas se reincorporan de nuevo al suelo. De este modo, dichos

compuestos pueden servir como indicador del comportamiento de determinadas especies vegetales, generalmente invasoras, capaces de modificar las propiedades edáficas en su propio beneficio.

Dentro de las especies vegetales invasoras y, como potencial modificador de las características edáficas, esta investigación se centra en el ailanto (*Ailanthus altissima* Mill. Swingle). Es una de las especies exóticas invasoras más extendidas a escala global. La capacidad de desplazar e impedir la aparición de otros organismos vegetales, es uno de sus principales éxitos invasivos. Este carácter podría estar correlacionado con la capacidad que tiene la especie para crecer en ambientes contaminados y de bioacumular y, posteriormente transferir al suelo, elementos nocivos para otras especies vegetales.

Que *Ailanthus altissima* sea considerada como especie indicadora de elementos metálicos en ambientes perturbados, queda recogido en diferentes investigaciones. Entre ellas, destaca el trabajo de Hu *et al.* (2014) en la ciudad de Yan'an (meseta de Loess, China) sobre el ailanto como especie significativamente bioacumuladora de plomo, cobre y cadmio y en menor proporción, también tiene capacidad de almacenar, en su parte aérea, cromo y zinc. La investigación de Lin *et al.* (2017) que fundamentan que, en diferentes espacios dentro de la ciudad de Beijing, el *A. altissima* (junto con *Fraxinus chinensis* Roxb y *Salix matsudana* Koidz) absorbe gran cantidad de elementos tóxicos (destacando metales) en su superficie foliar. A estas investigaciones se une la aportación de Ashraf *et al.* (2017) o el trabajo de Popoviciu y Negreanu-Pîrjol (2017) que identifican la bioacumulación de cobre, manganeso y zinc en formaciones de *Ailanthus altissima* en nuevas urbanizaciones costeras en la ciudad de Constanta (Rumanía). Estas investigaciones ponen de manifiesto la



trascendencia que puede tener *Ailanthus altissima* como especie indicadora e incluso modificadora del suelo donde se desarrolla.

A partir de las investigaciones mencionadas y, considerando la capacidad que tiene la especie *Ailanthus altissima* de bioacumular en sus hojas elementos tóxicos, que luego serán devueltos al suelo tras la pérdida de la superficie foliar, la presente investigación tiene como hipótesis preliminar el estudio de la modificación de la composición edáfica de los suelos en los que se desarrolla esta especie. Investigaciones previas

(Corral, 2021 y 2022) parecen indicar la importancia de la existencia de un número importante de ejemplares de *Ailanthus altissima* para poder originar esa modificación.

Específicamente, el objetivo del presente trabajo es el estudio de las posibles diferencias entre los suelos con presencia y ausencia de *Ailanthus altissima* e inferir las modificaciones imputables a la presencia de la especie. El análisis estadístico puede aportar información muy valiosa sobre la influencia de la planta en los suelos analizados.

**Tabla 1.** Localización y características del área de muestreo de los suelos con ailanto (X: latitud; Y longitud; Z: altitud).

| Localización           | X         | Y          | Z   | Características     |
|------------------------|-----------|------------|-----|---------------------|
| Tres Cantos            | 440320,69 | 4492283,68 | 748 | Escombrera          |
| Tres Cantos            | 438815,25 | 4496092,36 | 735 | Escombrera          |
| Valdelatas             | 442229,2  | 4488462,36 | 699 | Escombrera          |
| Colmenar Viejo         | 436776,81 | 4500910,36 | 828 | Escombrera          |
| Colmenar Viejo         | 435926,83 | 4501954,39 | 859 | Escombrera          |
| Madrid                 | 447211,91 | 4477230,18 | 660 | Escombrera          |
| Valdelatas             | 442185,33 | 4488312,01 | 697 | Espacio natural     |
| Pedriza del Manzanares | 425168,66 | 4510503,36 | 974 | Espacio natural     |
| Valdelatas             | 441298,61 | 4487408,85 | 719 | Espacio natural     |
| Colmenar Viejo         | 436492,06 | 4501024,37 | 823 | Vía de comunicación |
| Colmenar Viejo         | 433645,21 | 4502183,1  | 895 | Vía de comunicación |
| Manzanares el Real     | 424474,79 | 4507518,89 | 903 | Vía de comunicación |
| Soto del Real          | 433761,28 | 4510813,22 | 903 | Zona verde          |
| Manzanares el Real     | 426708,29 | 4508763,00 | 906 | Zona verde          |
| Madrid                 | 447092,07 | 4477009,18 | 673 | Zona verde          |

Se recogieron 250,0 g de suelo a una profundidad entre 0,5 cm a 0,5 metros. Posteriormente, la muestra se secó a temperatura ambiente durante 7 días (se ha empleado el secado a temperatura ambiente porque el aumento en la velocidad de secado limita los cambios debidos a la actividad microbiana). Una vez la muestra estuvo seca, se separaron 2,0 g de suelo para la calcinación

de materia orgánica en mufla de laboratorio a 300°C durante 12 horas (se ha empleado esta temperatura y esta escala temporal para evitar la destrucción del componente arcilloso del suelo). A continuación, se molió la muestra (previamente tratada en la mufla) en mortero de ágata hasta conseguir un tamaño fino (<20µm). Tras el tratamiento del suelo, se obtuvieron los datos de pH, conductividad



eléctrica (CE), materia orgánica, textura y composición mineral.

Para el estudio del contenido de los elementos químicos, se realizó un análisis semicuantitativo elemental de las muestras, que engloba la gran mayoría de la tabla periódica, a excepción de gases nobles y otros elementos tales como el carbono (C), el hidrógeno (H) y varios haluros. La determinación química fue por espectroscopía

de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) con llama de argón. El espectrómetro empleado ha sido ICP-MS Elan 6000 Perkin Elmer Sciex con autosampler AS91. Para realizar la curva de calibrado se toman los valores 0,1, 1 y 10 mg/l, excepto para el caso del Na, Mg y Ca en los que se usarán valores 0,1, 1, 10 y 100. La medida de Na y K se ha efectuado mediante fotometría de llama por emisión, con un equipo Perkin Elmer 2280.

**Tabla 2.** Localización y características del área de muestreo de los suelos sin ailanto (X: latitud; Y longitud; Z: altitud).

| Localización       | X         | Y          | Z   | Características  |
|--------------------|-----------|------------|-----|------------------|
| Tres Cantos        | 441181,76 | 4492337,67 | 736 | Encinar          |
| Valdelatas         | 442132,91 | 4487351,65 | 703 | Margen de camino |
| Manzanares el Real | 426665,6  | 4508752,37 | 903 | Curso fluvial    |
| Manzanares el Real | 424430,8  | 4507438,09 | 900 | Curso fluvial    |
| Suanzes (Madrid)   | 447163,22 | 4477227,8  | 665 | Zona verde       |

### 1.1. Análisis estadístico.

Con los datos físico-químicos y mineralógicos del suelo, se ha elaborado un estudio estadístico para detectar diferencias significativas de los suelos con y sin plantas y estudiar si existen modificaciones en los suelos debido a la presencia de *Ailanthus altissima*. Las especies invasivas como esta planta, pueden causar cambios en la fertilidad del suelo y los ciclos de nutrientes (Gutiérrez López, *et al.*, 2014, Medina-Villar *et al.*, 2015 y 2016), por lo que este estudio estadístico puede aportar información muy valiosa sobre la influencia de la planta en los suelos analizados.

En concreto, se ha procedido a un análisis de ANOVA de un factor con los principales parámetros físico-químicos del suelo (pH, CE, materia orgánica y textura) y mineralógicos y un análisis discriminante con el contenido de elementos minoritarios.

Para estos estudios se ha utilizado el programa estadístico SPSS versión 27.

## 2. Resultados

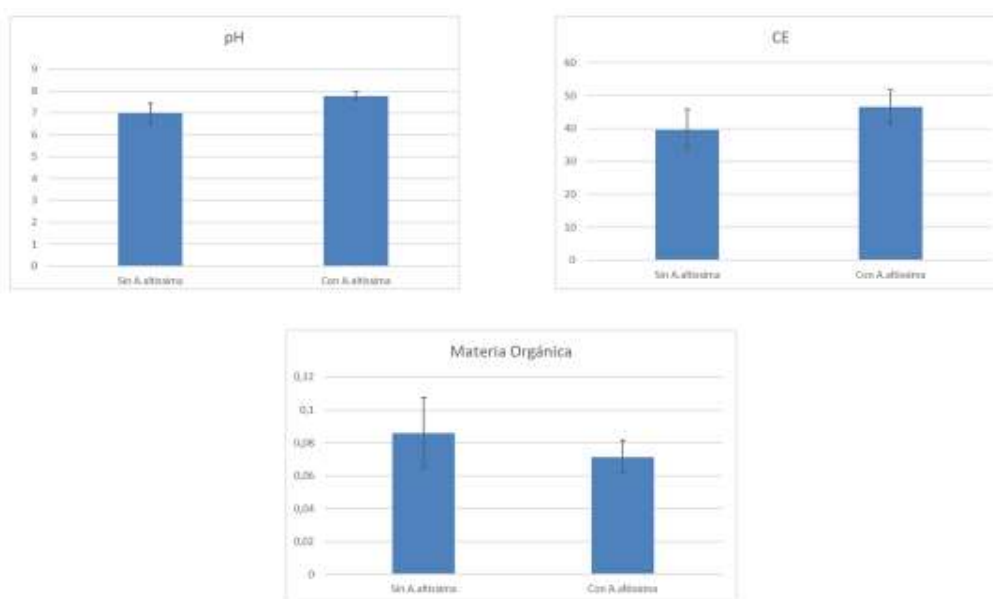
Con el análisis de las principales propiedades físico-químicas del suelo (pH, CE, materia orgánica y textura), se observa que no existen diferencias significativas al comparar los suelos con y sin planta (Figuras 1 y 2), por lo que la existencia de la planta en estos suelos no ha supuesto un cambio importante en las principales propiedades del mismo.

Sin embargo, a pesar de no encontrarse diferencias significativas, se ha observado que los valores de pH del suelo son ligeramente superiores en el suelo con *Ailanthus altissima* que en los suelos sin la planta (Tabla 3), como han detectado otros investigadores (Vilá *et al.*, 2006; Enríquez de Salamanca, 2020). Lo mismo ocurre con la CE, donde se detecta un aumento en el



contenido de sales en los suelos (Tabla 3). Respecto a la textura del suelo se ha verificado que la planta es capaz de crecer en todo tipo de suelo, sin limitaciones en función de su textura, y no se aprecia ninguna relación del crecimiento de la planta con el contenido en arena, limo y arcilla del suelo.

Desde un punto de vista mineralógico, los suelos estudiados están compuestos por cuarzo, feldspatos, micas y calcita, principalmente, y no se aprecian diferencias significativas en el contenido de minerales de los suelos con y sin *Ailanthus altissima* (Tabla 4 y Figura 3).



**Figura 1.** Valores de pH, CE y materia orgánica de los suelos estudiados con y sin presencia de ailanto.

Estos resultados indican que la planta es capaz de crecer en todo tipo de suelos al ser una especie invasora con una colonización muy efectiva bajo clima mediterráneo (Casella y Vurro, 2013; Enríquez de Salamanca, 2020) y

como se ha observado en este estudio su crecimiento no se ve limitado por la textura ni por la mineralogía del suelo (Figuras 3 y 4).

**Tabla 3.** Principales propiedades físico-químicas de los suelos.

| Propiedad          | Sin <i>A. altissima</i> | Con <i>A. altissima</i> |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>pH</b>          | 6,9 ± 0,44              | 7,8 ± 0,18              |
| <b>CE (dS/m)</b>   | 39,5 ± 6,16             | 46,5 ± 5,13             |
| <b>MO (%)</b>      | 0,08 ± 0,02             | 0,1 ± 0,01              |
| <b>Arena (%)</b>   | 55 ± 10,00              | 42,7 ± 3,23             |
| <b>Limo (%)</b>    | 33 ± 9,43               | 41,3 ± 3,02             |
| <b>Arcilla (%)</b> | 12 ± 4,63               | 16,0 ± 1,63             |

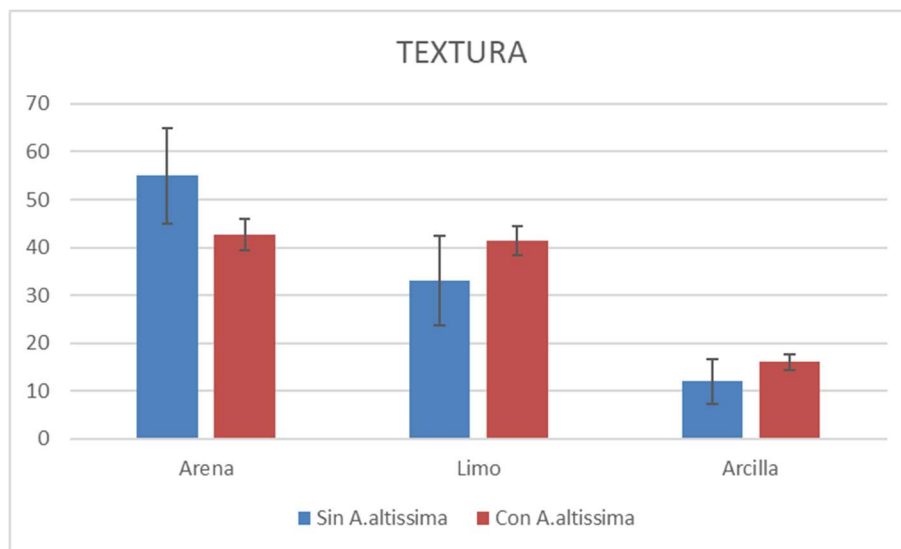


Figura 2. Valores de textura de los suelos estudiados con y sin presencia de ailanto.

Tabla 3. Principales propiedades físico-químicas de los suelos.

| Propiedad          | Sin <i>A. altissima</i> | Con <i>A. altissima</i> |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>pH</b>          | 6,9 ± 0,44              | 7,8 ± 0,18              |
| <b>CE (dS/m)</b>   | 39,5 ± 6,16             | 46,5 ± 5,13             |
| <b>MO (%)</b>      | 0,08 ± 0,02             | 0,1 ± 0,01              |
| <b>Arena (%)</b>   | 55 ± 10,00              | 42,7 ± 3,23             |
| <b>Limo (%)</b>    | 33 ± 9,43               | 41,3 ± 3,02             |
| <b>Arcilla (%)</b> | 12 ± 4,63               | 16,0 ± 1,63             |

Tabla 4. Resultados mineralógicos de los suelos (n.d. = no detectado).

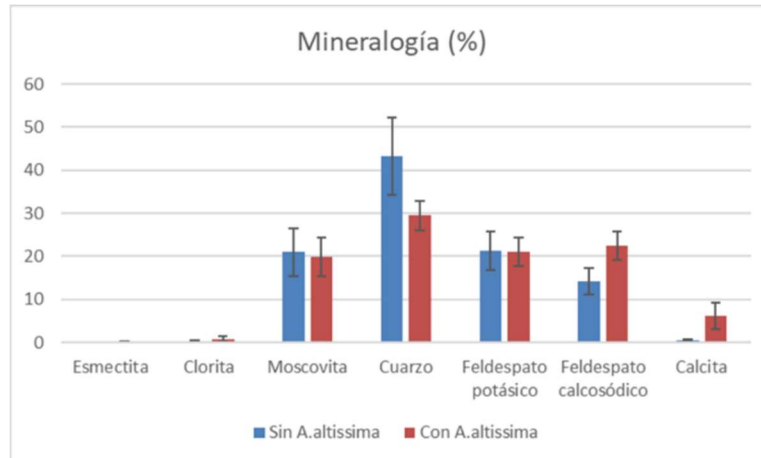
| Mineral (%)                   | Sin <i>A. altissima</i> | Con <i>A. altissima</i> |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>Esmectita</b>              | n.d.                    | trazas                  |
| <b>Clorita</b>                | trazas                  | trazas                  |
| <b>Moscovita</b>              | 21 ± 5,6                | 20 ± 4,5                |
| <b>Cuarzo</b>                 | 43 ± 8,9                | 30 ± 3,5                |
| <b>Feldespato potásico</b>    | 21 ± 4,5                | 21 ± 3,2                |
| <b>Feldespato calcosódico</b> | 14 ± 3,0                | 22 ± 3,4                |
| <b>Calcita</b>                | 0,4 ± 0,2               | 6 ± 3,1                 |

Sin embargo, al analizar los elementos minoritarios del suelo, se aprecia que las muestras se agrupan en función del número de ejemplares de *Ailanthus altissima*, por lo que la existencia de esta especie vegetal puede alterar el contenido de elementos minoritarios del suelo.

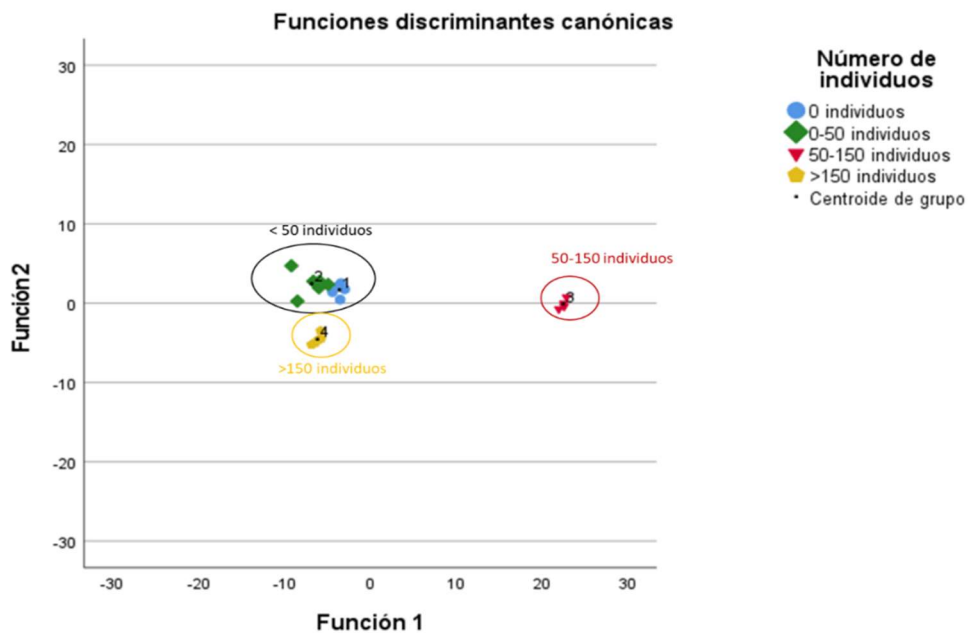
En la Figura 5, se muestra el resultado de un estudio estadístico de discriminante con la concentración de los elementos minoritarios y en el que se han agrupado, inicialmente, las muestras en función del número de plantas que aparecían en cada punto de muestreo en



una superficie de 1m<sup>2</sup>. Se hicieron los siguientes grupos iniciales para este estudio: suelos sin planta, suelos con 1 a 50 individuos, suelos con 51-150 individuos y suelos con más de 150 individuos.



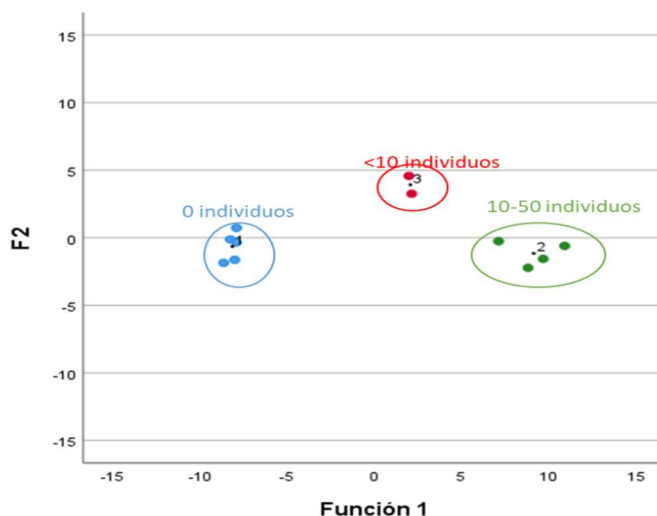
**Figura 4.** Valores de mineralogía de los suelos estudiados.



**Figura 5.** Resultado del análisis estadístico discriminante en función del número de individuos y de su contenido en elementos minoritarios.

Como se puede observar en la Figura 5 las muestras se agrupan en tres subgrupos en función de su contenido en los siguientes elementos minoritarios:

- 1) Muestras de 0 a 50 individuos presentan contenidos similares de Be, Cr, Cu, Cr y S.
- 2) Muestras de 51 a 150 individuos tienen contenidos similares de As, B, Co y V.
- 3) Muestras de > 150 individuos con contenidos similares de Be, Cr, Cu, V, As y B.



**Figura 6.** Resultado del análisis estadístico discriminante de los suelos con menos de 50 individuos en función de su contenido en elementos minoritarios.

Por lo tanto, se observó que a pesar de que las principales propiedades físico-químicas y mineralógicas del suelo no se han visto modificadas en los suelos estudiados, el contenido en elementos minoritarios sí que se ve alterado. A la vista de estos resultados se realizó un segundo estudio estadístico discriminante, con el fin de estudiar con más detalle las muestras que presentaban hasta 50 individuos en una superficie de 1m<sup>2</sup> (Figura 6).

En este caso se observa que las muestras se agrupan en los siguientes subgrupos:

- 1) Muestras de suelo sin plantas: contenidos similares de Cr, B y Li
- 2) Muestras de suelo con menos de 10 individuos: contenidos similares de Be, V, P y S
- 3) Muestras de suelo con 10 a 50 individuos: contenidos similares de Cr, B, Li, Be, P y V.

### 3. Discusión

A la vista de estos resultados se puede decir que *Ailanthus altissima* ha modificado el contenido de elementos minoritarios de los suelos estudiados y este cambio está

relacionado con el número de individuos existentes en una misma superficie de suelo. Este hecho tiene importancia a la hora de estudiar la fertilidad de los suelos, ya que como se aprecia en la Figura 5, se producen modificaciones en el contenido de fósforo del suelo. Con anterioridad a este estudio se han observado cambios en la fertilidad del suelo debido a la presencia de *Ailanthus altissima* (Gutiérrez López *et al.*, 2014, Medina-Villar *et al.*, 2015 y 2016), por lo que se debería de tener en cuenta este hecho en futuros trabajos, ya que existen muy pocas investigaciones de la influencia de la planta en la fertilidad de los suelos.

Por otro lado, se ha observado que las muestras se agrupan en función del número de individuos y de su contenido en algunos elementos tóxicos y contaminantes del suelo como pueden ser los metales pesados (Cr, V, As, Co y Cu) (Figuras 5 y 6). Este hecho es de crucial importancia ya que dichos elementos han sido considerados como tóxicos, según la lista de sustancias tóxicas realizada por la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) en 2019, donde el As, ocupa el primer lugar.





Existen estudios sobre la capacidad de la planta para descontaminar suelos por metales pesados (fitorremediación), porque el ailanto es capaz de retener elementos tóxicos del suelo, como los metales pesados, en sus raíces y hojas (Hu *et al.*, 2014; Ranieri *et al.*, 2016; Abbaslou y Bakhtiari, 2017; Ashraf *et al.*, 2017; Lin *et al.*, 2017; Popoviciu y Negreanu-Pîrjol, 2017) que demostraron la efectividad del ailanto como planta de fitorremediación para extraer Cr, entre otros metales.

Un estudio reciente (Lebrun *et al.*, 2020) ha demostrado que la planta es capaz de retirar As y Pb del suelo, de tal modo que el As es absorbido, principalmente, en las raíces debido a su similitud con P, con cantidades muy bajas en las hojas, mientras que Pb está restringido únicamente a la superficie de la raíz. Más recientemente, se ha demostrado el éxito de la planta para remediar un suelo con contaminación de Pb y Ni, siendo esta eficiencia más clara cuando los suelos fueron tratados con enmiendas orgánicas y la planta (Mohebzadeh *et al.*, 2021).

En definitiva, la capacidad que tiene *Ailanthus altissima* de retener estos metales pesados de los suelos, provoca un cambio de su concentración en el suelo, como demuestra el estudio estadístico, por lo que se debería considerar la capacidad de la planta como fitorremediadora, teniendo en cuenta que en la actualidad en la Unión Europea se estima que puede existir hasta 2,8 millones de lugares donde se desarrollan o han desarrollado actividades contaminantes (Payá Pérez y Rodríguez Eugenio, 2018).

#### 4. Conclusiones

*Ailanthus altissima* presenta una clara y marcada expansión en hábitats significativamente perturbados por acciones antrópicas. Así, la especie ha sido

considerada como una de las más tolerantes a la contaminación atmosférica y edáfica. Siendo altamente resistente a SO<sub>2</sub>, metales pesados y otros compuestos nocivos para la mayoría de los organismos vegetales.

Además, la especie posee la capacidad de desarrollarse en suelos con concentraciones de elementos químicos (traza u óxidos) elevadas (Hu *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2017; Ashraf *et al.*, 2017). En ocasiones, los elementos están presentes en la naturaleza y son indispensables para el correcto desarrollo de los organismos vegetales (caso del boro, manganeso, níquel, cobre, magnesio o silicio, entre otros). El problema aparece cuando la proporción de estos elementos es superior a la que pueden tolerar las plantas, convirtiéndose en elementos tóxicos (Alcoba *et al.*, 2014). Mientras, otros compuestos no desempeñan ninguna función biológica y resultan altamente tóxicos, como Cd, Hg o Pb. En este contexto, diferentes especies vegetales, entre las que destaca *A. altissima*, han sido empleadas como bioacumuladoras y fitorremediadoras de entornos contaminados (Hu *et al.*, 2014; Ashraf *et al.*, 2017; Lin *et al.*, 2017).

Aludiendo a la hipótesis de partida y el objetivo específico de esta investigación, los resultados del estudio estadístico concluyen que *Ailanthus altissima* no ha sido capaz de modificar sustancialmente las principales propiedades de los suelos estudiados como pH, CE, textura y mineralogía. Sin embargo, se ha observado que *Ailanthus altissima* si produce un cambio en el contenido de elementos minoritarios, hecho que se debe tener en cuenta para futuros estudios de fertilidad del suelo y de contaminación por metales pesados.

Además, se ha corroborado la capacidad adaptativa y de expansión que tiene *Ailanthus altissima* en suelos contaminados y, que su crecimiento no se ve limitado ni



por la mineralogía del suelo, ni por su textura.

## Referencias

- Abbaslou, H., Bakhtiari, S. (2017). Phytoremediation potential of heavy metals by two native pasture plants (*Eucalyptus grandis* and *Ailanthus altissima*) assisted with AMF and fibrous minerals in contaminated mining regions. *Pollution*, 3 (3), 471 - 486.
- Alcoba, P., González, E., Martínez, S., Martínez, L., Pérez, V., Martínez, M.J., Pérez, C. (2014). Transferencia de elementos traza suelo-plantas en suelos con influencia salina. Congreso Nacional de medio Ambiente (CONAMA).
- Ashraf, M.A., Hussain, I., Rasheed, R., Iqbal, M., Riaz, M., Arif, M.S. (2017). Advances in microbe-assisted reclamation of heavy metal contaminated soils over the last decade: a review. *Journal of Environmental Management*, 198, 132-143.
- ATSDR (2019). The ATSDR 2019 Substance Priority List. <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html#2019spl>.
- Casella, F., Vurro, M. (2013). *Ailanthus altissima* (tree of heaven): Spread and harmfulness in a case-study urban area. *Arboricultural Journal: The International Journal of Urban Forestry*, 35 (3), 172-181.
- Corral, M. (2021). Especies Exóticas Invasoras: Caso de *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle en el centro de la península ibérica. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, España.
- Corral, M. (2022). Factor bioconcentración en *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle. Análisis preliminar. *Cuadernos Geográficos*, 61 (1), 189-205.
- Enríquez de Salamanca, A. (2020). La invasión de *Ailanthus Altissima* (Mill.) swingle en Madrid. *Flora Montiberica*, 76, 4-14.
- Garbisu, C., Becerril, J.M., Epelde, L., Alkorta, L. (2007). Bioindicadores de la calidad del suelo: herramienta metodológica para la evaluación de la eficacia de un proceso fitorremediador. *Revista Ecosistemas*, 16 (2), 14-25.
- Gulan, L., Milenkovic, B., Zeremski, T., Milic, G., Vuckovic, B. (2017). Persistent organic pollutants, heavy metals and radioactivity in the urban soil of Priština City, Kosovo and Metohija. *Chemosphere*, 171, 415-426.
- Gutiérrez-López, M., Ranera, E., Novo, M., Fernández, R., Trigo, D. (2014). Does the invasion of the exotic tree *Ailanthus altissima* affect the soil arthropod community? The case of a riparian forest of the Henares River (Madrid). *European Journal of Soil Biology*, 62, 39-48.
- Hu, Y., Wang, D., Wei, L., Zhang, X., Song, B. (2014). Bioaccumulation of heavy metals in plant leaves from Yan'an city of the Loess Plateau, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 110, 82-88.
- Kleckerová, A., Očekalová, H. (2014). Andelion plants as a biomonitor of urban area contamination by heavy metals. *International Journal of Environmental Research*, 8 (1), 157-164.
- Kumar, S. (2013). Appraisal of heavy metal concentration in selected vegetables exposed to different degrees of pollution in Agra, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185 (3), 2683-2690.
- Lebrun, M., Alidou Arzika, I., Miard, F., Nandillon, R., Bayçu, G., Bourgerie, S., Morabito, D. (2020). Effect of fertilization of a biochar and compost amended technosol: Consequence on *Ailanthus altissima* growth and As- and Pb-specific root sorption. *Soil Use Management*, 36, 766-772.
- Lin, L., Yan, J., Ma, K., Zhou, W., Chen, G., Tang, R., Zhang, Y. (2017). Characterization of particulate matter deposited on urban tree foliage: A landscape analysis approach. *Atmospheric Environment*, 171, 59-69.
- Martínez-López, S., Martínez-Sánchez, M.J., Pérez-Sirvent, C., Bech, J., Martínez, M.D.C.G., García-Fernández, A.J. (2014). Screening of wild plants for use in the phytoremediation of mining-influenced soils containing arsenic in semiarid environments. *Journal of Soils and Sediments*, 14 (4), 794-809.
- Medina-Villar, S., Castro-Díez, P., Alonso, A., Cabra-Rivas, I., Parker, I.M., Pérez-Corona, E. (2015). Do the invasive trees, *Ailanthus altissima* and *Robinia pseudoacacia*, alter litterfall dynamics and soil properties of riparian ecosystems in Central Spain?. *Plants and Soil*, 396, 311-324.



- Medina-Villar, S., Rodríguez-Echeverría, S., Lorenzo, P., Alonso, A., Pérez-Corona, E., Castro-Díez, P. (2016). Impacts of the alien trees *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle and *Robinia pseudoacacia* L. on soil nutrients and microbial communities. *Soil Biology & Biochemistry*, 93, 65-73.
- Mohebzadeh, F., Moteszarezhadeh, B., Jafari, M., Zare, S., Saffari Aman, M. (2021). Remediation of heavy metal polluted soil by utilizing organic amendments and two plant species (*Ailanthus altissima* and *Melia azedarach*). *Arabian Journal of Geosciences*, 14, 1211.
- Payá Pérez, A., Rodríguez Eugenio, N. (2018). Status of local soil contamination in Europe: Revision of the indicator "Progress in the management Contaminated Sites in Europe". Publications Office of the European Union, Luxembourg.
- Popoviciu, D., Negreanu-Pirjol, T. (2017). Bioaccumulation of heavy metals (Cu, Mn and Zn) in tree-of-heaven, *Ailanthus altissima*. *Romanian-Syrian Journal of Geo-Bio-Diversity*, 65-69.
- Porta Casanellas, J., López-Acevedo Reguerín, M., Roquero de Laburu, C. (1999). *Edafología: para la agricultura y el medio ambiente*. Mundi-Prensa, Madrid, España.
- Ranieri, E., Fratino, U., Petrella, A., Torretta, V., Rada, E.C. (2016). *Ailanthus Altissima* and *Phragmites Australis* for chromium removal from a contaminated soil. *Environmental Science Pollution Research*, 23, 15983–15989.
- Shukla, K.P., Singh, N.K., Sharma, S. (2010). Bioremediation: developments, current practices and perspectives. *Genetic Engineering and Biotechnology*, 3, 1-20.
- Szolnoki, Z. S., Farsang, A., Puskás, I. (2013). Cumulative impacts of human activities on urban garden soils: origin and accumulation of metals. *Environmental Pollution*, 177, 106-115.
- Vilá, M., Tessier, M., Suehs, C.M., Brundu, G., Carta, L., Galanidis, A., Lambdon, P., Manca, M., Médail, F., Moragues, E., Traveset, A., Troumbis, A.Y., Hulme, P.E. (2006). Local and regional assessments of the impacts of plant invaders on vegetation structure and soil properties of Mediterranean islands. *Journal of Biogeography*, 33, 853–861.
- Yang, L., Xia, X., Hu, L. (2012). Distribution and health risk assessment of HCHs in urban soils of Beijing, China. *Environmental monitoring and assessment*, 184 (4), 2377-2387.



## El estado del arte de la fabricación del salitre en los inicios del s. XIX en España.

*The state of the art of the manufacture of saltpeter at the beginning of the XIX century in Spain.*

**Ordóñez, S. y García del Cura, M.A.**

Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante. salvador@ua.es, angegcura@ua.es

**Resumen:** Químicamente el salitre es nitrato potásico, nitro. El salitre entra en la fabricación de la pólvora, junto con el carbón vegetal, y el azufre. La pólvora fue introducida para usos militares en España en la baja Edad Media. En Europa a finales del s. XVIII, el salitre se obtenía por el lixiviado de cenizas de leña y de muros de establos. En España, (Bowles, 1782), se obtenían por lixiviado de tierras estercoladas en los ambientes áridos de las Mesetas. El lixiviado se llevaba a ebullición para obtener salitre. Modernamente se explica la génesis del salitre por procesos microbiológicos (maduración). Por otra parte, la fabricación de la potasa y su influencia sobre la calidad de las pólvoras fue objeto de la atención de Lavoisier (1779), seguido en España por Hoces (1791), Proust (1791 y, 1799), Munárriz (1795) y G. Fernández (1799), en muchos casos en relación con el uso militar de las pólvoras y su calidad como propelentes.

**Palabras clave:** geoquímica sales, historia, mineralogía aplicada, pólvora, salitre.

**Abstract.** Chemically, saltpetre is potassium nitrate, nitro. Saltpetre goes into the manufacture of gunpowder, along with charcoal and sulphur. Gunpowder introduced for military use in Spain in the late middle Age. In Europe at the end of the 18th century, saltpetre obtained by leaching wood ashes and stable walls. In Spain, from the leachate of soils dung in the arid environments of the plateaus (Bowles, 1782). The leachate boiled to obtain saltpetre. Microbiological processes (maturation) nowadays explain the genesis of saltpetre. On the other hand, the manufacture of potash and its influence on the quality of gunpowder was the subject of attention by Lavoisier (1779), followed in Spain Hoces (1791), Proust (1791 and 1799), Munárriz (1795) and G. Fernandez (1799), in many cases in relation to the military use of gunpowder and its quality as a propellant.

**Keywords:** applied mineralogy, gunpowder, history saltpetre, salt geochemistry.

### 1. Introducción

Químicamente el salitre es nitrato potásico, llamado también nitro. Antiguamente el término nitro, se aplicaba indistintamente al carbonato sódico, y al carbonato potásico, Solá i Mir (1986). El salitre entra en la fabricación de la pólvora, junto con el carbón vegetal, y el azufre, en una proporción relativa de 6: 1: 1. Esta mezcla explosiva de

componentes inertes, era conocida por los chinos desde la Baja Edad Media, fue introducida en Occidente, como arma de guerra, por los árabes en el sitio de la ciudad de Niebla en 1257, sin embargo, la primera batalla donde se usó de modo eficaz fue en el sitio de Algeciras en 1342 por las tropas de Alfonso XI.

El salitre fue, en una época, fundamental para la industria armamentística y la



búsqueda de su fabricación y optimización contribuyó a un mejor conocimiento del funcionamiento de algunos sistemas salinos, lo que es de gran interés en el estudio la geoquímica y mineralogía de dichos sistemas y ha motivado la realización del presente trabajo.

El ácido nítrico aparece en los tratados clásicos, como uno de los componentes del “agua regia”. Supuestamente fue descubierto por Jabir Bin Hayyan (Geber), en el año 800 de nuestra era; se obtenía mezclando ácido sulfúrico (vitriolo) con sales marinas obtenidas a partir de salmueras, de las que se ha extraído la sal común (3<sup>a</sup> sal). Explicable porque en una salmuera de origen marino, concentrada por evaporación a una veinteava parte del volumen original aparecen sales sulfatadas, cloruradas... de magnesio, sodio, potasio... llamadas “terceras sales” Ordóñez (1984), y en las que la evaporación y el grado de hidratación de las mismas tenían un papel decisivo (Sánchez del Moral *et al.*, 2002). Si en la salmuera se incorporan nitratos al añadir ácido sulfúrico, se sintetiza “agua regia” (mezcla 1:3 de ácido nítrico y ácido clorhídrico).

Resulta esclarecedor a la hora de abordar las técnicas de fabricación de salitre un trabajo de Gutiérrez Bueno (1800), en el que se dice: *“Entre los ácidos minerales merece particular atención, por su grande utilidad en la química, en la medicina, y en las artes..., el agua fuerte o espíritu de nitro (ácido nitroso)... (Que se fabrica) con salitre y... arcilla;... El salitre sencillo, que se emplea para hacer el agua fuerte (ácido nitroso) y aun el aceyte de vitriolo (ácido sulfúrico) es la primera cristalización que se recoge en las fábricas de salitre”*.

## 2. Datos

### 2.1. El salitre en la Naturaleza.

De acuerdo con la composición de las salmueras se han descrito lagos y playas “tipo nitrato”, dentro del sistema Na – K – Mg - Cl – NO<sub>3</sub> – SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O (Deng, 2012), así como lagos con nitratos en Qinghai- Xizang (Tíbet), en la región autónoma china de Xinjiang y en la Mongolia Interior. En el mundo resaltan los salares andinos compuestos por nitrato, salitre de Chile, nitrato sódico. El nitrato potásico se encuentra como encostramientos salinos en China y las Indias Orientales, yacimientos que suministraban en el pasado más de 10.000 t/año.

En el clásico texto de Bowles (1782) “Introducción a la Historia Natural de España”, que titula: *“Del Salitre y Pólvoora en general, y en particular del Salitre de España”*, escribe: *“En el año 1754 tuve orden del Ministro para visitar algunas Fábricas de Salitre y Pólvoora, y habiéndolo executado (sic) hice varias observaciones y descubrimientos que apunté, y ahora voy a ordenar y publicar... Háysese también Sal selenita (yeso cristalizado), y de Epsom (sulfato de magnesio heptahidratado) las cuales forman el ácido vitriólico con diferentes basas (bases) calizas... Esta basa de la sal marina es precisamente el Natrum (carbonato sódico y/o potásico) de los antiguos; esto es, la sal de la Sosa de Alicante, que sirve para hacer los christales (sic) en San Ildefonso: cuyo descubrimiento, según Plinio, se debió a la casualidad de haber quemado unos marineros Fenicios algunas plantas marinas sobre la arena que se vitrificó”*.

De modo bastante claro y exacto, Bowles (1782) define, en el párrafo que acabamos de transcribir, los principales tipos de sales usados en la industria en su época: cloruro sódico, sulfato magnésico hidratado, sulfato sódico hidratado, carbonato sódico. Recoge Bowles la opinión de los químicos europeos de la época en el sentido de que el nitrato potásico, se formaba por la acción del fuego sobre vegetales. Pero en España, según él mismo apunta, un tercio de las tierras incultas y el polvo de los caminos de las



provincias orientales y meridionales contienen salitre, y asegura que los agricultores aran dos o tres veces en invierno las tierras, y al final del verano amontonan las tierras que han labrado, en montones de 25-30 pies (28 cm). Estas tierras se lixivian a temperatura ambiental y el lixiviado se hierve, dando un importante precipitado de sal común, que se separa al hervirlo, precipitando unas cuarenta libras por quintal, es decir, del lixiviado tiene casi 400 g/kg y el residuo del lixiviado se vuelve de nuevo a la tierra, de modo que había un dicho: *“Tengo dos campos, en el uno siembro trigo y nace; en el otro cojo salitre”*. El líquido libre de sal común (lejías) se deja enfriar, para obtener un precipitado que contiene algo de salitre. Laue *et al.* (2000) han descrito la producción de salitre por el lixiviado de suelos y muros. La explicación de la génesis de los nitratos es, dentro del ciclo geo-bioquímico del nitrógeno, donde los nitratos representan los términos más extremos para ambientes alcalinos y oxidantes.

Calderón (1910) describe las manifestaciones nitrosas de la Península Ibérica, distinguiendo: a) el nitro potásico o salitre, que es el que se presenta en gran escala; b) el nitro sódico (salitre romboidal), que se encuentra mezclado con el anterior en la Mancha; c) el nitro cálcico, que forma eflorescencias sobre las molasas y calizas compactas de Cataluña y Aragón, principalmente. Según el mencionado autor, estas eflorescencias producen la denominada caries de la piedra, cuya primera referencia científica fue realizada por Proust (1799), habiendo observado sus efectos nocivos en El Escorial y en el santuario del Pilar. Recientemente, nosotros hemos identificado humberstonita y darapskita en el Puente de Santa Teresa de Elche (Ordóñez *et al.*, 2016).

## 2.2. El salitre de “maduración microbiológica”.

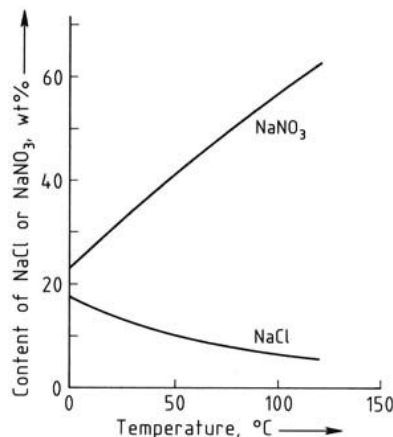
Como se ha apuntado anteriormente desde hace años se conoce que muros y tapiales de

cuadras y viviendas estaban afectados por la acción de la “carcoma de la piedra”, fundamentalmente asociada al salitre. La interpretación, como acertadamente había señalado Proust, y confirmado muchos autores como Bock (1986) y Laue *et al.* (2000), se encuentra en que, tanto en los muros como en los suelos, las bacterias nitrificantes oxidaban el amoníaco a ácido nitroso, que a su vez se oxidaba a ácido nítrico bajo los efectos de bacterias nitrosas. En muchos muros de edificios, se han encontrado poblaciones de bacterias nitrificantes mayores que las que se observa en el suelo vegetal.

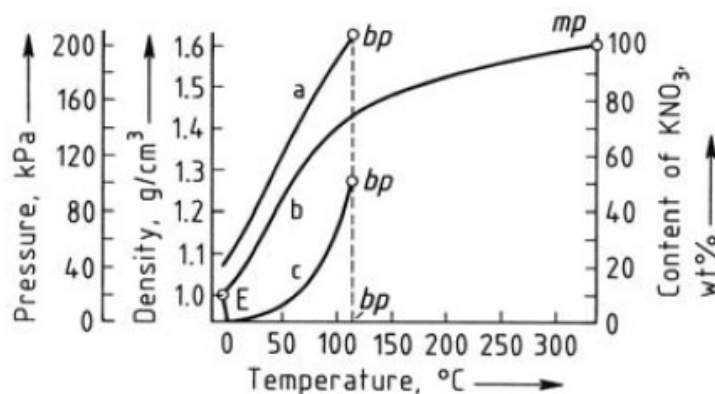
El sulfato amónico, procedente de la atmósfera polucionada de las grandes ciudades, parece ser una magnífica sustancia precursora. Una demostración geográfica de estos aspectos puede encontrarse en Munárriz (1795), que señala como en Francia, en las salitreras comunes, cuanto más se acercan a los lugares habitados, tanto mayor es la abundancia de salitre extraíble. Como señalan Laue *et al.* (2000), la producción bacteriana de nitrato potásico fue casi exclusiva en Europa durante los siglos XVII-XIX, y el producto, el salitre, era una materia prima indispensable en los periodos bélicos. Los restos orgánicos, especialmente heces y orina, se almacenaban en pilas poco compactadas junto con cal y potasa, donde los compuestos amoniacales se convertían en nitrato por nitrificación bacteriana, después de varios años las pilas se lixiviaban con agua, a continuación, se calentaban las lejías a alta temperatura para que la sal común precipitase, el proceso y la calidad del salitre mejoraban si además se añadía potasa (Figura 1a). Existen soluciones sólidas por encima de 175°C sin brecha de miscibilidad; pero a temperatura ambiente, el sistema tiene un intervalo de miscibilidad de 0,5 a 99,9% en peso de nitrato de sodio. El material obtenido era purificado sucesivamente por evaporación, ebullición



y precipitación a temperatura ambiente (Figura 1b).



**Figura 1a.** Variación de la solubilidad del  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaCl}$  en agua. Se observa que, calentando la solución, la solubilidad del  $\text{NaNO}_3$  aumenta, mientras disminuye la del  $\text{NaCl}$ .



**Figura 1b.** Propiedades de una solución saturada de nitrato de potasio en agua. a) Densidad, b) Contenido de nitrato de potasio, c) Presión de vapor, (bp) = punto de ebullición de la solución saturada que contiene 77,0% de nitrato de potasio a 101,3 kPa y 115,6°C, E = punto criogénico del agua es -2,85°C, 9,66% de nitrato potásico. Higroscopicidad o deliquesencia:  $\text{NaNO}_3$ , 74,2% HR,  $\text{KNO}_3$ , 77%HR, 75,3% HR, 100kPa = 1 atm. Modificado y corregido de Laue et al. (2000) (Ordóñez et al., 2016).

### 2.3. El Salino y la Potasa.

Se conoce como “Salino”, el resto que queda en el vaso de precipitados, cuando se evaporan a sequedad las lejías del lixiviado de cenizas vegetales; en Alemania se llama, “Potasa cruda”. Cuando el Salino se deseca por torrefacción se denomina “Potasa”. La “Potasa” bien calcinada es porosa, presenta forma cristalina, y es deliquescente, hasta dos veces su peso en agua. La potasa es

menos deliquescente que el Salino, para preservarlos es necesario mantenerlos en recipientes bien tapados, Munárriz (1795 y 1798). El trabajo de 1795, es una traducción ampliada y mejorada del trabajo de Lavoisier (1779).

Las cenizas vegetales son la materia prima para la elaboración de la potasa (en inglés, pot ashes = cenizas de la olla) y se extraían en grandes cantidades de la quema de la



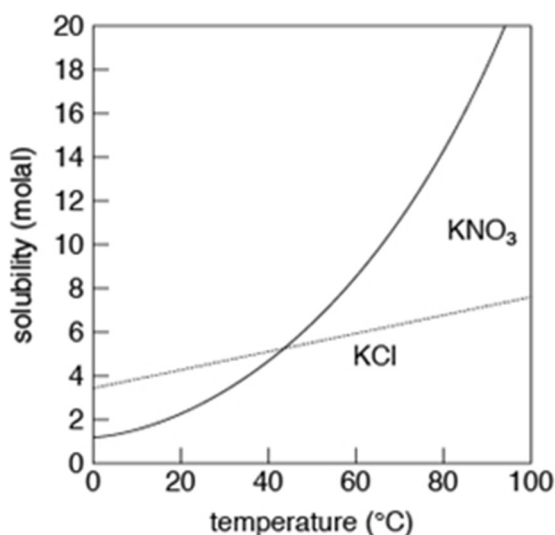
madera de los bosques de la América Septentrional, obteniendo la necesaria para sus manufacturas. E incluso se extraía de la recogida de las cenizas domésticas en muchas capitales europeas.

Munárriz (1795) describe las diferentes técnicas y métodos usados en la preparación de las lejías a partir de las cenizas, partiendo de la leña y otros tipos de plantas: a) quemar leña y lixiviar sus cenizas para obtener un líquido de lixiviado, lejías; b) destilar leña en hornos, y recoger su destilado, usando para lixiviar el resto no destilado; c) aunque se había afirmado que usar árboles de maderas duras optimizaba el proceso, él experimenta con box (boj), encina, haya, carpe (setos), olmo, chopo, abeto, sauce, sarmientos, tornasol y maíz; y concluye que es falso que las cenizas de la madera dura y vieja, den más Salino o Potasa. Así mismo asegura que no es cierto, fundándose en sus experimentos, que la madera resinosa, no

contenga potasa, ya que él obtiene salino de las cenizas de abeto.

Por otra parte, asegura, que las aguas “detenidas y corrompidas” deben preferirse para hacer lejías, pues su rendimiento en potasa se duplica. Señala además que el lixiviado debe de hacerse preferentemente con agua fría. La razón de ello parece ser que la solubilidad del KCl es mayor a temperaturas inferiores a 40°C que el salitre KNO<sub>3</sub> (Figura 2).

En el trabajo reiteradamente citado de Munárriz (1795), se analiza la influencia de la época de corta de la madera, sobre el rendimiento de las cenizas, y se considera las cortas de noviembre a febrero, como las más adecuadas. Revisa, así mismo, las técnicas usadas en los diferentes países, entre ellas cita la que usan en la zona boscosa de Småland (Suecia), donde las cenizas, una vez limpias de suciedad (carbón de leña), se guardan en barriles en cabañas al efecto, fabricando una especie de ladrillos que luego, dispuestos en hornos, se calcinan.



**Figura 2.** Solubilidad del KCl (potasa) y del KNO<sub>3</sub> (salitre) que pone de manifiesto como a temperaturas inferiores a 40°C, la solubilidad de la potasa es superior a la del salitre, y por lo que el agua a temperatura menor es adecuada para el lixiviado de la potasa a partir de las cenizas de vegetales (<https://www.cliffsnotes.com/study-guides/chemistry/chemistry/solutions/solubility>).





En su introducción Munárriz (1798), señala los usos del salino en el *“arte de blanquear los lienzos, de hacer el jabón, de pintar las indianas (técnica de impresión de telas, que exige lavados sucesivos para fijar los colores), de lavar las lanas, de “descrudar” las sedas, de hacer el vidrio, aumentar el salitre (la producción de salitre), y en fin contribuye aun para el aseo y limpieza de nuestras habitaciones, tan necesaria para la salud y conservación de los Ciudadanos”*. Y añade a continuación que depender de las importaciones es exponerse al peligro de dejar desabastecido el mercado interior de un producto tan necesario. Y además por aquella época se habían descubierto los nitratos chilenos, y Munárriz, indica que *“si las sales que se han descubierto con tanta abundancia sobre las costas del mar del Sud en el Virreinato de Lima son, como nos lo aseguran, nitro romboidal con base de sosa, es fácil conocer las ventajas que resultarían á la España de la descomposición de esta sal nativa por medio de la Potasa”*.

#### 2.4. La calidad del salitre empleado en la fabricación de la pólvora.

En un trabajo de Proust (1791) sobre muestras de salitre enviadas desde Perú por Casimiro Ortega, concluye que se trata de sal Glauber (sulfato sódico). Proust (1791 y 1799) escribe sobre el salitre de Madrid, concluyendo que es de buena calidad, y no necesita proceso de refinado, ya que sólo contiene, junto con el salitre, muriato de potasa (cloruro potásico), y tartrato vitriolado (sulfato potásico). Más adelante señalaremos un debate entre d'Árnaud y Proust sobre el tema.

Por su parte, Munárriz (1795), señala, que la Real Junta de Comercio y Moneda, ha comprobado, que, en Madrid, en el barrio de San Antón, había una fábrica de Potasa, bajo la dirección de Josef Santos, que competía con la que se fabricaba en Danzig,

incluso competía en precio 60 reales/arroba, frente a los más de 100 reales/arroba, de la de Danzing (actualmente Gdańsk, Polonia). Como muy bien ha señalado, Fábrega (2013) que revisa el tema de la potasa, hasta 1875 se reconocía la importancia de la potasa como fertilizante.

En 1857, el descubrimiento de sales potásicas de Stassfurt, inicia el desarrollo de la industria, y el monopolio de la potasa en Alemania y las investigaciones del Kalisyndikat. Y en el año 1920, se constituye la empresa Minas de Potasa de Suria (MPS), filial de la empresa belga Solvay et cia. (Gale, 1920).

El mejor estudio sobre la calidad del salitre, realizado bajo la asesoría de L. Proust, se debe a Hoces (1791). Se puede valorar la importancia de este trabajo, a través de un artículo de Viel (2004). Citando el *“Dictionnaire de chimie de Pierre-Joseph Macquer”*, y más concretamente el artículo sobre *“Poudre à canon”* (pólvora de cañón): *“la sal común aún en pequeñas proporciones retarda la inflamación del salitre, así como la fuerza propulsora de la pólvora”*. Por otra parte, el carácter higroscópico de la sal común contribuye a humedecer la pólvora, con las consecuencias de inutilización o uso defectuoso, y la pérdida de potencia. Por otra parte, las sales cloruradas, tienen un efecto corrosivo sobre las partes metálicas de las armas. Hoces (1791) analiza diferentes tipos de salitres, llegando a la conclusión de que valores por encima de 0,25% de sal común pueden considerarse no adecuados para usar en la fabricación de pólvoras de calidad. Además, analiza también el carbón, y asegura que el carbón vegetal no admite falsificaciones, siempre que haya sido convenientemente carbonizado. El carbón de leña mal carbonizado puede tener alguna influencia negativa sobre la detonación de la pólvora. Respecto del azufre, asegura que no



hay muchas variaciones en la calidad del azufre, pero el que suministran en los "Estancos Reales", tiene una calidad adecuada para la fabricación de la pólvora usada en Artillería.

Una de las marchas analíticas del salitre más clásicas en la literatura científica española, se debe a García Fernández (1799). Este autor describe el estudio del salitre de la montaña de Navayos, en el término municipal de Somiedo (Principado de Asturias). El salitre se presenta a modo de costras, con un espesor de hasta "cuatro líneas" (8,5 mm), sobre una piedra caliza brechoide. El ensayo cualitativo fue realizado mediante el estudio de los precipitados que se obtenían sucesivamente con potasa y sosa, agua de cal, nitrato potásico, ácido oxálico, muriato (cloruro) bórico. El ensayo ponía de manifiesto la presencia en la costra de ácido muriático (cloruros), ácido sulfúrico (sulfatos), y cal (calcio).

Los cristales del salitre refinado por García Fernández, aunque "detonaban con la mayor viveza", presentaban un hábito semejante al del nitrato sódico o "nitro romboidal", que carece de carácter deflagrante. Tras análisis en los que usa reactivos que le proporciona Proust, llega a la conclusión de que no se trata de nitrato sódico, sino que es únicamente una variedad de cristalización del nitrato potásico.

En relación con el salitre, en España, resulta muy importante una carta de d'Arnaud (1803), que creó gran inquietud en Proust y García Fernández y que arrancaba de la creación, en Francia, de una Dirección Estatal de Pólvoras (Scheler, 1973), que asumió la tarea de investigar los salitres y de normalizar sus suministros al ejército, e incluso, buscar sustitutos, como la relativa del salitre por clorato potásico, trabajos dirigidos por una comisión, entre cuyos miembros estaba A.L. Lavoisier (1743-1794). Se trataba de proveer al ejército francés de

salitre, creando más de seis mil fábricas para extraer salitre o refinarlo, dada la escasez de salitre en Francia, aunque se aprovechaba el de las cuevas, establos, muros de edificios, etc. Y en todo caso debía refinarse, debido a la presencia de magnesia, nitrato calizo, muriato de sosa (NaCl), entre otros materiales. Por esta época, año 1795, Cavendish, sintetizó electroquímicamente ácido nítrico a partir del aire. Lo que hubiera permitido sintetizar salitre, a partir de KCl, sin embargo, pasarían bastantes años hasta la síntesis industrial del amoníaco y el ácido nítrico.

Según d'Arnaud (1803), para refinar el salitre se echaba el producto natural en unas enormes calderas de 500-600 mil libras de salitre (1 libra = 0,453 k), con una cantidad igual de agua, y se llevaba a ebullición, el salitre y las otras sales presentes en la materia prima, se disolvían; el residuo se separaba con una espumadera, se clarificaba el líquido con una cola, y el líquido resultante se evaporaba para eliminar el NaCl, repitiendo la operación para refinarlo y que sirviera para la fabricación pólvora. La demanda de salitre y excesivo gasto de combustible, llevo consigo diseñar procesos que permitieran el uso del calor solar para la evaporación y usar aguas frías en los procesos de disolución. En relación con los trabajos de Proust (1791 y 1799), sobre el salitre de Madrid, y la conclusión de éstos, de no necesitar proceso de refinado, ya que solo contiene, junto con el salitre, muriato de potasa (cloruro potásico) y tartrato vitriolado (sulfato potásico), d'Arnaud (1803) afirma que la calidad del salitre de Madrid era similar a otros. Lo que es contestado por Proust (1804), ya que era sabedor de que García Fernández era el responsable, por parte del Ministerio, de los análisis de los salitres por parte de la Junta General de Moneda y Minas. Y la carta no parecía, en su opinión "sino un intento de minar la confianza del Ministerio con insinuaciones



y consejos insidiosos, que parecen absolutamente inadecuados para una persona que como d'Árnaud, está en un país donde vino a buscar hospitalidad". Y concluye, que los salitres en España tienen controles de calidad analítica semejantes a otros europeos, y la supuesta influencia de las impurezas no justifica, la calidad de las pólvoras, como nos muestra nuestras experiencias. Considera que la carta d'Árnaud es injusta con García Fernández y socava la confianza del ejército y del comercio en las actuaciones de la administración.

### 3. Consideraciones finales

La química inicia su desarrollo como Ciencia, en su concepción moderna, en la segunda mitad del siglo XVII, de la mano de Boyle (1627-1691), que estableció las leyes de los gases perfectos y vislumbró el concepto del "atomismo". A Boyle le sucedieron Lémery (1645-1715), Lavoisier, Fourcroy, entre otros. Fueron definidas sucesivamente las leyes básicas, como la Teoría atómica de Dalton (1766-1844); la Ley de Conservación de la Materia de Lavoisier (1743-1794), la Ley de las Proporciones Definidas o Constantes de Proust, confirmada experimentalmente por Proust en 1799 en el Laboratorio de Química del Colegio de Artillería de Segovia. El libro de Lavoisier, *Traité Élémentaire de Chimie* (1789), recoge gran parte de estos principios, y fue traducido al castellano en 1798 por Munárriz (Lavoisier, A.L. *Tratado Elemental de Química*. Madrid, Imprenta Real 1789, traducción del capitán Juan M. Munárriz, con ilustraciones de Marie Paulze-Lavoisier) (Muñoz-Páez, 2017).

La enseñanza de Proust en España, donde realizó gran parte de su vida investigadora, comenzó en Vergara (1778-1780); luego, Segovia (1785-1798) y Madrid (1799-1806). Tres focos científicos de primer orden en la

España de la Ilustración. Desde 1785 a 1798 Proust se ocupó la Cátedra de Química, que antes ocupó Chabaneau y Gutiérrez Bueno, a la que se incorporó material del Laboratorio de Química de R.C. de Artillería, y del Laboratorio del Museo de Cádiz, dirigido por Aréjula. Todo empezó según refiere Fages i Virgili (1909): "*Ausente Proust de Vergara y sin relaciones con la Sociedad Vascongada...muy pocos años después y a propuesta del gran Lavoisier y con motivo de una petición del Conde de Aranda (1719 - 1798), como embajador de España en Paris, entró Proust al servicio de este Monarca, detallando el mismo las fechas de su venida y del principio de sus enseñanzas en Segovia en la "Introducción de los Anales del Real Laboratorio", que empezó a publicar más tarde, diciendo: "Hace hoy día (1º de Junio de 1791) seis años y medio que entré a servir a S.M.C., cinco medio que vine a España; tres que estoy en Segovia"*.

Si bien cuando llega Proust a la R.C. de Artillería esta institución investiga en las materias primas de las pólvoras (Morla, 1784), en el tomo (artículo I) habla sobre "De la Pólvora. Su influxo en la Artillería, progresos de su teórica, su definición. De los ingredientes de que se compone la Pólvora. Del salitre, y sus propiedades. Conocimiento de las tierras que lo contienen, y su extracción de ellas. Modo de purificarlo. Defectos en que se incurre en su extracción". Pero Proust, trae nuevos aires que espolean el desarrollo de la faceta investigadora en los cadetes de la academia, como ha señalado Herrero (1992), y por aquel centro pasaron, aparte de Tomas de Morla (1747-1811), al cual no hemos referido; Munárriz (1761-1831), Pedro de Hoces, conocido y mencionado antes por sus estudios sobre la pólvora; Alcalá-Galiano, matemático y economista; García de la Huerta, botánico; Francisco de Luxán, entre los más destacados. En el Real C. de Artillería de Segovia, la química nació como una asignatura independiente en 1792, con la llegada de Proust, si bien con los



antecedentes ya citados de Morla. Munárriz, recién acabados sus estudios, fue nombrado ayudante de Proust, en el laboratorio que comenzó como una institución docente desde 1792 y que funcionó, bajo la dirección de Proust, hasta 1799. Munárriz, estuvo encargado del laboratorio segoviano (1802-4) y preparó una segunda edición ampliada del Tratado de Artillería de Tomás de Morla. En esta época destaca ya la figura de Francisco de Luxán, que se formó en sus aulas, y es el autor de un libro de

*“Mineralogía para Artillería”*, además, llegó a ser ministro de Fomento, creador en 1840, de la escuela de Ingenieros Industriales, y primer presidente de la Comisión para el levantamiento del mapa geológico de España (Herrero Fernández-Quesada, 1993). La vida científica de la Academia siguió, hasta Fraxno Palacio (1810-1857), autor un Tratado de Química aplicada y de unos trabajos sobre la “pólvora de algodón” (Fraxno Palacio 1844; Fraxno y Boulligny, 1847).

## Referencias

- Arnaud, A. d' (1803). Observaciones sobre el salitre, y medios que hoy se emplean en Francia para perfeccionar este ramo. *Semanario de Agricultura y Artes (1797-1808)*, XIII (331), 274-282 y XIII (332), 293-298.
- Bock, E. (1986). Bilogisch induzierten Korrosion von Naturstein starker Befall mit Nitrifikanten. *Sonderausgabe Bautenschutz. Bausanierung*, 42 -45.
- Bowles, G. (1782). *Introducción a la Historia Natural de España y Geografía Física de España*. Imprenta de D. Francisco Manuel de Mena, Madrid, España, 529 páginas.
- Calderón, S. (1910). *Los Minerales España*. Tomo 1, página 416. Tomo 2, página 561. Imprenta de Eduardo Arias. Madrid. J.A.E. I.C.
- Deng, T. (2012). Stable and Metastable Phase Equilibria in the Salt Water Systems. *Advances in Crystallization Processes*, 399-430. Intech Open, Tel Aviv, Israel.
- Fàbrega, A. (2013). Notes històriques sobre l'ús de la potassa com a adob. *Quaderns Agraris. Institució Catalana d'Estudis Agraris*, 35, 67- 88.
- Fagés i Virgili, J. (1909). Los químicos de Vergara y sus obras. *Contestación de José Rodríguez Carracido. Discurso Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*. Madrid, España.
- Fraxno Palacio, C. (1844). *Tratado de Química aplicada á las artes y a las funciones peculiares del Artillero*. Imprenta de Alejandro Gómez Fuentenebro, Madrid, España, 3 volúmenes.
- Fraxno, C., Boulligny, J. de (1847). *Fabricación de la pólvora algodón. Memorial de Artillería*. Tomo III.
- García Fernández, D. (1799). Informe sobre el salitre natural descubierto en Asturias, dado a la Junta erigida para proponer los medios de restablecer y fomentar las fábricas de salitres y pólvoras del Reyno. *Anales de Historia Natural*, 1, 46-51.
- Gale, H.S. (1920). *Potash deposits in Spain*. US. Government Printing Office. 16 páginas.
- Gutiérrez Bueno, P. (1800). *Semanario de Agricultura y Artes (1797-1808) Sobre la fabricación de ácidos minerales*, 9 (178), 359-387.
- Herrero Fernández-Quesada, M.D. (1993). Cañones y probetas en el Alcázar. Un siglo de la historia del R.C. de Artillería de Segovia (1764-1862). *Patronato del Alcázar de Segovia*. 76 páginas y 4 láminas.
- Hoces, P. (1791). Sobre la necesidad de probar químicamente las pólvoras antes de admitirla en los almacenes del Rey. *Anales del Real Laboratorio de Química de Segovia*, 1, 473 - 488.
- Laue, W., Thiemann, M., Scheibler, E., Wiegand, K.W. (2000). Nitrates and nitrites. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 24, 149-176.
- Lavoisier, A.L. (1779). *L'art de fabriquer le salin et la potasse*. Paris, Imprimerie Royale, France (Traducción castellana, a cargo de J.M. Munárriz en Fàbrega, 2013).
- Luxán, F. (1845). *Tratado elemental de mineralogía destinado á la enseñanza de esta ciencia en la Escuela de Artillería de Segovia*. Sevilla: Imprenta de don José Herrera Dávila y Compañía, 2 volúmenes, 461 páginas.



Morla, T. de (1784). Tratado de Artillería para de la Academia de Caballeros Cadetes del Real Cuerpo. 4 t. I. De la pólvora. T. II. De la fundición del bronce. III. De la fundición del hierro. IV. De la construcción de carruajes, útiles y máquinas para la Artillería. Imprenta, en Segovia, por Don Antonio Espinosa. 643 páginas.

Munárriz, J.M. (Trad. y aum.) (1795). Arte de fabricar el salino y la potasa. Imprenta de Espinosa. Segovia. 91 páginas. 4 figuras. Extracto en el Semanario de Agricultura y Artes (1797-1808). Tomo III (62), 232- 238.

Muñoz Páez, A. (2017). Sabias. La cara oculta de la ciencia. Penguin Random House Editorial. S.A.U. Debate. 367 páginas.

Ordóñez, S. (1984). Las salmueras. Investigación Ciencia (ed. esp. Scientific American), 88, 18-28.

Ordóñez, S. (1992). La Mineralogía Química en la España de Proust. En: Química: ciencia, artillería e Ilustración. Ministerio de Defensa. Secretaria General Técnica. Madrid, páginas 85-95.

Ordóñez, S., La Iglesia, A., Louis, N., García del Cura, M.A. (2016). Mineralogical evolution of salt over nine years, after removal of efflorescence and saline crusts from Elche's Old Bridge (Spain). Construction and Building Materials, 112, 343-354.

Proust, L. (1799). Sobre el salitre. Anales de Historia Natural, 1, 140-145.

Proust, L. (1804). Carta sobre los Salitres. Madrid en la Imprenta Real, Madrid, 66 páginas.

Sánchez del Moral, S., Ordóñez, S., Benavente, D., García del Cura, M.A. (2002). The water balance equations in saline playa lakes: comparison between experimental and recent data from Quero Playa Lake (central Spain). Sedimentary Geology, 148 (1-2), 221-234.

Scheler, L. (1973). Lavoisier et la régie des poudres. Revue d'histoire des Sciences, 26 (3), 193-222.

Sola y Mir, P. (1986). Petit Vademécum d'alquímia química. Ed. Altafulla. Col. Hores d'Estudi, 4, 92 páginas.

Viel, C. (2004). Le Dictionnaire de chimie de Pierre-Joseph Macquer, premier en date des dictionnaires de chimie. Importance et éditions successives. Revue d'histoire de la pharmacie, 92 (342), 261-276.



## Residuos de balasto como adiciones al cemento.

*Track ballast wastes on the railway as additions to cement.*

Yagüe García, S.<sup>1</sup>, Rosales Prieto, V.F.<sup>1</sup>, González Gaya, C.<sup>1</sup>

Departamento de Ingeniería de Construcción y Fabricación, E.T.S. de Ingenieros Industriales UNED,  
santiagoogy@hotmail.com; victor.rosales@ind.uned.es; cggaya@ind.uned.es

**Resumen:** El balasto, cuando termina su vida útil al perder sus propiedades para el trazado de la vía férrea, se ve abocado a ser emplazado en vertedero como material inerte. No obstante, y dada la necesidad de acopio de materiales secundarios y siguiendo las consideraciones de la Economía Circular y la Agenda 2030, se ha empleado esos residuos para la fabricación de ecocementos puzolánicos o cementos verdes. La caracterización del material inicial y del residuo mediante DRX, SEM, ICP/MS, así como la realización de ensayos de puzolanicidad y ensayos mecánicos, ha permitido aceptar este tipo de residuos como adición al cemento Portland Ordinario (OPC) en diferentes proporciones. Estas adiciones en algunos casos mejoran, incluso, las propiedades del OPC sobre todo en ambientes extremos como es el caso de procesos de gelificación.

**Palabras clave:** balasto, cemento, puzolana, residuos.

**Abstract:** When the ballast finishes its useful life by losing its properties in the railway box, it is forced to be placed in a landfill as inert material. However, given the need to collect secondary materials and following the considerations of the Circular Economy and the 2030 Agenda, this waste has been used to manufacture pozzolanic eco-cements or green cements. The characterization of the initial material and the wastes by means of XRD, SEM, ICP/MS analysis, as well as the performance of pozzolanicity tests and mechanical tests, has made it possible to accept this type of waste as an addition to Ordinary Portland Cement (OPC) in different proportions. These additions in some cases even improve the OPC properties, especially in extreme environments such as gelification processes.

**Keywords:** cement, pozzolan, track- ballast, waste.

### 1. Introducción.

Existe un amplio consenso en la Unión Europea (UE) sobre el hecho de que, el crecimiento económico, debe venir impulsado por políticas estratégicas que relacionen eficiencia energética y recursos materiales. De un lado, la dependencia de las importaciones de energía en Europa

sigue siendo elevada; de ahí que la industria europea necesite nuevas tecnologías dirigidas a reducir y/o minimizar dicha dependencia. La investigación y eco-innovación en materia de nuevas fuentes alternativas de materias primas a partir de residuos, se erigen como potenciales actuaciones dirigidas a la



consecución de mayor eficiencia en el uso de los recursos.

La Industria de la Construcción es responsable de más del 30% de la extracción de recursos naturales, así como del 25% de los residuos sólidos generados en el mundo. Esto sucede porque el sector de la construcción adopta, mayoritariamente, un modelo económico lineal de “tomar, hacer, desechar”. En las últimas décadas, se ha producido un cambio de paradigma en la industria en general, con la adopción de un modelo de Economía Circular, que tiene como objetivo mantener los materiales en un circuito cerrado para conservar su valor máximo (Hamidreza Ghaffar *et al.*, 2020).

El conocimiento y la experiencia sobre las opciones de reutilización de los productos de construcción son muy limitados. Generalmente requieren un procesamiento mínimo antes de la reaplicación en un contexto similar, mientras que el reciclaje consiste en descomponer los desechos en un material homogéneo para una aplicación de menor valor o introducirlos como materia prima de reemplazo en la fabricación de componentes. No obstante, no todos los Residuos de Construcción y Demolición (RCD) tienen las mismas aplicaciones (Vigil de la Villa *et al.*, 2021); las propiedades del agregado reciclado producido a partir de residuos de construcción y demolición mixtos (albañilería y mortero) son muy variables, y esto restringe su uso. El desarrollo de técnicas de clasificación capaces de reducir la variabilidad es fundamental para fines de control de calidad y para la producción de materiales de alto valor (Angulo *et al.*, 2010).

La Agencia Internacional de la Energía propuso un Plan de Reducción de CO<sub>2</sub> (Khesghi *et al.*, 2012) que, para la industria

del cemento, precisan una bajada de emisiones de CO<sub>2</sub> desde 2 Gt en el año 2007, a 1,55 Gt en 2050, estimándose, para el mismo periodo de tiempo, un aumento de la producción de cemento del 50% (Barceló *et al.*, 2014). La situación actual en España (como en el resto de los estados miembros de la UE) está muy alejada de este objetivo, ya que la fabricación de 1 t de clinker libera 700-800 kg de CO<sub>2</sub> (Bermúdez Alvite, 2005), por lo que, si no se quiere parar su producción, España se ve obligada a comprar entre 70 y 120 Mt de CO<sub>2</sub> (con una estimación de gastos entre 20-30 €/t), que equivalen a un coste entre el 0,2 y 0,6 del PIB (Horton, 2001).

Sin embargo, existe una creciente preocupación en la industria del cemento español por el descenso progresivo en la disponibilidad de las puzolanas tradicionalmente recogidas en la norma europea. Bajo este contexto, se pone de manifiesto la necesidad de diversificar las fuentes de suministro de adiciones minerales con actividad puzolánica, para su uso en la fabricación de cementos y materiales derivados (Zhang *et al.*, 2013; Akcil *et al.*, 2019).

Las investigaciones se dirigen hacia el empleo de nuevas adiciones que permitan, además, valorizar residuos o subproductos industriales. No obstante, su utilización requiere un gran esfuerzo de investigación ya que, para poder ser puestas en obra, deben ser recogidas en las correspondientes normas de producto. Para ello, resulta oportuno acometer estudios orientados a establecer las bases científico-técnicas de uso para estos nuevos materiales con propiedades cementantes (Stark, 2011; Frías *et al.*, 2014; Juenger y Siddique, 2015) como paso previo a la normalización.



El reciclado de RCD procedentes de diversas fuentes es uno de los objetivos fundamentales en las economías mundiales. El uso de estos residuos en zonas próximas al lugar de su generación favorece el empleo, al disminuir los costes económicos de transporte.

Uno de los residuos no utilizados en su reciclado hasta el momento, es el generado por el desgaste del balasto de la vía férrea (Yagüe García y González Gaya, 2019). El balasto debe ser sustituido por otro nuevo ya que los procesos de redondez, entre otros, debido al uso le hace inservible y por tanto, el incumplimiento de un test de control característico en estos materiales, como es el ensayo de desgaste de Los Ángeles (ASTM C131/C131M-14).

Conocido el deterioro del balasto instalado en la vía, así como los desperfectos que diferentes agentes, sobre todo de tipo climatológico, generan sobre elementos de vía como las traviesas, se ha pensado en la reutilización de materiales y, en definitiva, en el uso de residuos voluminosos del tipo de construcción y demolición para su destino final.

Mineralógicamente, los residuos de balasto están formados por silicatos y minerales de la arcilla de naturaleza caolinítica. La mayor parte de ellos se usan como materiales inertes o se almacenan en escombreras o vertederos, lo que plantea importantes problemas desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental (Lanas *et al.*, 2005).

El RCD que se ha utilizado en el presente trabajo es el balasto desechado, que no cumple su función como soporte en la infraestructura de la vía y que se propone como adición puzolánica al cemento portland ordinario.

El residuo se pretende incorporar como sustitución en el Cemento Portland Ordinario en dos porcentajes, 10% y 20%, tratando de estudiar sus propiedades y comportamiento en cuanto a ensayos químicos y mineralógicos, recogidos en la norma que rige estas adiciones (UNE-EN 197-1, 2011) y que se propone como cemento idóneo para la elaboración de vía en placa, ecoeficiente y sostenible, de mantenimiento menor que el soporte de balasto.

### 2.1. Materiales.

Se han utilizado dos tipos de muestras, ambas pertenecientes a canteras de las que se conoce el destino de los materiales (aprovisionar balasto en la renovación de la obra del tramo PB Río Duero – Estación de Valladolid Campo Grande, en la línea de Alta Velocidad Madrid – Segovia – Valladolid).

Los materiales se han tomado a pie de cantera y proceden de las instalaciones de fabricación de áridos de CANTERAS y CONSTRUCCIONES S.A. (CYCASA), en Aldeavieja, Ávila (muestra C) (Figura 1) y muestra Cu, procedente de Canteras Cuadrado, situada en el kilómetro 4 de la carretera de Ávila a Cebreros, en el término municipal de Ávila (Figura 2).

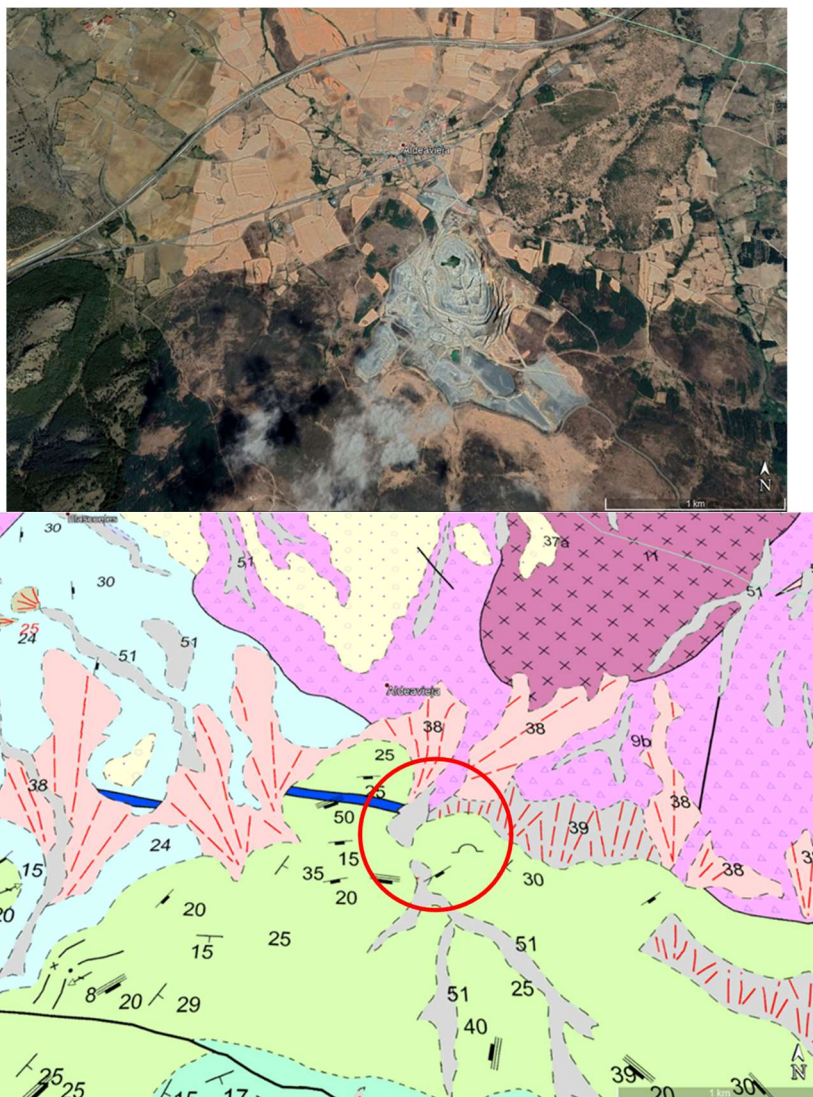
Las muestras C y Cu se van a transformar en RCD procedentes de los rechazos de balasto de vía cuando ésta se renueva. Para ello se va a proceder a simular el proceso de abrasión a través de un método acelerado que consiste en desgastar el balasto inicial mediante un vaivén que hace chocar unos fragmentos con otros, hasta alcanzar el límite de redondez que desecha el material para su uso inicial y luego, recoger el polvo que se obtiene.





En definitiva, los residuos de balasto se prepararon con el material desechado en el ensayo de abrasión de Los Ángeles (UNE-EN 1097-2, 2010), que se utiliza para comprobar la adecuación del balasto al uso que tiene previsto, con las condiciones especificadas en el anejo C de la norma (UNE-EN 13450, 2003).

El cemento utilizado es el cemento Portland ordinario comercial (OPC) tipo CEM I 42,5 R, suministrado por la cementera LafargeHolcim de Villaluenga de la Sagra (Toledo).



*Figura 1. Vista aérea de la cantera de Aldeavieja (Ávila) y su localización en el mapa geológico. Fuente: Google Earth Pro. Escala: 1: 1.000.*

## 2.2. Métodos.

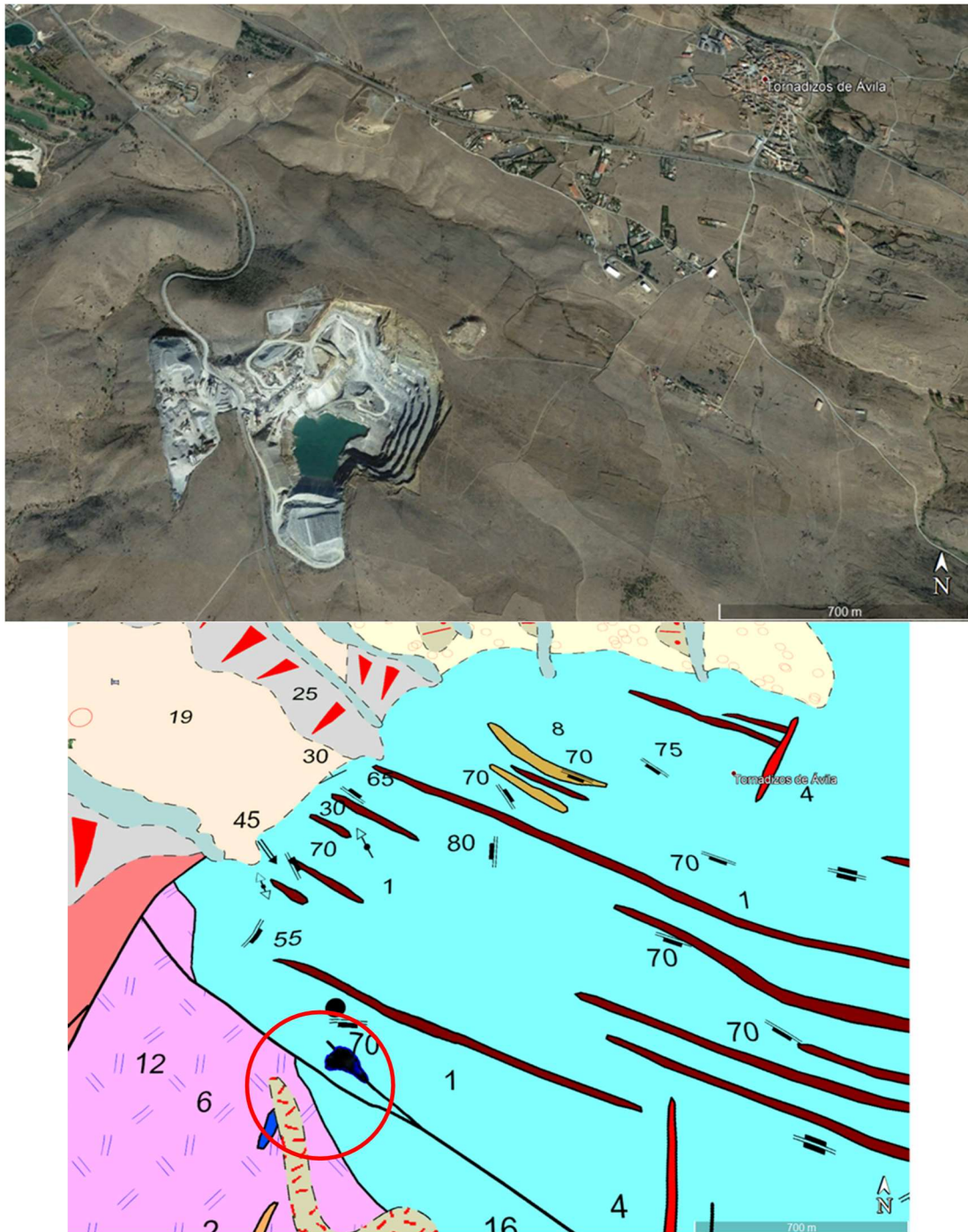
- a) Difracción de Rayos X (DRX).

Los difractogramas se han realizado en un difractómetro de rayos X modelo SIEMENS D-5000. El difractograma de polvo



desorientado se ha registrado desde 5 a 65 grados con una velocidad de barrido de 2 grados por minuto con tubo generador de rayos X de wolframio. En cada una de las

muestras se ha introducido una cantidad fijada (5% en peso de la muestra) de rutilo,  $\text{TiO}_2$ , como patrón interno.



**Figura 2.** Vista aérea de la cantera Cuadrado (Ávila) y su localización en el mapa geológico. Fuente: Google Earth Pro. Escala: 1: 700.



Se ha utilizado el método Rietveld de cuantificación y los compuestos presentes se han analizado usando el programa Match v.3 y el Rietveld Full Prof software (Match!) con las base de datos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) y la Crystallography Open Database (COD) (Young, 1993).

- b) Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX).

El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido marca PHILIPS modelo XL con fuente de wolframio. Las muestras se fijaron al portamuestras metálico mediante una lámina adhesiva por ambas caras, de grafito, cuya superficie fue luego, metalizada con oro para garantizar la conductividad, en un equipo BIO-RAD modelo SC 502. El mismo equipo de microscopía electrónica permite realizar análisis químicos puntuales por energías dispersivas de rayos X con detector de silicio/litio y analizador DX4i de EDX.

- c) Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP/MS).

La caracterización química de las disoluciones en medio ácido (ácido fluorhídrico) se efectuó a través de un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente, marca Perkin Elmer modelo Elan 6000 con un inyector automático AS91.

- d) Tamaño de grano Laser (DRL).

El conocimiento de la distribución del tamaño de partícula se efectuó mediante espectrometría de difracción de rayos láser (DRL) en un rango de medidas de 0,1  $\mu\text{m}$  a 1750  $\mu\text{m}$ . El instrumento empleado es un espectrómetro Sypatec Helos 12 LA en sistema húmedo, sometiendo las muestras a

un proceso de agitación y ultrasonido para dispersar las partículas lo más posible, en un líquido no reactivo que, en este caso, fue alcohol isopropílico.

- e) Puzolanidad.

El método usado consiste en poner en contacto el material bajo estudio, con una disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 40°C, sin realizar una mezcla con cemento (Sánchez de Rojas y Frías, 1986; Frías 2006).

Al objeto de conocer las posibilidades de puzolanidad de estas muestras se ha seguido en paralelo y según literatura consultada (Vigil de la Villa *et al.*, 2007; Frías *et al.*, 2013) la calcinación del residuo de balasto, en horno eléctrico a 600°C durante 2 horas y secado en horno 24 horas a 110°C, hasta peso constante (eliminación de la humedad). Sobre las muestras iniciales y las calcinadas se procedió a la determinación de la actividad puzolánica

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Análisis del cemento.

Como era de esperar el componente mayoritario es  $\text{CaO}$ , seguido de sílice y en menor proporción, óxidos de aluminio, azufre y hierro. Su composición potencial es  $\text{C}_3\text{S}$  67,4%,  $\text{C}_2\text{S}$  8,6%,  $\text{C}_3\text{A}$  9,28% y una fase ferrítica de composición próxima a  $\text{C}_4\text{AF}$  9,97%, calculada a través del contenido de sus óxidos principales, mediante la ecuación de Bogue (Taylor, 1997).

#### 3.2. Análisis de materiales de partida.

Las muestras se han estudiado mineralógica y químicamente. El análisis mineralógico se proporciona en la Tabla 1.



Se ha identificado mineralógicamente, según las fichas PDF-4+ de la ICDD, biotita (01-074-3152), caolinita (04-013-3074), cuarzo (00-033-1161), labradorita (05-001-0013), albita (00-009-0466), ortoclasa (00-019-0931) y hematita (00-033-0664).

Los componentes mayoritarios son los silicatos, siendo los más abundantes biotita

y cuarzo, seguidos de albita (aluminosilicato sódico) en la muestra C y labradorita (aluminosilicato calcosódico) en la muestra Cu, además de ortoclasa (aluminosilicato potásico). En pequeñas proporciones aparece caolinita, hematita y material amorfo.

**Tabla 1.** Análisis mineralógico de las muestras iniciales (n.d. = no detectado).

| muestra | Biotita (%) | Caolinita (%) | Cuarzo (%) | Ortoclasa (%) | Labradorita (%) | Albita (%) | Mat. amorfo (%) | Hematita (%) | R <sub>B</sub> | X <sup>2</sup> |
|---------|-------------|---------------|------------|---------------|-----------------|------------|-----------------|--------------|----------------|----------------|
| C       | 30          | 7             | 29         | 6             | n.d.            | 18         | 6               | 4            | 16,5           | 3,3            |
| Cu      | 35          | 6             | 21         | 5             | 23              | n.d.       | 6               | 4            | 12,3           | 3,5            |

El análisis químico mediante ICP/MS permite deducir que la suma de los óxidos de silicio, aluminio y hierro supera el 85% y, además, el contenido en elementos alcalinos es mayor al 5%. Todo ello induce a pensar que esta composición ácida, junto con el tamaño de partícula, en caso de que sea pequeño, tendrá una actividad puzolánica importante. La pérdida a la calcinación no es elevada y destaca el alto contenido en bario (933 ppm) y Zn (187 ppm) para C y Sr (189 ppm) en Cu.

Una vez analizadas las muestras originales se procedió a estudiar el material descartado en el ensayo de desgaste de Los Ángeles (UNE-EN 1097-2, 2010), que será el que se procesará para este estudio (Qian *et al.*, 2014; Guo *et al.*, 2018; Kim *et al.*, 2020). Las composiciones mineralógica y química en los residuos obtenidos en el ensayo de desgaste de Los Ángeles para la roca inalterada, son las mismas que las muestras originales.

Las curvas de distribución granulométricas para el tamaño de partícula son similares en las muestras C y Cu y ofrecen dos máximos, uno en torno a 6  $\mu\text{m}$  para ambas

y un segundo, a 9,5  $\mu\text{m}$ , para Cu y 15  $\mu\text{m}$  para C.

Según la literatura consultada (Vigil de la Villa *et al.*, 2007; Frías *et al.*, 2013), entre otros, las muestras ricas en silicatos, sobre todo en minerales de la arcilla, incrementan sus propiedades cementantes después de la calcinación. La potenciación de estas propiedades se correlaciona con el aumento de la actividad puzolánica y es debido a la pérdida de agua estructural en los minerales de arcilla (caolinita) y en los filosilicatos (biotita, clorita, entre otros), presentes en las muestras.

Se va a realizar un ensayo de calcinación a 600°C, durante dos horas en un horno eléctrico de laboratorio (muestras CC y CCu) que, previamente se había secado durante 24 horas a 110°C para eliminar la humedad, llevándola a peso constante. La bibliografía recoge que el proceso de calcinación mejora las propiedades puzolánicas de los residuos (dos Santos *et al.*, 2018).

El resultado del análisis mineralógico de las muestras calcinadas (CC y CuC), obviamente afectó a la deshidroxilación de

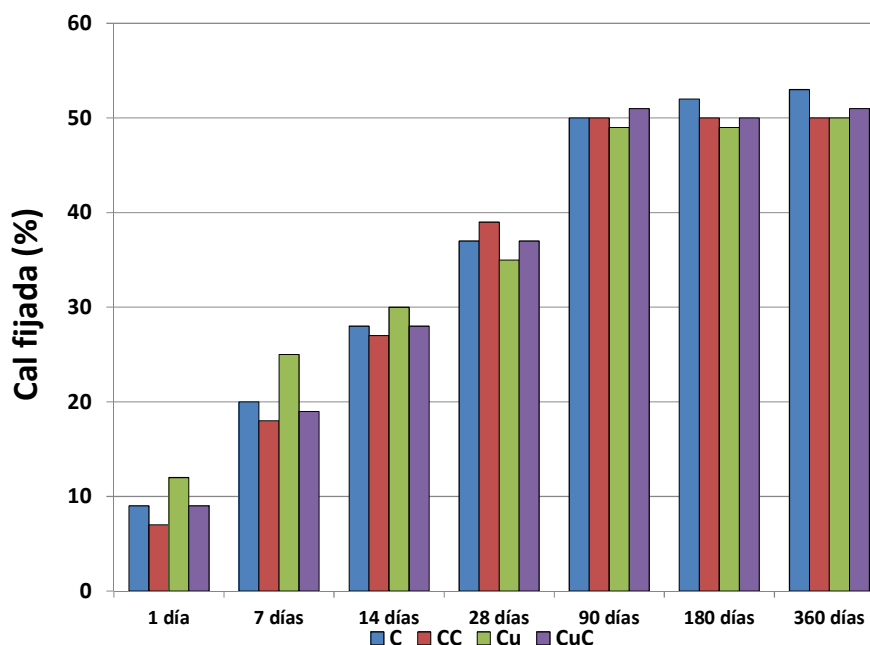


la caolinita, que se transformó en metacaolinita amorfa, y tuvo un efecto incipiente en la estructura del filosilicato (biotita) que comenzó a perder grupos hidroxilo. Todos los demás componentes minerales permanecieron sin cambios en el difractograma sobre la muestra calcinada.

Para comprobar los efectos de la calcinación se procedió a la determinación de la actividad puzolánica y así conocer la capacidad de activación de este residuo de balasto, mediante el procedimiento acelerado (Frías, 2006), que se ha

desarrollado para 1, 7, 14, 28, 90, 180 y 360 días, midiendo la concentración de ion calcio, expresada como óxido de calcio o cal fijada según norma (UNE-EN 196-5, 2011).

Los resultados de la prueba de puzolanidad se presentan en la Figura 3. Las muestras activadas térmicamente tienen una capacidad de fijar cal muy lenta a edades cortas, aumentando con el tiempo e igualando a la muestra sin tratar a los 28 días; luego el valor de cal fijada desciende, ligeramente, manteniendo los altos valores, al año de estudio (360 días).



**Figura 3.** Valores de puzolanidad de las muestras sin calcinar y calcinadas a 600°C/2 horas

Por lo tanto, la activación térmica de los residuos no se consideró necesaria y, en adelante, la muestra inicial será el único material utilizado en los ensayos. Las diferencias son tan pequeñas que no se requiere activación térmica, lo que hace aumentar el valor del residuo, al no ser preciso su tratamiento térmico (economía energética). Los resultados son concordantes con los obtenidos por diferentes autores (Mosaferi *et al.*, 2007;

Nasserdine *et al.*, 2009; Medina *et al.*, 2017), entre otros. Para Souri *et al.* (2015), la activación térmica influye poco en la hidratación del cemento, siendo mucho más importante el tamaño de partícula.

La inactivación térmica del residuo va a facilitar que los geles C-S-H se comporten de manera habitual, ya que durante experiencias realizadas con materiales curados entre 5°C y 60°C, los mencionados



geles C-S-H sufren polimerización de las cadenas estructurales, originando, en los cementos, estructuras más porosas y gruesas que explican la baja resistencia de los cementos curados a alta temperatura (Gallucci *et al.*, 2013).

Los residuos de balasto, ricos en silicatos (cuarzo, feldespatos, filosilicatos) aportan al OPC (rico en álcalis), una composición en donde silicio y aluminio son predominantes, lo que hace que mejoren las propiedades típicas de los cementos, tales como la trabajabilidad, generando, de este modo un cemento puzolánico de naturaleza ecológica, al introducir en el ciclo de fabricación del cemento, materiales de desecho y reciclados que sustituyen a los que se extraen de fuentes naturales y que, en algunos casos, pueden estar casi agotados. La molienda y la finura del material provocan una desintegración de las estructuras cristalinas con una alta superficie específica que facilita la reacción puzolánica.

Si se compara este tipo de adición, residuo de balasto, con adiciones normalizadas admitidas en la industria cementera, tales como humo de sílice, ceniza volante, incluso otras no normalizadas, como residuos cerámicos de tipo sanitario o escorias de la industria del acero o del cobre (Medina *et al.*, 2017), a corta edad, tienen un comportamiento similar con una actividad puzolánica lenta, pero que, a los 28 días, tiempo recojido en la normativa, adquiere una capacidad de fijación de cal superior a las descritas en la bibliografía.

### 3.3. Sistema RCD/cemento.

Después del estudio de los materiales originarios se trata el sistema RCD/cemento. Para ello se procedió a la rotura de las probetas en el ensayo Köch-

Steinegger con los dos tipos de sustitución, 10% y 20%, y que han sido curadas hasta un año. Se siguió el estudio del sistema en cuanto a composición de materiales y morfología.

El método de Köch y Steinegger (1960) es el empleado en la fabricación de probetas prismáticas de pequeño tamaño (1 cm x 1 cm x 6 cm), una vez amasadas, según norma (UNE-EN 196-3, 2017).

#### 3.3.1. Cemento Portland ordinario (OPC).

Los difractogramas del OPC anhidro y curado a 1, 7, 28, 90, 180 y 360 días se proporcionan en la Tabla 2. Se identifica: calcita, con sus reflexiones típicas a 3,03Å, 2,48Å, 2,28Å, 2,09Å, 1,92Å, 1,88Å, 1,62Å y 1,60Å. Además, como componente mayoritario, aparece alita, silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S), a 5,90Å, 3,86Å, 3,51Å, 3,34Å, 3,22Å, 3,04Å, 2,98Å, 2,78Å, 2,75Å, 2,61Å, 2,33Å, 2,19Å, 1,99Å, 1,94Å, 1,83Å, 1,76Å, 1,63Å, 1,54 (ficha 00-005-0628). Junto a alita se reconoce también belita, silicato dicálcico (C<sub>2</sub>S), en 2,75Å, 2,69Å, 2,19Å, 2,03Å y 1,93Å (ficha 01-085-3982); bassanita (sulfato cálcico hemihidrato) a 5,94Å, 3,45Å, 2,98Å, 2,78Å, 2,12Å, 1,84Å (ficha 00-037-0246); fase ferrítica (C<sub>3</sub>AF) a 7,26Å, 3,64Å, 2,66Å, 2,64Å, 2,05Å, 1,92Å, 1,81Å; aluminato tricálcico a 2,71Å, 2,69Å, 2,29Å, 1,92Å, 1,91Å y 1,89Å; portlandita (ficha 00-044-1481), ettringita (ficha 00-041-1451) y aluminato tetracálcico (C<sub>4</sub>AF).

Considerando la variación sufrida por el OPC a los diferentes tiempos de curado se puede decir que, en todos los casos, aparece calcita, en una proporción que se mantiene casi constante, con un ligero incremento de este mineral a tiempos largos. La justificación de la persistencia de la calcita se atribuye a una carbonatación de la portlandita generada en el proceso de



manipulación y a la carbonatación ambiental.

A tiempos cortos, 1 y 7 días de curado, las reflexiones en difracción de rayos X de la bassanita desaparecen y con el tiempo, decrece la intensidad de la fase ferrítica, el aluminato tricalcico y la alita, llegando casi a ser imperceptible esta última, al año de hidratación. Todas las fases reactivas del OPC anhidro van minimizando su concentración respecto al tiempo de curado, lo que indica el desarrollo correcto de la reacción esperada.

La belita tiene una concentración casi constante en el proceso hasta los 90 días de reacción, y desde ese momento, disminuye, lo que lleva de nuevo a pensar en su transformación en productos hidratados, siendo el que primero aparece la portlandita con reflexiones a 4,90Å, 3,11Å, 2,62Å, 1,92Å, 1,79Å, 1,68Å, incrementando su concentración con el paso del tiempo. También se reconocen los geles C-S-H a 3,07Å, 2,80Å y 1,83Å, aunque con poca definición debido a su baja cristalinidad.

Al año de reacción se advierte la reflexión a 9,80Å relativa a geles C-S-H tipo II, confirmado mediante EDX, entendiendo con Taylor (1997) que, en este tipo de geles C-S-H, la relación CaO/SiO<sub>2</sub> se sitúa entre los valores 1,50 y 2,00, reconocibles por su aspecto al microscopio electrónico, similar a haces de fibras.

Se identifica también ettringita, típico material que aparece como producto de hidratación, en las reflexiones 9,73Å, 5,61Å, 3,88Å, 2,56Å y 2,20Å, con su máximo desarrollo a partir de 7 días de reacción, para luego desaparecer a los 28 días. La inexistencia de ettringita a medida que pasa el tiempo de curado es fundamental para evitar, por esta causa, la aparición de

grietas o fisuras y así lo consideran Ferdous y Manalo (2014) en pruebas relacionadas con traviesas de hormigón en Australia. Sin embargo, Qinhuo *et al.* (1996) no relacionan los efectos de agrietamiento generados en los morteros con la existencia de ettringita sino con fenómenos de tipo climático.

Poco definido está el aluminato tetracalcico 13 hidrato, en los picos de difracción a 8,17Å y 2,88Å, con señales de poca intensidad debido a su baja cristalinidad. Por último, aparecen los compuestos tipo hidrotalcita o compuestos LDH a 7,60Å y 7,2Å, que van incrementándose en cantidad hasta llegar a un valor máximo a 360 días (33%).

Mediante SEM/EDX se observan algunas de las morfologías de los compuestos presentes en el OPC. Así, se reconocen belita, alita y portlandita en el momento 0 o cemento anhidro, junto a aluminato y bassanita (Tabla 3).

Los cementos Portland durante su hidratación, generan una abundante cantidad de geles C-S-H que necesitan, inicialmente, un alto contenido de agua para su desarrollo, gran parte de la cual se pierde con un secado suave. Esta circunstancia se relaciona con la hidratación de la alita, a través de la adsorción de cationes calcio acuosos, totalmente hidratados, sobre láminas basales aniónicas anhidras.



*Tabla 2. Analisis mineralógico de las fases que aparecen en el OPC anhidro y curado a 1, 7, 28, 90, 180 y 360 días.*

| Tiempo de reacción | MA (%) | Ca (%) | A (%) | B (%) | Ba (%) | FF (%) | A3 (%) | E (%) | CSH (%) | A4 (%) | P (%) | LDH (%) | X <sup>2</sup> | R <sub>B</sub> |
|--------------------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|---------|--------|-------|---------|----------------|----------------|
| 0 días             | 5      | 1      | 38    | 28    | 2      | 8      | n.d.   | n.d.  | n.d.    | 18     | n.d.  | n.d.    | 17,2           | 4,6            |
| 1 día              | 17     | 2      | 14    | 30    | 2      | 8      | T      | T     | T       | 2      | 23    | n.d.    | 15,2           | 5,2            |
| 7 días             | 13     | 2      | 8     | 31    | 1      | 4      | T      | 6     | T       | T      | 34    | T       | 16,3           | 4,8            |
| 28 días            | 7      | 4      | 4     | 28    | n.d.   | 3      | T      | 2     | T       | T      | 37    | 13      | 17,5           | 3,9            |
| 90 días            | 9      | 4      | T     | 25    | n.d.   | 3      | T      | n.d.  | T       | T      | 38    | 18      | 13,1           | 5,2            |
| 180 días           | 10     | 4      | T     | 18    | n.d.   | 2      | T      | n.d.  | T       | T      | 36    | 24      | 13,2           | 5,9            |
| 360 días           | 9      | 4      | T     | 14    | n.d.   | 2      | T      | n.d.  | T       | T      | 46    | 33      | 14,8           | 3,9            |

Siendo, R<sub>B</sub> y X<sup>2</sup>, factores de acuerdo de la muestra, n.d. = no detectado, T = trazas. MA = material amorfo, Ca= calcita, A = alita, B = belita, Ba = bassanita, FF = fase ferrítica, E = ettringita, P = portlandita, A3 = aluminato tricálcico, A4 = aluminato tetracálcico.





*Tabla 3. Cuantificación Rietveld de las muestras C en el sistema RCD/cemento con sustitución del 10%.*

| Tiempo de reacción | Q (%) | F (%) | Fi (%) | MA (%) | Ca (%) | A (%) | B (%) | Ba (%) | FF (%) | A3 (%) | E (%) | CSH (%) | A4 (%) | P (%) | LDH (%) | X <sup>2</sup> | R <sub>B</sub> |
|--------------------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|---------|--------|-------|---------|----------------|----------------|
| 0 días             | 23    | 16    | 18     | 7      | 1      | 11    | 15    | 1      | 8      | n.d.   | n.d.  | n.d.    | n.d.   | n.d.  | n.d.    | 15,2           | 3,5            |
| 1 día              | 20    | 18    | 9      | 10     | 2      | 14    | 19    | n.d.   | 8      | T      | T     | T       | n.d.   | 5     | n.d.    | 16,5           | 4,1            |
| 7 días             | 21    | 17    | 6      | 11     | 2      | 8     | 21    | n.d.   | 4      | T      | 4     | T       | n.d.   | 6     | T       | 12,6           | 3,8            |
| 28 días            | 21    | 16    | 5      | 11     | 4      | 4     | 23    | n.d.   | 2      | T      | 2     | T       | n.d.   | 8     | 4       | 14,1           | 4,7            |
| 90 días            | 20    | 16    | 7      | 15     | 4      | T     | 22    | n.d.   | 2      | T      | n.d.  | T       | n.d.   | 9     | 5       | 13,7           | 3,9            |
| 180 días           | 20    | 14    | 6      | 15     | 4      | T     | 18    | n.d.   | 2      | T      | n.d.  | T       | n.d.   | 12    | 9       | 15,3           | 3,6            |
| 360 días           | 20    | 14    | 4      | 16     | 4      | T     | 14    | n.d.   | 2      | T      | n.d.  | T       | n.d.   | 15    | 11      | 14,8           | 4,2            |

Siendo R<sub>B</sub> y X<sup>2</sup>, factores de acuerdo de la muestra, n.d. = no detectado, T = trazas. Q = cuarzo, F = feldespatos, Fi = filosilicatos, MA = material amorfo, Ca = calcita, A = alita, B = belita, Ba = bassanita, FF = fase ferrítica, E = ettringita, P = portlandita, A3 = aluminato tricálcico, A4 = aluminato tetracálcico.



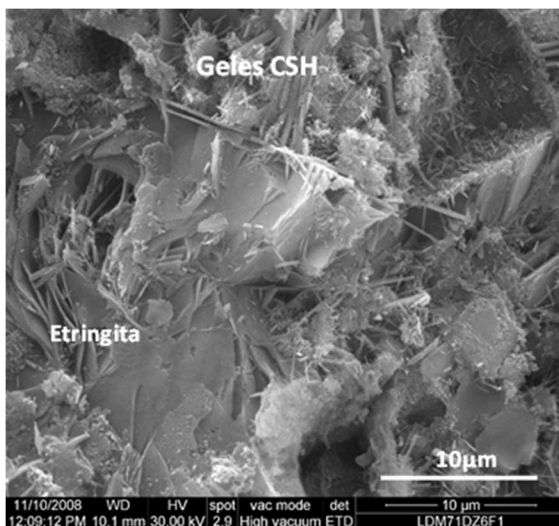
**Tabla 4.** Análisis químico superficial mediante EDX (n.d. = no detectado).

| Óxidos (%)                     | Geles C-S-H II | LDH o HT     | Alita        | Aluminato    | Ettringita   |
|--------------------------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,70 ± 0,40    | 13,09 ± 0,80 | 4,30 ± 0,40  | 21,00 ± 1,00 | 39,00 ± 1,00 |
| SiO <sub>2</sub>               | 20,90 ± 0,80   | 26,92 ± 0,61 | 30,00 ± 1,00 | 2,03 ± 0,09  | 24,00 ± 2,00 |
| CaO                            | 59,00 ± 2,03   | 54,00 ± 1,04 | 61,21 ± 0,92 | 60,12 ± 2,06 | 33,17 ± 2,08 |
| MgO                            | 1,6 ± 0,4      | n.d.         | 1,6 ± 0,1    | n.d.         | n.d.         |
| SO <sub>3</sub>                | n.d.           | n.d.         | n.d.         | 3,91 ± 0,45  | 2,22 ± 0,32  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9,52 ± 0,21    | 2,11 ± 0,45  | 2,65 ± 0,62  | 0,92 ± 0,11  | 1,61 ± 0,25  |

Tanto los cationes solvatados Ca<sup>2+</sup>, como los CaOH<sup>+</sup>, se incorporan para equilibrar la carga negativa de la lámina basal, lo que lleva a un desorden estructural significativo y así se explica la naturaleza poco cristalina de los geles CSH formados. Parte del agua de solvatación se pierde, irreversiblemente, en el primer secado, debido a la existencia de puentes Si-O-Ca-O-Si, lo que justifica la contracción irreversible. Los geles C-S-H son metaestables y evolucionan hacia formas más estables formando portlandita

y la consecuente eliminación de agua (Bullard *et al.*, 2011; Gartner *et al.*, 2017).

La observación al microscopio electrónico y el análisis EDX permite la identificación de las especies reconocidas por difracción de rayos X y algunas se reproducen en la Figura 4, con cristales de ettringita fibrosos, similares a los geles CSH, éstos más cortos, además de las láminas de portlandita y de aluminato tetracálcico.



**Figura 5.** Cristales vistos al microscopio electrónico de diferentes fases.

Los geles C-S-H manifiestan una morfología fibrilar que se confunde con la de los compuestos LDH, no obstante, se diferencian por medio del análisis químico puntual por EDX, donde la relación

CaO/SiO<sub>2</sub> está próxima a 2,00 con valores similares a los observados por Richardson (2008) y Fonseca y Jennings (2010).



*Tabla 5. Cuantificación Rietveld de las muestras Cu en el sistema RCD/cemento con sustitución del 20%.*

| Tiempo de reacción | Q (%) | F (%) | Fi (%) | MA (%) | Ca (%) | A (%) | B (%) | Ba (%) | FF (%) | A3 (%) | E (%) | CSH (%) | A4 (%) | P (%) | LDH (%) | X <sup>2</sup> | R <sub>B</sub> |
|--------------------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|---------|--------|-------|---------|----------------|----------------|
| 0 días             | 21    | 17    | 16     | 6      | 1      | 12    | 20    | 1      | 5      | n.d.   | n.d.  | n.d.    | 1      | n.d.  | n.d.    | 12,9           | 4,2            |
| 1 día              | 19    | 12    | 12     | 7      | 2      | 10    | 20    | n.d.   | 5      | T      | T     | T       | n.d.   | 13    | n.d.    | 14,5           | 4,7            |
| 7 días             | 20    | 15    | 11     | 13     | 2      | 8     | 19    | n.d.   | 4      | T      | 5     | T       | n.d.   | 11    | 2       | 12,7           | 5,5            |
| 28 días            | 20    | 12    | 10     | 7      | 4      | 4     | 18    | n.d.   | 3      | T      | 2     | T       | n.d.   | 9     | 11      | 15,7           | 4,2            |
| 90 días            | 21    | 10    | 13     | 7      | 4      | T     | 17    | n.d.   | 3      | T      | n.d.  | T       | n.d.   | 10    | 15      | 16,3           | 4,8            |
| 180 días           | 21    | 8     | 12     | 7      | 4      | T     | 20    | n.d.   | 2      | T      | n.d.  | T       | n.d.   | 9     | 17      | 16,2           | 3,6            |
| 360 días           | 22    | 8     | 10     | 10     | 4      | T     | 20    | n.d.   | 2      | T      | n.d.  | T       | n.d.   | 10    | 24      | 13,1           | 4,2            |

Siendo R<sub>B</sub> y X<sup>2</sup>, factores de acuerdo de la muestra, n.d. = no detectado, T = trazas. Q = cuarzo, F = feldespatos, Fi = filosilicatos, MA = material amorfo, Ca = calcita, A = alita, B = belita, Ba = bassanita, FF = fase ferrítica, E = ettringita, P = portlandita, A3 = aluminato tricálcico, A4 = aluminato tetracálcico.



### 3.3.3. OPC con sustitución del 2% de RCD.

Los materiales que se reconocen son portlandita, calcita, geles C-S-H, aluminato tetracálcico, compuestos LDH, cuarzo y feldespatos, estos últimos heredados de la muestra original. Mediante DRX los resultados indican una potenciación de los picos correspondientes a los compuestos LDH y al material amorfo, a medida que el tiempo de curado aumenta, y en contraposición, la concentración de portlandita, disminuye lo mismo que belita (Tabla 5).

En todos los casos, a mayor tiempo de curado la reacción del OPC con el residuo, genera portlandita y compuestos LDH, cuya cristalinidad crece con el tiempo de reacción. Hay, además, una disminución en las cantidades de  $C_3AF$ ,  $C_3S$  (alita) y  $C_3A$  (aluminato) que se manifiestan en la peor definición de trazo en sus picos correspondientes y en sus menores intensidades. En contraposición, belita disminuye su concentración a tiempo medio, para luego crecer, siendo máxima a los 360 días, circunstancia lógica ya que este material inicia su reacción desde los 28 días, continuando hasta el tiempo final estudiado. Si se comparan los resultados de los dos tipos de sustitución, 10% y 20%, las divergencias se localizan en las fases hidratadas, compuestos LDH y portlandita. Para los compuestos LDH, a mayor cantidad de la adición (paso de 10% a 20%), la concentración de este compuesto crece, al contrario que la portlandita. La menor cantidad de portlandita indica que la reacción progresa correctamente entre el cemento y la puzolana, es decir, entre el cemento y el RCD, sucediendo en todos ellos el mismo efecto.

En líneas generales, todas las adiciones y tipos de residuos, no afectan de una manera ostensible a los productos de hidratación

generados en la reacción puzolánica en el sistema RCD/cemento, pues los productos de la reacción son los mismos.

## 4. Conclusiones

Los residuos de balasto se pueden aplicar como adición puzolánica en el OPC, al objeto de reutilizar este tipo de RCD, con elevada cantidad de materiales aluminosilicatados en su composición, y dedicarlos a la construcción de Infraestructura Ferroviaria.

El residuo estudiado no precisa de activación térmica para su incorporación al cemento. Las sustituciones, tanto del 10% como del 20% de RCD, al OPC han dado resultados satisfactorios.

El OPC desde el momento inicial hasta el año de reacción, desarrolla en este sistema calcita, alita, belita, bassanita, fase ferrítica, portlandita, compuestos LDH, ettringita y aluminatos cálcicos. Con el tiempo, la reacción de hidratación evoluciona con una disminución de la bassanita lo mismo que la fase ferrítica, el aluminato, la belita y la alita. Sobre todo, desde el medio año, la reacción de hidratación produce numerosos geles C-S-H tipo II, con relación  $CaO/SiO_2$  entre 1,50 y 2,00, y compuestos LDH.

Cuando se sustituye el 10% de residuo en el OPC se producen los mismos compuestos que los mencionados en el caso del cemento sin sustitución y coexisten con los minerales iniciales del residuo (cuarzo, feldespatos, biotita, hematites).

Al sustituir un 20% de OPC por RCD, el estudio de los procesos indica un comportamiento similar al mencionado para el 10% en cuanto a los productos de hidratación obtenidos y a los heredados de la composición inicial. Se mantiene la formación de geles C-S-H y compuestos



LDH en gran cantidad, pero el comportamiento de la portlandita es diferente. En este caso la portlandita disminuye a tiempos medios y se mantiene en los largos.

La sustitución del 10% de residuo se dirige hacia la elaboración de un cemento tipo II / A (6/20%), mientras que la del 20% de residuo llevaría a un tipo IV / A (11/35%).

## Referencias

- Akcil, A., Agcasulu, I., Swain, B. (2019). Valorization of waste LCD and recovery of critical raw material for circular economy: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 149, 134-143.
- Angulo, S., Angulo, C., Carrijo, P., Carrijo, M., Figueiredo, A., Figueiredo, D., John, M. (2010). On the classification of mixed construction and demolition waste aggregate by porosity and its impact on the mechanical performance of concrete. *Materials and Structures*, 43 (4), 519-528.
- ASTM C131/C131M-14. (n.d.). Standard Test Method for Resistance to Degradation of Small-Size Coarse Aggregate by Abrasion and Impact in the Los Angeles Machine. ASTM INTERNATIONAL.
- Barceló, L., Kline, J., Walenta, G., Gartner, E. (2014). Cement and carbon emissions. *Materials and Structures*, 47, 1055-1065.
- Bermúdez Alvite, L. (2005). Gestión de residuos urbanos. Situación actual y perspectivas futuras. Sociedade Galega do Medio Ambiente (SOGAMA).
- Bullard, J., Jennings, H., Livingston, R., Nonat, A., Scherer, G., Schweitzer, J., Thomas, J. (2011). Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41 (12), 1208-1223.
- dos Santos Vazzoler, J., Lima Vieira, G., Rodrigues Teles, C., Klein Degen, M., Arlêu Teixeira, R. (2018). Investigation of the potential use of waste from ornamental stone processing after heat treatment for the production of cement-based paste. *Construction and Building Materials*, 177, 314-321.
- Ferdous, W., Manalo, A. (2014). Failures of mainline railway sleepers and suggested remedies – Review of current practice. *Engineering Failure Analysis*, 44, 17-35.
- Fonseca, P., Jennings, H. (2010). The effect of drying on early-age morphology of C–S–H as observed in environmental SEM. *Cement and Concrete Research*, 40 (12), 1673–1680.
- Frías, M. (2006). The effect of MK on the reaction products and microporosity in blended cement pastes submitted to long hydration time and high curing temperature. *Advanced Cement Research*, 18, 1-6.
- Frías, M., García, R., Vigil de la Villa, R., Villar, E. (2013). The effect of binary pozzolan mix on the mineralogical changes in the ternary activated paper sludge-fly ash-Ca(OH)<sub>2</sub> system. *Construction and Building Materials*, 38, 48-53.
- Frías, M., Vigil, R., García, R., de Soto, I., Medina, C., Sánchez de Rojas, M. (2014). Scientific and technical aspects of blended cement matrices containing activated slate wastes. *Cement and Concrete Composite*, 48, 19-25.
- Gallucci, E., Zhang, X., Scrivener, K. (2013). Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H). *Cement and Concrete Research*, 53, 185–195.
- Gartner, E., Maruyama, I., Chen, J. (2017). A new model for the C-S-H phase formed during the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 97, 95-106.
- Guo, Y., Markine, V., Song, J., Jing, G. (2018). Ballast degradation: Effect of particle size and shape using Los Angeles abrasion test and image analysis. *Construction and Building Materials*, 169, 414-424.
- Hamidreza Ghaffar, S., Burman, M., Braimah, N. (2020). Pathways to circular construction: An integrated management of construction and demolition waste for resource recovery. *Journal of Cleaner Production*, 244, 118710
- Horton, R. (2001). Factor ten emission reductions: The key to sustainable development and economic prosperity for the cement industry. In: *Proceedings of 3rd CANMET/ACI sustainable development of cement and concrete* (pages 128-135), Malhotra, V.M. (ed.). Michigan, USA.
- Juenger, M., Siddique, R. (2015). Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cement and Concrete Research*, 78, 71-80.



- Kheshgi, H., de Coninck, H., Kessels, J. (2012). Carbon dioxide capture and storage: Seven years after the IPCC special report. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 17 (6), 563-567.
- Kim, J., Park, B.S., Inn Woo, S., Choi, Y.T. (2020). Evaluation of ballasted-track condition based on aggregate-shape characterization. *Construction and Building Materials*, 232, 117082.
- Köch, A., Steinegger, H. (1960). A rapid test method for cements for their behavior under sulphate attack. *Zement Kalk Gips*, 7, 317-324.
- Lanas, J., Sirera, R., Álvarez, J. (2005). Compositional changes in lime based mortars exposed to different environments. *Thermochimica Acta*, 429 (2), 219-226.
- Medina, G., Sáez del Bosque, I., Frías Rojas, M., Sánchez de Rojas, M., Medina, C. (2017). Granite quarry waste as a future ecoefficient supplementary cementitious material (SCM): Scientific and technical considerations. *Journal of Cleaner Production*, 148, 467-476.
- Mosaferi, M., Fahiminia, M., Nabizadeh, R. (2007). Environmental management of the solid wastes of stone cutting industries: a case study of Qom Province. *Journal of Environmental Science and Technology*, 9, 65-73.
- Nasseridine, K., Mimi, Z., Bevan, B., Elian, B. (2009). Environmental management of the stone cutting industry. *Journal of Environmental Management*, 90 (1), 466-470.
- Qinhua, J., Min, D., Sufen, H. (1996). Investigation of deteriorated concrete railway ties. *Cement and Concrete Research*, 26 (7), 999-1006.
- Richardson, I.G. (2008). The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 38 (2), 137-158.
- Souri, A., Kazemi-Kamyab, H., Snellings, R., Naghizadeh, R., Golestani-Fard, F., Scrivener, K. (2015). Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement. *Cement and Concrete Research*, 77, 47-59.
- Stark, J. (2011). Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement and Concrete Research*, 41 (7), 666-678.
- Taylor, H. (1997). *Cement Chemistry*. Academic Press, London, U.K.
- UNE-EN 13450 (2003). Áridos para balasto. Asociación española de normalización y certificación.
- UNE-EN 1097-2 (2010). Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 2: Métodos para la determinación de la resistencia a la fragmentación. Asociación Española de Normalización y Certificación.
- UNE-EN 196-5 (2011). Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para los cementos puzolánicos. Asociación española de normalización y certificación.
- UNE-EN 197-1 (2011). Cemento. Parte 1. Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. Asociación española de normalización y certificación.
- UNE-EN 196-3 (2017). Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen. Asociación Española de Normalización y Certificación.
- Vigil de la Villa, R., Frías, M., Sánchez de Rojas, M., Vegas, I., García, R. (2007). Mineralogical and morphological changes of calcined paper sludge at different temperatures and retention in furnace. *Applied Clay Science*, 36, 279-286.
- Vigil de la Villa Mencía, R., Frías Rojas, M., Martínez-Ramírez, S., Fernández Carrasco, L., Villar Cociña, E., García-Giménez, R. (2021). Reactivity of binary construction and demolition waste mix as supplementary cementitious materials. *Materials*, 14, 6481- 6502.
- Yagüe García, S., Gonzalez Gaya, C. (2019). Reusing Discarded Ballast Waste in Ecological Cements. *Materials*, 12 (23), 3887.
- Young, R. (1993). *The Rietveld Method (International Union of Crystallography on Crystallography)*. 312 páginas.
- Zhang, T., Gao, P., Wei, J., Yu, Q. (2013). Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious materials. *Resources, Conservation and Recycling*, 74, 134-143.



## **Biocorrosión de acero al carbono bajo condiciones controladas.**

*Biocorrosion of carbon steel under controlled conditions.*

**Córdoba, F.<sup>1</sup>, Grande, J.A.<sup>2</sup>, Luís, A.<sup>3</sup>, Caraballo, M.<sup>2</sup>, Fortes, J.C.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Department of Integrated Sciences, Faculty of Experimental Sciences, Avenida de las Fuerzas Armadas, s/n, 21071 Huelva, España. fcordoba@uhu.es.

<sup>2</sup>Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering, Higher Technical School of Engineering, University of Huelva, Avenida de las Fuerzas Armadas, s/n, 21071 Huelva, España. grande@uhu.es; MC, mcaraballo@dimme.uhu.es; JCF, jcfortes@uhu.es

<sup>3</sup>Department of Geosciences, GeoBioTec Research Unit, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal. anatluís@ua.pt

**Resumen:** El Drenaje Ácido de Mina (AMD) es una consecuencia dramática de la oxidación y lixiviación de los sulfuros polimetálicos. La generación de Fe (III) debido a la actividad metabólica de bacterias aerobias quimiolitotróficas cataliza la oxidación de pirritas, produciendo aguas de pH extremadamente ácido que transportan una gran cantidad de sulfatos y metales en solución. En la Faja Pirítica Ibérica (IPB) esta situación provoca la contaminación de muchos ríos que desembocan en el Océano Atlántico. En este entorno hay muchas construcciones civiles e industriales de hormigón y/o acero que sufren corrosión. Para comprender el mecanismo involucrado en la corrosión del acero, hemos realizado algunos experimentos bajo condiciones controladas en nuestro laboratorio. Los resultados preliminares mostraron que en medios estériles no hay apenas corrosión del acero. Sin embargo, la incubación de las probetas a pH ácido en presencia de consorcios de bacterias de ríos ácidos causó la pérdida de peso del acero junto a una disminución en el pH y la conductividad, mientras que el potencial redox aumentó.

**Palabras clave:** acero, bacterias quimiolitotróficas, biocorrosion, drenaje ácido de mina, faja pirítica ibérica.

**Abstract:** Acid Mine Drainage (AMD) is a dramatic consequence of the oxidation and lixiviation of polymetallic sulfides. This process is mainly derived from metabolic activities of aerobic chemolithotrophic bacteria since they generate Fe (III) able to catalyze oxidation of pyrites thus producing extremely low pH waters transporting a huge quantity of sulphate and metals under solution. At the Iberian Pyritic Belt (IPB) this situation is responsible for the pollution of many rivers that flow into the Atlantic Ocean. At this environment, many civil and industrial constructions made with concrete and/or steel suffer from corrosion caused by these polluted waters. To understand the mechanism involved in the corrosion of carbon steel, we have performed some experiments under controlled conditions in our laboratory. Our preliminary results showed no corrosion of carbon steel test pieces in sterile media. However, the incubation of test material at acid pH in the presence of bacteria consortia from acid rivers resulted in weight loss of the steel test together a decrease in pH and conductivity while redox potential was increased.

**Keywords:** acid mine drainage, biocorrosion, chemolithotrophic bacteria, Iberian pyritic belt, steel.



## 1. Introducción

### 1.1. Las bacterias hiperacidófilas.

Las bacterias más abundantes en las aguas ácidas de suelos ricos en sulfuros metálicos, como los que definen la Faja Pirítica Ibérica, se califican, desde un punto de vista metabólico, como quimiolitioautotróficas aerobias. Esta terminología nos indica que su fuente de energía y de poder reductor proviene de materia inorgánica reducida (los sulfuros metálicos), y que poseen la maquinaria necesaria para reducir el CO<sub>2</sub> del aire hasta formar compuestos orgánicos. Su metabolismo implica además que utilizan el oxígeno como aceptor final de electrones derivados de la oxidación de la materia orgánica sintetizada en su seno. Además, su pH óptimo de crecimiento se

sitúa en torno a 2, por lo que se consideran como bacterias extremas hiperacidófilas. Las bacterias más representativas de las aguas del Tinto y ríos similares son, por orden de abundancia, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* y *Acidiphilium* sp. Las dos primeras especies representan aproximadamente el 50% del total de las bacterias identificadas. Y son las principales responsables de la oxidación del hierro en el ecosistema que define la minería de sulfuros metálicos (García-Moyano *et al.*, 2007; Rawlings y Johnson, 2007).

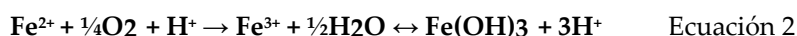
### 1.2. El origen del Drenaje Ácido de Mina (AMD).

El drenaje ácido se produce en unas circunstancias concretas que comienzan cuando los sulfuros metálicos se exponen al oxígeno del aire:



La reacción de la ecuación 1, o reacción de iniciación, produce condiciones ácidas.

Cuando el pH es mayor a 4,5, el ión ferroso (Fe<sup>2+</sup>) generado se oxida espontáneamente en el aire a ión férrico (Fe<sup>3+</sup>), pudiendo formar hidróxido férrico Fe(OH)<sub>3</sub>, que precipita a pH > 3:



Cuando las aguas se vuelven ácidas, el Fe<sup>2+</sup> formado es más estable en presencia de oxígeno, es decir se reduce su capacidad para producir Fe<sup>3+</sup>. El Fe(OH)<sub>3</sub> también se hace más soluble a pH bajo, y ya que la concentración de Fe<sup>3+</sup> aumenta al aumentar la acidez. Por tanto, el papel del Fe<sup>3+</sup> como agente oxidante llega a ser más importante que el del O<sub>2</sub>.

Realmente el hidróxido férrico es una mezcla de óxidos férricos hidratados y la base para la formación de minerales oxidados e hidratados de hierro, como la schwertmannita [Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>], jarosita [KFe<sup>3+</sup><sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>], goethita [α-Fe<sup>3+</sup>O(OH)], etc. Al respecto, recientemente Gang *et al.* (2017) han demostrado, mediante el uso de medios sintéticos que usan FeSO<sub>4</sub> como fuente de hierro (II), que el principal mineral precipitado por la

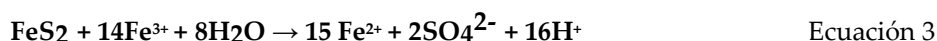




actividad de *Acidithibacillus ferrooxidans* es jarosita bien cristalizada.

A pH más bajos (<3), el Fe<sup>3+</sup> oxida a la pirita más rápidamente de lo que el oxígeno oxida al Fe<sup>2+</sup>. Como resultado, la pirita

reducirá todo el Fe<sup>3+</sup> y la reacción se detendrá. Por consiguiente, la oxidación del Fe<sup>2+</sup> al Fe<sup>3+</sup> representa el factor limitante en la producción del drenaje ácido en las minas de sulfuros metálicos:



En la naturaleza, estas reacciones son extremadamente lentas. Sin embargo, las bacterias acidófilas, como *A. ferrooxidans* o *L. ferrooxidans*, son capaces de catalizar la reacción de oxidación en un proceso que genera energía. Esto da lugar a que la velocidad de oxidación del Fe<sup>2+</sup> por las bacterias sea alrededor de un millón de

veces mayor que la oxidación de la pirita por procesos abióticos. El Fe<sup>3+</sup> formado en estas condiciones, siendo soluble, puede fácilmente reaccionar con más pirita. Por consiguiente, hay un incremento progresivo de la velocidad de oxidación de la pirita, llamado ciclo de propagación (Pearce *et al.*, 2016):



El hierro férrico y el sulfato pueden, además, reaccionar entre sí generando una variedad de minerales como la schwertmannita:



Es decir, la exposición de las piritas a la atmósfera (oxígeno y agua) conduce a una acidificación extrema de las aguas de drenaje, que a su vez son el medio de transporte de iones férricos y otros metales (Cu, Zn, Mn, etc.) solubles a pH ácidos (Schippers y Sand, 1999; Rohwerder *et al.*, 2003).

### 1.3. La biocorrosión de materiales de construcción.

La mayoría de la maquinaria empleada en minería, así como otras construcciones civiles, suelen estar construidas con diversas aleaciones de acero, ricas en hierro, siendo muy sensibles a las aguas ácidas características de entornos afectados por AMD. La corrosión puede provocar adelgazamiento, fracturas frágiles y

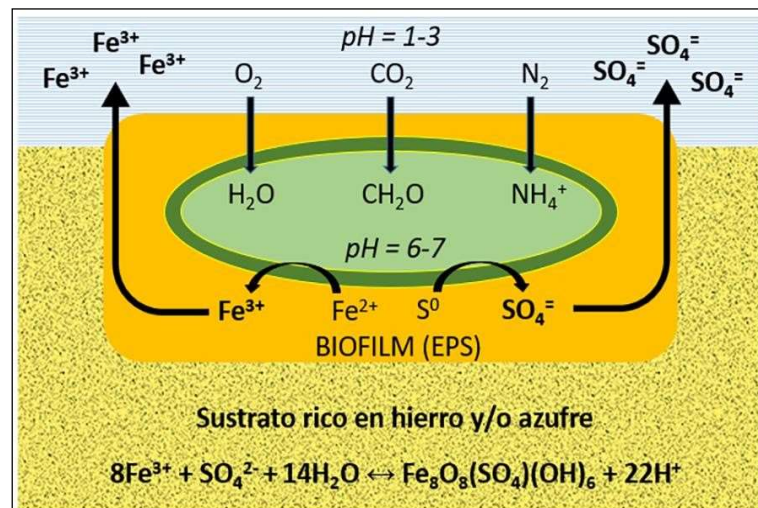
agrietamiento por fatiga y falla. Las reacciones de corrosión pueden ser estimuladas por la actividad de microorganismos, particularmente cuando entran en contacto con la superficie del metal, creando una biopelícula (Little y Wayner, 1992; Videla, 2001; Sand y Gehrke, 2006). Por ello es más acertado hablar de biocorrosión cuando ésta se produce en ambientes AMD. La biocorrosión causa grandes pérdidas ya que implica la destrucción de equipos, desperdicio de horas de trabajo y pérdida de producción, con el costo final estimado en dólares demás de 500 mil millones por año en todo el mundo (Koch *et al.*, 2005), y 310 mil millones solo en China, en 2015 (Hou *et al.*, 2017). Como en todas las demás industrias, la corrosión es un obstáculo restrictivo en la minería, más aún a medida que aumenta la



mecanización (Salazar-Jiménez, 2015; Fortes *et al.*, 2021).

Los principales factores que explican la (bio)corrosión en ambientes AMD son: el oxígeno disuelto, la acidez, la temperatura, la concentración de sulfato, la biodisponibilidad de hierro y, sobre todo, la presencia de microorganismos acidófilos quimiolitótrofos oxidantes de hierro y/o azufre. En la Figura 1 se resume la acción bacteriana sobre un material rico en hierro en aguas afectadas por AMD. Las bacterias aerobias oxidantes de Fe/S se unen al

sustrato mediante una capa de polisacáridos (EPS) formando un biofilm. La oxidación de Fe (II) conduce a la formación de Fe (III) que teñirá las aguas de colores rojizos a pH < 3. La oxidación de azufre metálico u otras formas reducidas de azufre, generará iones sulfatos, muy solubles, responsables de la elevada conductividad de estas aguas. Los electrones generados en la oxidación de Fe/S serán usados para reducir CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> y, así, sintetizar una variedad de compuestos orgánicos.



**Figura 1.** Esquema de la oxidación bacteriana de materiales ricos en Fe/S en medios AMD.

Los iones Fe<sup>3+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>=</sup> pueden reaccionar generando una serie de minerales como schwertmannita, intensificando la acidificación del medio.

## 2. Objetivos

- 2.1. Reproducir la generación de AMD en condiciones controladas de laboratorio.
- 2.2. Analizar la oxidación de probetas de acero al carbono en presencia de consorcios bacterianos procedentes de aguas afectadas por AMD.

## 3. Materiales y métodos

### 3.1. Fuente de los consorcios bacterianos.

Las aguas de la riera de Agustín, procedentes de las minas de Tharsis (Huelva) se usaron como fuente de bacterias, dada la intensidad del AMD en el río (pH 1,8 - 2,4).

### 3.2. Cultivo de bacterias.

Las bacterias se cultivaron en medio 9K ± Fe<sup>2+</sup> en frascos erlenmeyer de 100 ml en un agitador orbital (100 rpm) a 30°C. El medio



9K se esterilizó en autoclave y las sales de hierro mediante filtración (poro 0,22  $\mu\text{m}$ ). Se ajustó el pH a 2,0 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En los experimentos de simulación de AMD, se añadieron 90 ml de medio y 10 ml de inóculo bacteriano. En los medios sin bacterias (controles), éstas se eliminaron mediante filtros de 0,20  $\mu\text{m}$ .

### 3.3. Análisis de la biocorrosión de probetas de acero al carbono.

Se usaron probetas con forma de prisma rectangular (60 x 8 x 6 mm) sumergidas en los frascos que contenían el medio nutritivo  $\pm$  bacterias. El diseño experimental incluyó tres variantes:

- Medios 9K +  $\text{Fe}^{2+}$ . Una probeta/frasco. Inóculo bacteriano filtrado (control).
- Medio 9K + una probeta de acero por frasco. Inóculo bacteriano sin filtrar.
- Medio 9K +  $\text{Fe}^{2+}$  + una probeta por frasco. Inóculo bacteriano sin filtrar.

Los cultivos se mantuvieron durante 4 semanas bajo agitación constante y 30°C. Periódicamente se midieron los cambios de pH, conductividad (EC,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) y potencial redox (Eh, mV). Se controló la variación de peso de las probetas a lo largo del experimento.

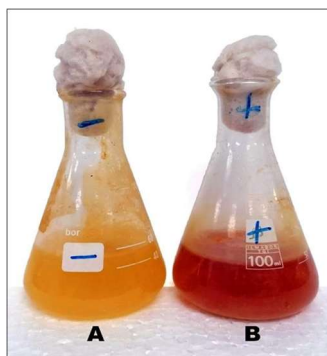
## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Simulación de AMD.

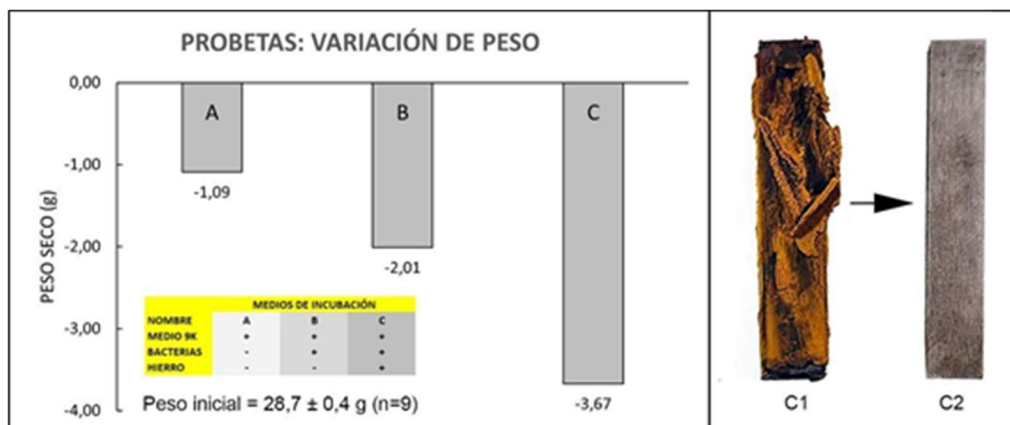
Durante la incubación de las bacterias en los medios de cultivo, usando como fuente de electrones hierro reducido ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), se observó variación de color (medida a 450 nm) indicadora de la oxidación y solubilización del hierro. Es importante reseñar que la eliminación de las bacterias mediante filtración impidió la oxidación del hierro (Figura 2). Por tanto, la generación de AMD requiere la presencia de bacterias aerobias quimiolitótrofas oxidantes de hierro.

### 4.2. Ensayos con probetas de acero.

De forma similar a la metodología anterior, se prepararon cultivos con medio 9K +  $\text{Fe}^{2+}$  que se inocularon con las aguas afectadas por AMD de la rivera de Agustín. Durante 4 semanas (fase de acondicionamiento) se cultivaron las bacterias, renovando semanalmente el medio. Los cultivos obtenidos, ricos en bacterias, se usaron como inóculo para analizar la biocorrosión de las probetas de acero según las variantes indicadas en los materiales y métodos.



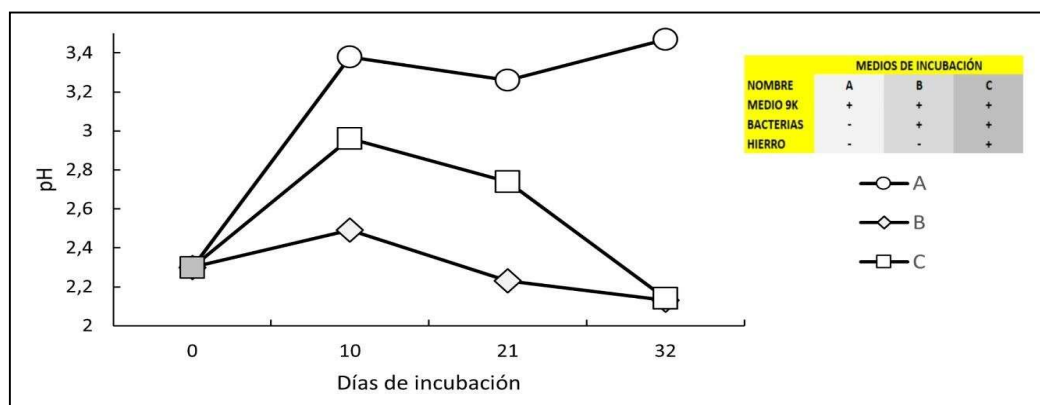
**Figura 2.** Simulación de AMD. Ambos frascos contienen 90 ml de medio 9K +  $\text{Fe}^{2+}$ . En los dos frascos se añadieron 5 ml de inóculo bacteriano filtrado -sin bacterias- (A) y sin filtrar (B). La fotografía se tomó tras 3 días de incubación a 30°C en un agitador orbital.



**Figura 3.** Izq.) Variación de peso de las probetas de acero (g). Dcha.): Capa de pasivación de oxihidróxidos de hierro (C1) y probeta tras eliminar dicha capa (C2).

Tras el periodo de incubación, las probetas perdieron peso (hasta un 13%) sobretodo en los medios que contenían bacterias e hierro. Simultáneamente, sobre las probetas se desarrolló una capa de oxihidróxidos de hierro. Esta capa actúa probablemente como un sistema de pasivación que impide parcialmente la oxidación bacteriana (Figura 3). En los medios sin bacterias la pérdida de peso fue también observada, aunque en menor cantidad, debido probablemente a la oxidación físico-química del hierro contenido en las probetas.

Con relación al pH, durante el periodo de incubación se observó una curva bimodal: con un incremento de pH en los 10 primeros días de incubación. Este incremento fue menos pronunciado en los cultivos con bacterias, sobre todo en presencia de hierro. Tras este incremento se produjo un descenso continuado de pH en los medios incubados con bacterias, manteniéndose constantes en los cultivos sin bacterias (Figura 4).

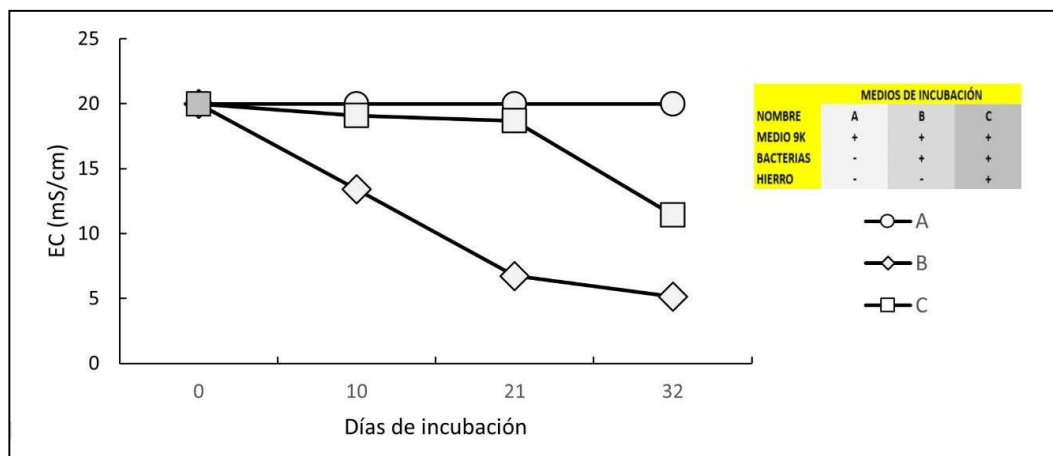


**Figura 4.** Variación de pH en los distintos medios.

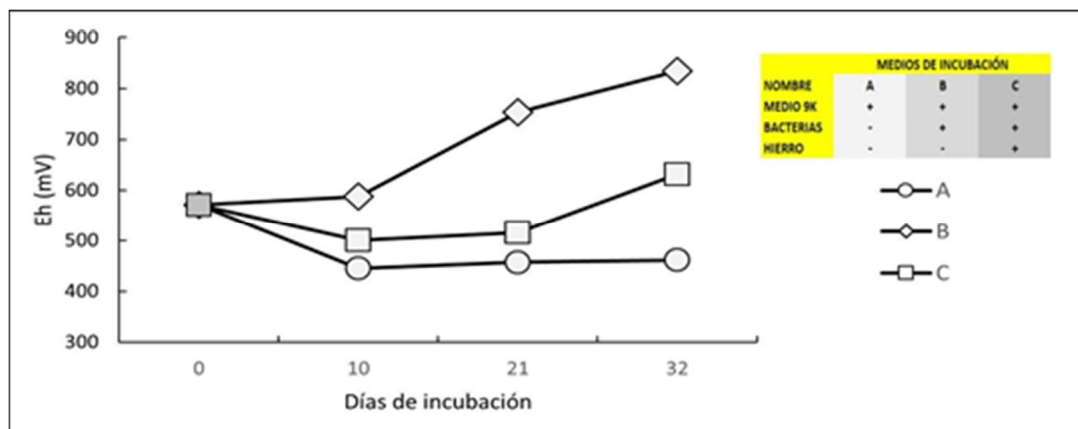


Con respecto a la conductividad eléctrica (Figura 5), en los medios incubados sin bacterias (control) no hubo cambios del valor de EC. Sin embargo, en los incubados en presencia de bacterias se observó un fuerte descenso de conductividad, sobre todo en ausencia de hierro (casi un 75% de descenso del valor inicial de EC tras 4 semanas de incubación).

Se destaca el comportamiento de las curvas de pH y de Eh cuyos perfiles definieron una correlación inversa, tras los 10 primeros días de acondicionamiento (Figura 7), como se ha observado en anteriores trabajos realizados en cursos de agua de la Faja Pirítica Ibérica (Córdoba et al., 2022).



**Figura 5.** Variación de conductividad en los distintos medios. El valor de potencial redox también se vio afectado en todos los medios (Figura 6). En ausencia de bacterias, el valor de Eh disminuyó inicialmente hasta mantenerse constante en torno a 450 mV desde un valor inicial de 571 mV. Sin embargo, el potencial redox se hizo más oxidante en los medios incubados con bacterias, especialmente en ausencia de hierro, en el que se elevó un 46%.



**Figura 6.** Variación de potencial redox en los distintos medios

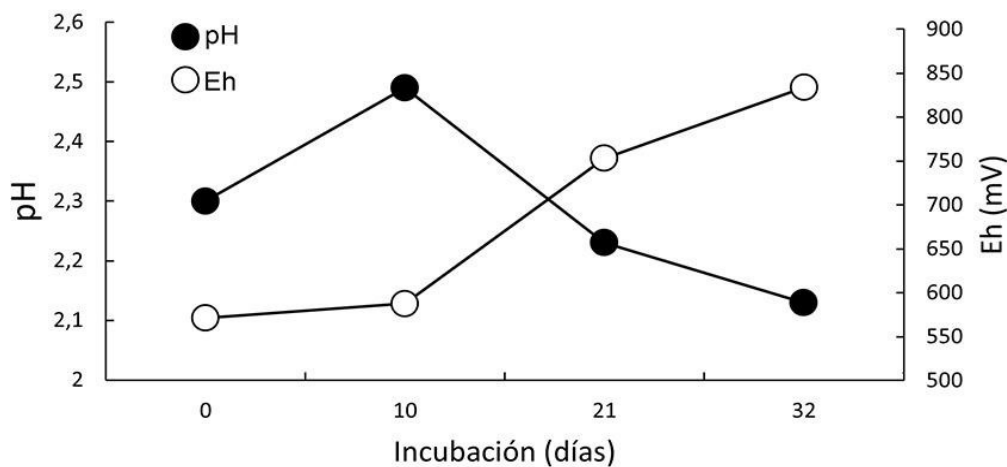
En los medios naturales afectados por AMD, el color predominante de sus aguas es rojizo, indicativo de la abundancia de hierro oxidado disuelto en sus aguas ácidas. Por tanto, la variación de color de los medios de incubación a los que se expusieron las

probetas de acero es un buen indicador del proceso de oxidación del hierro. Como se observa en la Figura 8, los medios sin bacterias, tras la filtración esterilizante del inóculo empleado, se mantuvieron incoloros.



Sin embargo, los medios incubados en presencia de consorcios bacterianos mostraron un conspicuo cambio de color, aunque con un perfil distinto en función de la ausencia o presencia de hierro exógeno. En el primer caso, la única fuente de hierro es la contenida en la probeta de acero: el color se

mantuvo relativamente constante hasta el final del periodo de incubación; mientras que, en el segundo caso, además de la probeta de acero se añadió  $\text{FeSO}_4$  como fuente suplementaria: el color experimentó un cambio brusco de intensidad al final del periodo de incubación.



**Figura 7.** Correlación inversa entre la variación de pH y la de potencial redox en medios incubados en presencia de bacterias y ausencia de hierro.

Por último, en las paredes y fondos de todos los frascos de incubación se observaron sedimentos de tonos ocres debidos a la precipitación de oxihidróxidos de hierro, similares a los observados adheridos a las probetas de acero. Estos precipitados fueron muy abundantes cuando la incubación se realizó en presencia de bacterias, lo cual podría explicar el descenso de conductividad observado.

## 5. Conclusiones

Los resultados mostrados tienen carácter preliminar, aunque indican claramente que la incubación de las probetas de acero en presencia de consorcios bacterianos procedentes de aguas afectadas por AMD provoca cambios significativos tanto en las probetas como en la composición del medio de incubación.

En primer lugar, se observó que, en ausencia de bacterias no se producen apenas cambios en las características del medio a pesar de añadir sales ferrosas al comienzo de la incubación. Ciertamente, el AMD en la naturaleza no se puede explicar si no se considera la acción biooxidante y biolixiviadora de las bacterias aerobias quimiolitotrofas como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* y otras.

En segundo lugar, las variaciones de pH, conductividad, potencial redox o color (una medida indirecta de la solubilización del hierro férrico) sólo son apreciables en presencia de los consorcios bacterianos. En estas condiciones, las probetas de hierro sufren una pérdida de



peso, aunque menor de la esperada de pasivación que protege su integridad. En experimentos iniciados recientemente se ha observado que, si se usan materiales de acero de peor calidad y de mayor relación superficie/volumen, la corrosión es notable con un periodo de incubación de apenas 20 días (Figura 9), sin que apenas se aprecie una capa

probablemente por la formación de una capa de pasivación. En experimentos en curso de realización se comprobará si la adición de azufre metálico al medio modifica los parámetros de biocorrosión de las probetas de acero, además de medir los niveles de hierro oxidado/reducido en el medio y la composición de los precipitados observados.

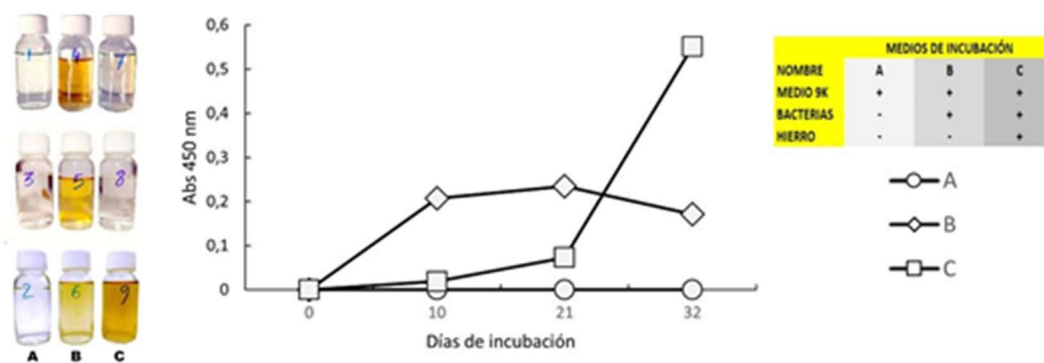


Figura 8. Variación de color en los medios de cultivo durante el periodo de incubación.



Figura 9. Biocorrosión en condiciones similares a las del experimento con probetas de acero

## Referencias

Córdoba, F., Luis, A.T., Leiva, M., Sarmiento, A.M., Santisteban, M., Fortes, J.C., Dávila, J.M., Alvarez-Bajo, O., Grande, J.A. (2022). Biogeochemical indicators (waters/diatoms) of Acid Mine Drainage Pollution in the Odiel River (Iberian Pyritic Belt, SW Spain). *Environmental Science Pollution Research*. doi: 10.1007/s11356-021-18475-2

Fortes, J.C., Sarmiento, A.M., Dávila, J.M., Luis, A.T., Santisteban, M., Córdoba, F., Grande, J.A. (2021). Wasted Critical Raw Materials. A polluted environmental scenario as potential source of economic interest elements in the Spanish part of the Iberian Pyrite Belt. *Water, Air & Soil Polluton*, 232, 88.

Gang, M., Li, M., Zeng, J., Liu, X., Zhu, J., Hu, Y., Qiu, G. (2017). *Acidithiobacillus ferrooxidans* enhanced heavy metals immobilization efficiency in acidic aqueous system through bio-mediated coprecipitation. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, 27, 1156-1164.



García-Moyano, A., González-Toril, E., Aguilera, A., Amils, R. (2007). Prokaryotic community composition and ecology of floating macroscopic filaments from an extreme acidic environment, Río Tinto (SW, Spain). *Systematic and Applied Microbiology*, 30, 601-614.

Hou, B., Li, X., Ma, X., Du, C., Zhang, D., Zheng, M., Xu, W., Lu, D., Ma, F. (2017). The cost of corrosion in China. *NPJ Materials Degradation*, 1, 4.

Koch, G.H., Brongers, M.P.H., Thompson, N.G., Virmani, Y.P., Payer, J.H. (2005). Cost of corrosion in the United States, En: Kutz, M. (ed.). *Handbook of environmental degradation of materials*. William Andrew Publ., New York, USA, 3-24.

Little, B., Wayner, P. (1992). An overview of microbiologically influenced corrosion. *Electrochimica Acta*, 37, 2185-2194.

Pearce, J., Weber, P., Pearce, S., Scott, P. (2016). Acid and metalliferous drainage contaminant load prediction for operational or legacy mines at closure, en: Fourie, A.B., Tibbett, M. (eds.). *Mine Closure*. Australian Centre for Geomechanics, Perth, Australia, 663-676.

Rawlings, D.E., Johnson, D.B. (2007). The microbiology of biomining: development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia. *Microbiology*, 153, 315-324.

Rohwerder, T., Gehrke, T., Kinzler, K., Sand, W. (2003), Bioleaching review part A. *Applied Microbiology Biotechnology*, 63 (3), 239-248.

Salazar-Jiménez, J.A. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica). *Tecnología en Marcha*, 28(3), 127-136.

Sand, W., Gehrke, T. (2006). Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron (III) ions and acidophilic bacteria. *Research in Microbiology*, 157, 49-56.

Schippers, A., Sand, W. (1999). Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur. *Applied Environmental Microbiology*, 65, 319-321.

Videla, H.A. (2001). Microbially induced corrosion: an updated overview. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 48, 1-4.





## Eliminación de hierro de losas de granito por lixiviación química con ácido oxálico.

*Iron removal from granite slabs by chemical leaching with oxalic acid.*

García-Martínez M.J., Sánchez-Palencia, Y., Bolonio, D., Ortega, M.F., Ortiz, J.E., Llamas, J.F., Canoira, L.

Grupo de Investigación de Estudios Ambientales GEA-UPM, ETS Ingenieros de Minas y Energía, Universidad Politécnica de Madrid. C/ Ríos Rosas 21, 28003 Madrid, España. mj.garcia@upm.es, yolanda.sanchezpalencia@upm.es, david.bolonio@upm.es, mf.ortega@upm.es, joseeugenio.ortiz@upm.es, juan.llamas@upm.es, laureano.canoira@upm.es

**Resumen:** Las losas de granito son materiales de interés industrial muy apreciados como pavimentos de suelos y recubrimientos de fachadas, así como en encimeras de cocina y otros usos decorativos. Sin embargo, la presencia de manchas de hierro en dichas losas las inutiliza para estos fines ornamentales, disminuyendo su precio de forma significativa. La búsqueda de un método barato y eficiente de eliminación de dichas manchas, mediante lixiviación química con ácido oxálico o biolixiviación, es el objeto de este trabajo. Se ha utilizado la metodología estadística de superficies de respuesta (RSM) para determinar la influencia de tres variables independientes (concentración de ácido oxálico, tamaño de mancha y tiempo de lixiviación) sobre el porcentaje de eliminación de hierro de las losas de granito. Aunque el experimento RSM no dio ningún resultado concluyente, permitió aventurar dos conclusiones: (i) que el tamaño de la mancha de hierro tiene una influencia importante, ya que a concentración de ácido oxálico y tiempo experimental constantes, la eliminación de hierro mostró una relación inversa con el tamaño de la mancha de hierro (a mayor tamaño de la mancha, menor eliminación de hierro) y (ii) la influencia de la temperatura en el experimento de lixiviación es decisiva, ya que a 5° C no se pudo observar lixiviación alguna pero a 30° C, la tasa de eliminación de hierro fue muy alta. Se ha identificado el dihidrato de oxalato de hierro (II) como la especie formada durante la lixiviación del hierro.

**Palabras clave:** ácido oxálico, lixiviación del hierro, losas de granito, metodología de superficies de respuesta (RSM), oxalato de hierro (II) dihidrato.

**Abstract:** Granite slabs are highly appreciated materials of industrial interest as floor coverings and facade cladding, as well as kitchen countertops and other decorative uses. However, the presence of iron stains on these granite slabs makes them useless for these ornamental purposes, decreasing their price significantly. The search for a cheap and efficient method of removing these iron stains, by means of chemical leaching with oxalic acid or bioleaching, is the object of this work. The statistical response surface methodology RSM has been used to determine the influence of three independent variables (oxalic acid concentration, stain size and leaching time) on the percentage of iron removal from granite slabs. Although the RSM experiment did not give any conclusive result, this experiment allowed to adventure two conclusions: (i) the size of the iron spot has an important influence, since at constant oxalic acid concentration and experimental time; the iron elimination showed an inverse relationship with the iron spot size (the higher the spot size, the lower the iron elimination), and (ii) the influence of the temperature in the leaching experiment was decisive, since at 5° C, any leaching could be



observed but at 30°C, the iron elimination rate was very high. Iron (II) oxalate dihydrate has been identified as the species formed during the leaching of iron.

**Keywords:** granite slabs, iron leaching, iron (II) oxalate dehydrate, oxalic acid, response surface methodology RSM.

### 1. Introducción.

Con el objetivo de reducir el contenido de Fe en el granito para hacerlo comercializable, se emplea la técnica de lixiviación química con ácidos, para la separación de determinados metales. En función del tipo de metal que se desea separar y de las condiciones de operación se utilizan ácidos húmicos o no. En este sentido, los ácidos orgánicos débiles como, por ejemplo, ácidos cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), fórmico ( $H-COOH$ ) y oxálico ( $HOOC-COOH$ ), éste último aplicado en este trabajo, son muy comunes como agentes lixiviantes, ya que poseen la propiedad de movilizar metales pesados y solubilizarlos en agua en forma de sales.

Con vistas a incrementar el rendimiento de las operaciones de lixiviación química se han estudiado parámetros como la concentración de reactivos y la temperatura, así como el factor tiempo (duración del proceso extractivo), que es el más determinante para alcanzar el objetivo de la lixiviación química.

Las manchas de pigmentación de rojo a amarillo que se observan en muchas muestras de granito se deben, principalmente, a la presencia de óxidos e hidróxidos asociados al hierro (III), como el rojo de la hematita ( $Fe_2O_3$ ), el marrón rojizo de la maghemita ( $(Fe^{3+0.67-0.33})Fe^{3+2}O_4$ ), el amarillo pardusco de la goethita ( $\alpha-Fe^{3+}O(OH)$ ), el naranja de la lepidocrocita ( $\gamma-Fe^{3+}O(OH)$ ) o el marrón rojizo de la ferrihidrita ( $Fe^{3+10}O_{14}(OH)_2$ ). Estos óxidos e hidróxidos se presentan como recubrimientos sobre granos individuales o

como partículas finas discretas a lo largo de la masa granítica.

Para el estudio mineralógico de las muestras se empleó el análisis por difracción de rayos X (DRX), así como para la determinación de la especie final formada. Se realizaron análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX) en las planchas de granito para conocer la composición de las manchas y por Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) en los lixiviados obtenidos para la determinación del contenido de hierro eliminado.

### 2. Materiales y Métodos

#### 2.1. Materiales y equipamiento.

Las losas de granito fueron suministradas por Marcelino Martínez SL desde su cantera ubicada en Cadalso de los Vidrios (Madrid, España). El ácido oxálico comercial es marca Probus (Barcelona, España).

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) en polvo se realizaron en un equipo Miniflex 600 de Rigaku (Tokio, Japón), utilizando radiación  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm) de un tubo de rayos X ajustado a 40 kV y 15 mA, escaneando desde 4 a 60° a 5°/min con rendija de divergencia de 2 mm. El análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) se llevó a cabo con un instrumento portátil Niton XL3t GOLDD con detector de energías dispersivas de Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, Estados Unidos).

Los análisis de espectrometría de absorción atómica (AAS) se efectuaron en



espectrofotómetro Analytik Jena ContraAA 700 (Jena, Alemania), seleccionando la línea de hierro  $K\alpha$  con  $\lambda = 248,3$  nm, utilizando una llama de acetileno-aire y disoluciones de calibración de hierro de 5, 10, 25, 50, 100 y 200 mg L<sup>-1</sup>. Las medidas de Eh-pH se realizaron con un instrumento Crison GLP21 de HACH (Ames, Iowa, EE. UU.).

El software utilizado para construir los diagramas Eh-pH fue HSC Chemistry 5.0 de Outokumpu, (Pori, Finlandia) y el software utilizado para medir el tamaño de las manchas de hierro en las losas de granito fue Measure (Baron Roberts, C Thing Software).

Todos los reactivos y disolventes fueron de grado analítico, se usaron sin ninguna purificación adicional y sólo contienen trazas de hierro. Todas las determinaciones

analíticas se hicieron por triplicado y el valor suministrado es la media de las medidas.

## 2.2. Diseño experimental.

Las variables independientes que se eligieron para estos experimentos de lixiviación con ácido oxálico fueron el tamaño de las manchas de hierro del granito (mm), el tiempo (días) y la concentración de ácido oxálico (mM), y la única variable dependiente fue el hierro lixiviado del granito. La Tabla 1 resume los valores de las tres variables independientes para este diseño experimental. Se realizó un experimento de control con una duración de 60 días sumergiendo una losa de granito sin ninguna mancha de hierro en agua destilada.

**Tabla 1.** Variables independientes, -1 valores bajos, 0 valores medios, 1 valores altos.

| Valor   |                        | Ácido oxálico (mM) | Tamaño de la mancha de hierro (mm)       | Tiempo (días) |
|---------|------------------------|--------------------|--|---------------|
| -1      |                        | 20                 | Pequeño (P)                              | 7             |
| 0       |                        | 160                | Medio (M)                                | 30            |
| 1       |                        | 300                | Grande (G)                               | 60            |
| Muestra | Losa tamaño (cmxcmxcm) | Ácido oxálico (mM) | Tamaño de la mancha de hierro (d.e., mm) | Tiempo (días) |
| 1       | 10 x 8 x 11            | 20                 | S (5,32)                                 | 7             |
| 2       | 10,5 x 11,5 x 8        | 300                | G (17,13)                                | 7             |
| 3       | 10,5 x 10,5 x 8        | 20                 | G (15,14)                                | 60            |
| 4       | 10 x 10 x 5            | 300                | S (6,10)                                 | 60            |
| 5       | 11,5 x 10 x 8          | 160                | M (6,29)                                 | 30            |
| Control | 14 x 12 x 10           | -                  | -  | 60            |

Cada experimento de la Tabla 1 se preparó sumergiendo la losa de granito en 200 mL de disolución de ácido oxálico. Debido al tamaño de las losas de granito, solo las caras que contenían las manchas de hierro se sumergieron en la disolución de ácido oxálico. Las muestras se agitaron a mano al principio y una vez al día durante 1 min durante toda la

duración del experimento. Después del experimento, se retiró la losa de granito y la disolución se filtró y analizó mediante AAS para determinar el hierro total.

Los valores de Eh-pH y el hierro total se analizaron directamente en los filtrados, que se almacenaron en botellas de plástico PE y se mantuvieron bajo refrigeración.



### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Caracterización de las muestras de granito.

La composición mineralógica de dos muestras de granito en polvo, una con

manchas de hierro (Granito A) y otra sin manchas de hierro (Granito B) se determinó por DRX (Tabla 2). La fase mineral más abundante en ambas es el cuarzo, con pequeñas cantidades de feldespato y mica.

**Tabla 2.** Composición mineralógica de muestras de granito.

| Fase mineral      |             | Fórmula química  | % masa    |           |
|-------------------|-------------|--|-----------|-----------|
|                   |             |  | Granito A | Granito B |
| <b>Cuarzo</b>     | Cuarzo      | SiO <sub>2</sub>   | 59        | 60        |
|                   | Albita      | Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )  | -         | 35        |
| <b>Feldespato</b> | Plagioclasa | Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) a Ca(Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )                            | 29        | -         |
|                   | Pigeonita   | (Ca <sub>x</sub> Mg <sub>y</sub> Fe <sub>z</sub> )(Mg <sub>y-1</sub> Fe <sub>z-1</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | 2         | -         |
| <b>Mica</b>       | Chamosita   | (Fe <sup>2+</sup> ,Mg,Al,Fe <sup>3+</sup> ) <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH,O) <sub>8</sub>      | 7         | -         |
|                   | Annita      | KFe <sup>2+</sup> <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>                                   | -         | 5         |
|                   | Biotita     | K(Mg,Fe) <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>  | 3         | -         |

Ambas muestras de granito contienen fases minerales con hierro en su composición, pero no apareció ninguna fase que pudiera corresponder a la mancha de hierro amarillo-marrón. La técnica de difracción de polvo DRX no permitía analizar la muestra sin pulverizarla, y estas manchas de hierro superficiales se diluyen al

pulverizar una losa de granito con estas manchas de hierro; por tanto, en el análisis en DRX no se pudieron determinar las fases de hierro de color amarillo.

Los resultados del análisis FRX de las muestras de granito (Granito A y Granito B) y de una losa de granito con una mancha de hierro se encuentran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Composición química de muestras de granito por FRX, % en masa (n.d. = no detectado).

| Muestra          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | K <sub>2</sub> O | SO <sub>2</sub> | PPC <sup>1</sup> |
|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|------------------|-----------------|------------------|
| <b>Granito A</b> | 1,59                           | 69,73            | 10,65                          | 0,27             | 2,14 | 5,14             | n.d.            | 10,41            |
| <b>Granito B</b> | 1,99                           | 66,18            | 8,32                           | 0,35             | 2,07 | 3,47             | n.d.            | 17,55            |
| <b>Losa</b>      | 2,47                           | 56,64            | 9,89                           | 0,12             | 2,30 | 2,24             | 2,65            | 22,12            |

<sup>1</sup> PPC: Pérdida por calcinación.

La composición química de ambas muestras de granito es aproximadamente la misma; la muestra de granito B sin ninguna mancha de hierro mostró un mayor contenido de hierro que el granito A, que tenía una mancha de hierro. A diferencia de la DRX, la técnica FRX permitió analizar la mancha de hierro en la losa de granito, y en este caso apareció una composición química

diferente, con mayor contenido de hierro y la aparición de azufre en una cantidad apreciable, lo que llevó a la hipótesis de que la mancha de hierro corresponde a una fase de sulfuro de hierro.

#### 3.2. Resultados de la lixiviación química.

La Tabla 4 resume los resultados del diseño experimental, con los valores de las



variables independientes y la variable dependiente.

En la Tabla 4  $[Fe]_0$  representa la concentración de hierro medida en la mancha amarilla-marrón por FRX con el dispositivo portátil. La penetración máxima de los rayos X del equipo de medida, según el fabricante del dispositivo, es de 1,5 cm, por lo que, considerando una densidad de granito de  $2,75 \text{ g/cm}^3$  y la superficie de la mancha circular, medida con los diámetros de la Tabla 4, la masa inicial de hierro contenida en cada mancha ha sido estimada,  $m_0 \text{ Fe}$ .  $[Fe]_{\text{solución}}$  representa la concentración de hierro medida en las

disoluciones de lixiviación por AAS, con un volumen de 0,2 L.

La aplicación de la Ecuación 1 permitió calcular el hierro lixiviado de las losas, que en el caso de las manchas de hierro de tamaño pequeño y mediano fue cuantitativo. Para las manchas de hierro grandes, la cantidad de hierro lixiviado en disolución después de 7 días con ácido oxálico 300 mM fue solo del 7,40 %, y con ácido oxálico 20 mM después de 60 días alcanzó el 2,70 %. Sin embargo, una inspección visual de las losas de granito después de los experimentos de lixiviación mostró que las manchas de hierro habían desaparecido por completo (Figuras 1 y 2).

**Tabla 4.** Resultados del experimento RSM de lixiviación química.

| Losa de granito | Losa de granito tamaño (mxcmxcm) | Ácido oxálico (mM) | Tamaño de la mancha de hierro (d.e., mm) | Tiempo (días) | $[Fe]_0$ (mg/kg) | $m_0 \text{ Fe}$ , (mg) | $[Fe]_{\text{solución}}$ (mg/L) | Fe reducido (%) |
|-----------------|----------------------------------|--------------------|--|---------------|------------------|-------------------------|---------------------------------|-----------------|
| 1               | 10 x 8 x 11                      | 20                 | S (5,32)                                 | 7             | 6862             | 34                      | 159                             | 100             |
| 2               | 10,5 x 11,5 x 8                  | 300                | G (17,13)                                | 7             | 36387            | 580                     | 215                             | 7,40            |
| 3               | 10,5 x 10,5 x 8                  | 20                 | G (15,14)                                | 60            | 31412            | 300                     | 40                              | 2,70            |
| 4               | 10 x 10 x 5                      | 300                | S (6,10)                                 | 60            | 3787             | 25                      | 119                             | 100             |
| 5               | 11,5 x 10 x 8                    | 160                | M (6,29)                                 | 30            | 9287             | 62                      | 95                              | 100             |
| Control         | 14 x 12 x 10                     | -                  | -  | 60            | -                | -                       | -                               | -               |

La variable dependiente en el diseño experimental fue la cantidad de hierro

lixiviado de las losas de granito a la disolución, calculado según la Ecuación 1:

$$\% \text{ Fe reducido} = 100 - \left( \frac{m_0 \text{ Fe granito} - m \text{ Fe Solution}}{m_0 \text{ Fe granito}} \times 100 \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

Además, en las cinco muestras apareció una eflorescencia amarilla sobre la superficie de la solución de lixiviación (debe recordarse que el tamaño de las losas de granito evitaba la inmersión completa de las losas

en la solución de lixiviación). Las Figuras 3 y 4 muestran esta eflorescencia para las muestras de losas de granito numeradas como 2, 4 y 7.



*Figura 1. Muestra de losa de Granito 2, al comienzo del experimento (izquierda), y al final del experimento a los 7 días (derecha).*



*Figura 2. Muestra de losa de Granito 3, al comienzo del experimento (izquierda), y al final del experimento a los 60 días (derecha).*



*Figura 3. Eflorescencia en la muestra de losa de Granito 2 a 7 días (izquierda) y en la muestra de losa de Granito 5 a 30 días (derecha).*



*Figura 4. Eflorescencia en la muestra de losa de Granito 4 a 60 días.*



La eflorescencia amarilla se ha caracterizado inequívocamente como oxalato de hierro (II) dihidratado  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por comparación de su DRX con una muestra preparada a tal efecto (Brown y Bevan, 1966).

La aparición de esta eflorescencia de oxalato de hierro (II) se explica por la quelación y solubilización del hierro contenido en las losas de granito (no sólo en las manchas de hierro) por el ácido oxálico. Esta especie soluble de hierro migra hacia

arriba a través del granito y efloresce por encima de la superficie de la solución de lixiviación, formando las eflorescencias.

El método RSM no encontró ninguna relación estadísticamente significativa entre la eliminación de hierro (variable dependiente) y las tres variables independientes (concentración de ácido oxálico, tiempo de lixiviación y tamaño de la mancha de hierro), y la ecuación 2 mostrada a continuación es algo especulativa:

$$\% \text{Fe reducido} = 0.01290 t \cdot [\text{ácido oxálico}]$$

Ecuación 2

siendo,  $t$  el tiempo de experimento en días y  $[\text{ácido oxálico}]$  la concentración de ácido oxálico (mM).

Esta ecuación indica que el modelo representa una optimización lineal, donde la eliminación de hierro del granito dependía del tiempo y de la concentración de ácido oxálico, pero el modelo no tenía significancia estadística. Sin embargo, a la vista de los resultados de la Tabla 4 se puede extraer una conclusión muy sencilla: que el tamaño de la mancha de hierro es la única variable diferencial, las muestras 2 y 3 con un tamaño de mancha "grande" mostraron resultados de eliminación de hierro muy bajos, y las muestras restantes con tamaños de puntos "medianos" y "pequeños" indicaron resultados cuantitativos de eliminación de hierro. Sin embargo, todas las manchas de hierro

desaparecen de las losas de granito debido a la migración del oxalato de hierro (II) dihidratado a través de la roca hacia la interfase aire-roca.

Con estos resultados se realizó un experimento de validación, sumergiendo completamente tres losas de granito con manchas de hierro en 250 mL de disolución de ácido oxálico 20 mM y manteniendo el experimento durante 7 días con agitación ocasional. En los tres casos, y a diferencia del diseño experimental anterior, la solución de lixiviación cubrió completamente las losas de granito (las manchas de hierro no se pueden apreciar ya que están hacia abajo).



**Figura 5.** Experimento de confirmación con tres losas de granito completamente sumergidas en disoluciones de ácido oxálico 20 mM (las manchas de hierro no se pueden ver ya que están hacia abajo): Granito 6 (derecha), Granito 7 (izquierda) y Granito 8 (centro).



Al final de los 7 días de experimento, coincidiendo con un período extraordinariamente frío (durante la tormenta Filomena la temperatura del laboratorio se situó por debajo de 5°C), el filtrado fue analizado por AAS.

Sorprendentemente, no se encontraron rastros de hierro en la disolución de lixiviación, y una inspección visual del experimento mostró que las manchas de hierro no habían desaparecido en absoluto (Figura 6).



*Figura 6. Experimento de confirmación después de 7 días, Granito 6 (derecha), Granito 7 (izquierda) y Granito 8 (centro).*

Las bajas temperaturas reinantes en el laboratorio durante la semana de este experimento de validación evitaron la solubilización de las especies de hierro por el ácido oxálico. La influencia de la temperatura en la lixiviación de hierro del caolín con disoluciones de ácido oxálico ha sido observada previamente en reactores de tanque agitado (Taran y Aghaie, 2015), concluyendo que una temperatura de reacción elevada (77°C) favorece, en gran medida, la lixiviación de hierro. Sin

embargo, en este estudio, una temperatura mucho más alta que la ambiental es inasequible por razones económicas y, por lo tanto, las losas de granito se volvieron a sumergir en las soluciones de lixiviación y se mantuvieron en una estufa a 30°C durante 10 días adicionales. Al final de este tiempo extra, las manchas de hierro han desaparecido parcialmente, como se observa en la Figura 7, y las soluciones de lixiviación han tomado el color amarillo característico del oxalato de hierro (II).



*Figura 7. Experimento de confirmación después de 10 días a 30 °C, Granito 6 (derecha), Granito 7 (izquierda) y Granito 8 (centro).*





La temperatura es un parámetro muy influyente en la lixiviación de hierro de losas de granito con soluciones de ácido oxálico 20 mM, donde los experimentos realizados a 5°C no mostraron lixiviación alguna de hierro. Por el contrario, los

mismos experimentos continuados a 30°C durante 10 días adicionales indicaron resultados de eliminación de hierro más cuantitativos. Los resultados de este experimento de validación se muestran en la Tabla 5.

*Tabla 5. Resultados del experimento de validación con lixiviación química.*

| Muestra | Losa<br>(cmxcmxcm) | Ácido<br>oxálico<br>(mM) | Tamaño de la<br>mancha de<br>hierro o.d.<br>(mm) | t <sup>1</sup><br>(días) | mFe <sub>0</sub><br>(mg) | pH <sup>2</sup> | Eh <sup>2</sup> | [Fe]<br>solución<br>(mg/L) | Fe<br>reducido<br>(%) |
|---------|--------------------|--------------------------|--|--------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|-----------------------|
| 6       | 6,7 x 6,5 x 3,0    | 20                       | G (12,85)  | 18                       | 107                      | 2,14            | 344             | 216,5                      | 51                    |
| 7       | 11,3 x 8,2 x 3,8   | 20                       | S (6,05)   | 18                       | 63                       | 2,13            | 345             | 251,6                      | 100                   |
| 8       | 9,8 x 10,5 x 2,0   | 20                       | M (10,25)  | 18                       | 64                       | 2,36            | 340             | 219,6                      | 84                    |

<sup>1</sup> La temperatura fue de 5°C los primeros 7 días del experimento y de 30°C, los 10 días restantes.

<sup>2</sup> Valores después de 17 días de experimento.

La muestra de Granito 7 (Figura 8, izquierda) con una pequeña mancha de hierro, mostró la mayor concentración de hierro en disolución y un resultado cuantitativo de eliminación de hierro, aunque se puede apreciar una mancha de hierro muy pequeña en la figura. La muestra de Granito 6 (Figura 8, derecha), con una gran mancha de hierro, mostró el peor resultado del experimento, con solo un 51% de eliminación de hierro, y la muestra de Granito 8 (Figura 8, centro), con una mancha de hierro de tamaño medio, una eliminación de hierro casi cuantitativa del 84%. Aunque el experimento RSM no dio

ningún resultado concluyente, esta validación permite aventurar dos conclusiones: (i) que el tamaño de la mancha de hierro tiene una influencia importante, ya que a concentración de ácido oxálico y tiempo experimental constantes, la eliminación de hierro mostró una relación inversa con el tamaño de la mancha de hierro, a mayor tamaño de la mancha, menor eliminación de hierro, y (ii) la influencia de la temperatura en el experimento de lixiviación es decisiva, ya que a 5°C no se pudo observar lixiviación alguna pero a 30°C, la tasa de eliminación de hierro es muy alta.



*Figura 8. Experimento de confirmación después de 18 días, Granito 6 (derecha), Granito 7 (izquierda) y Granito 8 (centro).*



En este caso, al estar las losas de granito completamente sumergidas en las soluciones de lixiviación, no se detectó ninguna eflorescencia sólida de oxalato de hierro (II) dihidratado, aunque en las soluciones de lixiviación se pudo apreciar claramente el color característico de esta especie en disolución (Figura 7). En este sentido, el uso de recipientes de plástico en el experimento de lixiviación RSM que no permitía sumergir completamente las losas de granito fue una circunstancia afortunada, que ayudó a observar cómo el oxalato de hierro (II) migra a través de la roca granítica masiva y efloresce desde las rocas sobre las superficies de la disolución.

Este fenómeno no ha sido descrito previamente en la literatura para interacciones de oxalato de hierro (II) y granito. La diferencia entre los resultados del experimento RSM (con eliminación completa de las manchas de hierro en todas las muestras y formación de eflorescencias de oxalato de hierro (II)) y el experimento de validación (con una tasa moderada de eliminación de manchas de hierro y sin formación de eflorescencias) se debe al hecho que en el primer caso, la migración de oxalato de hierro (II) hacia arriba de las losas de granito equivale a la eliminación de esta especie en el equilibrio acuoso:



Ecuación 2

Esta eliminación desplazó el equilibrio anterior hacia los productos y produjo la desaparición completa de las manchas de hierro. En el experimento de validación, dado que el oxalato de hierro (II) no se eliminó por eflorescencia y permaneció en disolución, el equilibrio anterior no se desplazó y la eliminación de las manchas de hierro no fue completa.

**Financiación:** Esta investigación fue financiada por la Unión Europea a través del programa EIT Raw Materials from

Horizon 2020 (Proyecto 18259, BioLeach: Biotratamiento innovador de materias primas)

**Agradecimientos:** Los autores desean agradecer a la empresa Marcelino Martínez SL por el regalo de las muestras de granito, y a Alberto Recio Rodríguez, Jerónimo-Emilio García-González, Héctor Mateos y Cristina Fonollá de la UPM por el trabajo técnico.

## Referencias

- Brown, R.A., Bevan, S.C. (1966). The thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 28 (2), 387–391.
- Taran, E., Aghaie, M. (2015). Designing and optimization of separation process of iron impurities from kaolin by oxalic acid in bench-scale stirred-tank reactor. *Applied Clay Science*, 107, 109–116.



## Caracterización de ceniza procedente de la erupción de la Isla de la Palma como constituyente del cemento Portland.

*Characterization of ash from the La Palma island eruption as a constituent Portland  
cement.*

García Giménez, R.<sup>1</sup>, Frías, M.<sup>2</sup>, Vigil de la Villa, R.<sup>1</sup>, Álamo Álvarez, M.<sup>3</sup>, Sanjuán, M.A.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. UAM. Unidad Asociada "Geomateriales" (CSIC), Madrid, España. raquel.vigil@uam.es; rosario.garcia@uam.es

<sup>2</sup>Instituto Eduardo Torroja, IETcc-CSIC, Madrid, España. mfrias@ietcc.csic.es

<sup>3</sup>Fábrica de Arguineguín, CEISA, Gran Canaria, España. malamo@ceisa.es

<sup>4</sup>Spanish Institute of Cement and its Applications (IECA), 28003 Madrid, España. masanjuan@ieca.es

**Resumen:** La reciente erupción del volcán Cumbre Vieja en la isla de La Palma ha emitido más de 100 millones de toneladas de material, expulsando piroclastos que han alcanzado una altura de 6000 metros, para luego depositarse, con una granulometría diferente, generalmente como arena fina, en diferentes parajes. Este material de granulometría tamaño limo y color negro, ha sido objeto de estudio mediante las técnicas de DRX, SEM/EDX, FRX y puzolanicidad al objeto de poder determinar su destino como material constituyente del cemento Portland. Los estudios iniciales han demostrado el alto contenido en sílice y la presencia de materiales ferromagnesianos en la ceniza, así como su estado escasamente cristalino y elevada cantidad de sílice reactiva, lo que facilita su utilización como puzolana natural en la fabricación de matrices de cemento Portland, todos estos aspectos son muy importante dentro de la estrategia de la Economía Circular, Mitigación del Cambio Climático y de mayor sostenibilidad para el sector cementero.

**Palabras clave:** cemento, ceniza volcánica, La Palma, puzolana natural.

**Abstract:** The recent eruption of the Cumbre Vieja volcano on the island of La Palma has emitted more than 100 million tons, expelling pyroclasts that have reached a height of 6,000 meters, to later settle, with different granulometry, generally as fine sand, in different places. This silt-sized granulometry material and black color has been studied by XRD, SEM/EDX, FRX techniques and pozzolanicity in order to determine its use as a supplementary material in cement. Initial studies have shown the high content of silica and ferromagnesian materials in the material, as well as its poorly crystalline state and high amount of reactive silica, which facilitates its recycling as pozzolan in the manufacture of eco-cement matrices, all these aspects are very important within the Circular Economy strategy and greater sustainability for the production sector.

**Keywords:** cement, La Palma Island, natural pozzolan, volcanic ash.

### 1. Introducción

El uso de puzolanas para producir conglomerantes hidráulicos se remonta a una edad de milenios, del 5000 al 4000 a.C.

Las puzolanas naturales se utilizaron ampliamente hasta la aparición de residuos industriales como las cenizas volantes, escorias de horno alto y el humo de sílice como adiciones activas al cemento,



momento desde el cual el uso de puzolanas naturales disminuyó lentamente hasta la actualidad, por los beneficios económicos, y medioambientales que conlleva, asociados el aprovechamiento de estos residuos industriales.

Hoy, las puzolanas naturales se utilizan como materiales constituyentes del cemento Portland y para mejorar la reactividad puzolánica durante la hidratación que forma una matriz cementicia densa. Es bien conocido que las adiciones puzolánicas se usan como una de las vías principales para elaborar ecocementos y hormigones con menor huella de carbono y menor contenido de clínker, las cuales constituyen los objetivos prioritarios de Economía Circular y Neutralidad Climática 2050 y la hoja de ruta del sector cementero (San Juan *et al.*, 2020).

Uno de estos residuos más utilizados en los cementos comerciales son las cenizas volantes que, una vez añadida al cemento, puede sustituir parcialmente al cemento Portland y mejorar sus prestaciones físicas, mecánicas y durables (Moffatt *et al.*, 2017; Kasaniya *et al.*, 2021). No obstante, la eliminación de centrales térmicas de carbón ha minimizado esta fuente de materiales, ya que, en diferentes países de Europa, la fecha de caducidad de estas instalaciones se sitúa en 2030. Situaciones similares en todo el mundo para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero conducirían a una escasez de suministros locales de cenizas volantes de calidad en muchas regiones y así, el uso de cenizas volantes para reemplazar el cemento portland disminuirá sustancialmente.

Por lo tanto, existe la necesidad de encontrar puzolanas alternativas o volver a utilizar puzolanas naturales para satisfacer

la creciente demanda. Las puzolanas naturales (piedra pómez, perlita y ceniza volcánica), las puzolanas procesadas (arcillas, esquistos y tierra de diatomeas) y las puzolanas artificiales/fabricadas (vidrio molido y cenizas de carbón molido) son alternativas potenciales a las cenizas volantes, considerando su disponibilidad en muchas partes del mundo. Estos tres tipos de materiales son de naturaleza puzolánica. Contienen suficientes aluminosilicatos amorfos que reaccionan con hidróxido de calcio en presencia de agua para formar uno o más productos de hidratación: geles C-S-H, aluminatos de calcio y aluminosilicatos de calcio (Gartner, 2004; Omran *et al.*, 2017); además, mejoran la resistencia de estos cementos puzolánicos a la penetración de cloruros (Zidol *et al.*, 2017; Moffatt y Thomas, 2018). Algo similar estudiaron Espinoza-Hijazin *et al.* (2012) con un vidrio volcánico de pumita.

Los materiales piroclásticos (tefra) se forman a partir del enfriamiento del magma durante erupciones volcánicas explosivas. Tienen una gran variabilidad en cuanto a propiedades físicas con tamaños diversos, desde submilimétrico (cenizas) hasta el tamaño de una roca (Gingwell *et al.*, 2012), con estructura densa o vesicular. La escoria y la piedra pómez se encuentran entre las más abundantes. La creación de una alta densidad de burbujas en una masa fundida produce, después de la solidificación, una piedra pómez silícea vítrea o una escoria máfica en la que la proporción de vesículas es bastante alta.

Los depósitos de materiales piroclásticos son, generalmente, fácilmente accesibles y tienen la ventaja de que pueden extraerse naturalmente con enormes beneficios para la minería por su bajo coste. Estas minas tienen un impacto ambiental negativo limitado en comparación con las minas a



cielo abierto tradicionales (método de extracción). La mayoría de los materiales piroclásticos presentan actividad puzolánica (Siddique, 2011).

Los romanos fueron los primeros en utilizar materiales aluminosilicatados naturales para preparar cementos. Los antiguos constructores romanos comenzaron a utilizar agregados volcánicos para formular morteros con propiedades específicas desde el siglo I a.C. Con este conocimiento, los romanos, durante la época imperial (27 a.C.-476 d.C.), crearon grandiosos monumentos que aún existen en la actualidad, demostrando así, la durabilidad de los morteros romanos (Belfiore *et al.*, 2015).

Hoy en día, las aplicaciones de ingeniería reportadas en las que se usan cenizas volcánicas incluyen cemento y hormigones, geopolímeros materiales, materiales cerámicos, estimulantes del suelo lunar y adsorbentes. Sin embargo, en comparación con sus homólogos industriales (cenizas volantes) que han sido objeto de extensas investigaciones (Xu y Shi, 2018), poco se informa sobre las cenizas volcánicas, a pesar de sus aplicaciones potenciales y la presencia de muchos yacimientos sin explotar en todo el mundo (Al-Fadala *et al.*, 2017). Por su estructura vesicular, la escoria volcánica y la piedra pómez serán más fáciles de procesar.

Además, otros investigadores también trabajaron en materiales puzolánicos (NPM) emanados de la erupción volcánica, y se tiene constancia de que, alrededor del 40% de dicho material, es excelente en sus aplicaciones (Ulusu *et al.*, 2016).

En el presente trabajo se aborda por primera vez la ceniza procedente de la reciente erupción del Volcán Cumbre Vieja en la Isla de La Palma, para analizar sus características como futuro material constituyente del cemento Portland para la fabricación de hormigones.

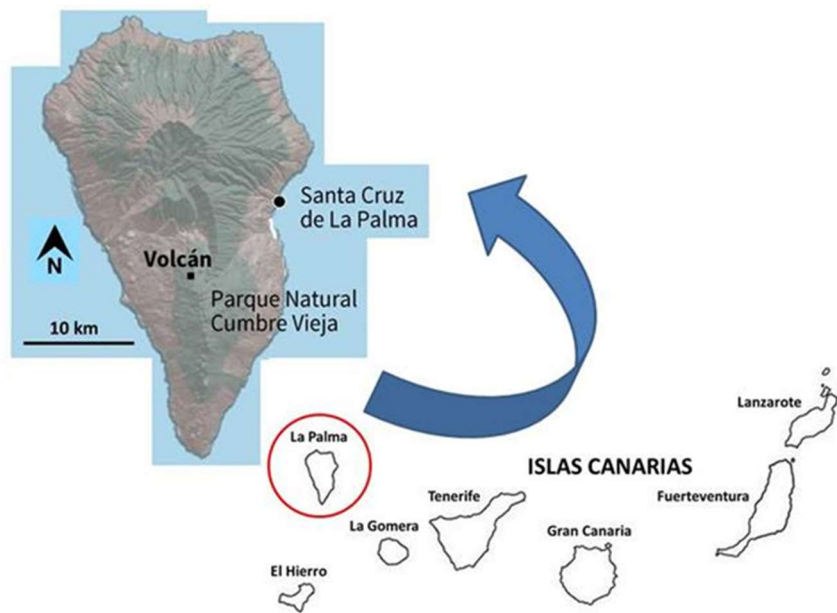
## 2. Materiales y métodos.

### 2.1. Materiales.

La erupción volcánica de la isla de La Palma se inició el 19 de septiembre de 2021, en el paraje de Cabeza de Vaca, próximo a la localidad de El Paraíso (Figura 1) y constituye la primera erupción en la isla desde 1971, en el Teneguía y cuyo precedente se produjo en el archipiélago en 2011 con la erupción submarina de la Isla de El Hierro. Ha sido una erupción muy larga y, por tanto, ha arrojado un volumen enorme de materiales de incierto uso.

La emisión a la atmósfera de SO<sub>2</sub> se estima entre 6140 y 11.500 toneladas diarias. Asimismo, la expulsión de cenizas y polvo, hasta alturas de 6000 metros, originaron una nube que se desplazó hacia el sureste cayendo sobre la parte oriental de la isla y sobre otras zonas vecinas como El Hierro o La Gomera y en alguna ocasión, sobre Tenerife y Gran Canaria.

La materia prima ha sido la ceniza emitida por el volcán y recogida para practicar sobre ella diferentes ensayos. Los ensayos granulométricos llevados a cabo de esta ceniza han puesto de manifiesto una granulometría por debajo de 650 micrómetros.



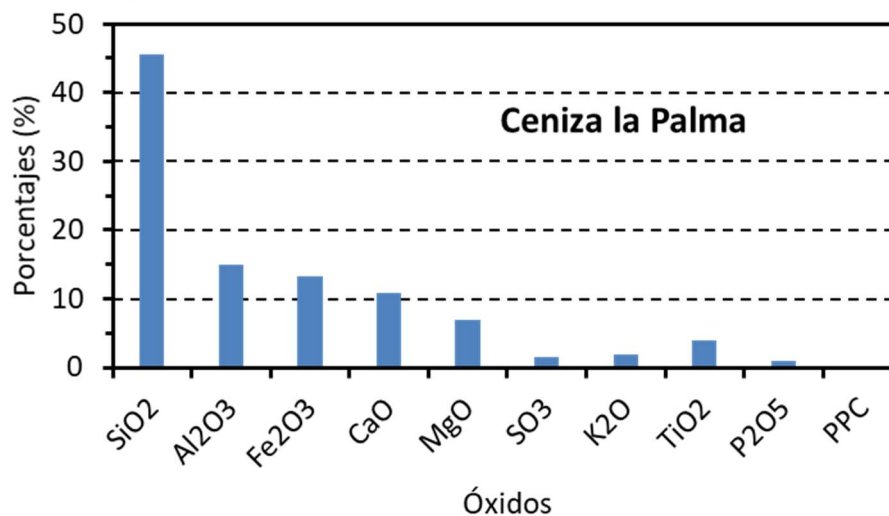
*Figura 1. Localización de la zona de provisión de materiales en la isla de La Palma.*

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Análisis químico por FRX.

La composición química, expresada en óxidos, de la ceniza de la isla de La Palma se recoge en la Figura 2. Claramente se

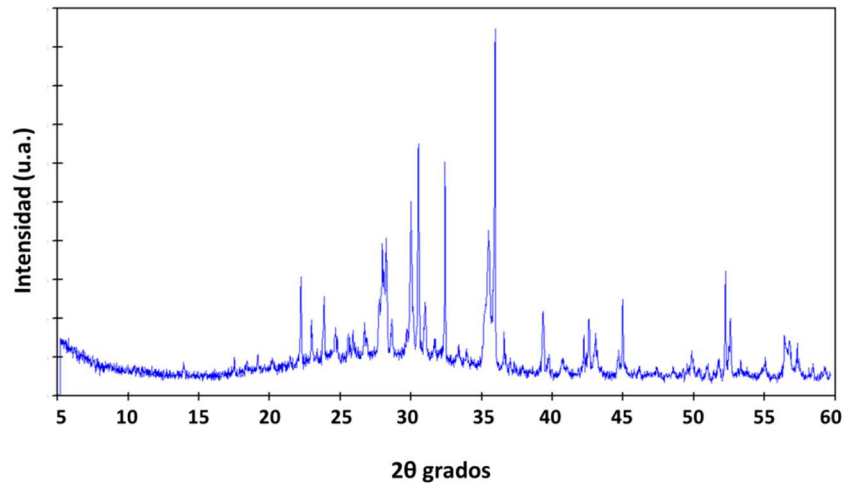
observan altos contenidos de óxido de silicio (45%), seguido por los óxidos de aluminio, calcio y hierro con valores entre 10 y 15%.



*Figura 2. Análisis químico por FRX de la ceniza de partida.*



### 3.2 Análisis mineralógico por DRX y SEM/EDX.



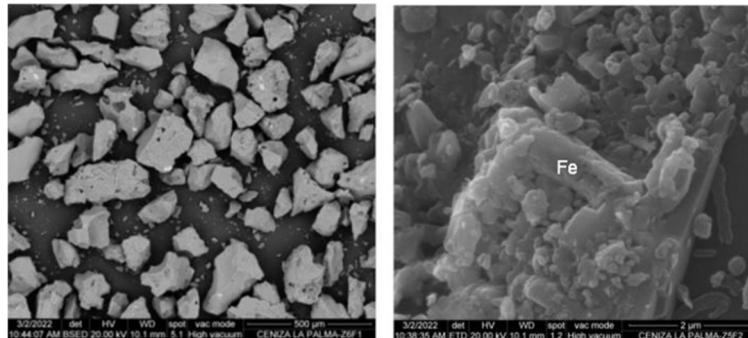
**Figura 3.** Análisis mineralógico por DRX de la ceniza de partida.

El análisis mineralógico por DRX de la ceniza (Figura 3) arroja un gran grupo de minerales ferromagnesianos, todos ellos de poco grado de cristalización y alto contenido en materiales amorfos.

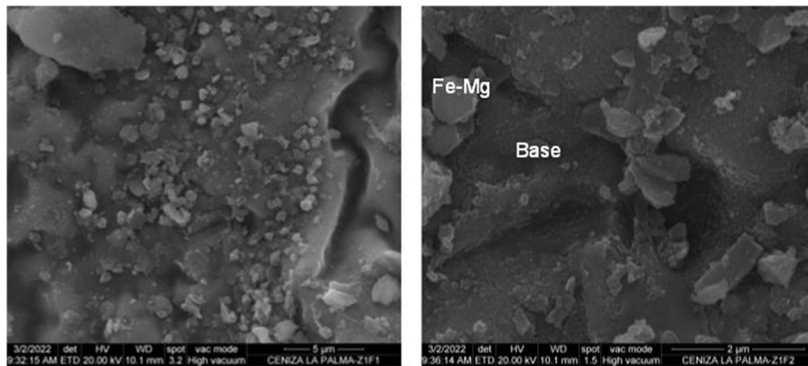
La mayor concentración de fases se centra en el olivino (5,10Å, 3,88Å, 3,48Å, 2,76Å, 2,51Å y 2,45Å) silicato de alto contenido en hierro, aunque se encuentra acompañado de sulfuros de hierro como pirita  $\text{FeS}_2$  (3,12Å, 2,70Å, 2,42Å, 2,21Å, 1,91Å y 1,63Å), griegita  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  (3,50Å, 2,98Å, 2,47Å, 2,01Å, 1,90Å y 1,74Å), mackinawite  $\text{Fe}_{0,91}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,007}\text{S}$  (5,03Å, 2,97Å, 2,31Å, 1,83Å, 1,80Å y 1,72Å); oxihidróxidos de hierro como goethita  $\alpha\text{-FeOOH} - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4,18Å, 2,69Å, 2,49Å, 2,45Å, 2,19Å y 1,72Å), akaganeita  $\beta\text{-FeOOH}$  (3,31Å, 2,54Å, 2,28Å, 1,94Å, 1,74Å y 1,63Å); óxidos de hierro anhidros como maghemita  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (2,95Å, 2,51Å, 2,08Å y 1,60Å) e ilmenita  $\text{FeTiO}_3$  (3,73Å, 2,75Å, 2,54Å, 2,23Å, 1,86Å y 1,72Å), oxihidróxido de aluminio como diasporo  $\text{AlOOH}$  (3,99Å, 2,55Å, 2,31Å, 2,13Å, 2,07Å y 1,71Å); compuestos de sílice  $\text{SiO}_2$  como tridimita baja (4,10Å, 3,81Å, 2,97Å, 2,50Å, y 2,30Å) y cristobalita alta (4,15Å, 2,53Å,

2,07Å, y 1,64Å); plagioclasas  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  a  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (6,4-6,5Å, 4,03Å y 3,22-3,16Å); productos quemados tipo espinela como mullita  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (3,43Å, 3,40Å y 2,21Å) y piroxenos como diopsido  $\text{MgCaSi}_2\text{O}_5$  (4,69Å, 2,99Å, 2,89Å y 2,53Å).

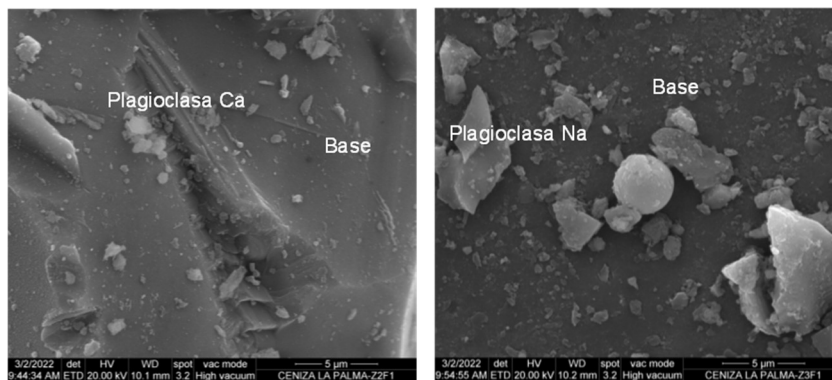
Morfológicamente en la Figura 4 se muestra el aspecto general de la escoria volcánica. El color oscuro es debido a su alto contenido en hierro. Su estructura vesicular se relaciona con la liberación de gases durante el enfriamiento de la lava. Sin embargo, su permeabilidad es muy baja debido a la presencia de delgadas membranas vítreas intervesiculares. Los depósitos de hierro, con aspecto muy rodado, recubren las superficies de los agregados de forma desordenada (Figura 4 y Tabla 1).



**Figura 4.** Morfología por SEM de la ceniza procedente de la isla de La Palma. (Izq.) Aspecto general. (Dcha). Depósitos de hierro.



**Figura 5.** (Izq.). Depósito de material. (Dcha). Formación de olivino.



**Figura 6.** (Izq.) Plagioclasa Ca sobre base de calcio. (Dcha). Plagioclasa Na sobre base de sodio.

Sobre los agregados de carácter amorfo se deposita material de tamaño y composición variable, que se ajusta a los minerales determinados por difracción (Figura 5 y Tabla 1).

Las composiciones variables de los agregados que sirven de sustrato para el

crecimiento cristalino codifican el mineral que se depositará sobre su superficie. En la Figura 6 y Tabla 1 se muestra, a modo de ejemplo, la formación de plagioclasas sódicas o cálcicas dependiendo del enriquecimiento en estos iones dentro de los agregados base o sustrato de crecimiento.





**Tabla 1.** Análisis químico por EDX de agregados y depósitos en la escoria volcánica de la isla de La Palma (n.d. = no detectado).

| Óxidos (%)                     | Olivino | Base  | Dpto. Fe | Plagioclasa Ca | Base  | Plagioclasa Na | Base  |
|--------------------------------|---------|-------|----------|----------------|-------|----------------|-------|
| Na <sub>2</sub> O              | n.d.    | 3,78  | 2,52     | 1,32           | 6,30  | 7,06           | 4,77  |
| MgO                            | 12,16   | 4,47  | 1,37     | 1,75           | 5,72  | 1,70           | 3,94  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,52    | 12,35 | 3,54     | 24,86          | 16,19 | 23,34          | 13,93 |
| SiO <sub>2</sub>               | 51,38   | 40,38 | 9,78     | 53,18          | 48,90 | 52,34          | 45,94 |
| K <sub>2</sub> O               | n.d.    | 2,85  | n.d.     | n.d.           | 1,96  | n.d.           | 3,21  |
| TiO <sub>2</sub>               | n.d.    | 4,05  | n.d.     | n.d.           | 3,24  | n.d.           | 4,07  |
| CaO                            | 5,27    | 13,32 | 3,61     | 15,61          | 7,79  | 7,35           | 10,21 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 26,67   | 18,8  | 79,18    | 3,28           | 9,90  | 8,21           | 13,93 |

**Tabla 2.** Valores de cal fijada por la ceniza (%) a diferentes tiempos de reacción puzolánica

| (%)                    | 2 días | 7 días | 28 días |
|------------------------|--------|--------|---------|
| <b>Ceniza La Palma</b> | 1,50   | 9,55   | 56,71   |
| <b>Ceniza Volante</b>  | 2,50   | 11,30  | 22,31   |

### 3.3. Actividad puzolánica.

El comportamiento puzolánico de la ceniza volcánica se ha llevado a cabo mediante un método químico acelerado en el sistema puzolana/cal. Los resultados obtenidos de cal fijada, expresados en porcentajes, por la ceniza a 2, 7 y 28 días de reacción se recogen en la Tabla 2. También se incluyen los valores correspondientes a una ceniza volante, utilizada normalmente en la fabricación de cementos y hormigones comerciales.

A la vista de los resultados obtenidos de cal fijada de la ceniza de la isla de La Palma se puede pensar que este material presenta una reactividad baja- media durante los

primeros 28 días de reacción, ya que a ese tiempo solo ha reaccionado el 56% de la cal disponible en la disolución. A pesar de ello, a esta edad de reacción la ceniza de la isla de La Palma presentaba un mejor comportamiento puzolánico que la ceniza volante comercial.

### 4. Conclusiones.

La ceniza emitida por el volcán Cumbre Vieja cumple con los requisitos especificados en la norma UNE-EN 197-1:2011 para las puzolanas naturales. Por tanto, es viable su utilización como puzolana natural en los cementos CEM//A-P, CEM II/B-P, CEM IV/A (P) y CEM IV/B (P) de la mencionada norma.

### Referencias

- Al-Fadala, S., Chakkamalayath, J., Al-Bahar, S., Al-Aibani, A., Ahmed, S. (2017). Significance of performance based specifications in the qualification and characterization of blended cement using volcanic ash. *Construction and Building Materials*, 144, 532-540.
- Belfiore, C.M., Fichera, G.V., La Russa, M.F., Pezzino, A., Ruffolo, S.A., Galli, G., Barca, D. (2015). A multidisciplinary approach for the archaeometric study of pozzolanic aggregate in roman mortars: the case of villa dei Quintili (Rome, Italy). *Archaeometry*, 57 (2), 269-296.



- Dingwell, D.B., Lavallée, Y., Kueppers, U. (2012). Volcanic ash: a primary agent in the earth system. *Physical Chemical Earth*, 45/46, 2–4.
- Espinoza-Hizajin, G, Paul, A., Lopez, M. (2012). Concrete containing natural pozzolans: new challenges for internal curing, *American Society Civil Engineering*, 24 (8), 981–988.
- Gartner, E. (2004). Industrially interesting approaches to low-CO<sub>2</sub> cements. *Cement and Concrete Research*, 34, 1489–1498.
- Kasaniya, M., Thomas, M.D.A., Moffatt, E.G. (2021). Pozzolanic reactivity of natural pozzolans, ground glasses and coal bottom ashes and implication of their incorporation on the chloride permeability of concrete. *Cement and Concrete Research*, 139, 106259.
- Moffatt, E.G., Thomas, M.D.A. (2018). Performance of 25-year-old silica fume and fly ash lightweight concrete blocks in a harsh marine environment. *Cement and Concrete Research*, 113, 65–73.
- Omran, A., Soliman, N., Zidol, A., Tagnit-Hamou, A. (2018). Performance of ground-glass pozzolan as a cementitious material – a review. *Advanced Civil Engineering Materials*, 7 (1), 237–270.
- Sanjuán, M.A., Argiz, C., Mora, P., Zaragoza, A. (2020). Carbon Dioxide Uptake in the Roadmap 2050 of the Spanish Cement Industry. *Energies*, 13 (13), 3452.
- Siddique, R. (2011). Effect of volcanic ash on the properties of cement paste and mortar. *Resources, Conservation and Recycling*, 56, 1, 66-70.
- Ulusu, H., Yilmaz Aruntas, H., Gencet, O. (2016). Investigation on characteristics of blended cements containing pumice. *Construction and Building Materials*, 118, 11-19.
- Xu, G., Shi, X. (2018). Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review. *Resources, Conservation and Recycling*, 136, 95-109.
- Zidol, A., Tognonvi, M.T., Tagnit-Hamou, A. (2017). Effect of glass powder on concrete sustainability. *New Jour. Glass Ceramics*, 7, 34–47.



## Caracterización geoquímica y movilidad de elementos traza para la restauración de suelos afectados por actividades mineras en la mina de Lousal (Portugal).

*Geochemical characterization and trace-element mobility assessment for the reclamation of soils affected by mining activities at the Lousal pyrite mine (Portugal).*

Sánchez-Donoso, R.<sup>1,2</sup>, García-Lorenzo<sup>3</sup>, M.L., Esbrí, J.M.<sup>3,4</sup>, Higuera, P.<sup>4</sup>, Crespo, E.<sup>3</sup>, Lillo, J.<sup>5,6</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Geodinámica, Estratigrafía y Paleontología, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España  
ramons02@ucm.es

<sup>2</sup>Instituto de Geociencias (IGEO, UCM-CSIC), 28040 Madrid, España

<sup>3</sup>Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España. mglorenzo@ucm.es;  
ecrespo@ucm.es; jesbri@ucm.es

<sup>4</sup>Instituto de Geología Aplicada (IGeA), Universidad de Castilla-La Mancha, 13400 Almadén, España. pablo.higuera@uclm.es

<sup>5</sup>Grupo de investigación de alto rendimiento sobre Cambio Global Terrestre y Geología, Departamento de Biología y Geología, Física y Química Inorgánica, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles, Madrid, España; javier.lillo@urjc.es

<sup>6</sup>IMDEA Agua, Avenida Punto Com, 2, 28805, Alcalá de Henares, España.

**Resumen:** La caracterización geoquímica de residuos mineros y suelos en entornos de minería metálica es esencial para desarrollar estrategias de remediación eficaces. Este trabajo presenta un caso práctico de la aplicación de una caracterización geoquímica de suelos destinada a la restauración de la mina de Lousal (Portugal), dentro del marco del proyecto LIFE RIBERMINE. Se ha simulado el comportamiento de los elementos potencialmente tóxicos (EPTs) bajo cuatro condiciones ambientales mediante el uso de extracciones simples: movilidad de EPTs en condiciones naturales (agua de lluvia), drenaje ácido de mina, condiciones reductoras y absorción por vegetación. La distribución espacial de los contaminantes se ha evaluado mediante la determinación del contenido total de EPTs en las muestras de suelos. Los elementos con mayor movilidad natural, como el Zn, se encuentran concentrados en zonas de descarga de agua y sedimentos, mientras que las concentraciones de As, Pb y Cu son mayores en zonas cercanas al foco de contaminación. Los resultados obtenidos mediante las extracciones simples muestran que la movilidad de EPTs es mayor en condiciones reductoras. Siguiendo los resultados obtenidos mediante la caracterización geoquímica, las acciones de restauración de la mina de Lousal ha consistido en la construcción de una nueva topografía de restauración, la implementación de una cubierta edáfica y la instalación de canales abiertos de caliza. El proyecto LIFE RIBERMINE es pionero a nivel europeo ya que se trata del primer proyecto de restauración minera en el que se combinan técnicas de restauración física y química.

**Palabras claves:** contaminación minera, contaminación de suelos, elementos potencialmente tóxicos (EPTs), minería metálica, restauración minera.

**Abstract:** The geochemical characterization of mine wastes and soils in metal mining areas is essential in order to develop effective mine reclamation strategies. This work presents a practical application of a geochemical assessment of contaminated soils for the reclamation of the Lousal mine (Portugal), within the framework of the LIFE RIBERMINE Project. The potentially toxic elements (PTE) behaviour was assessed by single extractions in order to simulate four different environmental conditions: PTE mobility under rainfall conditions, acid mine drainage, reducing conditions and plant uptake. The spatial distribution of contaminants was evaluated by determination of PTE total content in soil samples. Trace elements with high natural mobility, such as Zn, appeared concentrated at water and sediment discharge areas, while As, Pb, and



Cu contents were higher near the mine wastes. The results obtained after the extractions showed that the highest PTE content was extracted in a complexing-reducing medium. Based on the results obtained from the geochemical characterization, the reclamation actions at the Lousal mine consisting on the construction of new restoration topography the implementation of an edaphic cover and the installation of open limestone channels. The LIFE RIBERMINE project is pioneer at European level as it is the first mining reclamation project to apply combined physical and chemical restoration techniques.

**Keywords:** metal mining, mine reclamation, mine-related contamination, potentially toxic elements (PTEs), soil contamination.

## 1. Introduction

The long story of metalliferous mining, processing, and smelting activities in the Iberian Pyrite Belt (southwest of the Iberian Peninsula) has left behind a legacy of numerous abandoned mines and considerable quantities of waste rock piles, spoil heaps, and tailing ponds (Sainz *et al.*, 2004, Fernández-Caliani *et al.*, 2009). When oxidation of the sulfides remaining in those mine wastes occurs, it results in the generation of strongly acidic leakages and acid mine drainage (AMD), as well as the mobilization of considerable quantities of PTEs and trace elements, which can cause serious environmental impact (Valente *et al.*, 2009; García-Lorenzo *et al.*, 2014).

Because of this, the characterization and evaluation of derelict mine wastes has become a growing concern among the scientific community, especially in regions where large quantities of wastes have been stored or abandoned, such as the Iberian Pyrite Belt (Rodríguez *et al.*, 2009; Oyarzún *et al.*, 2011; Martín-Crespo *et al.*, 2018; Sánchez-Donoso *et al.*, 2019). Commonly, the characterization of soil and sediment PTE contamination is based on the determination of the PTE total contents. However, the evaluation of the total contents may not be sufficient, as it only provides limited information on the toxicity, mobility, (bio)availability, and chemical behavior of PTEs (García-Lorenzo *et al.*, 2014). Accumulation of PTEs in soils and sediments occurs in various geochemical forms, namely, water-soluble, exchangeable, carbonate-associated, Fe/Mn oxide-associated, organic-associated,

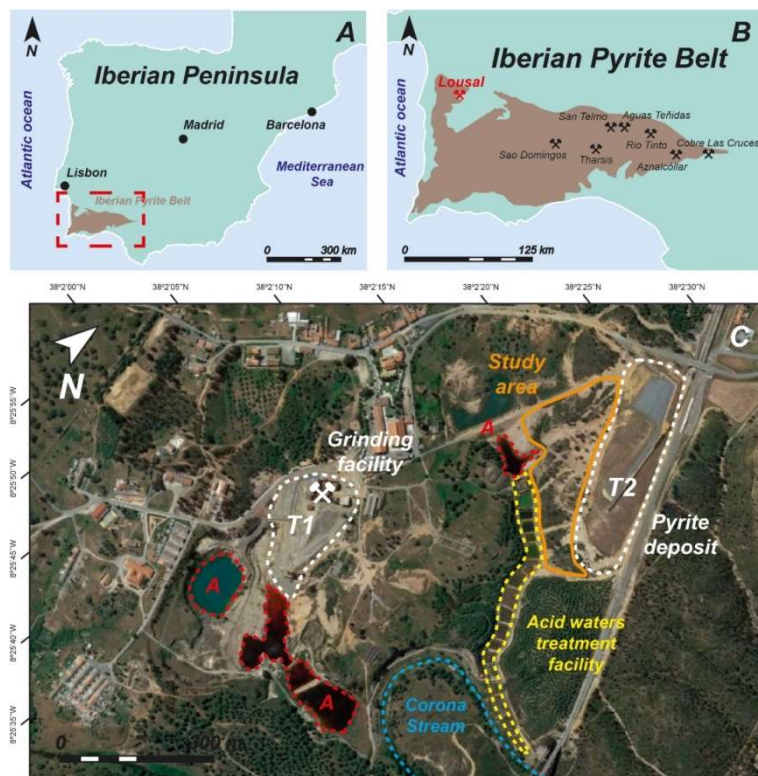
mineral, and residual forms (Favas *et al.*, 2011; Arenas-Lago *et al.*, 2014). These forms affect the way the element behaves in the soil, depending on its bioavailability, toxicity, mobility, and chemical interactions with the soil particles (Rodríguez *et al.*, 2009; Arenas-Lago *et al.*, 2014; García-Lorenzo *et al.*, 2014). Water-soluble and exchangeable fractions are considered to be readily bioavailable to plants and microorganisms; carbonate-, Fe-Mn oxide-, and organic-associated fractions can be potentially available depending on the environmental conditions; residual fractions are tightly bound and would not be expected to be released under natural conditions (Rodríguez *et al.*, 2009; Ma and Rao, 1997). Therefore, knowledge of the chemical speciation of PTE and evaluation of metal retention and mobility must be taken into account in pollution studies, in order to correctly assess the potential effects of soils polluted by heavy metals (Adamo *et al.*, 1997).

In terms of metal mining reclamation, an adequate geochemical characterization of the mine deposits and the assessment of its potential as a pollution source are essential in order to develop an effective reclamation strategy. The application of different extraction procedures that simulate the behavior of PTEs under diverse environmental conditions can give useful information about the mobilization of those PTEs in mine soils and wastes after the application of different reclamation approaches. In this regard, the aim of the present research was to assess the polluting potential and geochemical behavior of potentially toxic elements in soils affected by mining activities in a closed pyrite mine (Lousal Mine, Setúbal, Portugal), where mine reclamation actions are going to be implemented in the near future. The



mineralogical and geochemical composition of soils was evaluated, and five selective extraction procedures were applied in order to assess the mobility of PTEs (in particular, Pb, Zn, Cd, Cu, and As) under different environmental conditions. The results obtained in this study were used to evaluate the suitability of the reclamation

strategies that will be applied in the Lousal mining area. With this research, we hope to contribute to the success of the Lousal Mine reclamation project and other potential mine reclamation projects that could be developed in the Iberian Pyrite Belt and other metallic mining areas.



**Figure 1.** (A) Location of the Iberian Pyrite Belt in the Iberian Peninsula; (B) the Iberian Pyrite Belt and some of its most outstanding metallic mines. The Lousal pyrite mine is located at the northwestern margin of the Iberian Pyrite Belt; (C) detailed view of the Lousal mine. T1 and T2: tailing and mine waste piles; A: acid waters dams and ponds.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Location and Features of the Mine Site.

The Iberian Pyrite Belt, one of the largest known volcanogenic massive sulfide provinces in the world, extends from the city of Seville (SW Spain) to the Portuguese coast (Yesares et al., 2015; Olías et al., 2016). The volcano-sedimentary sequences characteristic of this realm host more than 1700 Mt of massive sulfide deposits, with pyrite (FeS<sub>2</sub>)

being the main metallic mineral and sphalerite ((Zn, Fe)S), galena (PbS), chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>), and arsenopyrite (FeAsS) found in lower quantities (Fernández-Caliani et al., 2009; Sánchez de la Campa et al., 2011). Due to the rich mineralization of the sulfide ore bodies, the region has been characterized by a prolific mining history, which goes back to the third millennium B.C.



The Lousal polymetallic massive sulfide mine is located in the NW region of the Iberian Pyrite Belt, near the eastern margin of the Setúbal District (Portugal) (Figure 1). The mining area is limited to the north by the Espinhação de Cao stream and to the south by the Corona stream, both tributaries of the Sado River (Luís *et al.*, 2011). The geomorphology of the region is conditioned at the NW by the presence of the Paleozoic basement of the South Portuguese Zone of the Iberian Pyrite Belt and at the SE by the tertiary sediments of the Alto Sado Basin (Oliveira *et al.*, 2001; Matos and Oliveira, 2003).

The Lousal mine, located in the Grândola municipality (Alentejo Region), was exploited between 1900 and 1988, primarily for pyrite, through surface and underground works that went to depths of about 500 m (Matos and Oliveira, 2003). During the first two decades of exploitation, various gossan deposits and supergene enrichment zones were worked mainly for copper ore. Later, in the 1930s, the mining activity increased significantly and shifted toward the exploitation of deeper ore lenses, due to the mining company needs of production of high tonnages of pyrite concentrate. The mining legacy has resulted in a large volume of wastes, ranging from barren materials to various types of waste deposits and tailing impoundments, estimated to be greater than 1 Mt (Reis *et al.*, 2005; Ferreira da Silva *et al.*, 2009). Due to the fast environmental degradation of the mine wastes after the mine closure in 1988, a rehabilitation program (RELOUSAL, Rehabilitation and Integral Development of the Lousal Mine) was promoted by the mining company (SAEPEC) and the Grândola town council, and a system of artificial wetlands and open limestone channels was constructed in order to reduce PTE content and increase the pH of surficial waters that drained into the Corona stream (Oliveira *et al.*, 2013).

Currently, a European-funded mine reclamation project (LIFE RIBERMINE, LIFE ENV/ES/000181) has been applied in the soils affected by the pyrite-

rich mine wastes. This project is the first worldwide to apply a combined fluvial-geomorphic and geochemical approach to the reclamation of the mining area. The topography of the affected mine soils has been redesigned and reconstructed using the GeoFluv method (Bugosh, 2000; Bugosh and Eckels, 2006) in order to reduce accelerated water-driven erosion, and a buffering soil amendment has been extended over the reconstructed topography to prevent the chemical weathering of the mine soils and the formation of acid mine drainage.

#### a. *Sampling Design.*

The sampling campaign was conducted in January 2019. Surficial and deep soil samples were collected from the mine soils. A total of 28 samples were collected following two transects (Transect W and Transect E), parallel to the direction of maximum slope (Figure 2). In each transect, several trenches of 1 m depth were excavated with a backhoe, and soil samples were collected from the trench walls at different depths. Samples collected down to a depth of 20 cm were considered as surficial samples, while samples collected below the first 20 cm of the soil profile were considered as deep samples. Alongside the samples collected in the two transects, 16 surficial samples were collected following the flow trajectory of two dry ephemeral channels developed in the soils affected by mining activities, and one sample (LOS17) was collected from sediments accumulated in a catch basin. All the samples were air-dried, passed through a 2 mm sieve, homogenized, and stored in plastic bags at room temperature until laboratory analysis.

#### 2.3. *Geochemical Analysis.*

Elemental concentration data were achieved by means of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (XRF), using a Malvern PANalytical, mod. Epsilon1 spectrometer at the Instituto de Geología Aplicada, IGEA (Castilla-La Mancha University). All the collected soil samples were



ground to fine powder (approximate grain size of 100  $\mu\text{m}$ ) using an agate ball mill prior to analysis. From the total list of major, minor, and trace elements analyzed, As, Cd, Cu, Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Pb, S ( $\text{SO}_3$ ), and Zn were specially chosen for this study because of their abundance and variability in these types of mine wastes, and because most of them are included in the priority contaminant list of environmental protection agencies (US EPA, 1993). To ensure the quality of the analyses, duplicate samples were analyzed to check precision, and a certified reference material (SRM 2711) was analyzed for accuracy. The precision results of the studied elements were as follows: Zn (87.3%), As (82.9%), Pb (93.1%),  $\text{SO}_3$  (93.5%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (88.4%), and Cu (85.0%). The recovery percentages for the certified elements in SRM 2711 were as follows (in %): S (178.7–182.3), Fe (97.7–98.0), Cu (115.2–122.2), Zn (98.8–99.9), As (79.1–83.9), and Pb (111.0–112.7).

#### 2.4. *Chemical Simple Extractions.*

In order to assess the mobility of PTEs (Pb, Zn, Cd, Cu, and As) present in the soils affected by mining activities in the Lousal mine, five selective extraction procedures were applied to the surficial samples: water extraction, acidic medium extraction, complexing–reducing medium extraction, EDTA extraction, and DTPA extraction. All samples were ground to fine powder (grain size  $< 63 \mu\text{m}$ ) using an agate ball mill prior to the chemical extractions. All the extraction solutions were filtered with 0.45  $\mu\text{m}$  pore spacing and kept refrigerated prior to analysis.

Water extraction was used to assess the natural mobility of PTEs soluble under actual conditions. To determine the water-soluble PTE fraction in soils, we used distilled water, as its composition is more similar to that of natural rainfall water. PTE content was determined in the extracts of a 1:2 (w/v) soil/water suspension (García-Lorenzo, 2009). The soil/water mixture was then agitated for 24 h using a Multi-Purpose Tube Rotator (Fisherbrand) and centrifuged at 3000 rpm for 5 min in order to separate the supernatant solution from the solid residue.

Acidic medium extraction was applied to simulate the effect of AMD in the selected materials and assess the potential mobilization of PTEs under acidic conditions. PTE content was determined from the extracts of a 1:50 (w/v) soil/acid solution suspension. For this extraction, 1 g of sample was mixed with 50 mL of 0.1 mol $^{-1}$   $\text{HNO}_3$  solution (Vidal, 2002). The suspension was agitated for 1 h and then centrifuged at 3000 rpm for 20 min.

A complexing–reducing medium extraction was used to assess the PTE mobilization under anoxic conditions, using the dithionite–citrate extraction method (Mehra and Jackson, 1960). For each sample, 1 g was weighed and mixed with 40 mL of sodium citrate (chelating agent) and 5 mL of a 1 N  $\text{NaHCO}_3$  solution (buffering solution). The obtained soil/reagent suspension was heated up to 80°C and 1 g of sodium dithionite was added. While heated, it was continually mixed for 1 min and agitated intermittently for another 15 min. The final suspension was centrifuged at 3000 rpm for 10 min.

EDTA extraction was used to assess the PTE fraction assimilable by plants. PTE content was determined in the extracts of a 1:5 (w/v) soil/EDTA suspension. For each collected sample, 5 g was weighted and placed in a volumetric flask, and 25 mL of 0.05M  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  solution was added. The soil/EDTA suspension was agitated for 2 h and then centrifuged at 2000 rpm for 20 min. The supernatant solution was separated from the solid residue.

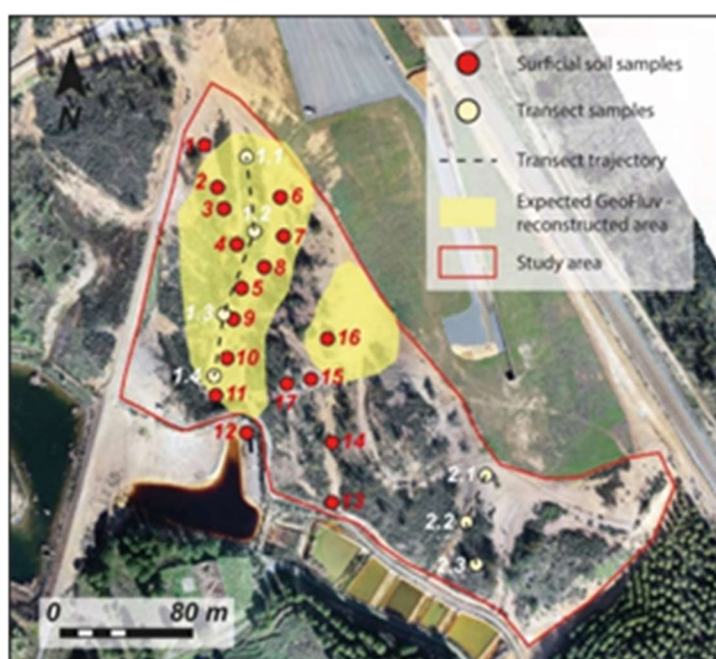
DTPA extraction has a similar application as the EDTA extraction, as it is commonly used to estimate plant-available PTE content in soils. DTPA is often used as an extractant for micronutrients in moderate to strongly acidic soils (Haynes and Swift, 1983). PTE content was determined following the procedure developed by Lindsay and Norvell (Lindsay and Norvell, 1978). For each sample, 5 g was weighted and mixed with 10 mL of extractant solution (0.05 N DTPA, 0.01 N  $\text{CaCl}_2$ , and 0.1 M triethanolamine). The



soil/solution suspension was agitated for 2 h and then centrifuged at 3000 rpm for 20 min.

The Pb, Zn, Cd, and Cu content in the solutions obtained by the application of the five selective extraction procedures was measured by atomic absorption spectrometry (AAS) using a ContrAA-800 high-intensity continuous spectrum atomic absorption spectrometer (Analytik Jena) at the Castilla-La Mancha University. The As content

was determined by atomic fluorescence spectrometry using a coupled HPCL (high-performance liquid chromatography) short column and hydride generation spectrometer (PSA Millenium Excalibur 10.055) at the Castilla-La Mancha University.



**Figure 2.** Sampling sites in the study area. *arescence spectrometry using a coupled HPCL (high-performance liquid chromatography) short column and hydride generation spectrometer (PSA Millenium Excalibur 10.055) at the Castilla-La Mancha University.*

### 2.5. Mineralogical Analysis.

The mineralogy was defined through X-ray diffraction (XRD). Original soil samples and residues after each extraction were air-dried and ground in an agate mortar to fine powder (grain size < 63  $\mu\text{m}$ ). Mineral phases were identified by powder XRD using a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a Cu anticathode. Diffractograms were recorded continuously at  $2\theta$  angles from  $2^\circ$  to  $68^\circ$ , with 0.02 stepping intervals and 1 s per step. The semiquantitative analysis was carried out according to the Chung method

(Chung, 1974a, 1974b; Chung, 1975), using X Powder software. The Chung method is based on the determination of the reference intensity ratios (RIR) of the existing phases, which allows the intensity calculations to be normalized according to the assumption that the sum of all phases in the sample is equal to 100%. The XRD analyses were performed at the Complutense University of Madrid (Laboratory of Geological Techniques, CAI, and Complutense University of Madrid, Madrid, Spain).





|                          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | SiO <sub>2</sub> (%) | SO <sub>3</sub> (%) | Pb<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Zn<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Cd<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | As<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Cu<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|------------------------------------|----------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>Surficial Samples</b> |                                    |                      |                     |                              |                              |                              |                              |                              |
| LOS 1                    | 14.12                              | 56.04                | 5.70                | 136                          | 154                          | 2.6                          | 645                          | 180                          |
| LOS 2                    | 12.97                              | 59.64                | 5.01                | 215                          | 201                          | 2.3                          | 842                          | 228                          |
| LOS 3                    | 13.04                              | 58.37                | 3.90                | 302                          | 212                          | 0.6                          | 690                          | 228                          |
| LOS 4                    | 15.62                              | 51.91                | 1.30                | 76                           | 245                          | 0.9                          | 294                          | 436                          |
| LOS 5                    | 10.64                              | 62.15                | 3.00                | 184                          | 138                          | 1.9                          | 301                          | 219                          |
| LOS 6                    | 13.21                              | 53.80                | 3.28                | 591                          | 546                          | 1.2                          | 530                          | 1.320                        |
| LOS 7                    | 8.66                               | 63.40                | 3.08                | 61                           | 163                          | 2.4                          | 421                          | 365                          |
| LOS 8                    | 13.30                              | 53.50                | 3.77                | 296                          | 545                          | 1.7                          | 515                          | 536                          |
| LOS 9                    | 12.17                              | 54.13                | 1.43                | 105                          | 308                          | 0.2                          | 312                          | 318                          |
| LOS 10                   | 13.16                              | 54.17                | 2.18                | 140                          | 367                          | <DL                          | 430                          | 512                          |
| LOS 11                   | 9.45                               | 61.80                | 2.68                | 206                          | 177                          | 0.7                          | 278                          | 254                          |
| LOS 12                   | 13.89                              | 55.89                | 1.99                | 238                          | 134                          | 1.5                          | 460                          | 310                          |
| LOS 13                   | 10.00                              | 51.16                | 6.00                | 167                          | 539                          | 1.8                          | 254                          | 432                          |
| LOS 14                   | 7.29                               | 63.52                | 0.72                | 80                           | 190                          | 0.3                          | 195                          | 289                          |
| LOS 15                   | 9.62                               | 52.52                | 0.09                | 42                           | 87                           | 1.6                          | 335                          | 357                          |
| LOS 16                   | 11.70                              | 51.36                | 1.30                | 320                          | 371                          | <DL                          | 399                          | 343                          |
| LOS 17                   | 57.86                              | 14.10                | 18.59               | 1900                         | 205                          | <DL                          | 1.230                        | <DL                          |

**Table 1.** Geochemical characterization of surficial soil samples (<DL = values below the analytical detection limit).

### 3. Results and Discussion

The results of the geochemical and mineralogical characterization of the soil samples affected by mining activities, as well as those obtained from the assessment of PTE mobility under different environmental conditions, are presented here.

#### 3.1. Geochemical Characterization.

Total SiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and trace element concentrations obtained from surficial and deep samples are presented in Table 1 and Table 2. The general composition of the two transects and surficial samples was similar, characterized by notably high SiO<sub>2</sub> (41.25 to 62.58 wt %) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (8.73 to 57.86 wt %), as well as moderate to high SO<sub>3</sub> content (0.06 to 18.59 wt %).

Trace elements such as As, Cu, Zn, and Pb were not detected in very high concentrations, although their variations at different sampling depths and

locations showed an anomalous distribution. The As content ranged between 18 and 1230 mg·kg<sup>-1</sup>, with maximum values in samples LOS17 and LO2.1-01 (Tables 1 and 2), and Pb ranged from 25 to 5730 mg·kg<sup>-1</sup> (maximum value in sample LO2.1-02, at the beginning of transect E). Other PTEs that showed noteworthy concentration values were Cu (up to 1320 mg·kg<sup>-1</sup>, sample LOS6) and Zn (up to 546 mg·kg<sup>-1</sup>, in sample LOS6). In the case of Cd, the soil samples presented a very low content, ranging from a minimum value of 0.2 mg·kg<sup>-1</sup> to a maximum value of only 2.6 mg·kg<sup>-1</sup> in sample LOS7. Out of the 45 soil samples collected, 31 showed Cd content below the analytical detection limit.

The surficial distribution of elements of interest is shown in Figure 3. It includes information obtained from the surficial soil samples (LOS1 to LOS17) and samples collected from the first 20 cm of the soil profile in transect W and E. Isocontent maps for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibit two clearly distinct areas of surficial concentration of this PTE: (1) an area of



sediment accumulation at the western section of the study area, corresponding to the lower section of one of the ephemeral channels, and (2) the upper section of transect E, next to the encapsulated mine waste deposit. In the first case, the distribution of high concentrations of PTEs could be related to the mobilization by runoff of sediments and waste materials from the upper section of the study area and consequent

accumulation in the lower section of the channel. In the second case, the high content of trace elements in the surficial samples could be due to the proximity to the encapsulated mine wastes. The geotextile fabric and soil layer that covers this area reduce the amount of infiltrating water that makes contact with the mine wastes, decreasing the impact of weathering processes and the mobilization of PTEs to lower sections of the slope.

**Table 2.** Geochemical characterization of soil samples collected from the two transects (surficial and deep soil samples; <DL = values below the analytical detection limit).

|                   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | SiO <sub>2</sub> (%) | SO <sub>3</sub> (%) | Pb<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Zn<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Cd<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | As<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Cu<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|------------------------------------|----------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>Transect W</b> |                                    |                      |                     |                              |                              |                              |                              |                              |
| LO1.1-01          | 10.07                              | 51.78                | 0.18                | 25                           | 94                           | <DL                          | 227                          | 236                          |
| LO1.1-02          | 11.89                              | 51.57                | 0.25                | 29                           | 122                          | <DL                          | 235                          | 348                          |
| LO1.1-03          | 13.70                              | 53.65                | 0.28                | 48                           | 117                          | <DL                          | 255                          | 495                          |
| LO1.1-04          | 15.88                              | 54.91                | 0.46                | 147                          | 120                          | <DL                          | 348                          | 719                          |
| LO1.1-05          | 10.47                              | 56.68                | 0.57                | 134                          | 161                          | <DL                          | 234                          | 373                          |
| LO1.2-01          | 17.03                              | 45.93                | 0.02                | 41                           | 56                           | <DL                          | 243                          | 440                          |
| LO1.2-02          | 16.33                              | 47.58                | 0.04                | 49                           | 66                           | <DL                          | 234                          | 467                          |
| LO1.2-03          | 12.42                              | 53.82                | 0.06                | 46                           | 52                           | <DL                          | 188                          | 328                          |
| LO1.2-04          | 12.60                              | 54.35                | 2.49                | 65                           | 78                           | <DL                          | 222                          | 423                          |
| LO1.3-01          | 20.88                              | 46.57                | 0.09                | 91                           | 108                          | <DL                          | 66                           | 325                          |
| LO1.3-02          | 16.88                              | 50.43                | 0.11                | 67                           | 123                          | <DL                          | 103                          | 361                          |
| LO1.3-03          | 10.82                              | 57.69                | 0.14                | 37                           | 107                          | <DL                          | 88                           | 302                          |
| LO1.3-04          | 12.95                              | 55.15                | 0.14                | 49                           | 130                          | <DL                          | 128                          | 341                          |
| LO1.3-05          | 14.00                              | 53.29                | 0.28                | 45                           | 179                          | <DL                          | 132                          | 307                          |
| LO1.4-01          | 31.32                              | 41.25                | 1.29                | 436                          | 283                          | <DL                          | 359                          | 621                          |
| LO1.4-02          | 31.90                              | 41.76                | 1.60                | 290                          | 352                          | <DL                          | 367                          | 722                          |
| LO1.4-03          | 13.38                              | 51.26                | 2.06                | 142                          | 316                          | <DL                          | 434                          | 341                          |
| LO1.4-04          | 13.00                              | 56.96                | 2.87                | 305                          | 180                          | <DL                          | 474                          | 329                          |
| LO1.4-05          | 9.89                               | 65.02                | 1.42                | 118                          | 99                           | <DL                          | 337                          | 218                          |
| <b>Transect E</b> |                                    |                      |                     |                              |                              |                              |                              |                              |
| LO2.1-01          | 19.66                              | 49.27                | 2.88                | 1010                         | 184                          | <DL                          | 1230                         | 300                          |
| LO2.1-02          | 14.23                              | 53.08                | 5.99                | 5730                         | 135                          | <DL                          | 531                          | 323                          |
| LO2.1-03          | 11.05                              | 55.19                | 2.58                | 275                          | 177                          | <DL                          | 276                          | 292                          |
| LO2.2-01          | 12.44                              | 52.51                | 0.23                | 67                           | 214                          | <DL                          | 34                           | 93                           |
| LO2.2-02          | 10.91                              | 59.13                | 0.31                | 101                          | 243                          | <DL                          | 73                           | 196                          |
| LO2.2-03          | 10.93                              | 56.92                | 0.76                | 117                          | 299                          | <DL                          | 104                          | 226                          |
| LO2.2-04          | 9.98                               | 56.66                | 0.90                | 94                           | 265                          | <DL                          | 195                          | 206                          |
| LO2.3-01          | 8.91                               | 57.89                | 0.06                | 77                           | 125                          | <DL                          | 18                           | 56                           |
| LO2.3-02          | 8.73                               | 62.58                | 0.24                | 91                           | 152                          | <DL                          | 51                           | 86                           |

As and Pb showed a similar surficial distribution, with higher values at the upper section of transect W and transect E. These two trace elements had notably distinct mobilization conditions. Therefore, it is reasonable to think that the coincidence in their distribution pattern correlated

to the proximity to the source of PTE contamination. Cu concentration in soil samples followed a similar pattern, with higher values on upper topographic positions. The distribution of Zn presented a different pattern compared to the other trace elements, with higher concentrations at



the central and western section of the study zone. The maximum surficial concentrations were observed at the center of the study area, next to the AMD treatment system. This location was considered the point of discharge for all the superficial runoff coming from this area of the study zone, and it showed signs of being periodically flooded. The high PTE content could, therefore, be understood as the consequence of lixiviation and mobilization of the highly mobile element Zn from upper topographic positions.

A nearly homogeneous mineralogical composition can be inferred from the X-ray diffraction analysis of the surficial soil samples (Table 3). They were mainly composed of quartz (30–65%), 10 Å phyllosilicates (mica-illite, 25–60%), and feldspars (5–15%), with goethite ( $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ),

jarosite/plumbojarosite ( $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ;  $\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), and 14 Å/7.5 Å phyllosilicates (chlorite) as minor phases. Alunite ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) and gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) were identified as accessory phases in some samples. In all analyzed surficial soil samples, silicate minerals inherited from the host rocks and metasediments constituted 55–90% of the total mineralogy. The remaining mineralogical content comprised secondary minerals (jarosite/plumbojarosite, alunite, and goethite) produced by weathering processes affecting iron sulfide ores. Primary ore minerals such as pyrite were not identified by X-ray diffraction, probably due to the oxidizing processes occurring in the uppermost meters of the soils in the studied area.

### 3.2. Mineralogical Characterization.

**Table 3.** Mineralogical composition (in wt %) of the original surficial soil samples (Qtz: quartz; Phy 10 Å: phyllosilicates 10 Å (mica-illite); Phy 14/7.5 Å: phyllosilicates 14/7.5 Å (chlorite); Fps: feldspars; Goe: goethite; Jar/PbJar: jarosite/plumbojarosite; Alu: alunite; Gyp: gypsum).

|        | Qtz | Phy<br>10Å | Phy<br>14/7.5Å | Fps | Goe | Jar/PbJar | Alu | Gyp |
|--------|-----|------------|----------------|-----|-----|-----------|-----|-----|
| LOS 1  | 36  | 32         | 10             | 12  | 1   | 5         | 4   | -   |
| LOS 2  | 58  | 23         | 6              | 7   | 2   | 4         | -   | -   |
| LOS 3  | 50  | 26         | 7              | 9   | 2   | 3         | 3   | -   |
| LOS 4  | 31  | 55         | 6              | 6   | 2   | -         | -   | -   |
| LOS 5  | 64  | 27         | 4              | 3   | -   | 2         | -   | -   |
| LOS 6  | 49  | 35         | 5              | 9   | 1   | 1         | -   | -   |
| LOS 7  | 60  | 30         | -              | 8   | 2   | -         | -   | -   |
| LOS 8  | 50  | 28         | 7              | 9   | 2   | 2         | -   | 2   |
| LOS 9  | 38  | 32         | 13             | 14  | 2   | 1         | -   | -   |
| LOS 10 | 26  | 47         | 11             | 11  | 4   | 1         | -   | -   |
| LOS 11 | 38  | 30         | 10             | 15  | -   | 2         | 3   | 2   |
| LOS 12 | 62  | 23         | 4              | 8   | 2   | 1         | -   | -   |
| LOS 13 | 30  | 32         | 8              | 10  | 1   | 2         | 5   | 12  |
| LOS 14 | 45  | 36         | 7              | 11  | 1   | -         | -   | -   |
| LOS 15 | 31  | 41         | 13             | 12  | 3   | -         | -   | -   |
| LOS 16 | 30  | 40         | 10             | 10  | 7   | 1         | 2   | -   |
| LOS 17 | 25  | 30         | 6              | 5   | 2   | 32        | -   | -   |

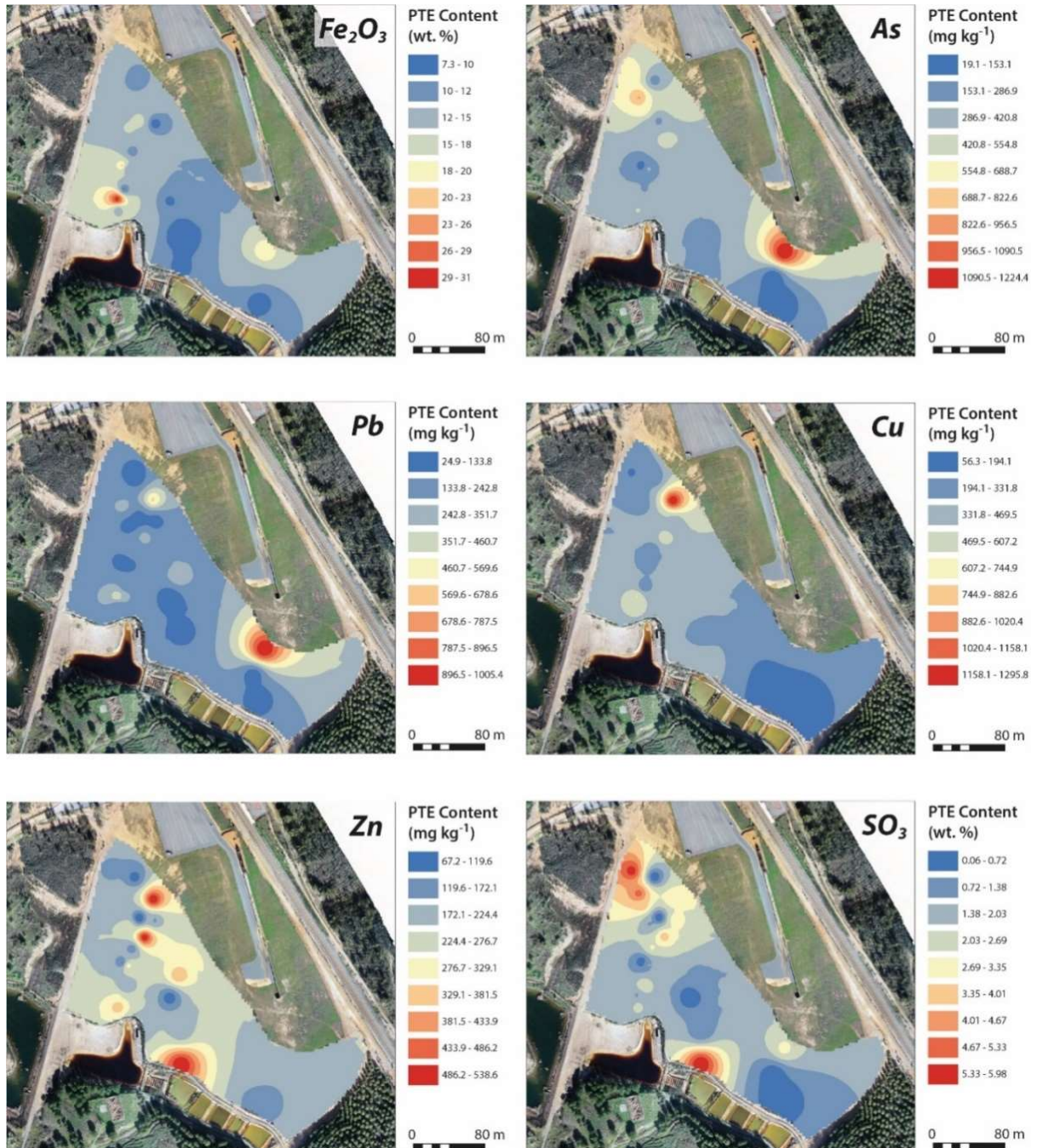
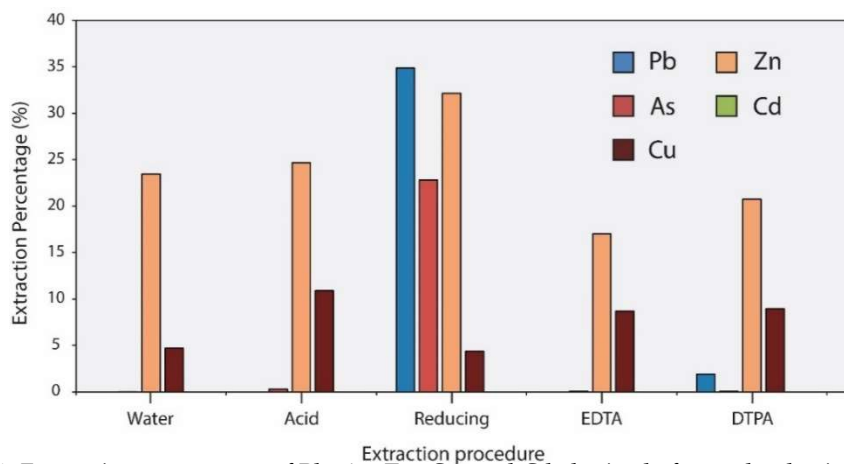


Figure 3. Isocontent maps of total  $Fe_2O_3$ ,  $SO_3$ , and trace element concentrations obtained from surficial soil samples.



**Figure 4.** Extraction percentages of Pb, As, Zn, Cu, and Cd obtained after each selective extraction procedure.

### 3.3. Selective Extractions.

Results obtained from the application of the five selective extraction procedures are summarized in Table 5 and Figure 4.

The results obtained after applying the five proposed extraction procedures indicate that the highest PTE mobilization took place in a complexing-reducing medium. In the complexing-reducing medium, hydrated sulfates, jarosite/plumbojarosite, alunite, and goethite were attacked. In this case, PTE release was especially high for As and Pb, which means that those elements were probably related to the aforementioned mineralogical phases. These results suggest that, if the overall environmental conditions of the Lousal mine wastes and soils changed from an oxidizing medium to a reducing medium, mobilization of PTEs such as As and Pb could be an important issue. Under the current oxidant conditions, those PTEs exhibited low mobility, indicating that they may be associated with mineral phases that are stable in an acidic and oxidizing medium, such as goethite and plumbojarosite (Valente *et al.*, 2015a). However, a change to reducing conditions, could lead to the dissolution of the Fe<sup>3+</sup> oxyhydroxides and secondary sulfates, thus favoring the release of As and Pb into the environment and nearby water courses (Valente *et al.*, 2015b).

PTE extraction percentages obtained after acidic medium extraction were similar to those obtained by water extraction, suggesting that the trace-element mobilization promoted by AMD did not seem to have a significant impact in the study area. However, although the acidity and chemical characteristics of runoff water did not play a major role in the release, transport, and accumulation of PTEs, the preferential surface runoff flow paths and areas of water and sediment accumulation seemed to condition the spatial distribution of certain trace elements. PTEs with higher natural mobility such as Zn and ions such as SO<sub>3</sub> associated with water-soluble phases appeared in especially high concentrations at discharge areas of surficial water runoff and sediment deposition. Remediation strategies focusing on the management of those discharge areas and preferential runoff flow paths coupled with adequate chemical treatment actions would allow for an easier control of PTEs with high natural mobility. Regarding the pollution impact on the vegetal communities developed in the analyzed soils of the Lousal mining area, the data obtained for the PTEs content assimilable by vegetation (EDTA and DTPA extractions) show that PTE plant uptake does not seem to be a huge concern in the study area. Field observations agree with those results, as PTE content in soils did not seem to heavily affect plant growth in the mine wastes, aside from the limitation imposed



by the acidic pH on the plant community, restricting the diversity of vegetation to species tolerable to acidic soils, such as the genera *Cistus* and *Acacia*. Moreover, the existence of a well-developed plant community favored the presence of oxidant conditions in the superficial soil layer, limiting the mobility of contaminants such as As and Pb.

#### 4. Application to Metallic Mine Reclamation.

A combined fluvial-geomorphic and geochemical reclamation approach has been applied in the Lousal mining area in September – November 2021, within the framework of the European-funded mine reclamation project LIFE RIBERMINE (LIFE ENV/ES/000181). The topography of the affected mine soils has been redesigned and reconstructed, and a soil amendment has been extended over the new topography. In light of the results obtained from the geochemical characterization and PTE mobility assessment of the soil samples, if these reclamation strategies are bound to succeed, the risk of introducing reducing conditions with those reclamation actions must be taken into account and prevented.

The GeoFluv method has been applied in order to redesign the original topography. The GeoFluv method is a fluvial-geomorphic reclamation method that aims to reconstruct mature landforms and drainage networks that would develop within a natural catchment, after thousands of years of work performed by geomorphic processes (Bugosh, 2000; Bugosh and Eckels, 2006). This reclamation method essentially “compresses time”, building geomorphically stable and functional drainage networks that are able to efficiently manage the surficial runoff of the reclaimed area. The resulting landscape is composed of a system of ridges and swales that drain the runoff water into meandering channels, similarly to the natural landscapes in the surrounding areas.

In the Lousal mining area, this will be implemented with the reconstruction of one drainage network, which will convey surficial water flow into a series of constructed channels. The new reclamation landscape will favor surficial water flow within preferential paths (swales and channels), thus preventing the risk of formation of periodically flooded areas that would introduce reducing conditions and accelerated mobilization of As and Pb. This reclamation approach will also facilitate the control and treatment of other contaminants with high natural mobility, such as Zn or Cd. The management of the surficial drainage though designed flow paths allows focalizing the chemical treatment actions aimed at neutralizing surficial waters and removing those contaminants that are more easily mobilized by water and particle transport processes. In this regard, extend limestone blocks have been over the riverbed of the designed channels in order to increase the pH of surficial waters and favor the precipitation of heavy metals (Skousen 1998).

A buffering soil amendment has been extended over the new reclamation topography. The amendment is composed of two distinct soil horizons with specific purposes: to provide a good foundation for plant growth and to favor the chemical stabilization of contaminants. The most surficial horizon (horizon A, 10 cm of thickness) is composed of poultry manure, topsoil, and non-expansive clays, while the lower horizon (horizon B, 15 cm of thickness) has been made of a mixture of clays and limestone gravel. This horizon will help neutralize infiltrating water and, most importantly, facilitate subsurficial water flow, due to the high limestone gravel content. Enhanced infiltration and subsurficial water circulation should prevent water stagnation and, therefore, maintain oxidant conditions throughout the soil profile, reducing the risk of As and Pb mobilization. Compaction of the surficial soil horizon has been avoided in order to guarantee a good water flow through the buffering soil amendment.



**Table 5.** Pb, As, Zn, Cu, and Cd extractable content (in mg·kg<sup>-1</sup>) after the five extraction methods applied in this study (water, acidic medium, complexing-reducing medium, EDTA, and DTPA) and extraction percentage results (in percentage, <DL: values below the analytical detection limit).

|                       | Water |        |       |       |     | Acidic Medium (HNO <sub>3</sub> ) |        |       |       |     | Complexing-reducing Medium |        |       |       |     |
|-----------------------|-------|--------|-------|-------|-----|-----------------------------------|--------|-------|-------|-----|----------------------------|--------|-------|-------|-----|
|                       | Pb    | As     | Zn    | Cu    | Cd  | Pb                                | As     | Zn    | Cu    | Cd  | Pb                         | As     | Zn    | Cu    | Cd  |
| LOS 1                 | <DL   | 0.0452 | 35.0  | 14.1  | <DL | <DL                               | 0.574  | 35.5  | 25.7  | <DL | 73.3                       | 111.95 | 48.6  | 25.4  | <DL |
| LOS 2                 | <DL   | 0.0113 | 46.9  | 12.1  | <DL | <DL                               | 2.956  | 48.7  | 20.1  | <DL | <DL                        | 18.09  | 57.2  | <DL   | <DL |
| LOS 3                 | <DL   | 0.0084 | 47.2  | 13.5  | <DL | <DL                               | 3.032  | 41.2  | 22.3  | <DL | <DL                        | 234.53 | 58.0  | <DL   | <DL |
| LOS 4                 | <DL   | 0.0020 | 100.3 | 18.8  | <DL | <DL                               | 0.078  | 115.6 | 43.4  | <DL | <DL                        | 103.34 | 121.1 | 9.5   | <DL |
| LOS 5                 | <DL   | 0.0010 | 8.6   | 3.4   | <DL | <DL                               | 0.340  | 6.8   | 15.1  | <DL | <DL                        | 65.10  | 19.0  | <DL   | <DL |
| LOS 6                 | <DL   | 0.0111 | 152.2 | 99.6  | <DL | <DL                               | 1.853  | 142.9 | 104.3 | <DL | 80.8                       | 119.88 | 161.3 | 57.1  | <DL |
| LOS 7                 | <DL   | 0.0058 | 16.2  | 0.1   | <DL | <DL                               | 1.261  | 26.2  | 21.1  | <DL | <DL                        | 91.08  | 39.9  | 29.6  | <DL |
| LOS 8                 | <DL   | 0.0062 | 133.4 | 44.5  | <DL | <DL                               | 1.121  | 122.8 | 61.1  | <DL | 75.3                       | 36.24  | 150.6 | 14.3  | <DL |
| LOS 9                 | <DL   | 0.0036 | 80.4  | 22.6  | <DL | <DL                               | 1.206  | 71.2  | 35.5  | <DL | <DL                        | 37.42  | 93.0  | <DL   | <DL |
| LOS 10                | <DL   | 0.0033 | 113.3 | 31.3  | <DL | <DL                               | 0.598  | 126.6 | 71.4  | <DL | <DL                        | 78.67  | 152.6 | 22.9  | <DL |
| LOS 11                | <DL   | 0.0034 | 46.0  | 9.9   | <DL | <DL                               | 0.629  | 54.8  | 42.8  | <DL | 101.9                      | 73.82  | 79.9  | 39.6  | <DL |
| LOS 12                | <DL   | 0.0022 | 8.8   | 2.9   | <DL | <DL                               | 0.164  | 6.5   | 10.4  | <DL | <DL                        | 42.28  | 15.0  | <DL   | <DL |
| LOS 13                | <DL   | 0.0120 | 144.3 | 27.7  | <DL | <DL                               | 4.048  | 149.0 | 74.6  | <DL | 69.7                       | 16.25  | 155.6 | 7.9   | <DL |
| LOS 14                | <DL   | 0.0025 | 38.9  | 10.2  | <DL | <DL                               | 0.328  | 43.3  | 62.8  | <DL | 76.4                       | 112.25 | 50.1  | 36.2  | <DL |
| LOS 15                | <DL   | 0.0005 | 7.6   | <DL   | <DL | <DL                               | 0.150  | 7.3   | 10.5  | <DL | <DL                        | 85.57  | 14.8  | <DL   | <DL |
| LOS 16                | <DL   | 0.0122 | 120.2 | 38.4  | <DL | <DL                               | 0.846  | 142.3 | 79.1  | <DL | <DL                        | 98.33  | 139.5 | <DL   | <DL |
| LOS 17                | <DL   | 0.5647 | 87.9  | 24.8  | <DL | <DL                               | 3.038  | 93.0  | 27.8  | <DL | 133.7                      | 563.95 | 156.6 | 16.2  | <DL |
| Max                   | <DL   | 0.5647 | 152.2 | 99.6  | <DL | <DL                               | 4.048  | 149.0 | 104.3 | <DL | 101.9                      | 563.95 | 161.3 | 57.1  | <DL |
| Min                   | <DL   | 0.0005 | 7.6   | <DL   | <DL | <DL                               | 0.078  | 6.5   | 10.4  | <DL | <DL                        | 16.25  | 14.8  | <DL   | <DL |
| Mean                  | <DL   | 0.04   | 69.8  | 23.4  | <DL | <DL                               | 1.3    | 72.6  | 42.8  | <DL | 55.8                       | 111.1  | 89.0  | 16.6  | <DL |
| Extraction Percentage |       |        |       |       |     |                                   |        |       |       |     |                            |        |       |       |     |
|                       | Water |        |       |       |     | Acidic medium (HNO <sub>3</sub> ) |        |       |       |     | Complexing-reducing Medium |        |       |       |     |
|                       | Pb    | As     | Zn    | Cu    | Cd  | Pb                                | As     | Zn    | Cu    | Cd  | Pb                         | As     | Zn    | Cu    | Cd  |
| Max                   | -     | 0.0459 | 42.92 | 11.22 | -   | -                                 | 1.5920 | 47.24 | 23.08 | -   | 95.27                      | 57.53  | 76.49 | 15.58 | -   |
| Min                   | -     | 0.0002 | 6.26  | 0.003 | -   | -                                 | 0.0018 | 4.84  | 2.95  | -   | 7.04                       | 2.15   | 11.21 | 0.19  | -   |
| Mean                  | -     | 0.0044 | 23.45 | 4.70  | -   | -                                 | 0.2905 | 24.68 | 10.89 | -   | 34.87                      | 22.80  | 32.15 | 4.37  | -   |



**Table 5. Cont.** Pb, As, Zn, Cu, and Cd extractable content (in mg·kg<sup>-1</sup>) after the five extraction methods applied in this study (water, acidic medium, complexing–reducing medium, EDTA, and DTPA) and extraction percentage results (in %, <DL: values below the analytical detection limit).

|                       | EDTA |       |       |       |     | DTPA |       |       |       |     |
|-----------------------|------|-------|-------|-------|-----|------|-------|-------|-------|-----|
|                       | Pb   | As    | Zn    | Cu    | Cd  | Pb   | As    | Zn    | Cu    | Cd  |
| LOS 1                 | <DL  | 0.041 | 18.3  | 17.5  | <DL | 0.7  | 0.411 | 26.8  | 20.0  | <DL |
| LOS 2                 | <DL  | 1.271 | 23.0  | 19.1  | <DL | 8.2  | 0.987 | 39.6  | 20.0  | <DL |
| LOS 3                 | <DL  | 1.308 | 28.7  | 20.6  | <DL | 4.2  | 1.009 | 40.6  | 22.6  | <DL |
| LOS 4                 | <DL  | 0.034 | 86.7  | 41.0  | <DL | 0.7  | 0.043 | 98.0  | 40.2  | <DL |
| LOS 5                 | <DL  | 0.173 | <DL   | 11.8  | <DL | 0.9  | 0.078 | 5.9   | 12.8  | <DL |
| LOS 6                 | <DL  | 0.490 | 142.9 | 98.6  | <DL | 1.6  | 0.361 | 139.8 | 92.3  | <DL |
| LOS 7                 | <DL  | 0.164 | 9.3   | 18.9  | <DL | 2.1  | 0.132 | 27.8  | 20.1  | <DL |
| LOS 8                 | <DL  | 0.337 | 110.6 | 62.3  | <DL | 9.1  | 0.342 | 134.8 | 63.3  | <DL |
| LOS 9                 | <DL  | 0.471 | 62.8  | 34.7  | <DL | 4.2  | 0.380 | 80.9  | 33.1  | <DL |
| LOS 10                | <DL  | 0.038 | 98.1  | 55.4  | <DL | 0.6  | 0.171 | 118.0 | 67.6  | <DL |
| LOS 11                | <DL  | 0.132 | 32.2  | 42.8  | <DL | 0.7  | 0.131 | 47.9  | 44.6  | <DL |
| LOS 12                | <DL  | 0.074 | <DL   | 9.3   | <DL | 7.3  | 0.048 | 3.0   | 9.4   | <DL |
| LOS 13                | <DL  | 0.867 | 139.0 | 69.7  | <DL | 2.5  | 0.467 | 149.8 | 67.2  | <DL |
| LOS 14                | <DL  | 0.058 | 36.7  | 61.2  | <DL | 1.7  | 0.088 | 41.6  | 60.6  | <DL |
| LOS 15                | <DL  | 0.038 | <DL   | 9.1   | <DL | 2.2  | 0.059 | 7.3   | 8.2   | <DL |
| LOS 17                | <DL  | 0.528 | 64.3  | 23.5  | <DL | 0.56 | 3.611 | 79.8  | 17.3  | <DL |
| Max                   | <DL  | 1.308 | 142.9 | 69.7  | <DL | 9.1  | 3.611 | 149.8 | 92.3  | <DL |
| Min                   | <DL  | 0.034 | <DL   | 9.1   | <DL | 0.56 | 0.043 | 3.0   | 8.2   | <DL |
| Mean                  | <DL  | 0.4   | 53.7  | 37.2  | <DL | 3.0  | 0.5   | 65.1  | 37.5  | <DL |
| Extraction Percentage |      |       |       |       |     |      |       |       |       |     |
|                       | EDTA |       |       |       |     | DTPA |       |       |       |     |
|                       | Pb   | As    | Zn    | Cu    | Cd  | Pb   | As    | Zn    | Cu    | Cd  |
| Max                   | -    | 0.341 | 35.45 | 21.15 | -   | 5.16 | 0.294 | 40.06 | 20.95 | -   |
| Min                   | -    | 0.006 | 1.64  | 2.56  | -   | 0.03 | 0.010 | 2.26  | 2.31  | -   |
| Mean                  | -    | 0.074 | 17.01 | 8.68  | -   | 1.92 | 0.076 | 20.75 | 8.95  | -   |

## 5. Conclusions

The Lousal mining area was exploited from 1900 to 1988, resulting in the production of a large volume of pyrite-rich mine wastes, ranging from barren materials to various types of waste deposits and tailing impoundments. The geochemical and mineralogical characterization of the studied area shows that the mine wastes underwent intense weathering processes, producing an important contamination of the adjacent soils, which also led to the release and mobilization of PTEs into nearby watercourses. Total PTE results indicate that the soils affected by mining activities were highly contaminated with As and Cu, while Zn and Pb content ranged from low to very high, depending on the

analyzed samples. Cadmium levels were found to be very low in most of the soil samples.

The analysis of the spatial distribution of PTE content, together with the selective extraction procedures, proved to be powerful tools for the general study of PTE mobility and pollution potential in areas affected by mining activities. The results show that PTEs with high natural mobility, such as Zn, and elements related to soluble phases (gypsum and secondary sulfates) such as S appear concentrated at water and sediment discharge areas, while As, Pb, and Cu contents were generally higher in high topographic positions of the slope, near the contamination source.

The results obtained after applying the proposed extraction methodologies indicate that the





highest mobilization took place in the complexing-reducing medium. This is especially evident in the case of otherwise near-immobile elements such as As and Pb, associated with mineralogical phases that are stable in oxidizing and acidic conditions, such as goethite and jarosite/plumbojarosite. These results allow suggesting that, if a change from oxidant to reducing conditions takes place, PTE mobilization could be an important environmental concern. Reclamation actions sought to be applied to these soils, including fluvial-geomorphic reclamation approaches and the extension of a buffering soil amendment, will favor an efficient water drainage, infiltration, and subsuperficial water circulation, thus maintaining the overall oxidant conditions in the soil.

Geo-environmental characterization, reclamation, and adaptation of closed and

abandoned mines are fundamental in order to revalorize the mining heritage, particularly in regions with a long mining history, which in turn brings significant educational, environmental, socioeconomic, and eco-touristic benefits. With this study, we provided an initial geochemical framework that has been directly applied to the planification, development and implementation of an effective reclamation strategy of the Lousal mine wastes. This methodological procedure is not restricted to this specific area, but can be implemented elsewhere in order to provide the necessary information about the geochemical characteristics and constraints of the mine wastes and soils affected by metallic mining, before developing an environmentally sound reclamation strategy.

## References

- Adamo, P., Denaix, L., Terribile, F., Zampella, M. (2003). Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (southern Italy). *Geoderma*, 117, 347–366.
- Arenas-Lago, F., Andrade, M.L., Lago-Vila, M., Rodríguez-Seijo, A., Vega, F.A. (2014). Sequential extraction of heavy metals in soils from a copper mine: Distribution in geochemical fractions. *Geoderma*, 230-231, 108–118.
- Bugosh, N. (2000). Fluvial geomorphic principles applied to mined land reclamation. In: *Proceedings of the January OSM Alternatives to Gradient Terraces Workshop*; Office of Surface mining; Farmington, NM, USA.
- Bugosh, N., Eckels, R. (2006). Restoring erosional features in the desert. *Coal Age*, 111, 30–32.
- Chung, F.H. (1974a). Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. I. Matrix-flushing method of quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 7, 519–525.
- Chung, F.H. (1974b). Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. *Journal of Applied Crystallography*, 7, 526–531.
- Chung, F.H. (1975). Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. *Journal of Applied Crystallography*, 8, 17–19.
- Favas, P.J.C., Pratas, J., Gomes, M.E.P., Cala, V. (2011). Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. *Journal of Geochemical Exploration*, 111, 160–171.
- Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., González, I., Galán, E. (2009). Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain). *Water Air and Soil Pollution*, 200, 211–226.
- Ferreira da Silva, E., Bobos, I., Matos, J.X., Patinha, C., Reis, A.P., Cardoso Fonseca, E. (2009). Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Applied Geochemistry*, 24, 383–401.
- García-Lorenzo, M.L. (2009). Evaluación de la Contaminación por vía Hídrica de Elementos traza en áreas con Influencia de Actividades Minero-Metalúrgicas. Aplicación a la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (Murcia). Ph.D. Thesis, Universidad de Murcia, Murcia, España.



García-Lorenzo, M.L., Pérez-Sirvent, C., Molina-Ruiz, J., Martínez-Sánchez, M.J. (2014). Mobility indices for the assessment of metal contamination in soils affected by old mining activities. *Journal of Geochemical Exploration*, 147, 117–129.

Haynes, R.J., Swift, R.S. (1983). An evaluation of the use of DTPA and EDTA as extractants for micronutrients in moderately acid soils. *Plant and Soil*, 74, 111–122.

Lindsay, W.L., Norvell, W.A. (1978). Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of American Journal*, 42, 421–428.

Luís, A.T., Teixeira, P., Fernandes Pinheiro Almeida, S., Matos, J.X., Ferreira da Silva, E. (2011). Environmental impact of mining activities in the Lousal area (Portugal): Chemical and diatom characterization of metal-contaminated stream sediments and surface water of Corona stream. *Science of Total Environment*, 409, 4312–4325.

Ma, L.Q., Rao, G.N. (1997). Heavy metals in the environment. Chemical Fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, 26, 259–264.

Martín-Crespo, T., Gómez-Ortiz, D., Martín-Velázquez, S., Martínez-Pagán, A., de Ignacio-San José, C., Lillo, J., Faz, A. (2018). Geoenvironmental characterization of unstable abandoned mine tailings combining geophysical and geochemical methods (Cartagena-La Union district, Spain). *Engineering Geology*, 232, 135–146.

Matos, J., Oliveira, V. (2003). Mina do Lousal (faixa Piritosa Iberica)–Percurso geológico e mineiro pelas cortas e galerías da antiga mina. *IGME Publicación Museo Geominero*, 2, 117–128.

Matzke, K. (1971). Mina do Lousal. In: *Principais Jazigos Minerais do Sul de Portugal, Livro Guia nº4; Proceeding of the I Cong. Hispano-Luso-Americano de Geologia Económica e Aplicada*, Madrid, España, páginas 25–32.

Mehra, O.P., Jackson, M.L. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay Mineralogical Bulletin*, 7, 317–327.

Olías, M., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Cánovas, C.R., Macías, F., Sarmiento, A.M., Galván, L. (2016). Controls on acid mine water composition from the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Catena*, 137, 12–23.

Oliveira, V., Matos, J., Rosa, C. (2001). The NNW sector of the Iberian Pyrite Belt–new exploration perspectives for the next decade. In: *Proceedings of the Geode Workshop–Massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt: New advances and comparison with equivalent systems*, Aracena, España, páginas 34–37.

Oliveira, M., Ferreira, T., Relvas, J.M.R.S., Pinto, A.M.M., Pereira, Z., Matos, J., Fernandes, C. (2013). Lousal, Portugal: Geologic and mining heritage of an ancient mine from Iberian Pyrite Belt. In: *Proceedings of the XIV Congreso Sobre Patrimonio Geológico y minero*, Castrillón, España.

Oyarzun, R., Lillo, J., López-García, J.A., Esbrí, J.M., Cubas, P., Llanos, W., Higuera, P. (2011). The Mazarrón Pb-(Ag)-Zn mining district (SE Spain) as a source of heavy metal contamination in a semiarid realm: Geochemical data from mine wastes, soils and stream sediments. *Journal of Geochemical Exploration*, 109, 113–124.

Reis, A.P., Ferreira da Silva, E., Sousa, A.J., Matos, J., Patinha, C., Abenta, J., Cardoso Fonseca, E. (2005). Combining GIS and stochastic simulation to estimate spatial patterns of variation for lead at the Lousal mine, Portugal. *Land Degradation & Development*, 16, 229–242.

Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., Rincón, J. (2009). Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, 90, 1106–1116.

Sainz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L. (2004). Characterization of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International*, 30, 557–566.

Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., Fernández-Caliani, J.C., González-Castanedo, Y. (2011). Impact of abandoned mine waste on atmospheric respirable particulate matter in the historic mining district of Rio Tinto (Iberian Pyrite Belts). *Environmental Research*, 111, 1018–1023.

Sánchez-Donoso, R., Martín-Duque, J.F., Crespo, E., Higuera, P.L. (2019). Tailings geomorphology of the San Quintín mining site (Spain): Landform catalogue, aeolian erosion and environmental implications. *Environmental Earth Science*, 78, 166–182.

Skousen, J. (1998). Overview of passive systems for treating acid mine drainage. In: *Reclamation of Drastically Disturbed Lands; Barnishel, R.I. (ed.), American Society of Agronomy: Madison, WI, USA.*

US EPA (1993). Clean Water Act. Section 503. U.S. Environmental protection Agency: Washington, DC, USA, Vol. 58.



Valente, T., Leal Gomes, C. (2009). Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage. *Science of Total Environment*, 407, 1135–1152.

Valente, T., Gomes, P., Sequeira Braga, M.A., Dionísio, A., Pamplona, J., Grande, J.A. (2015a). Iron and arsenic-rich nanoprecipitates associated with clay minerals in sulfide-rich waste dumps. *Catena*, 131, 1–13.

Valente, T., Grande, J.A., de la Torre, M.L., Gomes, P., Santisteban, M., Borrego, J., Sequeira Braga, M.A. (2015b). Mineralogy and geochemistry of a clogged mining reservoir affected by historical acid mine drainage in an abandoned mining area. *Journal of Geochemical Exploration*, 157, 66–76.

Vidal, J. (2002). Evaluación de los Principales Procesos de Degradación en Fluvisoles Calcáricos de la Huerta de Murcia. Ph.D. Thesis, Universidad de Murcia, Murcia, España.

Yesares, L., Sáez, R., Nieto, J.M., Ruiz de Almodóvar, G., Gómez, C., Escobar, J.M. (2015). The Las Cruces deposit, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Ore Geology Reviews*, 66, 25–46.



## **Estudio de la corrosión de acero en AMD mediante análisis gráfico-estadístico.**

*Study of steel corrosion in AMD through graphical-statistical analysis.*

**Fortes, J.C.<sup>1,2</sup>, Grande, J.A.<sup>1,2</sup>, Luís, A.T.<sup>1,2,3</sup>, Córdoba, F.<sup>4</sup>, Carballo, M.<sup>1,2</sup>, Castilla, J.<sup>1,2</sup>, Santisteban, M.<sup>1,2</sup>, Dávila, J.M.<sup>1,2</sup>, Sarmiento, A.<sup>1,2</sup>, Rodríguez, C.A.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Department of Water, Mining and Environment, Scientific and Technological Center of Huelva, University of Huelva, 21007 Huelva, España. jcfortes@uhu.es; grangil@uhu.es; mcarballo@dimme.uhu.es; javier.castilla@dimme.uhu.es; maria.santisteban@dimme.uhu; jmdavila@uhu.es; amsarmiento@uhu.es; cesar@uhu.es.

<sup>2</sup> Sustainable Mining Engineering Research Group, Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering, Higher Technical School of Engineering, University of Huelva, 21007 Huelva, España.

<sup>3</sup> University of Aveiro, Department of Geosciences, GeoBioTec – Geobiosciences, Geotechnologies and Geoengineering Research Center, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal. anatluís@ua.pt

<sup>4</sup> Department of Integrated Sciences, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, 21007 Huelva, España. fcordoba@uhu.es

**Resumen:** El Drenaje Ácido de Mina (AMD) es un potente corrosivo de los elementos metálicos componentes de las máquinas y estructuras de las instalaciones cuando está en contacto con ellos. En este trabajo se describe la evolución del material y de la geoquímica del agua mediante el estudio del comportamiento de 30 probetas de acero al carbono sumergido en AMD y la evolución semanal de las características del agua y de las probetas. Los resultados se analizaron mediante el procedimiento estadístico multivariante del análisis clúster de Statgraphics Centurión. El objetivo principal es el estudio de la degradación del metal y las alteraciones que se producían en el agua donde estaban sumergidas, así como que factores influyen más en la pérdida de material y degradación del acero. Los primeros resultados indican que el material de las probetas sufre una fuerte agresión y que hay una estrecha relación entre ciertos factores químicos del agua con el avance de la corrosión.

**Palabras clave:** acero, análisis clúster, corrosión, drenaje ácido de mina (AMD).

**Abstract:** Acid Mine Drainage (AMD) is a powerful corrosive of the metallic components of machinery and facility structures when in contact with them. In this work, the evolution of the material and the geochemistry of the water are described by studying the behavior of 30 carbon steel specimens immersed in AMD and the weekly evolution of the characteristics of the water and of the specimens. The results were analyzed using the multivariate statistical procedure of the Statgraphics Centurion cluster analysis. The main objective is the study of the degradation of the metal and the alterations that were produced in the water where they were submerged, as well as the factors that most influence the loss of material and the degradation of the steel. The first results indicate that the material of the test pieces suffers strong aggression and that there is a close relationship between certain chemical factors of the water as corrosion progresses.

**Keywords:** acid mine drainage, corrosion, cluster analysis, steel.

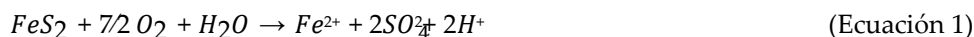


## 1. Introducción

El Drenaje Acido de Mina (AMD en la literatura sajona), es un problema global que afecta a los cinco continentes (Grande *et al.*, 2019) y que se produce especialmente en minería metálica, como consecuencia de la oxidación de sulfuros con liberación de hidrogeniones e inmediato descenso del pH, dando como resultado un fluido que presenta, además de una extraordinaria acidez, altas concentraciones de metales, metaloides y REE en disolución (Fortes *et al.*, 2021). Es, además, el problema ambiental más serio y de más largo plazo causado por las

explotaciones mineras de metales sulfurosos. Hasta ahora no se ha encontrado una solución global para todos los escenarios afectados por el proceso, quedando de esta manera las instalaciones mineras, embalses y los ríos receptores altamente afectados por el fenómeno (Rivera *et al.*, 2019).

La oxidación de estos sulfuros, debido a la exposición al oxígeno, agua y microorganismos (Kefeni *et al.*, 2017; Luis *et al.*, 2019) sigue las ecuaciones básicas (1) y (2) (Nordstrom y Alper, 1999):



Además de los innumerables problemas de tipo ambiental provocados por el AMD, de los que el agua es sin duda el máximo exponente al sufrir alteraciones en su físico-química que conducen a valores de pH extremadamente bajos, incluso llegando a valores de pH negativo (Sarmiento *et al.*, 2018) en cauces mineros, encontramos otros problemas de tipo económico y social, al estar asociados a la seguridad de la maquinaria e instalaciones, que están cobrando especial interés en la actualidad debido al alto coste de mantenimiento y reparación de máquinas, herramientas, estructuras e instalaciones sometidas a estos medios extraordinariamente agresivos para las aleaciones metálicas y condicionando además la propia seguridad de los usuarios.

Los materiales metálicos sufren deterioro debido a los procesos de corrosión por las reacciones químicas y electroquímicas, al tratar los elementos de alcanzar un estado de potencial energético menor. Los procesos de corrosión se pueden ver acelerados en función del ambiente al que se hayan expuestos (Javaherdashti, 2010), siendo muy notables cuando se encuentran en ambientes agresivos como es el AMD (Fortes *et*

*al.*, 2020). Estos procesos de corrosión provocan la pérdida de materia y de resistencia en los materiales metálicos, disminuyendo su rendimiento y trae como consecuencia inquietudes en términos de seguridad, estabilidad y económicos, por lo que su análisis se ha convertido en un proceso muy relevante. De ahí la importancia en conocer los condicionantes que lo originan y lo favorecen, como pueden ser los que están presentes en el AMD, bajo pH, la presencia de microorganismos, metales y minerales disueltos, temperatura, oxígeno disuelto, y la propia hidrogenoquímica de las aguas.

Un diagnóstico eficaz de los procesos, reacciones y resultados que tienen lugar cuando una aleación está en contacto con estas aguas es un requisito indispensable para la propuesta de medidas de mejora de la durabilidad de estos materiales mediante la apertura de líneas de trabajo orientadas a ello.

El objetivo principal de este proyecto que se está realizando es analizar en laboratorio cómo evoluciona la corrosión en elementos metálicos sometidos a la acción de aguas AMD y el



establecimiento de las relaciones causa-efecto entre las alteraciones medidas durante 30 semanas consecutivas en las placas y la composición físico-química del propio disolvente ácido.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Punto de muestreo.

En la Figura 1 se puede ver el río Meca de donde se tomó el agua de inmersión para este trabajo. Es un río situado en el sur de la Península Ibérica en la Faja Pirítica Ibérica con una alta concentración de sulfuros masivos. El río Meca es un típico río AMD (Grande *et al.*, 2018)

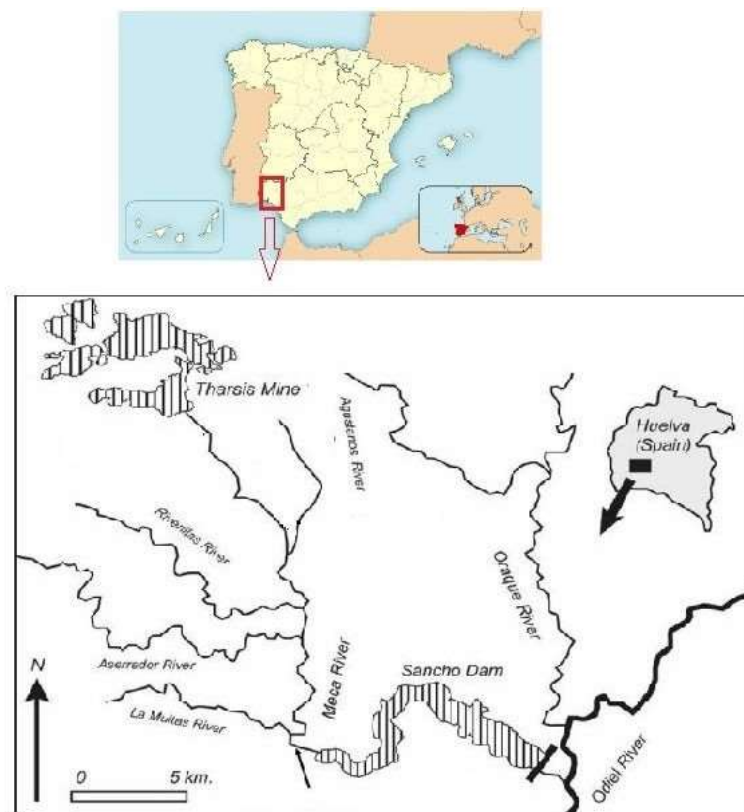


Figura 1. Mapa de situación de la zona estudiada.

Para la realización de este trabajo se tomaron 30 placas metálicas de acero al carbono de 0,05 x 0,06 x 0,06 m obtenidas de una placa de la que se adjunta copia de la tabla el certificado del material (Tabla 1) que fueron sumergidas en recipientes individuales de plástico de 0,8 litros de capacidad.

El agua de inmersión tomada en el Río Meca, y receptor de efluentes contaminados por las

Minas de Tharsis, es un cauce emblemático de una de las provincias metalogénicas de sulfuros mayores del mundo, con más de 5000 años de minería sin medidas preventivas ni correctoras (Grande, 2016). Las características del agua de inmersión quedan recogidas en la Tabla 2. Una reserva de 50 litros de la misma agua se guardó abierta y en agitación para ir reponiendo el disolvente cuando se iba evaporando.



**Tabla 1.** Propiedades del material extraído del Test de certificación

| Descripción del material |      |             |        |        | Propiedades mecánicas |      |      |       | Composición química |        |       |       |        |        |        |      |
|--------------------------|------|-------------|--------|--------|-----------------------|------|------|-------|---------------------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|------|
| B 07                     | B 14 | B 03        | B 02   | B 09   | C 12                  | C 11 | C 13 | C 71  | C 72                | C 73   | C 74  | C 75  | C 76   | C 77   | C 78   | C 93 |
| 1                        | 2    | 3           | 4      | 5      | 6                     | 7    | 8    | C (%) | Mn (%)              | Si (%) | S (%) | P (%) | Cu (%) | Cr (%) | Ni (%) | Ceq  |
| 160601                   | 25 X | Barra plana | S275JR | 6,00 m | 313                   | 482  | 30   | 0,2   | 0,49                | 0,21   | 0,017 | 0,011 | 0,22   | 0,08   | 0,11   | 0,32 |

1= grado térmico; 2 = estándar; 3 = material; 4 grado acero; 5 = longitud; 6 = limite elástico; 7=resistencia tracción; 8= alargamiento

1

**Tabla 2.** Características del AMD

| pH   | Temperatura (°C) | Eh (REDOX) (mV) | Total sólidos disueltos (g/l) | Conductividad eléctrica (mS/cm) |
|------|------------------|-----------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 2,79 | 6,8              | 220             | 2,41                          | 4,9                             |

## 2.2 Desarrollo del experimento.

Las cubetas se numeraron de la 1 a la 30, y en cada una se introdujo una placa metálica el día 30 de enero de 2021 (Figura 2). Luego se llenaron todas las cubetas con agua traída del río Meca, afectado por AMD. Semanalmente se iba sacando una de las probetas, comenzando por el número 1 el 8/02/2021 y terminando con el número 30 el 06/09/2021. Al extraer la probeta metálica, se limpia para quitar los restos adheridos y una vez seca, se mide y se pesa para ver la diferencia de masa con la inicial en el momento de su introducción en el AMD. Las

cubetas permanecen en reposo y sin agitación y se observan periódicamente la evolución del disolvente (Figura 3).

La semana 25, por problemas de revisión del multiparamétrico, no se sacó la probeta y estuvo más tiempo (dos semanas en lugar de una). A partir de aquí se volvía a sacar una probeta cada semana. Cada vez que se iba a extraer la probeta, se tomaban los parámetros fisicoquímicos del agua en la cubeta, previamente filtrada con un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ , con un multiparamétrico modelo HORIBA LAQUA PC-110-K (pH, EC, TDS, Eh y T).



**Figura 2.** Primera semana del experimento. Todas las probetas día 1.

En las placas se midieron los siguientes parámetros: Peso, ancho, alto y espesor con

carácter semanal, al mismo tiempo se midió en el agua de inmersión los parámetros



fisicoquímicos: pH, EC, TDS, Eh y T. Los datos procedentes de las medidas de las placas en estudio, junto con los datos fisicoquímicos del agua fueron integrados en matrices para su posterior tratamiento gráfico-estadístico mediante el software Statgraphics Centurión

VII, una potente herramienta para hacer un análisis exploratorio de datos, sumario estadístico, análisis de la varianza, control estadístico, análisis multivariante, series temporales, etc.



*Figura 3. Evolución del experimento. Se puede observar cómo cambia el AMD con el tiempo. Las probetas 1 y 2 ya se habían retirado.*

### 3. Resultados y discusión.

Para una primera aproximación al conocimiento de procesos y resultados de la experiencia iniciamos la modelización del sistema mediante tratamiento gráfico de todas las variables en estudio que se muestran de forma conjunta en la Figura 4, donde se representa en ordenadas el valor ponderado de cada una de las variables mediante factores multiplicación división a efectos de su observación conjunta en un solo gráfico. Nótese como el pH partiendo de valores próximos a 2,9 inicia un descenso no continuo, pero con tendencia claramente descendente, con la excepción de algunos días y que se corresponden con la imagen casi especular del potencial redox, como cabía esperar. La interpretación de este fenómeno puede hacerse en base a las reacciones de hidrólisis inicial del ferroso pasando a férrico con liberación de

hidrogeniones (a expensas del oxígeno del agua), lo que provocaría el brusco descenso inicial de esta variable. Como no podría ser de otra forma, el potencial de oxidación y reducción (ORP) por la misma razón muestra picos especulares con los valores de pH. Esta situación vuelve a repetirse entre los días 85 hasta 120 y a partir de este momento, estas variables, pH y EH, se hacen cuasi asintóticas al eje de abscisas, precisamente cuando el agua de inmersión no tiene más capacidad de oxidación de las placas sumergidas.

Si se compara ahora el par de variables EC y TDS, vemos que se comportan de manera similar hasta que comienza un sutil proceso de divergencia, aun manteniéndose paralelas hasta el final del experimento. La explicación del fenómeno es simple: en ausencia de cloruros como es el caso que nos ocupa, la conductividad eléctrica de un agua no viene impuesta por el

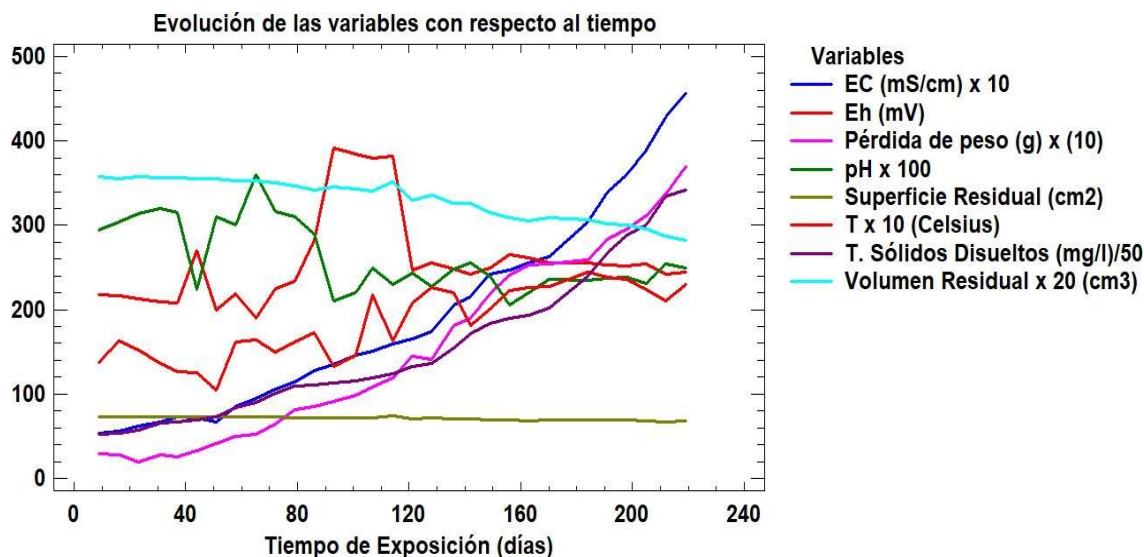




contenido metálico, como cabría esperar, sino por el contenido en sulfatos disueltos, en este caso procedentes de la oxidación de sulfuros asociados a binomio agua de mina-placas de hierro, y constituyendo éstos el ion más abundante en las aguas de referencia. Este fenómeno es claramente observable si se comparan el total de sólidos disueltos con la pérdida de peso acumulada, siguiendo líneas claramente paralelas y crecientes en el tiempo. No puede ser de otra forma, lo que no está en las probetas está disuelto en agua en forma de TDS.

En relación con la temperatura, guarda una relación clara, aunque discreta, con el volumen de la placa; en efecto, nos encontramos ante una reacción exotérmica que provoca con el paso del tiempo el calentamiento de las aguas de inmersión a expensas de los procesos de corrosión metálica.

En la misma Figura 4, se puede comparar la evolución de la conductividad eléctrica con la pérdida de peso, recordemos una vez más, que el ion responsable de las variaciones de conductividad en agua son en este caso los sulfatos de manera casi exclusiva. Es evidente como la pérdida de peso acumulada aumenta con el tiempo hasta la práctica desaparición de las placas como hemos podido comprobar en una experiencia paralela a ésta desarrollada en el mismo cauce fluvial con el mismo tipo de material (placas y agua de inmersión), en este caso acelerado por los procesos de abrasión mecánica inducidos por la energía cinética de las aguas del río que van limpiando sistemáticamente las capas de óxidos y sulfatos despegándolos de la placa y actuando de esta forma como un "catalizador" del proceso.



*Figura 4. Gráfica de todas las variables con respecto al tiempo.*



### 3.1. Tratamiento Estadístico.

**Tabla 3.** Resumen estadístico.

|                                    | EC<br>(mS/cm)x<br>10 | Eh<br>(mV<br>) | Tiempo<br>de<br>exposición<br>(días) | pH<br>x 100  | Superficie<br>(cm <sup>2</sup> ) | T x10<br>(°C) | Total<br>sólidos<br>disueltos<br>(mg/l)/50 | Volumen<br>x 20 (cm <sup>3</sup> ) | Peso<br>perdido<br>(g) x 10 |
|------------------------------------|----------------------|----------------|--------------------------------------|--------------|----------------------------------|---------------|--|------------------------------------|-----------------------------|
| <b>Recuento</b>                    | 30                   | 30             | 30                                   | 30           | 30                               | 30            | 30   | 30                                 | <b>30</b>                   |
| <b>Promedio</b>                    | 187,071              | 258,32         | 112,0                                | 262,867      | 71,0846                          | 183,7         | 151,287                                    | 331,665                            | <b>147,862</b>              |
| <b>Coef.<br/>variación<br/>(%)</b> | 63,0689              | 21,296         | 56,7799                              | 15,6465      | 2,62235                          | 22,704        | 56,8667                                    | 7,30495                            | <b>73,7218</b>              |
| <b>Mínimo</b>                      | 54,0                 | 190,0          | 9,0                                  | 205,0        | 66,9371                          | 105,0         | 52,0                                       | 282,804                            | <b>19,8474</b>              |
| <b>Máximo</b>                      | 456,0                | 392,0          | 219,0                                | 360,0        | 73,9991                          | 245,0         | 342,0                                      | 357,751                            | <b>370,217</b>              |
| <b>Rango</b>                       | <b>402,0</b>         | <b>202,0</b>   | <b>210,0</b>                         | <b>155,0</b> | <b>7,06209</b>                   | <b>140,0</b>  | <b>290,0</b>                               | <b>74,9465</b>                     | <b>350,37</b>               |

El estudio del Resumen estadístico (Tabla 3) permite las siguientes observaciones:

Para un recuento semanal de treinta semanas la conductividad eléctrica (EC) presenta un rango de 40,2 mS/cm, interpretable como respuesta del líquido de inmersión al aumento de sales disueltas fundamentalmente sulfatos. Este parámetro con un valor medio de 18,7 mS/cm llega alcanzar un máximo de 45,6 mS/cm. Respecto al valor del Eh en este caso presenta un rango de 202 mV, realmente elevado ya que llega alcanzar valores próximos a 400 mV como respuesta al grado de alteración de la matriz ferrosa y las implicaciones sobre el potencial de oxidación-reducción del medio acuoso.

El pH funciona de manera similar, llegando a un mínimo de 2,05 y un máximo de 3,6, valores siempre altamente correlacionables con el potencial redox, pero de sentido inverso al tratarse en el caso del pH de una función logarítmica que oscila entre 0 y 14. Este hecho es fácilmente observable en la Figura 4, donde ambas variables muestran dos líneas prácticamente especulares. Considerando que partimos de un valor de pH 2,9 al tratarse de

aguas de mina, es evidente la influencia de los procesos de hidrólisis del hierro y la acción bacteriana que hacen descender este parámetro hasta el valor 2,05.

La temperatura presenta una tendencia alcista, con un rango de 14°C y aunque presenta oscilaciones por la temperatura exterior, se deja notar la reacción exotérmica de corrosión que se está produciendo en las placas sumergidas en el líquido disolvente.

La pérdida de peso presenta un elevadísimo rango que alcanza 37 gramos acumulados, ya que partimos de una probeta con una masa aproximadamente de 140 gramos, y que esa pérdida de peso ha ido aumentando a medida que la EC y TDS también aumentaban, algo lógico si entendemos que el material perdido de las placas ha ido pasando al disolvente, lo que ha producido un aumento de los dos últimos parámetros. Esa pérdida de peso ha hecho reducir el volumen de las placas de manera notoria como era de esperar.

### 3.2. Tratamiento gráfico de datos.



El análisis de datos estadísticos se ha realizado con el programa Statgraphics Centurion, que aplica el método de enlace único o también conocido como el método del vecino más cercano. Este realiza el análisis de conglomerados y el discriminatorio que se utilizan para clasificar los individuos en categorías, mediante una jerarquización que consiste en agrupar los elementos según sus similitudes. En resumen, esta técnica permite clasificar las distintas variables estudiadas en “categorías o ratios de proximidad” (Bisquerra, 1989). En nuestro caso, nos ha permitido determinar las asociaciones entre diferentes variables y sus fuentes de entrada.

Análisis clúster:

a. Clúster de variables.

El dendograma de variables (Figura 5) nos muestra el resultado de aplicar una estrategia de agregación de vecinos más cercanos. En esta estrategia, los dos elementos que presenten la distancia más cercana en la matriz formarán el primer grupo o clase. La distancia de un elemento nuevo a un grupo ya formado se tomará como la distancia más cercana entre ese elemento y su elemento más cercano en el grupo. Hay un primer nivel de agregación entre EC y TDS en el grupo de la izquierda del dendograma que a su vez se asocia con el par peso perdido y tiempo de exposición, que a su vez está íntimamente relacionado con la temperatura. Finalmente se añade el Eh formando un cluster con los anteriores en el lado izquierdo del dendograma.

El segundo grupo, en el lado derecho del dendograma muestra un primer nivel de asociación con el par Superficie y Volumen residual como las variables más cercanas. Luego se añade el pH como elemento más cercano a los dos anteriores formando los tres un segundo cluster.

b. Clúster de días de observación.

En la Figura 6 se muestra el dendograma correspondiente a los días de observación. Se puede ver que hay dos grandes grupos, uno a partir de la muestra 17 hasta el final y otro de los días iniciales hasta la 15. El primero de ellos se corresponde con el agua menos evolucionada, menos madura. A partir de la semana 17 el incremento del EH y el descenso del pH se hacen notar de manera más acusada que anteriormente.

#### 4. Conclusiones

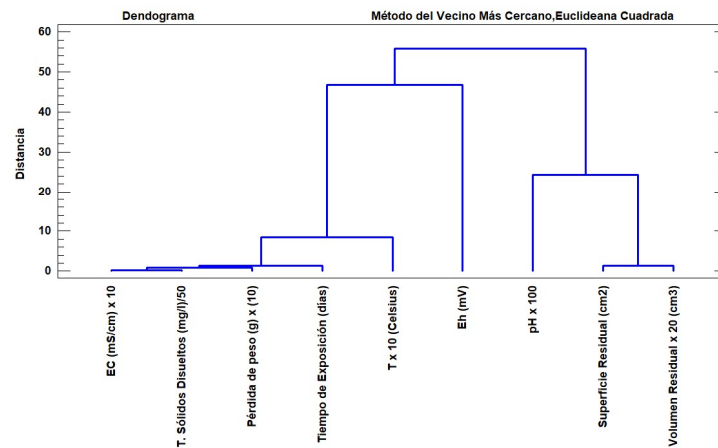
El Agua Ácida de Mina es un corrosivo muy activo con los materiales metálicos de acero al carbono como queda demostrado en este experimento. La pérdida de material de las placas sumergidas en AMD es notable, de ahí la disminución de superficie y volumen de las mismas y el aumento en el total de sólidos disueltos, que solo pueden provenir de las placas sumergidas. Se puede observar como la pérdida de peso, la conductividad eléctrica y el total de sólidos disueltos aumentan de manera considerable con el tiempo. La temperatura también aumenta al ser la corrosión un proceso exotérmico. El pH va disminuyendo lentamente, aunque presenta algunas variaciones debidos a los procesos de oxidación reducción y de hidrólisis del hierro que se ha explicado con anterioridad, y está muy relacionado con la superficie y el volumen residual como muestra el cluster de variables. El cluster de proximidad nos muestra los números de la semana ordenados correlativamente excepto algunos “saltos” como las semanas 6 y 9 que aparecen “desubicadas”, lo que está justificado por las razones expuestas anteriormente.

En resumen, el experimento muestra la degradación de las placas de metal sumergidas en aguas AMDy que los factores como el pH, EC, Eh, T y Sólidos disueltos se

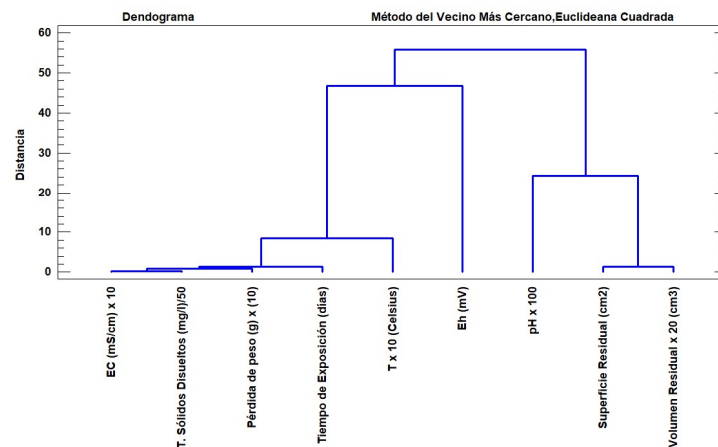


van modificando con el aumento del tiempo

de inmersión.



*Figura 6. Cluster de variables.*



*Figura 7. Cluster de proximidad*

## Referencias

- Bisquerra, R. (1989). Introducción conceptual al análisis multivariable. Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A.
- Fortes, J.C., Dávila, J.M., Sarmiento, A.M., Luis, A.T., Santisteban, M., Díaz-Curiel, J., Córdoba, F., Grande, J.A. (2020). Corrosion of Metallic and Structural Elements Exposed to Acid Mine Drainage (AMD). *Mine, Water and the Environment*, 39, 195-203.



- Fortes, J.C., Sarmiento, A.M., Luis, A.T., Santisteban, M., Dávila, J.M., Córdoba, F., Grande, J.A. (2021). Wasted Critical Raw Materials: a Polluted environmental Scenario as potential source of economic interest elements in the Spanish part of the Iberian Pyrite Belt. *Water Air and Soil Pollution*, 232 (88), 232 - 241.
- Grande, J.A., M.L. de la Torre, M.L., Santisteban, M., Fortes, J.C. (2018). Hydrochemical characterization and evaluation of the impact of AMD processes on river basin areas in the Iberian Pyrite Belt. *Water Policy*, 20, 146 - 157.
- Grande, J.A., Loayza-Muro, R., Alonso-Chavez, F.M., Fortes, J.C., Willems, B., Sarmiento, A.M., Santisteban, M., Dávila, J.M., de la Torre, M.L., Duraes, N., Díaz-Curiel, J., Luis, A.T. (2019). The Negro River (Ancash-Peru): A unique case of water pollution, three environmental scenarios and an unresolved issue. *Science of the Total Environment*, 648, 398-407.
- Grande, J.A. (2016). Drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica. Huelva: Ed. Universidad de Huelva, España.
- Javaherdashti, R., Nikraz, H. (2010). On the role of deterioration of structures in their performance; with a focus on mining industry equipment and structures. *Materials and Corrosion*, 61 (10), 885-890.
- Kefeni, K., Msagati, A.M., Mamba, B. (2017). Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production*, 151, 475-493.
- Luis, A.T., J.A. Grande, J.A., Duraes, N., Dávila, J.M., Santisteban, M., Salomé, F.P., Sarmiento, A.M., de la Torre, M.L., Fortes, J.C., Ferreira, E. (2019). Biogeochemical characterization of surface waters in the Aljustrel mining area (South Portugal). *Environmental geochemistry and health*, 41, 1909-1921.
- Nordstrom y Alper. (1999). Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site. *Proceeding National Academy of Science*, 3455-3462.
- Rivera, M.J., Luis, A.T., Grande, J.A., Sarmiento, A.M., Dávila, J.M., Fortes, J.C., Córdoba, F., Curiel, J., Santisteban, M. (2019). Physico-chemical influence of surface water contaminated by acid mine drainage on the populations of Diatoms in Dams (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *International journal of environmental research and public health*, 16, 4516.
- Sarmiento, A.M., Grande, J.A., Luis, A.T., Dávila, J.M., Fortes, J.C., Santisteban, M., Curiel, J., de la torre, M.L., Ferrerira, E. (2018). Negative pH values in an open-air radical environment affected by acid mine drainage. Characterization and proposal of a hydrogeochemical model. *Science of the Total Environment*, 644, 1244-1253.



**Contribuições da litogeoquímica na discriminação de processos sedimentares e metassomáticos dentro de halos exomórficos de pegmatitos evoluídos: conclusões do projecto LIGHTS.**

*Contributions of lithogeochemistry to discriminate sedimentary and metasomatic processes within evolved pegmatite exomorphic haloes: insights from the LIGHTS project.*

**Cardoso-Fernandes, J.<sup>1,2</sup>, Ribeiro, M.A.<sup>1,2</sup>, Lima, A.<sup>1,2</sup>, Roda-Robles, E.<sup>3</sup>, Errandonea-Martin, J.<sup>3</sup>,  
Garate-Olave, I.<sup>3</sup>, Teodoro, A.C.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Department of Geosciences, Environment and Spatial Planning, Faculty of Sciences, University of Porto, Rua Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal; joana.fernandes@fc.up.pt (J.C.-F.); maribeir@fc.up.pt (M.A.R.); allima@fc.up.pt (A.L.); amteodor@fc.up.pt (A.C.T.)

<sup>2</sup> ICT (Institute of Earth Sciences) Porto pole (Portugal), Rua Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal

<sup>3</sup> Departamento de Geología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Spain; encar.roda@ehu.es (E.R.-R.); jon.errandonea@ehu.eus (J.E.-M.); idoia.garate@ehu.eus (I.G.-O.)

**Resumo:** A possibilidade de identificar pegmatitos evoluídos a partir de seus halos exomórficos foi avaliada no campo aplito-pegmatítico de Fregeneda-Almendra (Espanha-Portugal), onde os diques intruíram uma seqüência de flysch pelítico-psamítica de idade Neoproterozóica-Câmbrica. Estudos litogeoquímicos permitiram relevar as assinaturas dos processos geoquímicos sedimentares, e diferenciá-los dos efeitos metassomáticos posteriores. As amostras da mina da Bajoca (lado português) correspondem a sedimentos pelíticos, apresentando maior maturidade composicional. Ao contrário, as restantes amostras (lado espanhol) correspondem a sedimentos psamíticos, com maturidade textural e composicional inferior em comparação. As diferenças refletem uma diferenciação primária através de 'sorting' sedimentar, embora existam amostras cuja composição não reflete os processos sedimentares, mas antes efeitos metassomáticos. Estes dados são cruciais para futura definição dos halos pegmatíticos.

**Palavras chave:** evolução sedimentar, maturidade dos sedimentos, prospeção geoquímica, sedimentos psamopelíticos.

**Abstract:** The usefulness of geochemistry to vector evolved pegmatites from their exomorphic haloes was assessed in the Fregeneda-Almendra (Spain-Portugal) pegmatite field, where the dykes intruded a Neoproterozoic to Cambrian pelitic-sandy flysch series. A lithogeochemical study was employed to ascertain relevant geochemical signatures and processes. The samples from Bajoca mine (Portuguese side) correspond to more pelitic sediments, showing higher compositional maturity. The remaining samples (Spanish side) correspond with psammitic sediments with lower compositional and textural maturity (poorly sorted) in comparison. These variations reflect a primary differentiation through sedimentary sorting, although there are outlier samples that do not reflect the sedimentary processes, but instead metasomatic effects. These conclusions are crucial for further pegmatite halo definition and modelling.

**Keywords:** geochemical exploration, psammopelitic metasediments, sedimentary evolution, sediment maturity.



## 1. Introduction

In recent years, several exploration techniques have been improved to detect evolved pegmatites enriched in elements such as lithium (Li) that are fundamental for the decarbonization of mobility and renewable energy storage, being Li now considered critical for the European Union (Blengini *et al.*, 2020; European Commission: DG Internal Market Industry Entrepreneurship and SMEs, 2020). The exploration approaches include remote sensing data and techniques, ranging from classical image processing algorithms (Cardoso-Fernandes *et al.*, 2019) to more robust machine learning algorithms (Cardoso-Fernandes *et al.*, 2020), or classical geochemical approaches such as stream sediment analysis (Fyzollahi *et al.*, 2018; Cardoso-Fernandes *et al.*, 2022).

Equally, several projects have been focusing on creating customized exploration toolchains for Li. This is the case of the “Lightweight Integrated Ground and Airborne Hyperspectral Topological Solution” (LIGHTS; <http://lights.univ-lorraine.fr/>) project. One of the specific objectives of the LIGHTS project was to model the dispersion of alkali and other elements (Li, F, B) in the country rocks of LCT (lithium-cesium-tantalum) pegmatites to generate mappable signatures. Preliminary results in the Fregeneda-Almendra area showed that geochemical analysis of the host rocks can help to vector possible buried pegmatites, with important enrichments in Li, Cs and Rb in the host rocks when compared with a control group (Cardoso-Fernandes *et al.*, 2021; Errandonea-Martin *et al.* submitted). However, to model in full the pegmatite exomorphic geochemical halos, it is necessary to exclude any compositional changes due to sedimentary processes. Therefore, the objective of this study was to use litho-geochemistry to identify the signatures of sedimentary processes and to differentiate them from later metasomatic effects.

### 1.1. Study area.

The study area is the Fregeneda-Almendra pegmatite field spreading from Salamanca (Spain) to Almendra (Vila Nova de Foz Côa, Portugal; Figure 1). Excluding intra-granitic pegmatites, the remaining metasediment-hosted dykes range from simple, concordant, barren pegmatites to more evolved, Li, F, Sn, Rb, Nb>Ta, B, and P enriched dykes, namely: (i) petalite-bearing aplite-pegmatite dykes; (ii) spodumene-bearing aplite-pegmatite dykes; (iii) Li-mica-rich aplite-pegmatite dykes; and (iv) Li-mica and spodumene-bearing aplite-pegmatite dykes (Figure 1; Roda-Robles *et al.*, submitted). The metasedimentary rocks occur in narrow E-W strip of Upper Proterozoic to the Lower Cambrian age (Díez Balda *et al.*, 1990; Rodríguez Alonso *et al.*, 2004), corresponding to a monotonous pelitic-sandy flysch series, previously denominated as Complexo Xisto-Grauváquico (CXG) (Costa, 1950), now known as Dúrico-Beirão Super Group and divided into the Douro and Beiras Groups (Silva *et al.*, 1989). All Li-rich pegmatite dykes are emplaced in the Douro Group, a stratigraphic succession, characterized by interlayered phyllites and metagreywackes with turbiditic features (Sousa, 1982), namely in two distinct formations: (i) the Pinhão formation, a finely stratified green sequence, composed of alternating chloritic phyllites and metaquartzograywackes, with magnetite and pyrite, and (ii) the Desejosa formation, a monotonous layered sequence, characterized by dark striped phyllites finely intercalated with whitish psammites (Sousa, 1982; Silva *et al.*, 1990a; Silva *et al.*, 1990b). The most important granitic occurrences (Figure 1) are the syn-D3 (Variscan) granites from the Mêda-Escalhão-Penedono-Lumbrales (MEPL) Granitic Complex at the south, and the late- to post-kinematic Saucelle granite at northeast (Silva and Ribeiro, 1994).

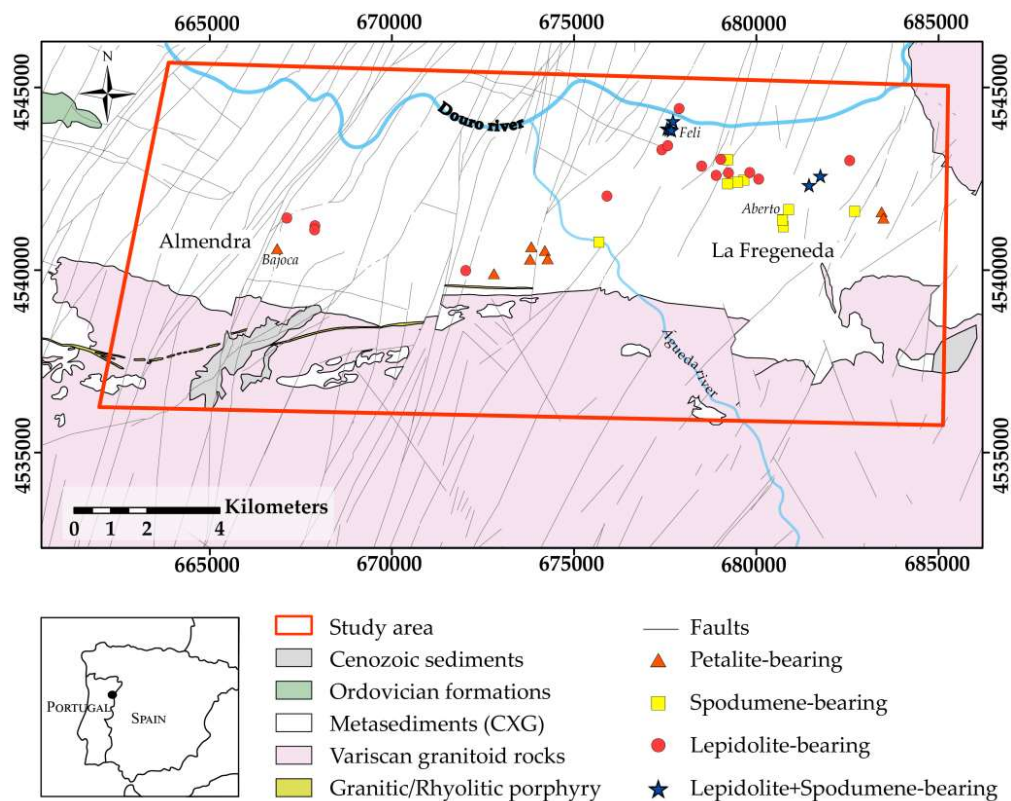


## 1. Data and methods

### 1.1. Sampling and sample preparation.

An exploratory campaign was conducted in the scope of the LIGHTS project, where 105 samples were collected at relatively similar intervals increasing further away from pegmatite dykes, using appropriate geological hammers and sledgehammers as well as

chisels. Four control samples were collected outside pegmatite influence. Several aspects were taken into account in the field, namely evidence of rock alteration (weathering) or the existence of smaller pegmatite dykes or quartz veins. All samples were named and individually bagged *in situ*. The employed sampling codes and the location of samples are presented in Table 1 and Figure 2, respectively.



**Figure 1.** Simplified geological map of the Fregeneda-Almendra area, highlighting the different Li-bearing aplite-pegmatite dykes adapted from Silva and Ribeiro (1991, 1994); Vieira (2010) in Cardoso-Fernandes et al. (2020). The open-pit mines of Bajoca, Feli, and Alberto are also marked.

Sample preparation for the whole-rock geochemical analyses was conducted at the Faculty of Sciences of the University of Porto (FCUP). At FCUP, the samples were first crushed with a jaw crusher and ground with a

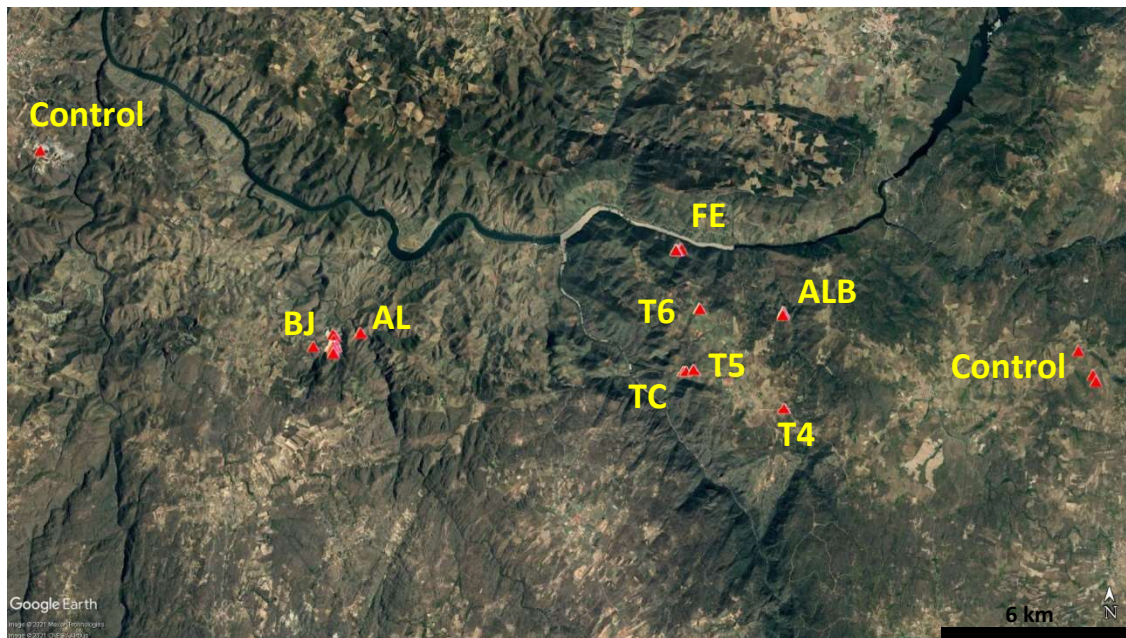
hammer mill to a particle size of <0.5 mm. Afterward, they were sorted and ground with an automated agate mortar (Retsch RM 200) to a fraction size of +/- 125 microns.





*Table 1. Employed sampling codes.*

|              |                     |  |
|--------------|---------------------|--|
| <b>T4</b>    | —                   | <b>Simple, concordant pegmatite dykes</b>            |
| <b>T5</b>    | —                   | Potassium feldspar-bearing aplite-pegmatite dykes    |
| <b>T6</b>    | —                   | Simple, discordant aplite-pegmatite dykes            |
| <b>TC</b>    | Tumbo de la Caldera |  |
| <b>T7</b>    | —                   |  |
| <b>BJ</b>    | Bajoca              | Petalite-bearing aplite-pegmatite dykes              |
| <b>BJ-DD</b> | Bajoca (drill-core) |  |
| <b>ALB</b>   | Alberto             | Spodumene-bearing aplite-pegmatite dykes             |
| <b>AL</b>    | Almendra            | Li-mica-rich aplite-pegmatite dykes                  |
| <b>FE</b>    | Feli                | Li-mica and spodumene-bearing aplite-pegmatite dykes |



**Figure 2.** Geographic location of the LIGHTS samples according to the previously defined sample groups: T4 – Simple, concordant pegmatite dykes; T5 – Potassium feldspar-bearing aplite-pegmatite dykes; T6/TC – Simple, discordant aplite-pegmatite dykes; T7/BJ-DD/BJ – Petalite-bearing aplite-pegmatite dykes; ALB – Spodumene-bearing aplite-pegmatite dykes; AL – Li-mica-rich aplite-pegmatite dykes; FE – Li-mica and spodumene-bearing aplite-pegmatite dykes.



## 1.2. Analytical techniques.

All samples were analyzed at Activation Laboratories Ltd. (Actlabs), Ontario, Canada, through the 4LITHO(4B2), 8-Lithium Ore, 4F-B(2ppm), 4F-F, and 8-Peroxide ICP analytical packages. In the first case, a Li metaborate/tetraborate fusion was performed to dissolve the entire sample with the major and trace elements analyzed by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) and Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer (ICP-MS; detection limits: SiO<sub>2</sub> 0.01%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(T) 0.01%; MnO 0.001%; MgO 0.01%; CaO 0.01%; Na<sub>2</sub>O 0.01%; K<sub>2</sub>O 0.01%; TiO<sub>2</sub> 0.001%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.01%; Sc 1ppm; Be 1ppm; V 5ppm; Ba 2ppm; Sr 2ppm; Y 1ppm; Zr 2ppm; Cr 20ppm; Co 1ppm; Ni 20ppm; Cu 10ppm; Zn 30ppm; Ga 1ppm; Ge 1ppm; As 5ppm; Rb 2ppm; Nb 1ppm; Mo 2ppm; Ag 0.5ppm; In 0.2ppm; Sn 1ppm; Sb 0.5ppm; Cs 0.5ppm; La 0.1ppm; Ce 0.1ppm; Pr 0.05ppm; Nd 0.1ppm; Sm 0.1ppm; Eu 0.05ppm; Gd 0.1ppm; Tb 0.1ppm; Dy 0.1ppm; Ho 0.1ppm; Er 0.1ppm; Tm 0.05ppm; Yb 0.1ppm; Lu 0.01ppm; Hf 0.2ppm; Ta 0.1ppm; W 1ppm; Tl 0.1ppm; Pb 5ppm; Bi 0.4ppm; Th 0.1ppm; U 0.1 ppm). In the case of Li, the assays were first made by peroxide fusion ICP-OES (detection limit 0.01%) and later by 4-Acid Digestion ICP-OES (detection limit 0.001%). For halogens, F concentrations (detection limit 0.01%) were analyzed by a lithium borate fusion with Ion-Selective Electrode (ISE), while B concentrations (detection limit 2 ppm) were measured by Prompt Gamma Neutron Activation Analysis (PGNAA) and by sodium peroxide fusion ICP-OES for samples with high B contents (detection limit 0.05%).

## 2. Geochemical results

A lithochemical study was employed to the resultant whole-rock analyses to try to ascertain relevant geochemical signatures, as

well as possible distinct sedimentary sources, sedimentary evolution, or hydrothermal-metasomatic processes between the samples collected in the different profiles. The present study focuses on the Bajoca samples (surface – BJ and drill-hole – BJ-DD) which were not studied in detail in parallel studies (Errandonea-Martin *et al.* submitted). Therefore, a comparison is made between the Bajoca samples, the control samples, and the remaining sampling groups. As observed in hand samples and field descriptions, most of the Bajoca samples plot in the field of shales while the remaining sampling groups plot mainly in the field of graywackes in the Moine (1974) and De la Roche *et al.* (1968) classification diagrams (Figure 3a y b, respectively). However, it should be noted that despite the tempted approximation through the whole-rock geochemical data, the wacke/shale classification is more granulometric than compositional.

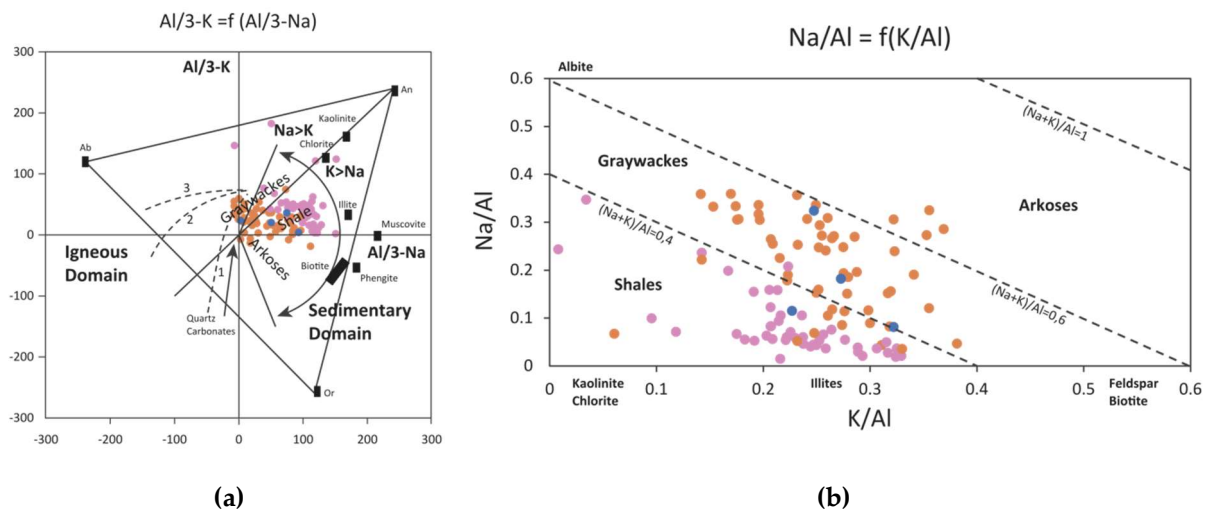
In the Moine diagram (Figure 3b) a few samples plot in the field of Arkoses, but this only implies that the respective samples are Na-rich. The same is true for the samples that plot in the negative quadrants of the X-axis of the La Roche diagram (Figure 3c). The La Roche diagram also allows evaluating an igneous or sedimentary signature for a certain lithological unit as well as the degree of chemical-mineralogical maturity of the sediments. Accordingly, the Na-rich sediments plot in the igneous domain. The samples that plot in the origin point to a high compositional or mineralogical maturity of the sediments, while there are a few outliers from Bajoca (some representing Ca-rich samples).

The triangular A-CN-K diagram of Figure 4 allows evaluating the textural and compositional maturity and evolution resultant from the sedimentary processes: (i) the wider, full arrow represents the compositional evolution from an igneous source with progressive weathering; (ii) the A-



K axis represents the late stages of weathering alteration, from illite towards kaolinite compositions; and (iii) the dotted arrows represent the two possible trends resultant from sedimentary sorting, where clays and quartz/feldspar follow distinct concentration paths. As observed in Figure 4, the Bajoca samples present a higher compositional maturity, with some samples already evidencing late stages of weathering alteration (plotted along the A-K line). The remaining samples range from similar compositions to

Bajoca to a composition with lower maturity. Moreover, the Bajoca samples plot near the pole of pelitic sediments while most of the remaining samples are more poorly sorted or tending to the psammitic pole. Therefore, all evidence points that the textural and maturity variations are due to a primary differentiation. It is also noteworthy the existence of outliers (closer to the A vertex and near the A-CN line) that do not follow the trend observed for the remaining samples.



**Figure 3.** (a)  $Al/3-K = f(Al/3-Na)$  diagram of De La Roche (1968) (b)  $Na/Al = f(K/Al)$  diagram of Moine (1974) applied to the LIGHTS samples: the Bajoca samples are represented in pink, the control samples are in blue and the remaining samples in orange.

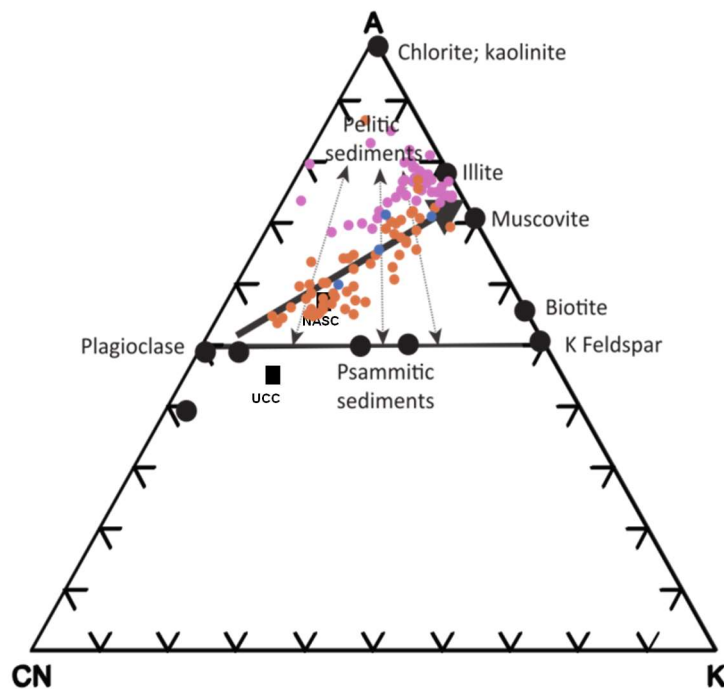
This shows that the samples in question present geochemical compositions that do not reflect the sedimentary processes. By observation of hand specimens and complementary petrographic studies, these correspond to heavily tourmalinized samples, representing intense metasomatism processes.

Finally, all samples were normalized to the North American Shale Composite (NASC) (Gromet *et al.*, 1984) and Upper Continental Crust (UCC) (Rudnick and Gao, 2014). Trace element normalization diagrams to NASC and UCC compositions are presented in Figure 6.

Overall, all sampling groups are enriched in Cs, W, and Rb, and depleted in Sb, Co, and Ni when compared with NASC (Figure 6a). There is also enrichment in As, more accentuated in some of the Bajoca samples. Lower Zr, Hf and Y contents when compared to NASC point lower maturity of the metasediments of the Fregeneda-Almendra region. Similarly, when compared with the UCC, all sampling groups are enriched in Tl, Cs, W, Rb, B, As, Be, Ta, Nb, Sn, Li, and Ag, while depleted in F, Cu, and Ni (Figure 6b). Enrichments in As, W and Ag are not expected to be related to pegmatite intrusions, with at least W being linked with



calcsilicated levels (Silva *et al.*, 1990a; Silva *et al.*, 1990b).



**Figure 4.** A-CN-K diagram ( $A = Al_2O_3$ ;  $CN = CaO^* + Na_2O$ ;  $K = K_2O$ , where oxides are in molar proportions and  $CaO^*$  represents the  $CaO$  only from the silicate fraction) from (Nesbitt *et al.*, 1996). The Bajoca samples are represented in pink, the control samples are in blue, and the remaining samples in orange.

### Final considerations

The lithochemical study performed allowed identifying textural and compositional variations in the metasediments of the region that reflect a primary differentiation (sedimentary sorting). In general, the Fregeneda-Almendra metasediments are less mature than the NASC, with the Bajoca samples presenting a higher compositional maturity within the sampling groups, while the remaining samples show lower compositional and textural maturity when compared with the Bajoca ones. Moreover, it was possible to identify samples with a geochemical signature that do not reflect the

sedimentary processes, but instead metasomatic effects (intense tourmalinization). These conclusions are crucial for further pegmatite halo modelling. Future studies will include mass balance quantifications and mineral chemistry studies.

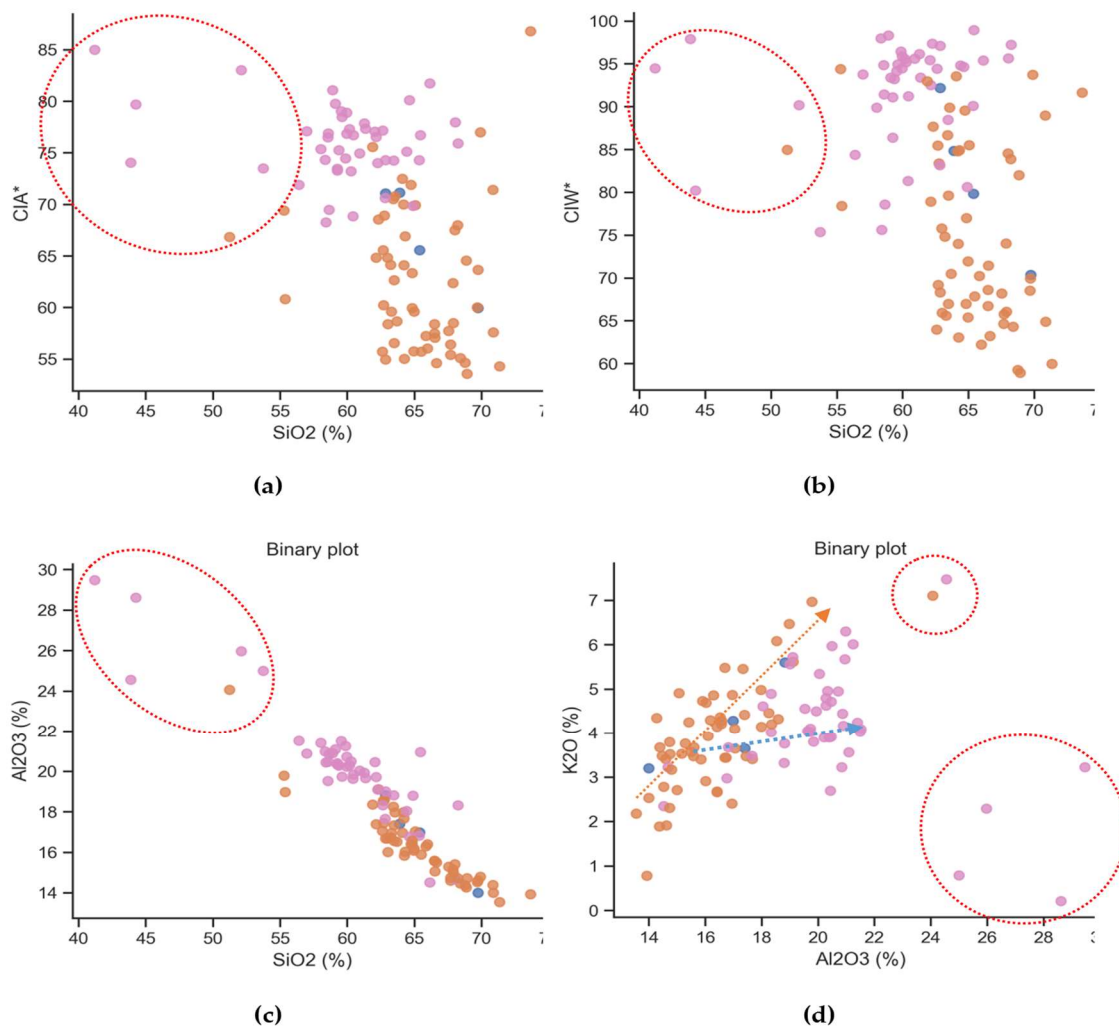
### Acknowledgments

The authors would like to thank the financial support provided by FCT– Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P. (Portugal) with the ERA-MIN/0001/2017 – LIGHTS project and by European Commission's Horizon 2020 innovation program under grant agreement No 869274 (GREENPEG project). The work

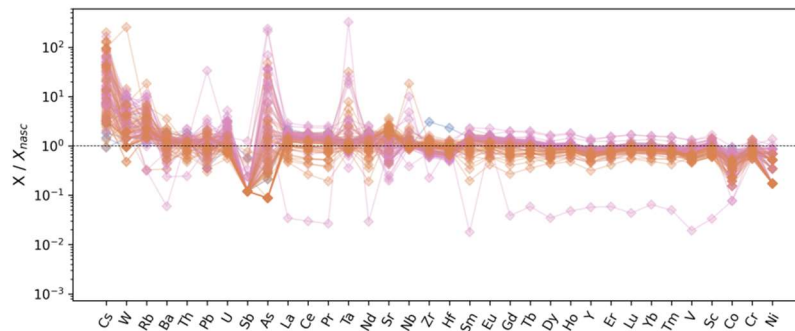


was also supported by Portuguese National Funds through the FCT projects UIDB/04683/2020 and UIDP/04683/2020 – ICT (Institute of Earth Sciences). The Spanish Ministerio de Ciencia, Innovación y

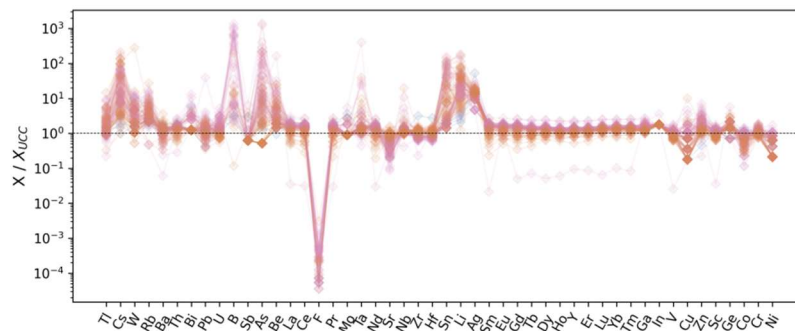
Universidades (Project RTI2018-094097-B-100, with ERDF funds) and the University of the Basque Country (UPV/EHU) (grant GIU18/084) also contributed economically.



**Figure 5.** (a)  $CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \times 100$  vs  $SiO_2$ , where  $CaO^*$  represents the  $CaO$  only from the silicate fraction in molar proportions; (b)  $CIW = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* - Na_2O)] \times 100$  vs  $SiO_2$ , where  $CaO^*$  represents the  $CaO$  only from the silicate fraction in molar proportions (calculated following the work of McLennan (1993)); (c) variation diagram of  $Al_2O_3$  vs  $SiO_2$ ; (d) variation diagram of  $K_2O$  vs  $Al_2O_3$ . The Bajoca samples are represented in pink, the control samples are in blue and the remaining samples in orange.



(a)



(b)

**Figure 6.** NASC-normalized (a) and UCC-normalized, (b) trace element diagrams. The Bajoca samples are represented in pink, the control samples are in blue and the remaining samples in orange.

## References

- Beetsma, J.J. (1995). The late Proterozoic/ Paleozoic and hercynian crustal evolution of the Iberian Massif, N. Portugal, (as traced by geochemistry and Sr-Nd-Pb isotope systematics of pre-Hercynian terrigenous sediments and Hercynian granitoids. (PhD thesis), Vrije Universiteit, Amsterdam, 223 páginas.
- Blengini, G.A., Latunussa, C.E.L., Eynard, U., Matos, C., Wittmer, D., Georgitzikis, K., Pavel, C., Carrara, S., Mancini, L., Unguru, M., Blagoeva, D., Mathieux, F., Pennington, D. (2020). Study on the EU's list of Critical Raw Materials Final Report. European Commission, Retrieved from: <https://doi.org/10.2873/11619>
- Cardoso-Fernandes, J., Lima, A., Roda-Robles, E., Ribeiro, M.A., Teodoro, A. (2021). Vectoring Lithium (Li) Mineralizations: A First Approach to Pegmatite Geochemical Halo Definition in the Fregeneda-Almendra Area. In: Goldschmidt 2021 (4-9 July), doi: 10.7185/gold2021.5872.
- Cardoso-Fernandes, J., Lima, J., Lima, A., Roda-Robles, E., Köhler, M., Schaefer, S., Barth, A., Knobloch, A., Gonçalves, M.A., Gonçalves, F., Teodoro, A.C. (2022). Stream sediment analysis for Lithium (Li) exploration in the Douro region (Portugal): A comparative study of the spatial interpolation and catchment basin approaches. *Journal of Geochemical Exploration*, 236, 106978.
- Cardoso-Fernandes, J., Teodoro, A.C., Lima, A. (2019). Remote sensing data in lithium (Li) exploration: A new approach for the detection of Li-bearing pegmatites. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 76, 10-25.
- Cardoso-Fernandes, J., Teodoro, A.C., Lima, A., Roda-Robles, E. (2020). Semi-Automatization of Support Vector Machines to Map Lithium (Li) Bearing Pegmatites. *Remote Sensing*, 12 (14), 2319.



- Costa, J.C.S.d. (1950). Notícia sobre uma carta geológica do Buçaco, de Nery Delgado. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, Portugal.
- La Roche, M.H. (1968). Comportement géochimique différentiel de Na, K et Al dans les formations volcaniques et sédimentaires: un guide pour l'étude des formations métamorphiques et plutoniques. *Comptes Rendues Academie Sciences Paris, Sér.D*, 267: 39-42. Díez Balda, M.A., Vegas, R., Lodeiro, G. (1990). Central Iberian Zone: structure. In: R. D. Dallmeyer & E. Martínez Garcia (Eds.), *Pre-Mesozoic geology of the Iberian Peninsula* (páginas 172-188). Springer Verlag, Berlin, Alemania.
- Errandonea-Martin, J., Garate-Olave, I., Roda-Robles, E., Cardoso-Fernandes, J., Lima, A., Ribeiro M.A., Teodoro A.C. (Submitted). Metasomatic effect of Li-bearing aplite-pegmatites on psammopelitic metasediments: geochemical constraints on critical raw material exploration at the Fregeneda-Almendra Pegmatite Field (Spain and Portugal). *Ore Geology Reviews*.
- European Commission: DG Internal Market Industry Entrepreneurship and SMEs. (2020). *Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability* (COM(2020) 474 final). Brussels. Retrieved from: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=COM:2020:474:FIN>
- Fyzollahi, N., Torshizian, H., Afzal, P., Jafari, M.R. (2018). Determination of lithium prospects using fractal modeling and staged factor analysis in Torud region, NE Iran. *Journal of geochemical exploration*, 189, 2-10.
- Gromet, L.P., Haskin, L.A., Korotev, R.L., Dymek, R.F. (1984). The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48 (12), 2469-2482.
- Harnois, L. (1988). The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sedimentary Geology*, 55 (3), 319-322.
- McLennan, S.M., Hemming, D.K., Hanson, G.N. (1993). Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. *Geological Society of America Special Papers*, 284, 21-40.
- Moine, B. (1974). Caracteres de sedimentation et de métamorphisme des séries précambriennes épizonales à catazonales du centre de Madagascar (Région d'Ambatofinandrahana). *Sciences Terre, Mémoire* 31.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299 (5885), 715-717.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., McLennan, S.M., Keays, R.R. (1996). Effects of Chemical Weathering and Sorting on the Petrogenesis of Siliciclastic Sediments, with Implications for Provenance Studies. *The Journal of Geology*, 104 (5), 525-542.
- Ribeiro, M.A.M. (1998). Estudo litogeoquímico das formações metassedimentares encaixantes e Trás-os-Montes Ocidental: implicações metalogénicas. (Ph D thesis), Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal, 231 paginas.
- Roda-Robles, E., Vieira, R., Lima, A., Errandonea-Martin, J., Pesquera, A., Cardoso-Fernandes, J., Garate-Olave, I. (Submitted). Li-rich pegmatites and related peraluminous granites of the Fregeneda-Almendra field (Spain-Portugal): An example of magmatic signature for Li enrichment. *Mineralium Deposita*.
- Rodríguez Alonso, M.D., Díez Balda, M.A., Perejón, A., Pieren, A., Liñán, E., López Díaz, F., Moreno, F., Gámez Vintaned, J.A., González Lodeiro, F., Martínez Poyatos, D., Vegas, R. (2004). Dominio del Complejo Esquisto-Grauváquico: Estratigrafía. La secuencia litoestratigráfica del Neoproterozoico-Cámbrico Inferior. In: Vera, J.A. (Ed.), *Geología de España* (páginas 78-81). Geol. España/Inst. Geol. Min. España (SGE-IGME): Madrid, España.
- Rudnick, R.L., Gao, S. (2014). 4.1 - Composition of the Continental Crust. In: Holland, H.D., Turekian, K.K.-(Eds.). *Treatise on Geochemistry* (Second Edition) (páginas 1-51). Elsevier, Oxford, UK.
- Silva, A.F., Rebelo, J.A., Ribeiro, M.L. (1989). Notícia Explicativa da folha 11-C Torre de Moncorvo. (página 65) Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, Portugal.
- Silva, A.F., Santos, A.J., Ribeiro, A., Cabral, J., Ribeiro, M.L. (1990a). Carta Geológica de Portugal na escala 1/50.000 (folha 15-B) Freixo de Espada à Cinta. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Silva, A.F., Santos, A.J., Ribeiro, A., Ribeiro, M.L. (1990b). Carta Geológica de Portugal na escala 1/50.000 (folha 15-A) Vila Nova de Foz Côa. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Silva, A.F.d., Ribeiro, M.L. (1994). Notícia Explicativa da folha 15-B Freixo de Espada à Cinta, (página 48), Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, Portugal.
- Sousa, M.B. (1982). Litoestratigrafia e estrutura do "Complexo Xisto-Grauváquico Ante-Ordovícico" - Grupo do Douro (Nordeste de Portugal) (Ph D thesis), Centro de Geociências da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 222 páginas.



TRABAJOS  
COMPLETOS  
**XIII CONGRESO NACIONAL Y XIII  
IBÉRICO DE GEOQUÍMICA**



Vieira, R. (2010). Aplitepegmatitos com elementos raros da região entre Almendra (V.N. de Foz Côa) e Barca d'Alva (Figueira de Castelo Rodrigo). Campo aplitepegmatítico da Fregeneda- Almendra. (Ph D thesis), Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal, XXVI, 273.





## Riesgo de exposición a compuestos orgánicos provenientes de explotaciones de gas no convencional.

*Risk of exposure to organic compounds from unconventional gas developments.*

Ma, L.<sup>1</sup>, Hurtado, A.<sup>2</sup>, Eguilior, S.<sup>2</sup>, Llamas Borrajo, J.F.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad de Xi'an Shiyou, Xi'an, provincia de Shaanxi, 710065, R. P. China. malanting2020@xsyu.edu.cn

<sup>2</sup> CIEMAT - Avenida Complutense, 40, Edificio 20, 28040 Madrid, España. antonio.hurtado@ciemat.es; sonsoles.eguilior@ciemat.es

<sup>3</sup> Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía de Madrid - Calle de Ríos Rosas 21, 28003 Madrid, España. juan.llamas@upm.es

**Resumen:** Este trabajo pretende proporcionar un conocimiento inicial sobre los potenciales riesgos para la salud de residentes y trabajadores asociados al desarrollo de explotaciones de gas no convencional. La fracturación hidráulica es una tecnología diseñada para aumentar el flujo, en este caso, gas natural, y mejorar la productividad en formaciones de baja permeabilidad. Durante esta operación, toneladas de agua que contienen compuestos orgánicos, tanto de origen natural como añadido, vuelven a la superficie y se almacenan inicialmente en balsas y/o tanques. Ello implica la existencia de un riesgo potencial en caso de fuga de un impacto negativo en el medio ambiente circundante y en la salud humana. A partir de datos experimentales de la *Marcellus Shale coalition*, se ha desarrollado un modelo físico-químico del comportamiento de los compuestos orgánicos a lo largo de todo el proceso de transporte acuoso con la finalidad de evaluar predictivamente la potencial evolución de la concentración de estos compuestos en suelos y aire, y el nivel de exposición resultante.

**Palabras clave:** compuestos orgánicos, gas no convencional, riesgos.

**Abstract:** This paper aims to provide initial baseline knowledge on the potential health risks to local residents and workers in the development of unconventional gas developments. Hydraulic fracturing is a technology designed to increase flow, in this case, natural gas, and improve productivity in low-permeability formations. During this operation, tons of water containing organic compounds of both natural and added origin return to the surface. These are first stored in ponds and/or tanks with a potential risk of negatively affecting the surrounding environment and human health in the event of a leak. Based on experimental data from the Marcellus Shale coalition, a physicochemical model of the behavior of organic compounds throughout the water transport process has been developed to predictively evaluate the potential evolution of the concentration of these compounds in soils and air and the resulting exposure level.

**Keywords:** organic compounds, risks, shale gas.

### 1. Introducción

En el escenario actual de crisis energética internacional, la producción de gas no

convencional a partir de la fracturación hidráulica se está convirtiendo, de nuevo, en un recurso a considerar para un número importante de países. Durante estas



operaciones, se inyecta una media de 7.500-19.000 m<sup>3</sup> de fluido en el pozo. Una media del 35% de este fluido de fracturación vuelve a la superficie como agua de retorno. Esta se almacena en estanques o tanques antes de su tratamiento y eliminación o reciclaje, en función de la normativa medioambiental aplicable.

La toxicidad de las aguas de retorno es un factor clave desde un punto de vista medioambiental, pues contiene no sólo los productos químicos necesarios para las técnicas avanzadas de fracturación hidráulica, cada vez más amigables con el medioambiente, sino también compuestos presentes de forma natural en los estratos en los que se encuentra el gas que se explota, función de la geología de cada emplazamiento. Entre estos tenemos los compuestos orgánicos volátiles (COV) y los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH), compuestos neurálgicos por sus potenciales efectos sobre la salud humana y el medio ambiente (Sun *et al.*, 2019; Wollin *et al.*, 2020), ya que la exposición a ellos puede causar daños tanto a los trabajadores como a la población local. El presente estudio examina los riesgos crónicos, cancerígenos y no cancerígenos, para ambos colectivos de la región de la formación de *Marcellus* la exposición a COV y PAH presentes en las aguas de retorno.

## 2. Materiales y Métodos

En este estudio se han utilizado los datos disponibles sobre el agua de retorno de varios pozos horizontales en la formación *Marcellus* (Hayes, 2009). Estos datos incluyen las concentraciones de compuestos orgánicos y los volúmenes de agua de retorno en diferentes momentos (0, 1, 5, 14 y 90 días después de la fracturación hidráulica). Dado que los análisis realizados por la *Marcellus Shale Coalition* comprendían más de 212 compuestos orgánicos, se definieron las seis categorías siguientes de estudio: Acetofenona; Benceno;

TEX (tolueno, etilbenceno y xileno); TMB (1,2,4-trimetilbenceno y 1,3,5-trimetilbenceno); NAPH (naftaleno); y PAH-NAPH (pireno, benzo [a]pireno sin considerar el NAPH) (Ma *et al.*, 2018).

Para llevar a cabo una evaluación del riesgo para la salud, son necesarias las concentraciones de contaminantes en los diferentes compartimentos ambientales (suelo, agua subterránea y aire) que se han obtenido de los trabajos de Ma (Ma *et al.*, 2018 y 2019). Dichos estudios proporcionan los datos de concentración necesarios bajo tres escenarios ambientales (árido, semiárido y húmedo). El flujo de la zona no saturada a la superficie del suelo proporcionará la tasa de flujo de masa ( $F_A$ ) que dará lugar a la concentración atmosférica ( $C_a$ ) de contaminantes. La evolución de los compuestos orgánicos presentes en el agua de retorno, en función de las solubilidades y volatilidades de los compuestos orgánicos implicados, proporciona los perfiles de concentración del suelo ( $C_s$ ).

A continuación, estas concentraciones se asocian a diferentes vías de exposición para los seres humanos (Tabla 1). Combinando estas concentraciones previstas con sus valores de toxicidad, se determina el riesgo para la salud humana asociado a cada contaminante en el agua de retorno. Esto permitirá elaborar una clasificación de riesgo de los contaminantes, evaluándolos con respecto a sus correspondientes valores umbral.

Para estimar la probabilidad de efectos no cancerígenos se utilizó el cociente de peligrosidad ( $HQ$ , ecuación 1); para los cancerígenos, el riesgo carcinogénico ( $CR$ , ecuación 2). Valores de  $HQ < 1$  o de  $CR < 10^{-6}$  indican que los riesgos para la salud están dentro de los límites de seguridad (Durant *et al.*, 2016; U.S. Environmental Protection Agency, 2015).



Riesgo no cancerígeno:  $HQ = \frac{I}{RfD}$  (oral);  $HQ = \frac{I}{RfC}$  (inhalación) Ecuación 1)

Riesgo cancerígeno:  $CR = I \times SF$  Ecuación 2)

**Tabla 1.** Modelos para diferentes vías de exposición.

| Medio | Vía de exposición | Ecuación de ingesta diaria   |
|-------|-------------------|--|
| Suelo | Inhalación        | $I_{soil-inhalation} = \frac{C_s \times IR \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT \times PEF \times 365}$                 |
|       | Dérmico           | $I_{soil-dermal} = \frac{C_s \times CF \times SA \times AF \times ABS \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT \times 365}$ |
|       | Ingestión         | $I_{soil-ingestion} = \frac{C_s \times IRS \times EF \times ED \times EF \times CF}{BW \times AT \times 365}$                  |
|       | Total             | $I_{soil} = I_{soil-inhalation} + I_{soil-dermal} + I_{soil-ingestion}$  |
| Aire  | Inhalación        | $I_{air-inhalation} = \frac{C_a \times IR \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT \times 365}$                             |

$C_s$  – concentración superficial del suelo;  $C_{air-inhalation}$  – concentración en el aire por inhalación;  $I_{soil-inhalation}$  – asimilación de partículas de suelo por inhalación;  $I_{soil-dermal}$  – absorción dérmica de partículas de suelo;  $I_{soil-ingestion}$  – asimilación de partículas de suelo por ingestión;  $I_{soil}$  – asimilación total de partículas de suelo;  $I_{air-inhalation}$  – contaminación por inhalación de aire. El resto de factores - definidos en la Tabla 2.

Al disponer de datos sobre la variación de las concentraciones de contaminantes en el tanque de almacenamiento (Ma *et al*, 2019), fue posible obtener los correspondientes riesgos para la salud humana en función del tiempo de fuga. En consecuencia, se pudieron determinar los casos en los que los riesgos cancerígenos y no cancerígenos superaban los umbrales correspondientes para las diferentes vías de exposición.

### 2.1. Riesgos por inhalación de aire.

Los valores de  $HQ$  por inhalación asociados a los compuestos no volátiles (acetofenona y PAHs–NAPH) están muy por debajo de los límites permitidos debido a una difusión muy lenta hacia la atmósfera, dada por los bajos valores de su constante de Henry ( $K_H$ ).

## 3. Resultados

Dentro de los compuestos pertenecientes al grupo de los semivolátiles, el NAPH (el PAH más volátil con una constante de Henry ( $K_H$ ) de  $1,8 \times 10^{-2}$ ), tiene un valor de  $RfC$  de 0,003. Ello significa que bajas concentraciones pueden causar problemas de salud. En una zona vadosa árida, la pluma de contaminación por NAPH alcanzará la interfaz con la atmósfera a largo plazo y, para los valores máximos de concentración en la balsa de almacenamiento, la probabilidad de superar los límites permitidos es del 95% (Figura 1).

Para los compuestos volátiles (COV), la difusión gaseosa suele ser el mecanismo de transporte dominante en los suelos secos. En estos casos, la tasa de migración es directamente proporcional a la tasa de recarga e inversamente a la volatilidad. Las sustancias químicas orgánicas disueltas se adsorben preferentemente en la interfaz del suelo durante el movimiento de la pluma contaminante asociada a la descarga de aguas

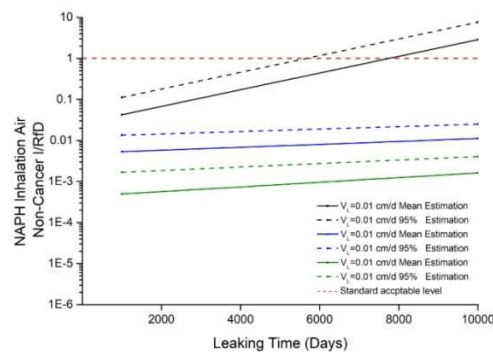


residuales. A continuación, se adsorben/desorben y/o se volatilizan a otras fases, en función de sus valores de su volatilidad, hasta alcanzar los límites superior e inferior de la zona vadosa. Dado que la evaporación de los COV en la fase gaseosa es

más eficiente que su disolución en el agua, habrá una mayor tasa de fuga en la interfaz con la atmósfera. Los resultados para los grupos del benceno, el TEX y el TMB se muestran en la Figura 2.

**Tabla 2. Parámetros de las diferentes vías de exposición.**

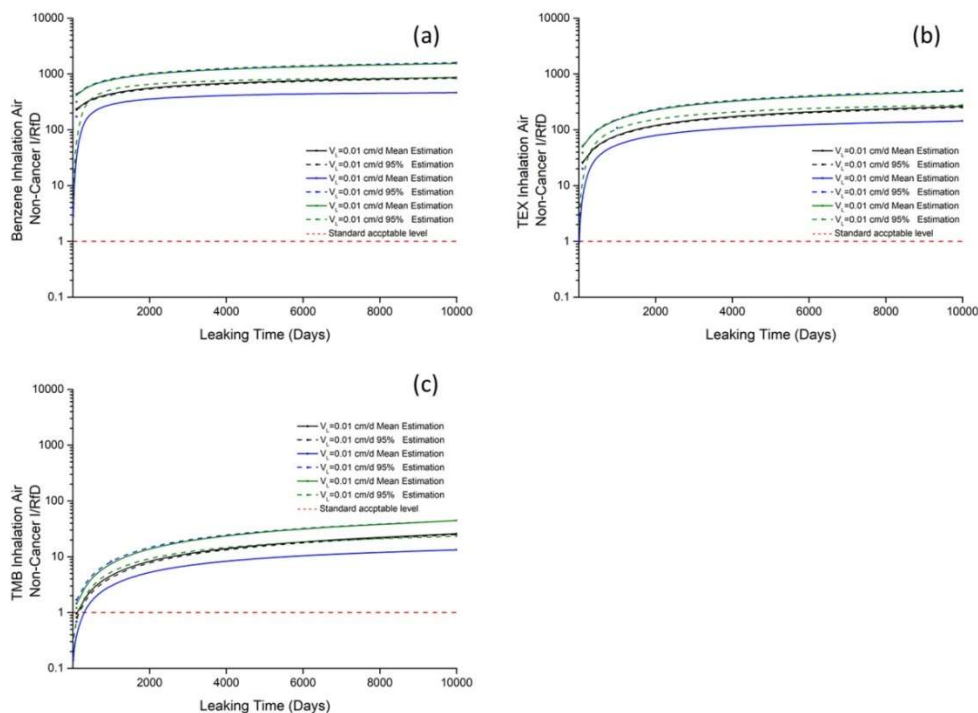
| Parámetro   | Valor                      |
|---|----------------------------|
| Frecuencia de exposición ( $EF - d/y$ )                 | Triangular [180, 345, 365] |
| Duración de la exposición ( $ED - y$ )                  | Lognormal [30, 3]          |
| Tiempo medio ( $AT - y$ )                               | Lognormal [70, 5]          |
| Peso corporal ( $BW - kg$ )                             | Lognormal [66,44; 6,20]    |
| Tiempo de exploración ( $ET - h d^{-1}$ )               | Lognormal [8, 1]           |
| Tasa de inhalación ( $IR - m^3 h^{-1}$ )                | Lognormal [0,833; 0,1]     |
| Tasa de ingestión ( $IRS - mg d^{-1}$ )                 | Lognormal (100, 5)         |
| Factor de conversión de unidades ( $CF - kg mg^{-1}$ )  | $10^{-6}$                  |
| Superficie cutánea de exposición ( $SA - cm^2$ )        | Lognormal [1000, 200]      |
| Factor de adherencia suelo-piel ( $AF - mg/cm^2$ )      | Lognormal [1, 0.1]         |
| Factor de absorción dérmica ( $ABS$ )                   | Específico contaminante    |
| Factor de emisión de partículas ( $PEF - m^3 kg^{-1}$ ) | $1.36 \times 10^9$         |



**Figura 1. Resultados del cociente de peligrosidad por inhalación (no cancerígenos) del NAPH. La línea roja discontinua indica el nivel estándar aceptable.**

En general, los  $HQ$  de los COV para la vía de exposición por inhalación del aire contaminado aumentaron rápidamente (Figura 2) y superaron el límite aceptable en poco tiempo. En condiciones de aridez, los valores  $HQ$  del benceno y del TEX superaron el umbral por un factor de 1.000 y 500, respectivamente, lo que dio lugar a una elevada toxicidad con

una probabilidad potencial para la salud humana y el medio ambiente. El  $HQ$  del TMB fue  $> 1$  después de 100 días de filtración; sin embargo, una serie de escenarios, como el aumento de las precipitaciones, afectarían al valor  $HQ$  y disminuirían su probabilidad de daños a la salud.



**Figura 2.** Exposición por inhalación de contaminantes en la atmósfera (benceno (a), TEX (b) y TMB (c)). La línea roja discontinua es el nivel estándar aceptable.

Respecto a los riesgos cancerígenos, valores altos de CR están asociados principalmente a los COV evaluados, que tienen altas volatilidades en la atmósfera. En el caso de la inhalación del aire, el benceno presentaba los valores CR más elevados y que oscilaban entre  $10^4$  y  $10^{-1}$  en función de la tasa de recarga (Figura 3), superándose así el umbral de  $10^{-6}$  en varios órdenes de magnitud. Después de un vertido, el riesgo cancerígeno del benceno aumenta rápidamente durante los primeros 3 años y luego tiende a estabilizarse gradualmente según la dinámica de transporte del sistema. En última instancia, la mayor parte del benceno que estaba inicialmente presente en el agua del vertido acabará transfiriéndose a la atmósfera. Por tanto, el RC de benceno mostró una tendencia creciente a medida que avanzaba el vertido. Aunque las precipitaciones podían reducir ligeramente la elevada concentración de benceno en el aire, este compuesto sigue siendo el que suponía el

mayor riesgo si se tenían en cuenta las concentraciones máximas estimadas.

En comparación con los otros compuestos aquí considerados, los grupos del TEX, TMB y NAPH tenían valores de RC más bajos. Además, hay estudios que determinan un potencial carcinogénico limitado o nulo para el tolueno y el xileno (denotados por T y X en TEX) (Masekameni *et al.*, 2018). Por ello estas sustancias no han sido evaluadas en este estudio, en términos de riesgo carcinogénico.

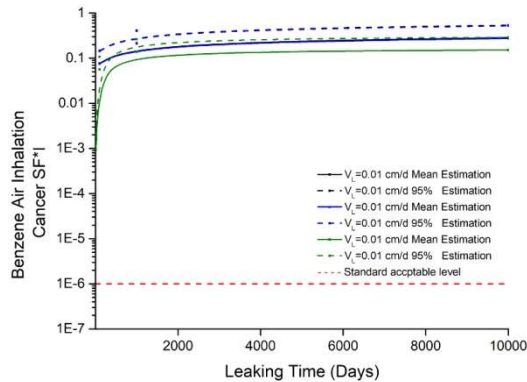
### 3.1. Riesgos por exposición al suelo superficial.

Otra posible vía de exposición a los contaminantes es el contacto con el suelo superficial. Las concentraciones de contaminantes en el suelo determinarán la magnitud de la exposición humana a través de órganos como la nariz, la boca y la piel. Para el cálculo de la exposición, se asumió que los residentes locales estaban expuestos al suelo



superficial (0 cm de profundidad) y que los contaminantes presentes en el suelo eran

absorbidos a través de la piel e ingeridos/inhalados por vía oral.



**Figura 3.** Resultados del riesgo carcinogénico de la exposición por inhalación para el benceno. La línea roja discontinua es el nivel estándar aceptable ( $10^{-6}$ ).

Así, a partir de las concentraciones iniciales de contaminantes en el suelo, y dependiendo de la vía considerada (inhalación, ingestión o contacto dérmico con el suelo), se estimaron los riesgos *HQ*. Los valores oscilaron entre  $10^{-6}$  y  $10^{-3}$ , órdenes de magnitud por debajo del umbral aceptable de 1. Es debido a que la mayoría de las sustancias químicas evaluadas tienden a volatilizarse en la atmósfera, y sólo un porcentaje menor es absorbido por el suelo superficial.

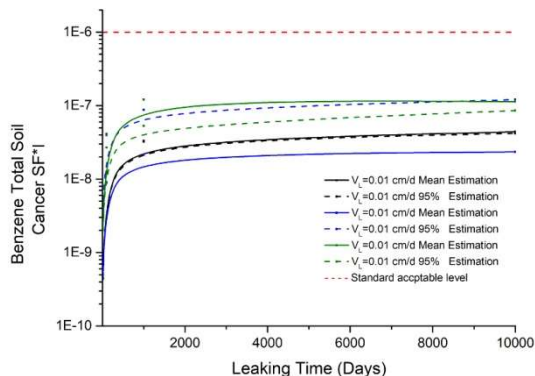
Dado que las partículas sólidas están muy dispersas en la atmósfera -el valor del factor de emisión de partículas fue  $10^{-9} \text{m}^3/\text{kg}^3$  (U.S. Environmental Protection Agency, 2011), la concentración disponible en la superficie del suelo para la vía de inhalación era mucho menor que la concentración en el suelo, y la probabilidad de inhalar contaminantes en partículas del suelo se reducía considerablemente, lo que minimizaba el riesgo correspondiente. Si comparamos los riesgos asociados a las diferentes vías de exposición de las sustancias seleccionadas, la mayor preocupación en términos de daño potencial fue para la exposición dérmica. Esto se debe a que, desde un punto de vista del riesgo ocupacional, para el grupo de

trabajadores ha de considerarse que toda la superficie de la piel puede entrar en contacto directo con el suelo contaminado.

En el caso de los compuestos con volatilidades más bajas que los COV (acetofenona, NAPH y PAHs-NAPH), sus concentraciones pueden considerarse insignificantes en la fase sólida en la superficie (Ma *et al.*, 2019).

Los compuestos orgánicos también están asociados al riesgo de cáncer. Al igual que en la evaluación del riesgo no cancerígeno, los valores del RC del benceno en contacto con el suelo oscilaron entre  $10^{-10}$  y  $10^{-7}$  (Figura 4); que están por debajo del umbral de RC aceptable. Como ya se ha mencionado, esto es debido a que éste tiende a volatilizarse en la atmósfera y sólo un porcentaje menor es absorbido por la superficie del suelo.

Los resultados obtenidos indican que el mayor riesgo para la salud está asociado a la contaminación del aire y no a la exposición al suelo contaminado. Por ello, aumentar la ventilación en la zona afectada puede ser el método más eficaz para eliminar los COV a corto plazo.



**Figura 4.** Riesgo cancerígeno de exposición total del suelo para el benceno. La línea roja discontinua es el nivel estándar aceptable ( $10^{-6}$ ).

#### 4. Conclusiones

La aplicación de los modelos implementados en este estudio permite estimar la evolución temporal de los diferentes contaminantes en el almacenamiento superficial y, por tanto, realizar un análisis previo de la evolución temporal del riesgo.

El modelo desarrollado y ajustado con los datos de la Formación *Marcellus* muestra que los riesgos cancerígenos y no cancerígenos para la vía de exposición por inhalación de COV aumentan rápidamente con el tiempo y superan los umbrales aceptables en varios órdenes de magnitud en todos los escenarios, independientemente de las diferentes tasas de recarga consideradas. Además, el análisis de sensibilidad refleja la importancia de la concentración y el tiempo de exposición en la estimación del riesgo. Por tanto, reducir las concentraciones de contaminantes en el almacenamiento superficial, vaciándolo y llevando el agua a tratamiento después de los primeros 10-100 días -cuando se alcanzan las concentraciones más elevadas- sería una forma eficiente de reducir los riesgos asociados.

Los riesgos de inhalación asociados a la acetofenona y a los compuestos del grupo PAHs-NAPH son un orden de magnitud inferior a los valores umbral. Esto está

relacionado con que dichos compuestos se difunden muy lentamente en la atmósfera debido tanto a sus valores de  $K_H$  como a su baja volatilización en la fase gaseosa. Los compuestos del grupo NAPH -de riesgo elevado- presentes en la zona vadosa progresivamente van desplazándose a la atmósfera y aumentando su concentración, inicialmente baja, en el aire de manera que al cabo de 1.000-10.000 días alcanzarán un nivel que superará el umbral aceptable.

Con respecto a las vías de exposición de las partículas superficiales del suelo, los resultados de las simulaciones de Monte Carlo muestran que, incluso para los percentiles más altos de las distribuciones de concentración, los riesgos cancerígenos y no cancerígenos están varios órdenes de magnitud por debajo de los niveles umbral. Esto puede explicarse por el hecho de que la fuga considerada se produjo a 10 cm por debajo de la superficie del suelo en la zona no saturada. A partir de este punto, los compuestos orgánicos disueltos se adsorben/desorben y/o se volatilizan a las diferentes fases de la zona no saturada del suelo hasta llegar a la capa freática o a la superficie.

En cuanto a la influencia de los escenarios ambientales, la mayor capacidad de disolución del benceno en comparación con los demás



compuestos orgánicos presentes en el agua de retorno hace que los suelos superficiales de los escenarios húmedos sean los que presentan mayores riesgos con respecto a este compuesto.

Desde el punto de vista de la gestión del riesgo asociado al tipo de fugas consideradas en este estudio, los resultados muestran que los mayores riesgos son los debidos a la inhalación y que, en ambientes áridos y semiáridos, se dispone de unos 100 días para detectar la fuga y actuar antes de que los niveles de riesgo cancerígeno y no cancerígeno alcancen valores inaceptables. Este periodo de tiempo se reduce en un orden de magnitud para los entornos húmedos.

Los riesgos cancerígenos y no cancerígenos asociados al suelo alcanzan en cualquier caso valores inaceptables dentro de los escenarios analizados. Sin embargo, el hecho de que el benceno sea el único que disminuye su riesgo en el suelo a partir de los 100 días, tanto más

rápidamente cuanto más húmedo sea el ambiente, indica que a partir de este periodo se produciría una migración del mismo a los compartimentos ambientales adyacentes.

Todo lo anterior, en definitiva, muestra que estos estudios representan una herramienta de gestión de riesgos tanto para los almacenamientos superficiales como para los diferentes compartimentos ambientales en caso de fuga, pues permite priorizar los riesgos estimando los tiempos en los que los diferentes compuestos alcanzarán una concentración de riesgo para la salud y el medio ambiente. Por ello, este enfoque puede ayudar a determinar las precauciones y medidas preventivas necesarias para gestionar y regular con éxito los impactos ambientales de las explotaciones de gas de esquisto, y servir como primera aproximación para orientar los esfuerzos posteriores con el fin de evitar o minimizar la materialización de los riesgos para la salud de los residentes y trabajadores.

## Referencias

- Durant, B., Abualfaraj, N., Olson, M.S., Gurian, P.L. (2016). Assessing dermal exposure risk to workers from flowback water during shale gas hydraulic fracturing activity. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 969–978.
- Hayes, T. (2009). Sampling and Analysis of Water Streams Associated with the Development of Marcellus Shale Gas. Retrieved from: <http://energyindepth.org/wp-content/uploads/marcellus/2012/11/MSCCommission-Report.pdf>.
- Ma, L., Hurtado, A., Eguilior, S., Llamas Borrajo, J.F. (2018). A model for predicting organic compounds concentration change in water associated with horizontal hydraulic fracturing. *Science of the Total Environment*, 625, 1164–1174.
- Ma, L., Hurtado, A., Eguilior, S., Llamas Borrajo J.F. (2019). Forecasting concentrations of organic chemicals in the vadose zone caused by spills of hydraulic fracturing wastewater. *Science of The Total Environment*, 696, 133911.
- Masekameni, M.D., Moolla, R., Gulumian, M., Brouwer, D. (2018). Risk assessment of Benzene, Toluene, Ethyl Benzene, and Xylene concentrations from the combustion of coal in a controlled laboratory environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16 (1), 95.
- Sun, Y., Wang, D., Tsang, D.C. W., Wang, L., Ok, Y.S.; Feng, Y. (2019). A critical review of risks, characteristics, and treatment strategies for potentially toxic elements in wastewater from shale gas extraction. *Environment International*, 125, 452–469.





## **Zircon U-Pb Geochronology of Variscan Intrusions from Northern and Central Portugal: Examples of Freixo de Numão and Capinha Granites.**

*Geocronología de U-Pb en circón de intrusiones Variscas del Norte y Centro de Portugal: ejemplos de granitos Freixo de Numão y Capinha.*

**Gonçalves, A.<sup>1</sup>, Sant’Ovaia, H.<sup>1</sup>, Noronha, F.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Earth Sciences, Porto Pole, Sciences Faculty, University of Porto, Porto, Portugal, ana.goncalves@fc.up.pt, hsantov@fc.up.pt, fmnoronh@fc.up.pt

**Resumen:** Este trabajo presenta edades U-Pb en circones de los granitos Freixo de Numão (GFN) y Capinha (GC), ubicados en áreas donde se producen depósitos de W-Sn en la Zona Ibérica Central. El GFN es intrusivo en los metasedimentos del Grupo Douro del “Complejo Esquisto-Grauváquico” (CEG) y el GC es intrusivo en el contacto entre granitos ricos en biotita y metasedimentos del Grupo Beiras del CEG. Las edades U-Pb de las muestras de GFN oscilan entre  $306 \pm 2$  Ma y  $284 \pm 4$  Ma. La edad más antigua se interpreta como la de cristalización del granito, lo cual es consistente con los datos de campo que indican un emplazamiento posterior a D<sub>3</sub>. Se supone que la edad más reciente resulta de la acción de un evento térmico relacionado con una intrusión que no es un afloramiento. Las edades de las muestras de GC se encuentran entre  $317 \pm 3$  Ma y  $301 \pm 3$  Ma. La edad más reciente corresponde a la cristalización del cuerpo intrusivo, y la edad más antigua resultó de una mezcla de edades, dada la zonación exhibida por algunos circones. El GC no tiene las características estructurales de un emplazamiento sin-D<sub>3</sub>. La mayoría de los circones heredados de GFN y GC son de edad Neoproterozoica.

**Palabras clave:** circón, cristalización, edades de U-Pb, granito.

**Abstract:** In this work, zircon U-Pb ages from Freixo de Numão granite (FNG) and Capinha granite (CG), located in areas with W (Sn) mineralizations from the Central Iberian zone, are presented. The FNG is intrusive in metasediments from the Douro Group and the CG is intrusive in the contact between biotite-rich granites and metasediments from Beiras Group. U-Pb ages of representative granite samples from FNG are constrained in the range of  $306 \pm 2$  Ma and  $284 \pm 4$  Ma. The oldest age is interpreted as the crystallization age and is consistent with field and structural data, suggesting a late-to post-tectonic emplacement. While the youngest age is assumed as, resulting from a thermal overprinting related to a non-outcropping intrusion. U-Pb ages of Capinha zircons are bracketed in the range of  $317 \pm 3$  Ma and  $301 \pm 3$  Ma. The youngest age corresponds to the crystallization of the intrusive body and the oldest resulted from a mixture of ages, resulting from the zoning pattern exhibited by some zircons. The CG does not display structural data or deformation patterns coeval with a syn-tectonic emplacement. Mostly inherited zircon from FNG and CG are Neoproterozoic in age.

**Keywords:** crystallization, granite, U-Pb ages, zircon.



## 1. Introduction

The Northern and Central of Portugal, which being part of the NW of Variscan Belt, are characterized by the occurrence of a huge volume of distinct Variscan granites intruding thick metasedimentary sequences. Most of the granites are considered S-type granites (Chappel and White, 1974), however I-type granites must also be considered, and some granites exhibit a transitional signature (Neiva and Gomes, 2001). Zircon ( $ZrSiO_4$ ) is a common accessory mineral in nature, can incorporate a diversity of minor and trace elements in its chemical structure, and is able to retain substantial chemical and isotopic information, leading to its use in a wide range of geochemical investigations, such as U-Pb isotope systems. Zircon also has a low solubility in silicic magmas, which makes zircon an important petrogenetic indicator mineral in granitic magmas, carrying information on the age, magma nature and evolution processes of the magma source rocks (Watson and Harrison, 1983). In this present paper, U-Pb data from representative zircons from Freixo de Numão (FNG) and Capinha (CG) peraluminous granites are considered (Figure 1). The main aim of this research is to contribute to constrain the age of their emplacement through the Variscan orogeny.

## 2. Geological overview

### *a. Variscan orogeny and associated magmatism.*

The Variscan orogeny (360 to 300 Ma, Bea *et al.*, 2009) is currently explained by the oblique collision between Laurussia and Gondwana supercontinents (Ribeiro *et al.*, 1990; Martínez Catalán *et al.*, 2009), that ceased with the Rheic ocean closure during the Late-Devonian to Middle-Carboniferous times. The collision was followed by post-thickening extension from the Middle-Carboniferous to the Permian. In the NW of Iberian Peninsula, three main ductile deformation stages were recognized, D<sub>1</sub>

(360–337 Ma), D<sub>2</sub> (337–320 Ma) and D<sub>3</sub> (320–310 Ma) (Pereira *et al.*, 2018). After D<sub>3</sub>, post-D<sub>3</sub> brittle deformation phases (310 to 270 Ma), were responsible for the development of a set of conjugate strike-slip faults related to the post-thickening extensional tectonic regime (Dias and Ribeiro, 1995). During these post-thickening extensional stages, a continuous magmatic activity took place in the NW of Iberian Peninsula, predominantly, in the Central Iberian and Galiza Trás-os-Montes Zones. Based on geological data and U-Pb emplacement ages, syn-collisional granites (>300 Ma) and post-collisional granites (< 300 Ma) can be distinguished. Considering the D<sub>3</sub> phase as reference, the granites can be subdivided into the following groups: pre-D<sub>3</sub> (331–321 Ma); syn-D<sub>3</sub> (321–312 Ma); late-D<sub>3</sub> (312–305 Ma), late- to post-D<sub>3</sub> (*ca.* 300 Ma) and post-D<sub>3</sub> (< 299 Ma) (Figura 1) (Ferreira *et al.*, 1987; Neiva *et al.*, 2012; Pereira *et al.*, 2018).

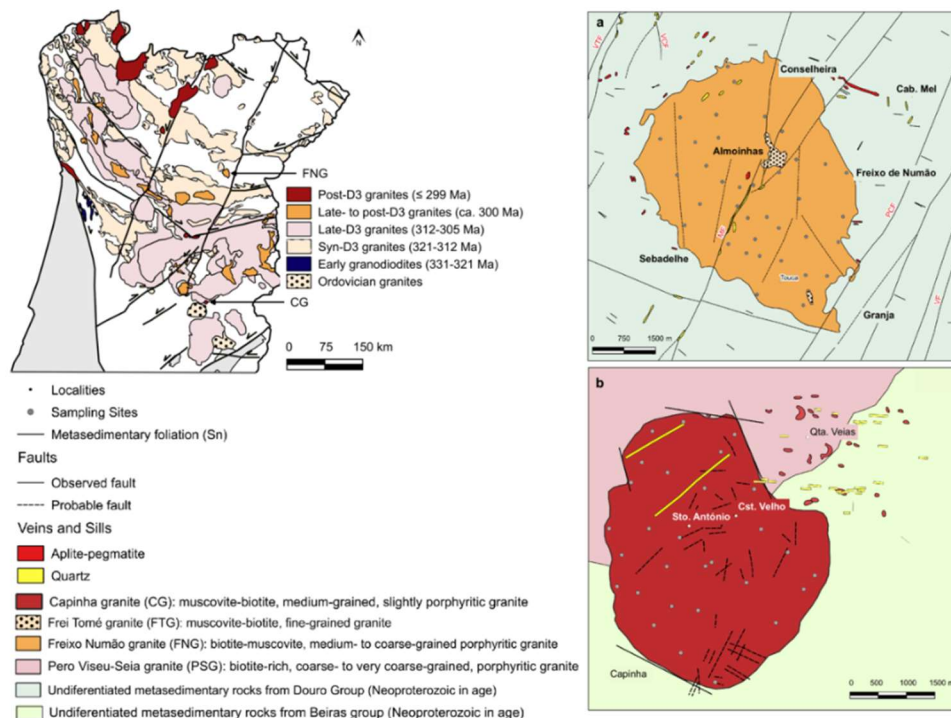
### *b. Structure, petrography, and bulk-rock geochemistry.*

The Freixo de Numão granite (FNG) has sharp and irregular intrusive contacts with the metasediments from Douro group from the “Schist Greywacke Complex” (SGC) (Sousa, 1982). FNG displays a circular outcrop discordant with the regional foliation ( $S_1$ ) (N120°) from the metasedimentary rocks. The FNG corresponds to a biotite-rich, medium- to coarse-grained, porphyritic granite with rare metasedimentary and mafic microgranular enclaves. In FNG no oriented fabric visible at macro- and meso-scale is observed (Gonçalves, 2021). The Capinha granite (CG) has sharp and regular intrusive contacts at the E with metasediments from Beiras group from the SGC (Meireles *et al.*, 2013) and at the W with biotite-rich coarse-grained, porphyritic granite the Pêro Viseu-Seia granite. CG displays a small circular outcrop discordant to the regional foliation ( $S_1$ ) (N120°) from the metasedimentary rocks. The CG is a homogeneous granite composed of a two-mica (muscovite > biotite), medium-grained, slightly



porphyritic granite. In its whole extension, CG does not display apparent structural deformations, suggesting that this granite was passively emplaced (Gonçalves et al., 2020). Detailed data, analytical methods, and geochemical features of FNG and CG can be found in Gonçalves *et al.* (2020 and 2021). FNG is peraluminous with average molar A/CNK of about 1.18 and CG is strongly peraluminous with average molar A/CNK of 1.35. The high peraluminous character recorded in CG is also supported by a high positive A value compared to FNG ( $75.7 \pm 7.99$  and  $45.48 \pm 7.16$ , respectively). Both FNG and CG show P negative values ( $-14.44 \pm 5.77$  and  $-17.07 \pm 6.13$ , respectively) indicating post-magmatic alterations. The distinct muscovite/biotite ratios displayed by FNG and CG are also evidenced in the B-A and P-Q diagrams, since, FNG have higher B values (FNG:  $74.18 \pm 5.60$ ,

CG:  $42.88 \pm 3.14$ ) and lower Q values (FNG:  $155.32 \pm 6.75$ , CG:  $203.56 \pm 5.01$ ) compared to CG. Concerning to Sn and W contents, CG have 9-24 ppm Sn and 6-12 ppm W and FNG have 5-18 ppm Sn and 1.8-4.2 ppm W. The CG is enriched in  $\Sigma$ LREE (61.86 - 69.41 ppm) compared to  $\Sigma$ HREE (7.85 - 9.60 ppm), presenting moderated REE fractionation, with  $(La/Lu)_N$  ranging from 10.16 to 13.31, and a poorly pronounced  $(Eu/Eu)_N$  negative anomaly ranging between 0.23 and 0.28. In contrast, FNG displays high fractionated chondrite normalized REE profiles with  $(La/Lu)_N$  of about 25.69 to 30.29. The FNG negative  $(Eu/Eu)_N$  anomaly is also poorly marked (0.21 to 0.29) following the same pattern of CG. Concerning to  $\Sigma$ REE, the FNG is enriched (175.29 to 230.05 ppm) compared to CG ( $71.02 - 79.34$  ppm).



**Figure 1.** Geological map from N and Central Portugal showing the distribution of Portuguese granites (adapted from Ferreira et al., 1987a) (a and b) Simplified geological map of Freixo de Numão and Capinha granites and host rocks, respectively.



### 3. Sampling and analytical methods

#### a. Sampling procedure and sampling preparation.

Sampling for obtaining zircon concentrates of FNG and CG started with the collection of 17 kg and 15 kg of hard rock, respectively. Several characteristics were considered for an appropriate sampling, namely, the grain size, the absence of weathering and the representativeness of the sampling. The zircons fractions were recovered by crushing and sieving, followed by gravimetric separation (Wilfley table), magnetic separations (Frantz Isodynamic Magnetic Separator, Model L-1), heavy liquid (bromoform), acid digestion and hand picking under the magnifying glass was accomplished. Zircon fractions were selected according to their morphology, colour, and lack of inclusions, fractures and metamictisation.

#### b. Optical characterization of zircons.

Optical characterization of zircons was performed using a stereomicroscope Zeiss Stemi SV11 Apo coupled with a Sony Cyber-Shot DSC-S75 digital camera and using a Leica DM LSP polarizing microscope with transmitted and reflected light, coupled with a Leica camera with LAS EZ software 2.0.0 at FCUP. The Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) was performed at the Materials Centre (Porto University) using a FEI Quanta 400 FEGSEM/EDAX Genesis X4M instrument. The SEM was operated at 15 kV in high vacuum mode, manual aperture, and 4.5 beam spot sizes.

#### 3.3. U-Pb isotopic data.

U–Th–Pb isotope and elemental measurements of zircon grains were conducted by LAQ-ICPMS at the SGIker-Geochronology and Isotope Geochemistry Facility of the University of the Basque Country (Spain). For detailed information see Gonçalves (2021).

### 4. Results

#### 4.1. Zircon: optical features.

The heavy fraction obtained from the sampling preparation procedure was observed under transmitted light (TL) and SEM-EDS to identify the different grains acquired and its internal structure. The abundance of zircon in the granites is distinct, being FNG enriched in zircon (181-225 ppm Zr, Gonçalves *et al.*, 2021) compared to CG (71-79 ppm Zr, Gonçalves *et al.*, 2020). The typical morphology displayed by the zircon grains (Figure 2) can be subdivided into four subgroups as following: (1) *Prismatic-shaped* zircons (most common) display well-defined prismatic structure and depending on the prism size they can be short or long (50-200  $\mu\text{m}$  in length). In backscattered (BSE) images they usually show a diffuse oscillatory zoning consisting of elongated bands along the crystal's main axis; (2) *Lamellar-shaped* zircons usually present the development of one prism related to the other or do not display any pyramid being represented only by the prism (ca. 100  $\mu\text{m}$ ). Usually, the lamellar zircons are clear and without inclusions; (3) *Subrounded-shaped* zircons show an internal zoning (50-100  $\mu\text{m}$ ), generally, bordered by a thin rim usually more recent. In a few cases, internal parts of the grains appear darker under TL, with no structure and rounded by discordantly zoned rims; and (4) *Acicular-shaped* zircons (poorly represented) exhibit well developed prisms in relation to the pyramids ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ). In general, under TL they are clear.

#### 4.2. U-Pb zircon ages.

74 analyses have been performed in core and rim parts of 46 grains from FNG, although only 51 analyses were considered accordingly to their concordance (higher than 95%). For CG, 60 analyses have been carried out in 30 grains, while only 38 analyses were considered



accordingly to their concordance (higher than 95%).

#### 4.2.1. Freixo de Numão granite

Most of the analyses yielded ages around 300 Ma, although few older and younger ages were also found. Statistical treatment of the 51 analyses shows an age gap around 400 Ma (Figure 2a, b) that was used to divide the results in two main groups: (a) younger than 400 Ma (blue field in Figure 2b), and (b) older than 400 Ma (grey field in Figure 2b).

a) Younger than 400 Ma: 40 concordant analyses yielded ages below 400 Ma. Although, the number of analyses is not very large, the  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages reflect an approximate bimodal statistical distribution (Figure 2c), excluding two outliers (lower than 275 Ma and higher than 315 Ma). Two subgroups can be distinguished (Figure 2d): ( $a_1$ ) a small group of just 6 results that give an average age around 282 Ma, and ( $a_2$ ) a larger group composed of 31 results (80% of the total measurements) with an average age around 304 Ma. This statistical distribution of ages was used in sample grouping for the determination of the Concordia (and weighted average) age of each group. Hence, it was obtained the age of  $306 \pm 2$  Ma for the  $a_2$  group (highlighted in red, Figure 2c and d) and  $284 \pm 4$  Ma for the  $a_1$  group (highlighted in blue, Figure 2c and d). Older than 400 Ma: 9 analyses yielded ages older than 400 Ma. However, the number of analyses is very small, and the results show great dispersion as shown in Figure 2e. The presence of an inherited core at *ca.* 606 Ma could be clearly verified in one case (FNG-76). Other zircons also provided different ages for core and rim areas, which were not concordant, meaning that the old ages could reflect a date variably that was reset by younger events or analyses onto a mix of two different compositional zones inside the same zircon. Anyhow, the presence of older cores within a representative number of zircons

appears evident. Although the restricted number of data prevents any statistical treatment for the age values older than 400 Ma, the histogram, and the Concordia diagram (Figure 2e) revealing the presence of igneous components at the origin of the granite magma in the age range of 450-630 Ma, with greater incidence around 560 Ma.

#### 4.2.2. Capinha granite

Most of the analyses yielded ages under 400 Ma, although there are also values between 500 and 800 Ma, and one older than 1100 Ma. Statistical treatment of the 38 results obtained with concordance higher than 95% shows ages under 400 Ma (highlighted in red) and ages between 500 and 800 Ma (highlighted in green) (Figure 3a, b). The two groups are easily distinguishable from each other, but they are not homogeneous as described below. A spot provided an age around 1100 million years. This point towards the presence of a very old component in this sample but the fact that it is only one point, does not allow any further conclusion to be drawn.

a) Younger than 400 Ma: This group is composed of 24 analyses with concordant ages between 291 and 354 Ma (Figure 3c). The obtained results suggest a maximum around 300 Ma, although the dispersion of the results is undeniable, and it is not possible to obtain a single Concordia age for all values. The dispersion of the data could be the result of the incorporation of some older U-Pb material present near the analysed point. In fact, the location of these 24 analyses in the BSE images shows that some of them are located on zircons with evidence of inherited cores, which probably might have affected the results. Four analyses out of the 24 analyses performed were discarded from the calculations due to their strong relation to distinct zircon cores in the BSE images (namely, CAP-84a, CAP-90, CAP-91 and CAP-98b). The statistical



treatment of ages for these 20 analyses points to bimodal distribution subdividing the data in two main groups (Figure 3d): (i) a younger group that yields a Concordia age of  $301 \pm 3$  Ma (highlighted in red, Figure 3c and d), and (ii) an older group that yields a Concordia age of  $317 \pm 3$  Ma (highlighted in blue, Figure 3c and d).

b) Between 500 and 800 Ma: This group is composed of 13 concordant analyses with ages constrained between 500 and 800 Ma. However, the number of analyses is very small, and the results show a great dispersion as shown in Figure 3e and f. Like that was observed in the group a<sub>2</sub> from FNG, there is one main maximum at ca. 650 Ma. These correspond to a small number of points, which prevents getting a concordant age for this group. This could be explained by one or more younger events affecting the older spots changing the isotopic ratios, or by the mixture of recent and old material in the analyses.

## 5. Discussion

### 5.1. Geochronological constraints on the crystallization of the granites.

Previous geochronological studies on FNG gave contrasting results. Rb-Sr isochron ages of  $253 \pm 19$  Ma were given for the biotite-rich porphyritic granite by Ferreira *et al.* (1987 b), which at that time, led to the classification of FNG as post-D<sub>3</sub> granite. Microstructural studies performed in FNG were achieved by Gonçalves (2021), which showed microstructures formed principally in magmatic to submagmatic domains and at low-T solid state. For CG no age is available on the literature, although, it has been classified as post-D<sub>3</sub> granite because it cut the Pêro Viseu-Seia late-D<sub>3</sub> granite (U-Pb:  $304.1 \pm 3.9$  Ma, Neiva and Farinha Ramos, 2010) and based on field relationships with the regional deformation patterns.

The microstructural studies were performed by Gonçalves *et al.* (2020), which showed that the microstructures are essentially magmatic to submagmatic in origin. Regarding to the emplacement conditions considering the magnetic fabric, both granites exhibit magnetic fabrics coeval with the magmatic ones, since as it was mentioned above. Both granites do not display any internal structure or deformation pattern, although, the ascending/emplacement and development of magnetic or magmatic fabric is conditioned by distinct structures. As it was suggested by Gonçalves (2021), the ascending and emplacement of FNG was assisted by NW-SE structures. On the other hand, the ascending and emplacement of CG was conditioned by the intersection between two fracturing systems, namely, NNE-SSW and NNW-SSE.

The U-Pb zircon age of  $306 \pm 2$  Ma (Figure 2c and d) obtained for FNG is interpreted as the age of the crystallization of the intrusive granite and is consistent with field relationships and structural data, suggesting a late- to post-D<sub>3</sub> emplacement. Whereas the age of  $284 \pm 4$  Ma (Figure 2c and d) could be the result of three distinct processes: a younger zircon age by recrystallization during a late-Variscan episode related to non-outcropping intrusion (Brookfield *et al.*, 2021); zircon growth, within a compositionally fractioned melt pocket, that is not perceptible in the field nor in the hand samples. For CG was obtained two distinct U-Pb zircon ages, namely,  $301 \pm 3$  Ma and  $317 \pm 3$  Ma (Figure 3c and d). Although, based on field relationships, deformational patterns and structural data previously mentioned above, it is considered that the age of  $301 \pm 3$  Ma corresponds to the crystallization of CG, since the granite do not display structural data or deformation patterns. On the other hand, the age of  $317 \pm 3$  Ma could be the result of a mixture of old and recent ages since the zoning pattern exhibited in some zircons are disturbed or diffused.



### 5.2. Inherited zircons.

The older U-Pb zircon ages of inherited cores from both FNG and CG display a very heterogeneous distribution and the number of samples is poorly representative, which do not allow the calculation of a Concordia age. The large dispersion of the data could be a consequence of younger events that changed the older isotopic ratios or due to the mix of young and old zones during the analyses. 9 of the 51 zircons analysed from FNG yielded ages ranging from  $423 \pm 11$  to  $1992 \pm 61$  Ma (Figure 3e), including Neoproterozoic (64%,  $546 \pm 14$  to  $925 \pm 40$  Ma), Upper Cambrian (18%,  $489 \pm 12$  to  $495 \pm 19$  Ma), Middle Paleoproterozoic (Orosirian, 9%,  $1992 \pm 61$  Ma) and Upper Silurian (9%,  $423 \pm 11$  Ma). 14 of the 38 zircons analysed from CG yielded ages varying from  $544 \pm 18$  to  $1146 \pm 67$  Ma, including Neoproterozoic (93%,  $544 \pm 18$  to  $779 \pm 27$  Ma) and Upper Mesoproterozoic (7%,  $1146 \pm 67$  Ma) ages. Based on the distribution of inherited zircon ages, is possible to verify that FNG displays a more complex and extended geochronologic inheritance suggesting distinct sources contribution comparing to CG. The ages obtained for inherited zircons from CG are compatible with the ages found for BG metasediments from Idanha-a-Nova area, viz.,  $537 \pm 10$  to  $2620 \pm 8$  Ma (Talavera *et al.*, 2012). On the other hand, most of the inherited zircon ages from FNG are compatible with the ages obtained for DG from Gallegos de Argáñan (Rivera de Azaba Series) and Fuentes (Pusa Formation) areas,  $574 \pm 4$  to  $607 \pm 12$  Ma and  $545 \pm 9$  to  $575 \pm 8$  Ma, respectively.

## 6. Conclusions

The ages of  $306 \pm 2$  Ma for FNG and  $301 \pm 3$  Ma for CG correspond to late- and late- to post- $D_3$  granites, respectively, and are compatible with the ages of W and Sn mineralizations recently found for the Panasqueira deposit, that is located 30 km west of the CG. Recent U-Pb geochronological data related to hydrothermal events were obtained, namely: (i)  $305.2 \pm 5.7$  Ma, in rutile (Carroci *et al.*, 2019); (ii)  $303.0 \pm 3.3$  and  $301 \pm 4.2$  Ma, in cassiterites (Zhang *et al.*, 2019); and (iii)  $296.3 \pm 4.2$  Ma and  $294.5 \pm 5.3$  Ma, in apatite (Launay, 2018). Accordingly, the ages obtained for these hydrothermal events are compatible with the geochronological data obtained in the FNG and CG. Therefore, it is suggested that these hydrothermal alterations associated to W and Sn mineralizations are related to late- and late- to post- $D_3$  granites.

## Acknowledgements

This research was funded by the FCT, Grant Number SFRH/BD/115324/2016. This work was supported by the FCT, I.P., projects UIDB/04683/2020 and UIDP/04683/2020-ICT (Institute of Earth Sciences). The authors would like to thank Prof. Ilda Noronha, Prof. Helena Ribeiro and Catarina Pereira (Laboratory of Palynology, FCUP) for their help through the heavy mineral's separation by acidic liquids. The authors would like to thank Eng. Machado Leite (LNEG) and Eng. Elsa Macedo Pinto (LNEG) for their help during the heavy mineral's separation by gravimetry at the Wilfley table.

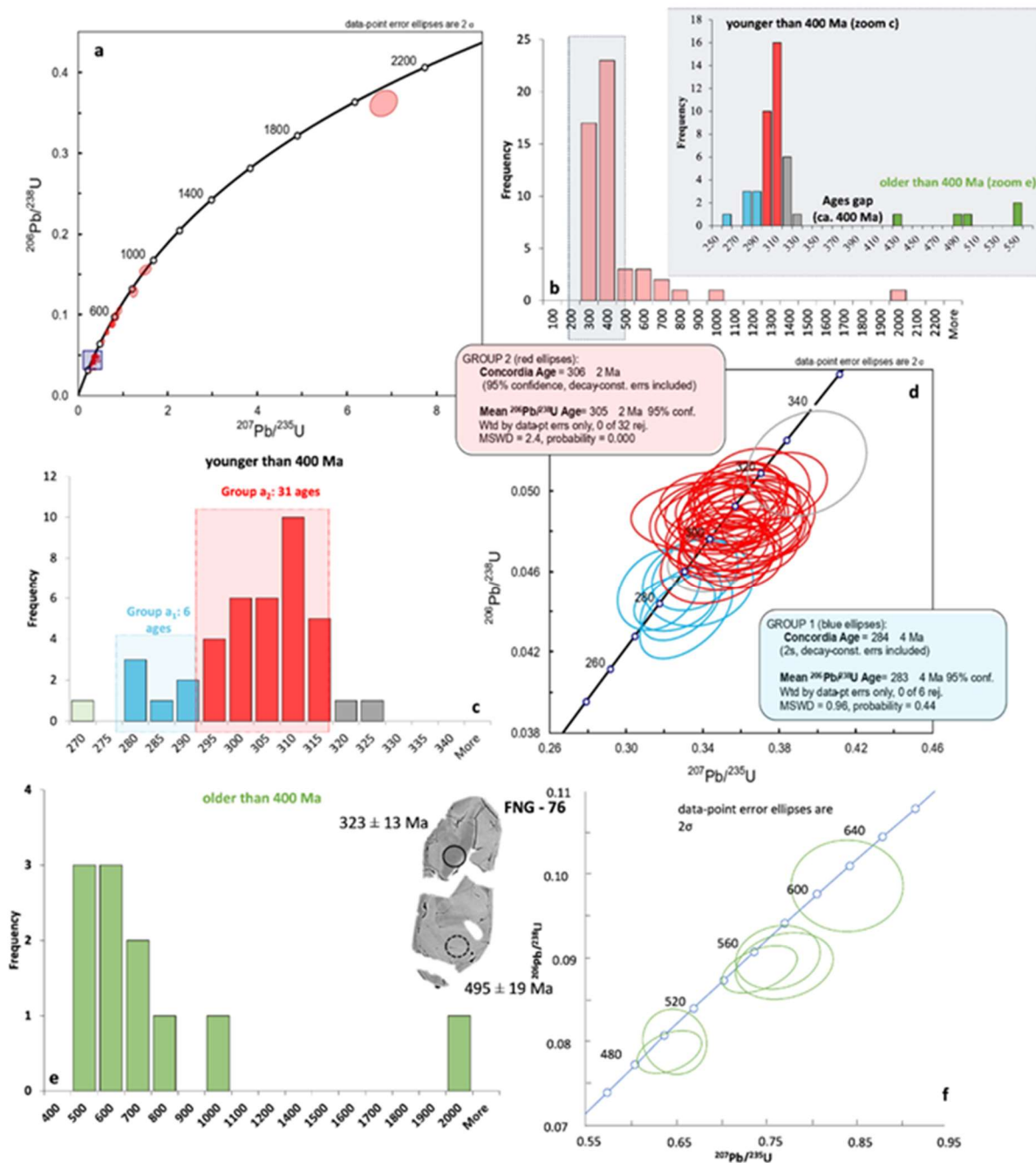
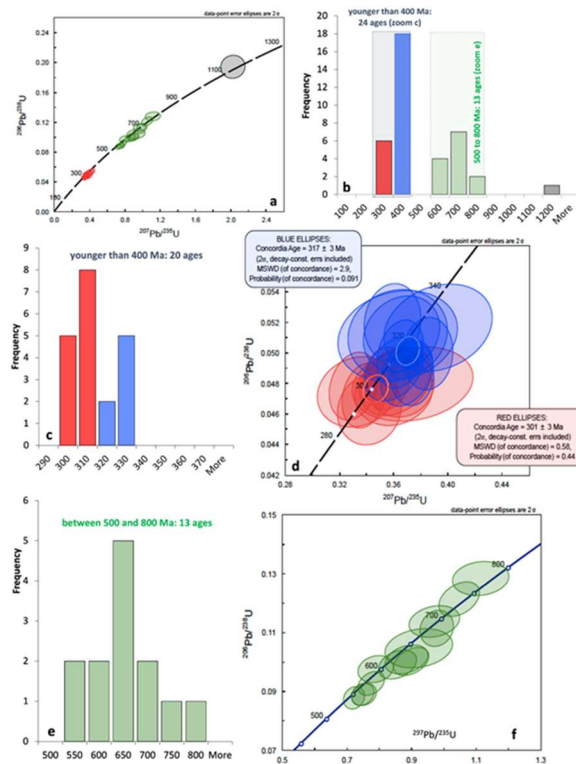


Figure 2. U-Pb Concordia diagrams (a, d and f) and representative histograms (b, c and e) for zircons of representative samples from FNG





**Figure 3.** U-Pb Concordia diagrams (a, d and f) and representative histograms (b, c and e) for zircons of representative samples from FNG.

## References

- Bea, F., Pesquera, A., Montero, P., Torres-Ruiz, J., Gil-Crespo, P.P. (2009). Tourmaline  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  chronology of tourmaline-rich rocks from Central Iberia dates the main Variscan deformation phases. *Geologica Acta*, 7 (4), 399-412.
- Brookfield, M.E., Couto, H., Catlos, E.J., Schmitt, A. (2021). U-Pb SIMS zircon ages for Cambro-Ordovician rocks, Valongo Anticline, northwestern Portugal. *Journal Mediterranean Earth Sciences*, 13, 19-30.
- Carroci, E., Marignac, C., Cathelineau, M., Truche, L., Lecomte, A., Pinto, F. (2019). Rutile from Panasqueira (Central Portugal): An Excellent Pathfinder for Wolframite Deposition. *Minerals*, 9 (1), 9.
- Chappell, B.W., White, A.J.R. (1974). Two contrasting granite types. *Pacific Geology*, 8, 173-174.
- Dias, R., Ribeiro, A. (1995). The Ibero-Armorican Arc: A collision effect against an irregular continent?. *Tectonophysics*, 246, 13-128.
- Ferreira, N., Iglésias, M., Noronha, F., Pereira, E., Ribeiro, A., Ribeiro, M.L. (1987a). Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu enquadramento geodinâmico. In: Bea, F., Carnicero, A., Gonzalo, J., Lopez Plaza, M., Rodriguez Alonso, M. (Ed.), *Geología de los Granitoides y Rocas Asociadas del Macizo Hesperico*, Editorial Rueda, Madrid. Libro de Homenaje a L.C. García de Figuerola, 37-51.
- Ferreira, N., Regêncio Macedo, C.A., Bernardo de Sousa, M. (1987b). Cronostratigrafia dos granitos da região de Moimenta de Beira-Tabuaço-Penedono. *Serviços Geológicos Portugal, Museu Laboratório Mineralogia e Geologia Coimbra*, 287-303.



- Gonçalves, A. (2021). Role of the late-Variscan structures in the emplacement of late-orogenic granitoids in NW Iberian Peninsula. Metallogenic implications in the occurrence of W (Sn) mineralizations. Ph D thesis, Faculty of Sciences, University of Porto, Portugal, 523 páginas.
- Gonçalves, A., Sant'Ovaia, H., Noronha, F. (2020). Geochemical Signature and Magnetic Fabric of Capinha Massif (Fundão, Central Portugal): Genesis, Emplacement and Relation with W–Sn Mineralizations. *Minerals*, 10, 557.
- Gonçalves, A., Sant'Ovaia, H., Noronha, F. (2021). Differentiated granites and critical metal mineralizations in Freixo de Numão W (Sn) district, Northern Portugal. Goldschmidt, on-line conference, <https://doi.org/10.7185/gold2021.7129>.
- Launay, G. (2018). Hydrodynamique des systèmes minéralisés péri-granitiques: étude du gisement à W-Sn-(Cu) de Panasqueira (Portugal). Ph. D. thesis, Université D'Orléans, Francia, 523 páginas.
- Martínez Catalán, J.R., Arenas, R., Abati, J., Sánchez Martínez, S., Díaz García, F., Fernández Suárez, J., González Cuadra, P., Castiñeiras, P., Gómez Barreiro, J., Díez Montes, A., González Clavijo, E., Rubio Pascual, F.J., Andonaegui, P., Jeffries, T.E., Alcock, J.E., Díez Fernández, R., López Carmona, A. (2009). A rootless suture and the loss of the roots of a mountain chain: the Variscan belt of NW Iberia. *Comptes Rendus Geoscience*, 314, 114-126.
- Meiros, C.A.P., Sequeira, A.J.S., Castro, P., Ferreira, N. (2013). New data on the lithostratigraphy of Beiras Group (Schist Greywacke Complex) in the region of Góis-Arganil-Pampilhosa da Serra (Central Portugal). *Cuadernos Laboratorio Xeoloxico Laxe*, 37, 105–124.
- Neiva, A.M.R., Farinha Ramos, J.M. (2010). Geochemistry of granitic aplite-pegmatite sills and petrogenetic links with granites, Guarda-Belmonte area, central Portugal. *European Journal of Mineralogy*, 22, 837-854.
- Neiva, A.M.R., Williams, I.S., Lima, S.M., Teixeira, R. (2012). U–Pb and <sup>39</sup>Ar/<sup>40</sup>Ar data constraining the ages of the source, emplacement and recrystallization/cooling events from late- to post-D<sub>3</sub> Variscan granites of the Gouveia area, central Portugal. *Lithos*, 153, 72–83.
- Pereira, M.F., Díez Fernández, R., Gama, C., Hofmann, M., Gartner, A., Lennemann, U. (2018). S-type granite generation and emplacement during a regional switch from extensional to contractional deformation (Central Iberian Zone, Iberian autochthonous domain, Variscan Orogeny). *International Journal Earth Sciences*, 107, 251–938.
- Ribeiro, A., Quesada, C., Dallmeyer, R.D. (1990). Geodynamic evolution of the Iberian Massif. In: Dallmeyer, R.D., Martínez García, E. (Ed.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 399-410.
- Sousa, M.B. (1982). Litoestratigrafia e estrutura do “Complexo Xisto-Grauváquico” – Grupo do Douro (Nordeste de Portugal). Ph. D. thesis, Museu Laboratório Mineralogia Geologia, Universidade de Coimbra, Portugal, 222 páginas.
- Talavera, C., Montero, P., Martínez Poyatos, D., Williams, I.S. (2012). Ediacaran to Lower Ordovician age for rocks ascribed to the Schist–Graywacke Complex (Iberian Massif, Spain): Evidence from detrital zircon SHRIMP U–Pb geochronology. *Gondwana Research*, 22, 928–942.
- Watson, E.B., Harrison, T.M. (1983). Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. *Earth and Planetary Science Letters* 64, 295-304.
- Zhang, R., Ramos, V., Leal, S., Noronha, F., Pinto, F. (2019). U-Pb geochronology of cassiterites from primary Sn mineralizations in Sn-W Variscan Metallogenic Province, Portugal. In: *Life with Ore Deposits on Earth, 15<sup>th</sup> SGA Biennial Meeting 2019*, volume 1, 357-360.



## Combinación de métodos de laboratorio y modelización para la evaluación de incertidumbres en la técnica de déficit de radón.

*Combination of laboratory and modelling methods for the assessment of uncertainties in the radon-deficit technique.*

Barrio-Parra, F.<sup>1</sup>, Hidalgo, A.<sup>2</sup>, Serrano, H.<sup>1</sup>, Izquierdo-Díaz, M.<sup>1</sup>, Arévalo-Lomas, L.<sup>1</sup>, Biosca, B.<sup>1</sup>,  
Díaz-Curiel, J.<sup>1</sup>, Medina-Ferro, R.<sup>1</sup>, Mazadiago, L.F.<sup>1</sup>, Fernández-Gutiérrez del Álamo, L.J.<sup>1</sup>,  
Ordoñez, A.<sup>3</sup>, Álvarez, R.<sup>3</sup>, Grande, J.A.<sup>4</sup>, Loredo, J.<sup>3</sup>, de Miguel, E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Prospecting & Environment Laboratory (PROMEDIAM). ETS de Ingenieros de Minas y Energía, Universidad Politécnica de Madrid, C/ Alenza 4, 28003 Madrid, España. fernando.barrio@upm.es.

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Geológica y Minera, ETS de Ingenieros de Minas y Energía, Center for Computational Simulation, Universidad Politécnica de Madrid, C/ Ríos Rosas 21, 28003 Madrid, España.

<sup>3</sup> Universidad de Oviedo. Escuela de Ingeniería de Minas y Materiales. C/ Independencia, 13, 33004 Oviedo, Asturias, España.

<sup>4</sup> Centro de Investigación para la Ingeniería en Minería Sostenible, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Huelva, Ctra. Palos de la Frontera, s/n, 21819 Palos de la Frontera, Huelva, España.

**Resumen:** La omnipresencia del radón en el subsuelo y su reparto preferencial con fases orgánicas hacen de este gas un trazador eficaz de la contaminación orgánica. Sin embargo, existen ciertos parámetros ambientales que pueden afectar a su determinación analítica en campo y que, por tanto, pueden agregar factores de confusión en la vinculación del descenso de señal con respecto a la actividad de fondo con la presencia de contaminación orgánica. Entre estos factores se encuentra los cambios verticales y horizontales en la litología, las fluctuaciones de saturación de contaminante con la profundidad, el perfil vertical de humedad del suelo y las oscilaciones térmicas. En este trabajo se presenta un método que combina determinaciones de laboratorio y simulaciones de transporte difusivo para la discusión del papel de estas incertidumbres en las determinaciones realizadas en un emplazamiento objeto de estudio.

**Palabras clave:** caracterización de emplazamientos, contaminación orgánica, técnicas de *screening*.

**Abstract:** The omnipresence of radon in the subsoil and its preferential partitioning with organic phases make this gas an effective tracer of organic pollution. However, certain environmental parameters can affect its analytical determination in the field and, therefore, can be confounding factors in linking the signal reduction relative to the background activity with the presence of organic pollution. These factors include vertical and horizontal changes in lithology, fluctuations in contaminant saturation with depth, vertical soil moisture profile and thermal oscillations. This paper presents a method linking laboratory determinations and diffusive transport simulations to discuss the role of these uncertainties in the field results from an actual study site.

**Keywords:** organic pollution, screening techniques, site characterization.



## 1. Introducción

La caracterización de emplazamientos contaminados es la base para la toma de decisiones sobre el estado medioambiental de un emplazamiento. Las incertidumbres introducidas durante esta etapa pueden provocar una asignación ineficiente de recursos, conllevando sobrecostos en los programas de monitorización y remediación (García-González *et al.*, 2008; Cohen *et al.*, 2016; de Miguel *et al.*, 2018, 2020). La caracterización espacial de la afección por fases libres no acuosas más densas que el agua (DNAPL por sus siglas en inglés) es especialmente complicada, dados los complejos patrones de migración que presentan en el subsuelo, dirigidos gravitacionalmente a través de rutas preferenciales (USEPA, 2003; Fernández *et al.*, 2013).

Una metodología que potencialmente podría utilizarse para la localización de zonas de alta saturación de contaminación orgánica es la técnica de déficit de radón. Esta se fundamenta en la omnipresencia del  $^{222}\text{Rn}$  en los subsuelos, su reparto preferencial con fases orgánicas y su facilidad de detección (Schubert, 2015). El método consiste en caracterizar la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  en la zona vadosa del suelo, a través de la representación de su variabilidad espacial en zonas presuntamente afectadas por fase libre y su comparación con la actividad de fondo, permitiendo detectar zonas con déficit de radón presuntamente afectadas por contaminación orgánica.

Existen varios factores de incertidumbre que podrían interferir en la correcta interpretación de los resultados de campo. Entre estos se encuentran:

- Cambios verticales en la litología: Estos llevan asociadas diferencias en el contenido de Ra y textura y por tanto en la producción local de radón. Asimismo, la variabilidad vertical puede suponer diferencias en parámetros que afectan al

transporte difusivo como la tortuosidad y la permeabilidad al aire (Cothorn y Smith, 1987; Castelluccio *et al.*, 2015; Cohen *et al.*, 2016; Chitra *et al.*, 2018).

- La variabilidad vertical en los perfiles de humedad: El radón tiene afinidad por la fase acuosa, por lo que la presencia de agua en el espacio de poro puede producir un descenso en la señal de radón medida en la fase gas (Höhener y Surbeck, 2004).
- Oscilaciones térmicas: La variabilidad del perfil vertical de temperatura puede afectar a la longitud a las medidas de  $^{222}\text{Rn}$  el subsuelo (Schubert y Schultz, 2002; Schubert, 2015; Yang *et al.*, 2019; de Miguel *et al.*, 2020; Barrio-Parra *et al.*, 2021).

Por los motivos anteriormente citados, el objetivo de este trabajo es la presentación de los resultados de simulación obtenidos con un modelo de libre distribución (1D\_RnDPM), desarrollado para la evaluación del impacto de estos factores de confusión (Barrio-Parra *et al.*, 2022) en la interpretación de los resultados de campo obtenidos en un emplazamiento afectado por DNAPLs. El modelo se complementa con una metodología de laboratorio para la obtención de los parámetros necesarios para su ejecución.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Área de estudio,

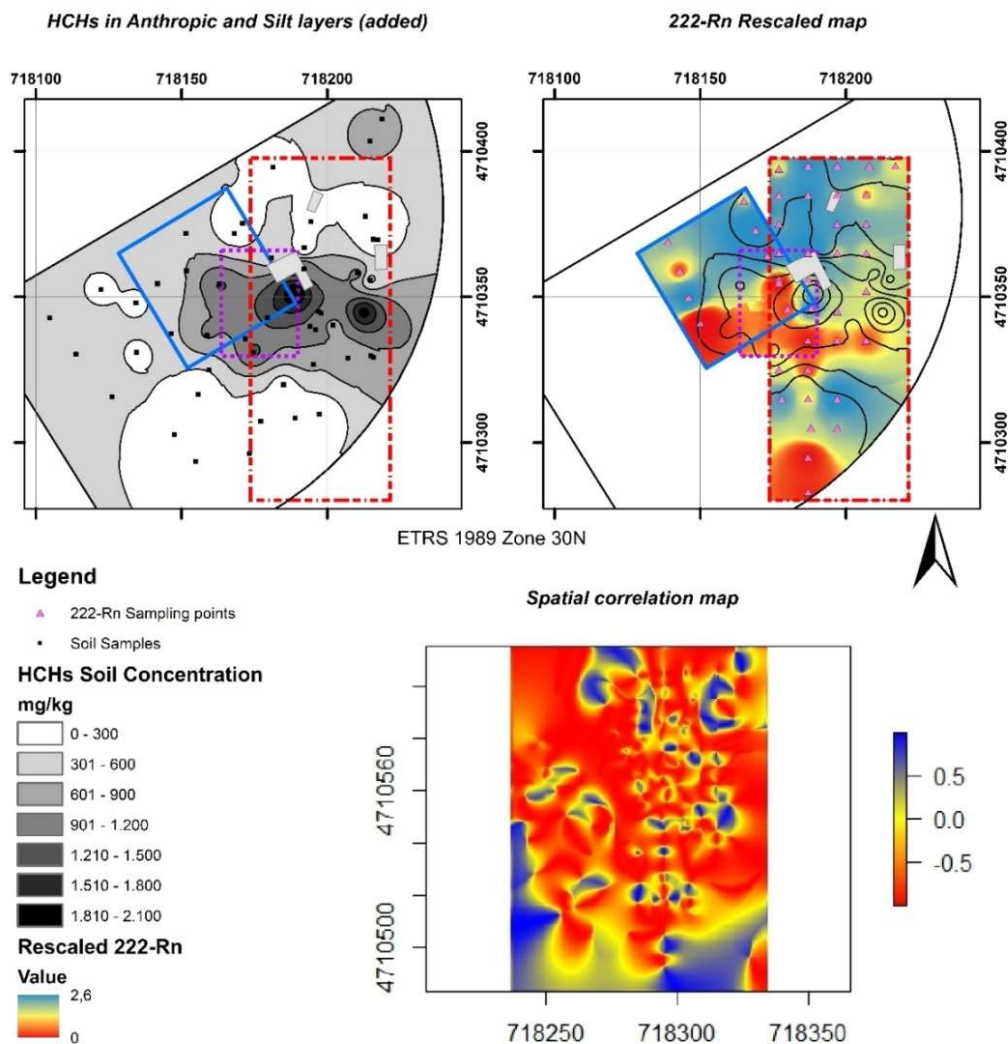
El modelo presentado ha sido aplicado a una zona de estudio situada aguas abajo de un vertedero en el que, según las estimaciones, se depositaron entre 30.000 a 80.000 toneladas de residuos producidos durante la fabricación del lindano ( $\gamma$ -Hexaclorociclohexano o  $\gamma$ -HCH). El lindano fue producido por una antigua compañía química para su empleo como biocida hasta que fue incluido en el Convenio de Estocolmo como Contaminante Orgánico



Persistente (UNEP, 2009; Fernández *et al.*, 2013).

La secuencia litológica en el área de estudio consiste en un relleno antrópico superficial (5 m), limos (8 m), gravas (3 m) y margas (sustrato rocoso). El suelo está contaminado por los lixividos generados en el vertedero, afectando tanto a la zona vadosa como a las aguas subterráneas, con HCHs, hidrocarburos y metales, formando un DNAPL. Las concentraciones máximas del sumatorio de isómeros de HCH registradas en las capas antrópica y de limos fueron, respectivamente,

2050 mg kg<sup>-1</sup> y 1460 mg kg<sup>-1</sup>. Los estudios de campo realizados en la zona (Barrio-Parra *et al.*, 2021) mostraron una correlación negativa entre el descenso de señal de radón y el aumento de concentraciones en los niveles de relleno antrópico y limos (Figura 1). Las heterogeneidades litológicas verticales introducen incertidumbres sobre la capacidad migratoria del <sup>222</sup>Rn y, por tanto, de su capacidad de detección de contaminación orgánica en la capa de limos. En consecuencia, es interesante la aplicación de un modelo que ayude a explicar los resultados experimentales obtenidos en campo.



**Figura 1.** Concentraciones de HCH aditivas en las capas de antrópico y limos, mapa de déficit de radón y matriz de correlación espacial (Barrio-Parra *et al.*, 2021).



## 2.2. Descripción del modelo.

El mecanismo de transporte considerado en este trabajo es el difusivo. La relevancia del mecanismo advectivo se asume únicamente en los primeros centímetros del suelo donde el gradiente de presiones es significativo. Por tanto, el modelo de transporte de  $^{222}\text{Rn}$  (One Dimensional  $^{222}\text{Rn}$  Diffusion and Partition Model o 1D\_RnDPM) considera únicamente el proceso de transporte por mecanismo difusivo. El modelo pretende reproducir los siguientes procesos:

1. Generación y decaimiento radiactivo de  $^{222}\text{Rn}$  en el espacio de poro.
2. Reparto del  $^{222}\text{Rn}$  con las fases orgánicas (NAPL) y acuosas.

$$\frac{dA_g}{dt} = D_{eff} \frac{\partial^2 A_g}{\partial x^2} + S_t - A_g \cdot \lambda \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

- $A_g = A_g(x, t)$ : Actividad de  $^{222}\text{Rn}$  en la fase gas del suelo [ $\text{Bq}/\text{m}^3$ ] a la profundidad  $x$  [ $\text{m}$ ] y en el tiempo  $t$  [ $\text{s}$ ].
- $D_{eff}$ : Coeficiente de difusión efectiva [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ].
- $S_t$ : Tasa de liberación de radón al espacio de poro corregida por la temperatura [ $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ].
- $\lambda$ : Tasa de decaimiento de primer orden del  $^{222}\text{Rn}$  [ $\text{s}^{-1}$ ] =  $2.1 \cdot 10^{-6}$ .

El modelo cuenta además con algoritmos para el cálculo del reparto de radón por presencia de fases acuosas y orgánicas (en este trabajo se han considerado los coeficientes de reparto NAPL/aire  $K_{\text{NAPL}} = 13$  (Schubert *et al.*, 2002 y 2005) y aire/agua  $H' = 4.4$  (Höhener y Surbeck 2004)), para la estimación del perfil vertical de humedad, la representación de las oscilaciones térmicas a lo largo del perfil, así como para el cálculo del coeficiente de difusión efectiva en función de la tortuosidad y la temperatura en cada punto del perfil. Los detalles de las ecuaciones empleadas puede consultarse en Barrio-Parra *et al.* (2022).

3. Difusión en la fase vadosa considerando una condición de contorno Dirichlet en la parte superior del sistema, representando una actividad de  $0 \text{ Bq m}^{-3}$  debida a la dilución atmosférica.

El código está diseñado en Programación Orientada a Objetos en Matlab<sup>®</sup> y requiere cierta información del usuario para ejecutarse, entre la que consta un fichero Excel con información litológica (profundidad de cada capa, concentración de equilibrio ( $C_{eq}$  [ $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ])) obtenida con el método de la cámara de acúmulo, densidad aparente del material o contenido de NAPL en el espacio de poro de cada capa. El proceso de liberación de  $^{222}\text{Rn}$ , difusión y decaimiento se considera de forma conjunta en la siguiente ecuación (Ecuación 1)

## 2.3. Métodos de laboratorio.

Con el objetivo de poder utilizar de forma directa el modelo difusivo, este trabajo presenta una metodología de laboratorio que permita la obtención de valores para los parámetros de entrada del 1D\_RnDPM: Concentración de Equilibrio ( $C_{eq}$  [ $\text{Bq m}^{-3}$ ]), densidad aparente del material ( $\rho$  [ $\text{kg m}^{-3}$ ]) y porosidad total de cada capa de suelo ( $\theta$  [-]). Para caracterizar las diferentes tasas de generación de  $^{222}\text{Rn}$  en el perfil vertical del emplazamiento, se emplearon dos muestras compuestas obtenidas de sondeos en las capas de relleno antrópico y limos, respectivamente. Las muestras cribadas (a



una fracción <2 mm) y secadas a 110 °C fueron almacenadas en un contenedor de acumulación (AlphaGUARD emanation and calibration container-Genitorn Instruments, Frankfurt, Germany). Se monitorizó la evolución de la actividad de  $^{222}\text{Rn}$  en la cámara empleando un monitor de Radón Sarad RTM 2200. Los datos obtenidos fueron empleados para hallar la concentración de equilibrio  $C_{eq}$  [ $\text{Bq m}^{-3}$ ] siguiendo la metodología propuesta por Hassan (2014). La densidad aparente de las

muestras ( $\rho$  [ $\text{kg m}^{-3}$ ]) y la densidad de la fase sólida fueron determinadas por triplicado siguiendo, respectivamente, las normas ISO (International Organization for Standardization) 11272 (2017) e ISO 11508 (2017).

Los resultados obtenidos fueron empleados para plantear siete simulaciones distintas en las que se varió la posición en profundidad de la afección por NAPL (Tabla 1).

*Tabla 1. Resumen de los escenarios representados en cada simulación.*

| Número de simulación | Espesor de la capa [m]   | Espesores de perfil afectados por NAPL medidos desde la superficie [m] |
|----------------------|--------------------------|--|
| 1                    | Antrópico: 4<br>Limos: 6 | Sin NAPL   |
| 2                    | Antrópico: 4<br>Limos: 1 | Sin NAPL   |
| 3                    | Antrópico: 4<br>Limos: 6 | 0,5-1,5  |
| 4                    | Antrópico: 4<br>Limos: 6 | 2,5-3,5  |
| 5                    | Antrópico: 4<br>Limos: 6 | 4,5-5,5  |
| 6                    | Antrópico: 4<br>Limos: 6 | 8,5-9,5  |
| 7                    | Antrópico: 4<br>Limos: 6 | 0 -10  |

### 3.Resultados

Las concentraciones de equilibrio obtenidas para las dos litologías (nivel de rellenos antrópicos y limos) con la aplicación del método de la cámara de acumulo fueron, respectivamente, de  $133,7 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $79,4 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  con intervalos de confianza no superpuestos. La porosidad rellena de NAPL se calculó a través de los resultados de los estudios de porosidad para ambas capas y las concentraciones máximas de

HCHs obtenidas para el emplazamiento, obteniendo respectivamente valores de 0,0014 y 0,0019 para las capas de antrópico y limos (valores muy similares a los empleados por otros autores en trabajos de simulación como el de Höhener y Surbeck (2004)).

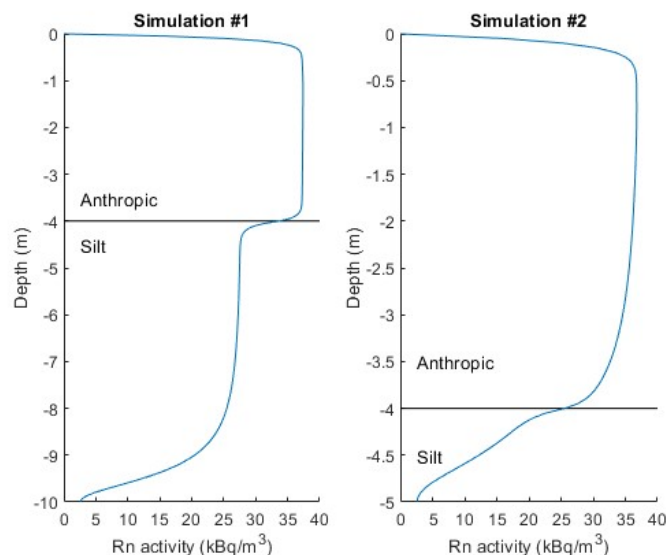
La Figura 2 muestra los resultados obtenidos para las Simulaciones #1 y #2. Estas dos simulaciones pretenden mostrar el efecto en la variación del nivel freático en la zona de estudio a través de la



modificación del espesor de la capa inferior de la zona vadosa (capa de limos). En esta figura se puede observar que el modelo predice un descenso de señal debido al cambio en el perfil vertical de humedad en el subsuelo. Sin embargo, este cambio no produciría diferencias significativas a la profundidad de toma de muestra (0,8 m).

La Figura 3 muestra un ejemplo de cómo el modelo reproduce la variabilidad temporal de la señal de radón a diferentes profundidades de interés. En este caso, se

ha optado por reproducir, para el caso de la Simulación #1 (sin contaminación en ningún nivel de profundidad), la actividad en las profundidades empleadas para el muestreo de gases en el emplazamiento (0,8 y 1,8m) y a una profundidad superficial de 0,2 m. En la figura puede observarse cómo el modelo recoge el comportamiento oscilatorio de la señal debida a las fluctuaciones diurnas de temperatura y cómo este es mucho más notable en la zona superficial.

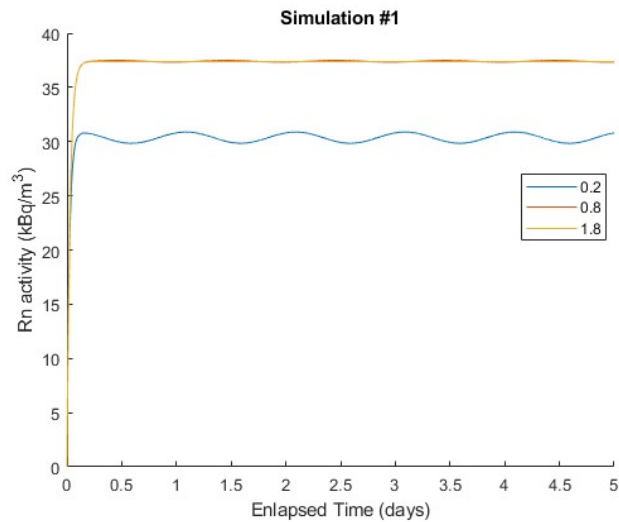


*Figura 2. Ejemplos de perfiles de actividad de Rn obtenidos en las dos primeras simulaciones. La línea continúa muestra el cambio litológico vertical (Barrio-Parra et al., 2021).*

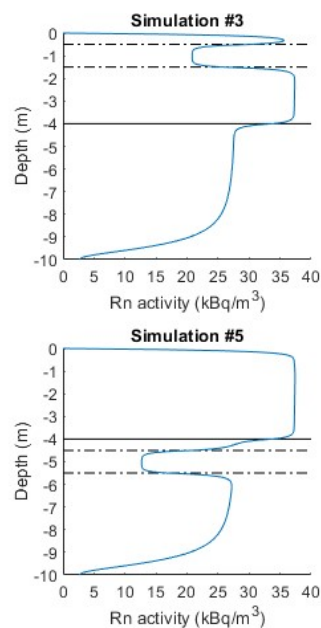
La Figura 4 muestra algunos ejemplos de los resultados obtenidos con las simulaciones. En ellos puede comprobarse una alta dependencia de la posición vertical de la afección de la contaminación en el descenso de señal de radón. Los resultados

sugieren, por tanto, que las correlaciones espaciales halladas en campo se deben a la contaminación de perfiles completos (niveles de relleno antrópico y limos) en la zona vadosa producidos por vertidos de origen superficial.





*Figura 3. Evolución temporal en la señal de radón obtenida a tres profundidades (Barrio-Parra et al., 2021).*



*Figura 4. Ejemplos de perfiles de actividad de Rn obtenidos en dos simulaciones. La posición de la zona afectada viene indicada por líneas horizontales discontinuas (Barrio-Parra et al., 2021).*

## Conclusiones

Tanto el modelo difusivo como las metodologías de laboratorio presentadas en este trabajo han resultado de utilidad para discutir las incertidumbres derivadas de la interpretación de los datos de déficit de radón obtenidos en campo.

El modelo de producción, reparto y

difusión de radón en la zona vadosa del suelo presentado en este trabajo, así como las metodologías de laboratorio presentadas, han permitido evaluar los efectos sobre el perfil de actividad de  $^{222}\text{Rn}$  de la variabilidad litológica vertical, los cambios en la profundidad y espesor de la contaminación orgánica, las variaciones en el perfil vertical de humedad y las oscilaciones térmicas diurnas. Las



metodologías de laboratorio que permiten la obtención de parámetros específicos de cada emplazamiento resultan de utilidad para la discusión sobre si los descensos producidos en la actividad de  $^{222}\text{Rn}$  con respecto a la actividad de fondo están originados por la presencia de NAPL o por las reducciones naturales asociadas a factores de confusión como la proximidad del nivel freático, los cambios en temperatura o las variaciones en el contenido de Ra debidas a cambios estatigráficos. Los resultados resaltan que los cambios en la actividad de radón se producen únicamente en la vecindad de la profundidad afectada por las fases

orgánicas cuando su migración se debe, exclusivamente, a un mecanismo difusivo, por lo que, en ausencia de transporte por advección, la técnica de déficit de radón es de utilidad tan sólo cuando las muestras de aire del suelo se obtienen en la proximidad de la capa contaminada o en aquellos emplazamientos en los que el perfil está homogéneamente contaminado.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de este trabajo por el programa de investigación CARESOIL-CM (P2018/EMT-4317) de la Comunidad de Madrid.

### Referencias

- Barrio-Parra, F., Hidalgo, A., Izquierdo-Díaz, M., Arévalo Lomas, L., de Miguel, E. (2022). 1D\_RnDPM: A freely available  $^{222}\text{Rn}$  production, diffusion, and partition model to evaluate confounding factors in the radon-deficit technique. *Science Total Environment*, 807, 150815.
- Barrio-Parra, F., Izquierdo-Díaz, M., Díaz-Curiel, J., De Miguel, E. (2021). Field performance of the radon-deficit technique to detect and delineate a complex DNAPL accumulation in a multi-layer soil profile. *Environmental Pollution*, 269, 116200.
- Castelluccio, M., De Simone, G., Lucchetti, C., Moroni, M., Salvati, F., Tuccimei, P. (2015). A new technique to measure in situ soil gas permeability. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 56–59.
- Chitra, N., Danalakshmi, B., Supriya, D. (2018). Study of Radon and Thoron exhalation from soil samples of different grain sizes. *Applied Radiation Isotopic*, 133, 75–80.
- Cohen, G.J.V., Jousse, F., Luze, N. (2016). LNAPL source zone delineation using soil gases in a heterogeneous silty-sand aquifer. *Journal Contamination Hydrology*, 192, 20–34.
- Cothern, R., Smith, J.E. (1987). *Environmental Radon*. Environmental Science Research, New York, USA.
- De Miguel, E., Barrio-Parra, F., Elío, J. (2018). Applicability of radon emanometry in lithologically discontinuous sites contaminated by organic chemicals. *Environmental Science Pollution Ressearch*, 25, 20255–20263.
- De Miguel, E., Barrio-Parra, F., Izquierdo-Díaz, M., Fernández, J., García González, J.E., Alvarez, R. (2020). Applicability and limitations of the radon-deficit technique for the preliminary assessment of sites contaminated with complex mixtures of organic chemicals : A blind field-test. *Environmental International*, 138, 105591.
- Fernández, J., Arjol, M.A., Cacho, C. (2013). POP-contaminated sites from HCH production in Sabiñánigo, Spain. *Environmental Science Pollution Ressearch*, 20, 1937–1950.
- García-González, J.E., Ortega, M.F., Chacón, E., Mazadiego, L.F., de Miguel, E. (2008). Field validation of radon monitoring as a screening methodology for NAPL-contaminated sites. *Applied Geochemistry*, 23, 2753–2758.
- Hassan, N.M. (2014). Radon emanation coefficient and its exhalation rate of wasted petroleum samples associated with petroleum industry in Egypt. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 299, 111–117.
- Höhener, P., Surbeck, H. (2004). Radon-222 as a Tracer for Nonaqueous Phase Liquid in the Vadose Zone: Experiments and Analytical Model. *Vadose Zo Journal*, 3, 1276.
- ISO 11272 (2017). Soil quality -- Determination of dry bulk density
- ISO 11508 (2017). Determination of particle density
- Schubert, M. (2015). Using radon as environmental tracer for the assessment of subsurface Non-Aqueous Phase Liquid



(NAPL) contamination – A review. *European Physical Journal Spectrometry Top*, 224, 717–730.

Schubert, M., Freyer, K., Treutler, H.C., Weiss, H. (2002). Using radon-222 in soil gas as an indicator of subsurface contamination by non-aqueous phase-liquid (NAPLs). *Geophysical International*, 41, 433–437.

Schubert, M., Peña, P., Balcázar, M., Meissner, R. (2005). Determination of radon distribution patterns in the upper soil as a tool for the localization of subsurface NAPL contamination. *Radiation Measurement*, 40, 633–637.

Schubert, M., Schultz, H. (2002). Diurnal Radon Variations in the Upper Soil Layers and At the Soil-Air Interface Related To Meteorological Parameters. *Health Physical*, 83, 91–96.

UNEP (2009). Stockholm convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). United Nations Environ. Program. 52

USEPA (2003). The DNAPL Remediation Challenge: Is There a Case for Source Depletion? National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, Ohio, USA.

Yang J, Busen H, Scherb H, Hurkamp, K., Gio, Q., Tschiersch, J. (2019). Modeling of radon exhalation from soil influenced by environmental parameters. *Science Total Environment*, 656, 1304–1311.



## **Radioatividade de resíduos mineiros da exploração de carvão na Bacia Carbonífera do Douro (Portugal) - efeitos da autocombustão.**

*Radioactivity of coal mining wastes in the Douro Coalfield (Portugal) - effects of self-combustion.*

**Filho, J.E.<sup>1</sup>, Ribeiro, J.<sup>2,3</sup>, Pereira, A.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra; josegustobef@gmail.com

<sup>2</sup> Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra; joana.ribeiro@uc.pt

<sup>3</sup> Instituto de Ciências da Terra - Polo da Universidade de Porto;

<sup>4</sup> Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra; Centro de Investigação da Terra e do Espaço da Universidade de Coimbra; apereira@dct.uc.pt

**Resumo:** Na Bacia Carbonífera do Douro, a maior ocorrência de carvão em Portugal, foi explorado carvão do tipo antracite durante quase dois séculos. Dessa atividade resultou a deposição de resíduos mineiros em dezenas de escombrelas. A autocombustão de cinco dessas escombrelas foi induzida por incêndios florestais, agravando os impactes ambientais associados à deposição dos resíduos mineiros. Este trabalho tem como objetivo determinar a concentração de atividade de radionuclídeos nos resíduos mineiros queimados e não queimados, assim como a exalação e emanação de gás radão e torão. Utilizaram-se técnicas de espectrometria de radiação gama para determinação da concentração de atividade de radionuclídeos e espectroscopia de radiação alfa para determinação da taxa de exalação e emanação do gás radão e torão. Os resultados indicam que os materiais queimados apresentam concentrações de atividade de radionuclídeos mais elevadas, assim como taxas de exalação e coeficiente de emanação mais elevada. Conclui-se que a autocombustão de resíduos mineiros de carvão aumenta o potencial risco de exposição ao gás radão e torão, principalmente nas áreas envolventes às escombrelas.

**Palavras-chave:** autocombustão, carvão, espectrometria de radiação gama, exalação e emanação, radão e torão, risco de exposição.

**Abstract:** In the Douro Coalfield, the largest occurrence of coal in Portugal, anthracite coal type was exploited for almost two centuries. From that, activity resulted in deposition of mining residues in dozens of waste piles. Forest fires, aggravating the environmental impacts, associated with the deposition of mining residues, induced the self-combustion of five of these waste piles. This work aims to determine the activity concentration of radionuclides in burned and unburned mining residues, as well as the exhalation and emanation of radon and thoron gas. Gamma-ray spectrometry was used to determine the activity concentration of radionuclides and alpha radiation spectroscopy was used to determine exhalation and emanation of radon and thoron gas. The results indicate that the burned materials present higher activity concentrations of radionuclide activity, as well as higher exhalation rate and emanation coefficient. It is concluded that the self-combustion of coal mining residues increases the potential risk of exposure to radon and thoron gas, especially in areas surrounding the waste piles.



**Keywords:** coal, exhalation and emanation, gamma-ray spectrometry, radioactivity, radon and thoron, risk of exposure, self-combustion.

## 1. Introdução

As atividades mineiras para exploração de carvão na Bacia Carbonífera do Douro (BCD) começaram no século XVIII, antes de existir qualquer instituição ou legislação que garantissem ou regulassem aspetos relacionados com a integridade ambiental. Dessa atividade mineira resultaram, não só impactes positivos no desenvolvimento social e económico da região, como também impactes negativo no ambiente. As escombrelas de carvão provenientes desta exploração são um dos principais focos de preocupações ambientais, principalmente pelo potencial de contaminação de solos, águas e atmosfera das áreas envolventes devido a mobilização de contaminantes.

Na BCD foram identificadas mais de vinte escombrelas, que são constituídas por rejeitos da exploração mineira, incluindo fragmentos de carvão e de outras litologias do encaixante (Ribeiro *et al.*, 2011). Por esse motivo, as escombrelas da BCD apresentam uma variabilidade composicional significativa, variando entre materiais com teores elevados de matéria orgânica (xistos carbonosos), e materiais sem ou com muito pouca matéria orgânica (arenitos).

Dessas escombrelas, cinco estiveram ou estão em processo de autocombustão, sempre induzido por incêndios florestais. O processo de autocombustão nestas escombrelas é muito heterogéneo, sendo que não afeta a totalidade do volume de material (Ribeiro *et al.*, 2010 y 2022). Por esse motivo, nestas escombrelas é possível identificar áreas queimadas e áreas não queimadas. A escombrela de São Pedro da Cova (em Gondomar, Portugal) está

atualmente em autocombustão e a ignição ocorreu em 2005. A quantidade de carvão que existe na escombrela atua como combustível para a combustão, dependente também do oxigénio da atmosfera. Esta escombrela situa-se nas imediações de zonas habitadas e onde existem infraestruturas sociais e desportivas.

O processo de autocombustão nestas escombrelas é responsável pelo agravamento do impacte ambiental associado à deposição de resíduos mineiros, devido à mobilização de elementos ou compostos potencialmente tóxicos para as áreas envolventes, através da emissão de compostos orgânicos voláteis e partículas sólidas para a atmosfera, e à lixiviação de elementos para os solos e águas. A combustão conduz ao consumo do carbono e, conseqüentemente, à volatilização de alguns elementos e à concentração e alteração do modo de ocorrência de outros (Ribeiro *et al.*, 2010 y 2022).

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo contribuir para o estudo dos impactes ambientais e na saúde humana associados à autocombustão de escombrelas de carvão da BCD através da caracterização da radioatividade dos materiais queimados e não queimados que constituem a escombrela de São Pedro da Cova e da avaliação do risco radiológico.

## 2. Enquadramento Geográfico e Geológico

A área de estudo localiza-se na BCD, que é a maior ocorrência de carvão de Portugal, com aproximadamente 53 km de comprimento e uma variabilidade de espessura de até 250 m (Pinto de Jesus,

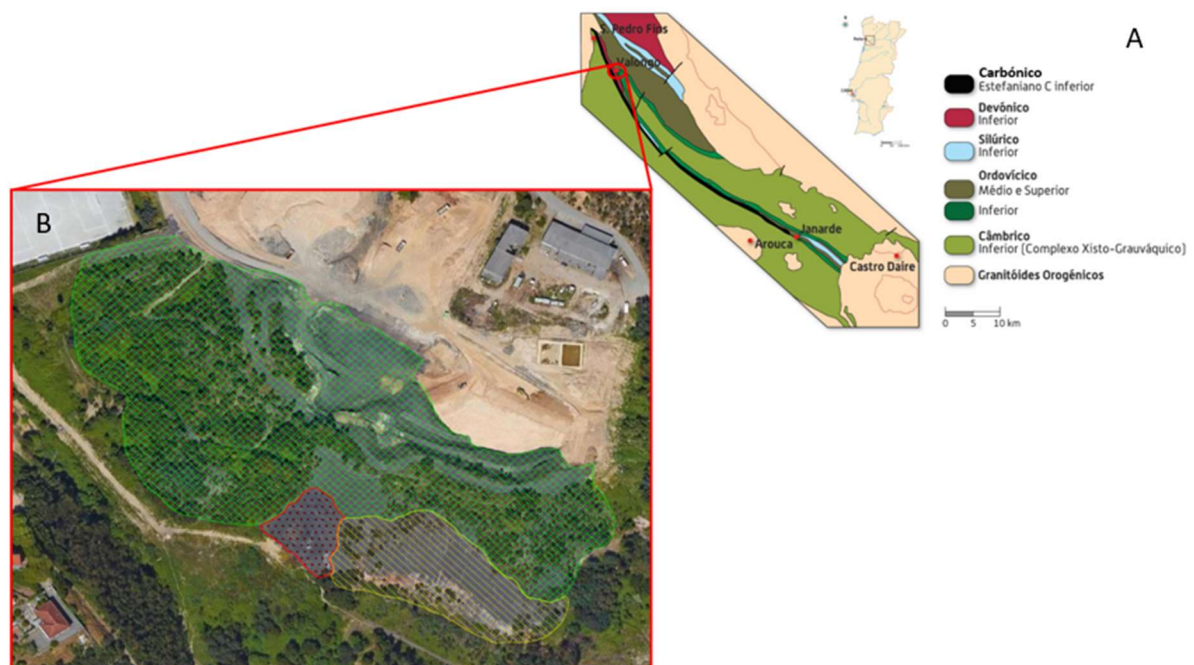


2003). Com uma direção NO/SE, geograficamente está inserida entre São Pedro Fins (a Este do Porto) até Janarde (a Este de Arouca) (Figura 1). Esta estrutura localizada na Zona Centro-Ibérica tem uma idade referente ao Estefaniano C inferior (Pinto de Jesus, 2003).

O carvão da BCD é classificado como antracite A (ISO 11760, 2005), e foi explorado por quase 200 anos, entre 1795 e 1992. Estas explorações foram localizadas

em duas áreas mineiras principais: São Pedro da Cova e Pejão; existiram ainda diversas e dispersas pequenas minas ao longo da bacia. O carvão explorado nestas minas era utilizado maioritariamente para a produção de energia na central termoelétrica da Tapada do Outeiro.

Na Figura 1 apresenta-se o enquadramento geográfico e geológico da BCD, assim como uma imagem área geral da escombreira de São Pedro da Cova.



**Figura 1.** A) Enquadramento geográfico e geológico da BCD (adaptado de Ribeiro et al., 2010); B) Imagem área da escombreira de São Pedro da Cova, com identificação da área queimada (a amarelo), da área atualmente em autocombustão (a vermelho) e da área não queimada (a verde) (Google Earth, acedido em 2022).

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1 Trabalho de campo e amostragem.

Para reconhecimento de campo da escombreira, foi efetuada uma varredura nas áreas queimadas e não queimadas, com um espectrómetro de radiação gama portátil (RS-230), que permite uma

identificação preliminar da radiação. Este equipamento, do Laboratório de Radioatividade Natural da Universidade de Coimbra (LRN-UC), tem um detetor de óxido de germanato de bismuto, e a capacidade de determinar a radiação gama total (em choques por segundo, cps), e quantificar a concentração dos elementos radioativos naturais K (em %), U e Th (em ppm).

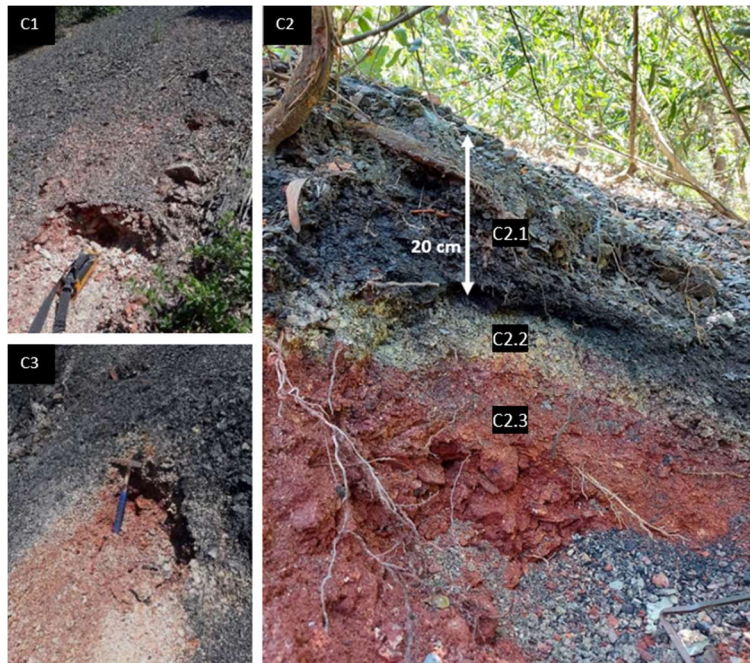


Com base nos resultados obtidos pelo levantamento acima referido, foram selecionados locais de amostragem de material da escombreira que fossem representativos do ambiente em estudo, e que incluem áreas queimadas e não

queimadas. A Figura 2 mostra a localização dos pontos de amostragem e que são os seguintes: amostras C4 e C5 - amostras de material não queimado; amostras C1, C2 e C3 - amostras de material queimado.



**Figura 2.** Vista geral da área do talude SW da escombreira de São Pedro Cova com identificação dos locais de recolha de amostras (Google Earth, acedido em 2022)



**Figura 3.** Locais de amostragem do material queimado correspondente às amostras C1, C2 (3 subamostras relativas aos 3 níveis diferenciados, C2.1, C2.2 e C2.3) e C3.

No ponto de amostragem C2 foram colhidas três subamostras a diferentes profundidades, uma vez que o material

apresenta cor e textura diferenciada, conforme se pode observar na Figura 3 (C2.1-camada cinzento escuro, C2.2-camada



esbranquiçada, C2.3-camada avermelhada). Para cada amostra foram recolhidos 1 a 1,5 k de material.

Além da distinção com base na observação visual (cor e textura), estas camadas apresentam diferenças na composição petrográfica, mineralógica, composição química e permeabilidade (Martins, 2021; Espinha Marques *et al.*, 2021). No geral, considera-se que a camada mais superficial foi menos afetada pela combustão, enquanto a camada mais interna terá sido sujeita a temperaturas de combustão mais elevadas, até profundidades que permitissem o acesso ao oxigénio necessário para alimentar a combustão. No caso dos locais onde se observa a camada intermédia, esta poderá resultar de processos de percolação e lixiviação na escombreira nas áreas já queimadas.

### 3.2. Preparação de amostras.

No laboratório as amostras foram secas em estufa (<40°C) e moídas para obtenção de material com partículas de dimensão inferior a 2 mm. Depois de moídas, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas para obtenção de fração necessária para análise.

Seguindo os protocolos do LRN-UC para a determinação das concentrações de atividade isotópica de amostras sólidas em condições padrão, cada uma das amostras foi transferida para um recipiente do tipo *Marinelli* com volume de 0,3 L, ao qual equivale aproximadamente 0,5 k. A partir deste momento o recipiente é fechado, e armazenado durante, no mínimo, 21 dias para a obtenção do equilíbrio isotópico. Depois de atingido o equilíbrio isotópico procede-se à análise das amostras.

### 3.3. Determinação da radiação gama total.

As concentrações de atividade isotópica de diferentes radionuclídeos nas amostras foram medidas com um espectrómetro de radiação gama com detetor de iodeto de sódio (NaI) revestido de chumbo para a diminuição de radiação de fundo, da marca Ortec, e com 1024 canais no sistema de deteção. Cada amostra foi analisada durante 36 000 segundos para a obtenção do perfil espectral de radiação gama com maior resolução possível. O *software* Scintivision 32 da Ortec permite fazer a análise dos perfis.

Para determinar a concentração de atividade do U é medida a atividade do Ra<sup>226</sup> que resulta da atividade em equilíbrio do Bi<sup>214</sup> (isótopo com maior atividade gama da série de decaimento do U<sup>238</sup>) com pico de energia a 1764 keV; assumindo que o Ra<sup>226</sup> e o Bi<sup>214</sup> estão em equilíbrio secular, determina-se a concentração de atividade do U<sup>238</sup> nas amostras. Para a determinação da concentração de atividade do Th<sup>232</sup> utiliza-se a atividade de Tl<sup>208</sup> com 2614 keV no seu pico de energia, como indicador de atividade de Th<sup>232</sup>. No caso do K, este é estimado de forma direta a partir da atividade de K<sup>40</sup> e pico de energia em 1460 keV.

### 3.4. Determinação da taxa de exalação e coeficiente de emanação.

Para determinar o potencial de produção do gás radão e torão, os recipientes do tipo *Marinelli*, utilizados para quantificação de radioisótopos no espectrómetro de NaI, são abertos e colocados em contentores metálicos com volume de 5 L. Os contentores são selados e as amostras ficam no seu interior durante, no mínimo, 21 dias, para que se atinja o equilíbrio isotópico entre o radão (Rn<sup>222</sup>) e o torão (Rn<sup>220</sup>) e os respetivos progenitores, chamado de método da acumulação (Pereira *et al.*, 2017).





Utilizando o equipamento *AlphaGuard DF2000*, é bombeado ar para dentro da câmara de ionização com um fluxo de 2 L/min, de acordo com o protocolo de medição constante de Rn/Tn 2L, que permite distinguir as atividades de Rn<sup>222</sup> do Rn<sup>220</sup> (Domingos *et al.*, 2021). Na câmara de ionização o ar é bombeado durante 3 minutos, e a concentração de atividade total de Rn<sup>222</sup> e Rn<sup>220</sup> é determinada. (Domingos *et al.*, 2021).

#### 4. Resultados e Discussão

##### 4.1. Concentração de radioisótopos.

Na Tabela 1 apresentam-se os resultados registados a partir da análise no espectrómetro de radiação gama de laboratório, que permitiu determinar a concentração de atividade do K, U e Th e, a partir destes, estimar a concentração elementar desses mesmos elementos.

Apresentam-se ainda valores de referência de carvões mundiais (Ketris and Yudovich, 2009; UNSCEAR, 2016).

Relativamente às concentrações de atividade do K<sup>40</sup>, verifica-se que as amostras queimadas apresentam valores mais elevados do que as amostras não queimadas, variando entre atividades na ordem dos 690 Bq kg<sup>-1</sup> e 919 Bq kg<sup>-1</sup>. No caso da concentração de atividade do U (obtida a partir do Bi<sup>214</sup>), as diferenças entre material queimado e não queimado não são tão evidentes, e os valores variam entre 43,7 Bq kg<sup>-1</sup> e 63,6 Bq kg<sup>-1</sup>. Em relação à concentração de atividade do Th (obtida a partir do Tl<sup>208</sup>) parece haver uma tendência para valores mais elevados nas amostras queimadas, sendo que os valores variam entre 59,13 Bq kg<sup>-1</sup> e 86,44 Bq kg<sup>-1</sup>. Este padrão de distribuição mantém-se nas concentrações elementares.

**Tabela 1.** Concentração de atividade do K, U e Th e concentração elementar estimada nas amostras estudadas e valores de referência de carvões mundiais.

|                       |      | Concentração de atividade (Bq kg <sup>-1</sup> ) |                      |                      | Concentração elementar |                  |                  |
|-----------------------|------|--|----------------------|----------------------|------------------------|------------------|------------------|
|                       |      | K  | U                    | Th                   | K (%)                  | U (ppm)          | Th (ppm)         |
| Material Queimado     | C1   | 917,00   | 58,62                | 72,76                | 2,93                   | 4,75             | 17,91            |
|                       | C2.1 | 701,23   | 43,73                | 59,46                | 2,24                   | 3,54             | 14,63            |
|                       | C2.2 | 919,74   | 61,72                | 59,13                | 2,94                   | 5,00             | 14,55            |
|                       | C2.3 | 789,05   | 49,71                | 86,44                | 2,52                   | 4,03             | 21,27            |
|                       | C3   | 839,75   | 63,64                | 71,65                | 2,69                   | 5,15             | 17,63            |
| Material Não Queimado | C4   | 700,55   | 51,99                | 68,87                | 2,24                   | 4,21             | 16,95            |
|                       | C5   | 690,75   | 63,05                | 60,75                | 2,21                   | 5,11             | 14,95            |
| Carvões mundiais      |      | 10-785 <sup>a</sup>                              | 7,8-557 <sup>a</sup> | 3,7-170 <sup>a</sup> | -                      | 2,4 <sup>b</sup> | 3,3 <sup>b</sup> |

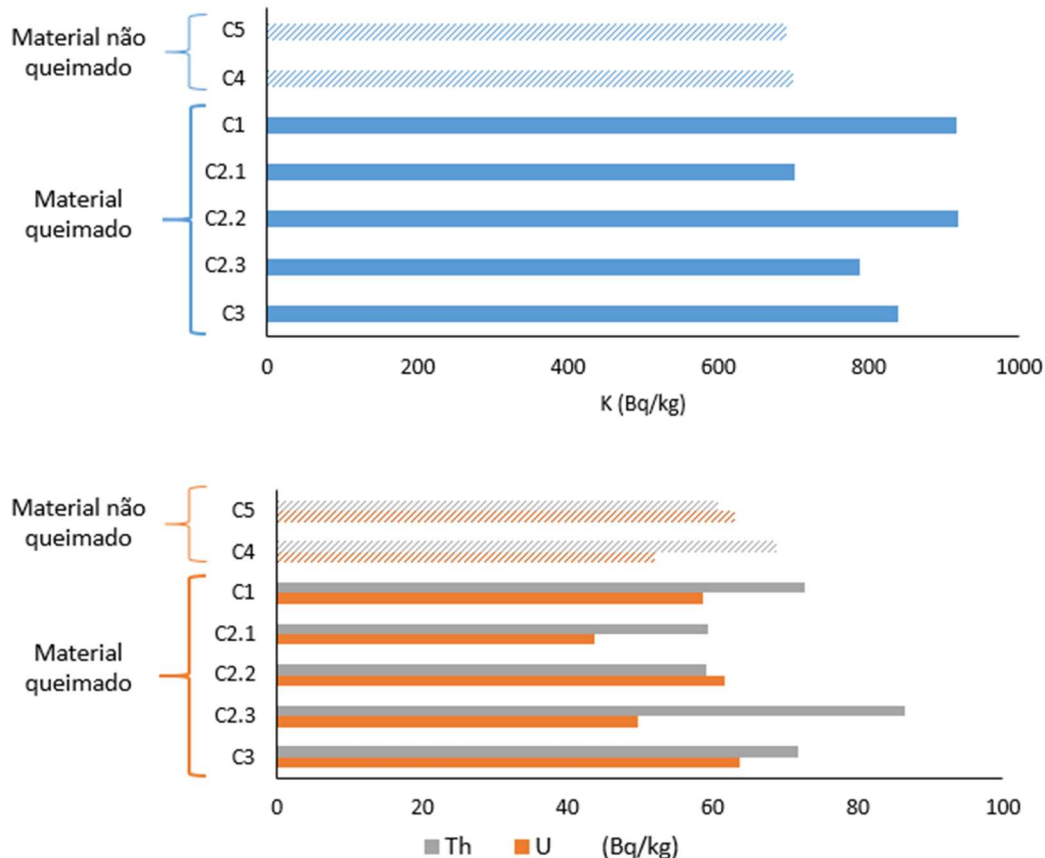
<sup>a</sup> UNSCEAR (2016); <sup>b</sup> Ketris and Yudovich (2009).

A Figura 4 representa a variação da concentração de atividade do K, U e Th em toda as amostras estudadas e evidencia os aspetos descritos anteriormente. Quando se consideram as amostras C2.1, C2.2 e C2.3, que diferenciam materiais que forem sujeitos a diferentes intensidades de

combustão, verifica-se que a amostra da camada intermédia esbranquiçada (amostra C2.2), que apresenta textura mais fina, a concentração de atividade do K é a mais elevada. Por outro lado, a camada avermelhada (amostra C2.3), que foi mais intensamente afetada pela combustão,



apresenta a concentração de atividade do Th mais elevada.



**Figura 4.** Concentração de atividade do K, U e Th nas amostras analisadas.

Conforme se pode notar na tabela 1, os valores de atividades dos radionuclídeos no material da escombreira estão dentro dos valores mundiais de carvão (UNSCEAR, 2016), que apresentam uma variabilidade muito grande. Contudo, a concentração de atividade do K nas amostras estudadas está muito próxima ou acima do valor máximo para carvões mundiais, o que pode ser devido à fração mineral incluída nos materiais das escombreiras. Por outro lado, a concentração de atividade de U está mais próxima do valor mínimo de referência para carvões mundiais. Para o Th a variabilidade dos valores de referência é menor e a concentração de atividade está mais próxima do valor máximo de referência, quando comparado com o U.

Quando se consideram as concentrações elementares do U e Th de carvões mundiais (Ketris and Yudovich, 2009), verifica-se que as amostras estudadas apresentam concentrações acima dos valores de referência, principalmente para o Th (Tabela 1).

#### 4.2. Taxa de Exalação e Coeficiente de Emissão de Radão ( $Rn^{222}$ ) e Torão ( $Rn^{220}$ ).

Na Tabela 2 apresentam-se os resultados obtidos para a taxa de exalação e coeficiente de emissão do gás radão e torão nas amostras estudadas. A taxa de exalação é calculada a partir da concentração de atividade do  $Rn^{222}$  e  $Rn^{220}$  acumulados no contentor através das seguintes fórmulas:



$$\text{Radão: } E = (\text{Rn}^{222} \times (V_c - V_a) \times \lambda_{\text{Rn}^{222}}) / M_a$$

$$\text{Torão: } E = (\text{Rn}^{220} \times (V_c - V_a) \times \lambda_{\text{Rn}^{220}}) / M_a$$

sendo: E - taxa de exalação (em Bq.kg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>); Rn<sup>222</sup> e Rn<sup>220</sup>- concentração de atividade do gás radão e torão (Bq.m<sup>-3</sup>) acumulado no contentor; V<sub>c</sub> - volume do contentor (m<sup>3</sup>); V<sub>a</sub> - volume da amostra (m<sup>3</sup>); λ - constante de decaimento do radão ou torão (h<sup>-1</sup>); M<sub>a</sub> - massa da amostra (k).

O coeficiente de emanação é calculado através da razão entre a atividade do Rn<sup>222</sup> e Rn<sup>220</sup> e a concentração de atividade do Ra<sup>226</sup>

e Th<sup>234</sup>, respetivamente, e corresponde ao potencial que determinada amostra possui em produzir radiação ionizante para o meio onde está inserida.

**Tabela 2.** Taxa de exalação e coeficiente de emanação do gás radão e torão nas amostras estudadas.

|                       |      | E - Taxa de Exalação  |  | Coeficiente de Emanação |                   |
|-----------------------|------|---|--|-------------------------|-------------------|
|                       |      | Rn <sup>222</sup><br>(mBq.kg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) | Rn <sup>220</sup><br>(Bq.kg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) | Rn <sup>222</sup>       | Rn <sup>220</sup> |
| Material Queimado     | C1   | 58,07   | 457,58   | 0,13                    | 0,14              |
|                       | C2.1 | 63,67   | 211,24   | 0,19                    | 0,08              |
|                       | C2.2 | 72,14   | 257,22   | 0,16                    | 0,10              |
|                       | C2.3 | 74,32   | 475,89   | 0,20                    | 0,12              |
|                       | C3   | 76,34   | 346,34   | 0,16                    | 0,11              |
| Material Não Queimado | C4   | 61,36   | 222,91   | 0,16                    | 0,07              |
|                       | C5   | 53,34   | 124,48   | 0,11                    | 0,05              |

A taxa exalação do gás radão Rn<sup>222</sup> apresenta-se ligeiramente diferente quando comparadas as amostras queimadas e não queimadas, com um valor médio de 57,35 mBq.kg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> nas amostras não queimadas, e de 68,91 mBq.kg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> nas amostras queimadas. A taxa de exalação do gás torão Rn<sup>220</sup> apresenta variabilidade maior, com valores entre cerca de 125 Bq.kg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> e 475 kg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>; também neste caso, os valores são mais elevados nas amostras queimadas, principalmente nas amostras que aparentam ser as mais termicamente afetadas devido à cor avermelhada (C1, C2.3, C3).

O coeficiente de emanação é maior no gás radão Rn<sup>222</sup> e também apresenta valores mais elevados nas amostras queimadas, quando comparados com os valores relativos às amostras não queimadas.

#### 4.3. Risco Radiológico.

O radão é atualmente considerado o principal contribuinte para a dose de radiação natural a que a população se encontra exposta (UNSCEAR, 2000). Neste contexto revela-se importante avaliar o risco radiológico associado, quer a estes materiais depositados no meio ambiente, quer especificamente ao processo de combustão a que estes materiais estiveram e estão sujeitos.

O risco radiológico pode ser avaliado através do cálculo de diversos parâmetros radiológicos, tais como: taxa de dose absorvida de radiação gama no ar exterior, dose equivalente efetiva de exposição anual exterior, atividade equivalente de Ra, índice de perigo à radiação externa e índice de atividade de utilização. Estes parâmetros de



avaliação do risco radiológico são amplamente utilizados em estudo ambientais, incluindo em estudos relacionados com a combustão de carvão em centrais termoelétricas e com solos contaminados (Durosoy *et al.*, 2017; Walencik-Lata *et al.*, 2020; Abedin *et al.*, 2020). A *United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation* (UNSCEAR) reconhece e define valores máximos recomendados para alguns destes parâmetros (UNSCEAR 2000 y 2008).

**i) Taxa de dose absorvida de radiação gama no ar exterior** ( $D$ , nGy  $h^{-1}$ ), que é calculado através da seguinte equação:  $D = 0,462 C_{Ra} + 0,604 C_{Th} + 0,0417C_K$ , onde  $C_{Ra}$ ,  $C_{Th}$  e  $C_K$  representam as concentrações do  $Ra^{226}$ ,  $Th^{232}$  e  $K^{40}$  respetivamente. O valor médio mundial é de 60 nGy  $h^{-1}$ .

**ii) Dose equivalente efetiva de exposição anual exterior** (DEAE, mSv  $y^{-1}$ ), que é calculada através da seguinte equação:  $DEAE = D (nGy h^{-1}) \times 0,7 (Sv Gy^{-1}) \times 8760 (h y^{-1}) \times 0,2 \times 10^{-6}$ . Este valor representa a dose equivalente de exposição anual de um indivíduo que está exposto a radiação gama terrestre tendo em conta que 20% do seu tempo é ao ar livre, 0,7 Sv  $Gy^{-1}$  é o quociente de efetividade da dose que ele é exposto e é absorvida pelo ar, 8760 horas são o número total de horas em um ano e  $10^{-6}$  representa a conversão mSv. O valor

médio mundial deste parâmetro é 0,46 mSv  $y^{-1}$ .

**iii) Atividade equivalente de  $Ra$**  ( $Ra_{Eq}$ , Bq  $kg^{-1}$ ), que permite estimar a exposição à radiação gama considerando a distribuição não uniforme dos radionuclídeos  $Ra^{226}$ ,  $Th^{232}$  e  $K^{40}$ , é calculada a partir da seguinte equação:  $Ra_{Eq} = C_{Ra} + 1,43 C_{Th} + 0,077 C_K$ , onde  $C_{Ra}$ ,  $C_{Th}$  e  $C_K$  representam as concentrações do  $Ra^{226}$ ,  $Th^{232}$  e  $K^{40}$  respetivamente. O valor máximo de segurança recomendado é 370 Bq  $kg^{-1}$ .

**iv) Índice de perigo à radiação externa** ( $H_{ext}$ ) é calculada através da equação seguinte:  $H_{ext} = C_{Ra}/370 + C_{Th}/259 + C_K/4810$ , onde  $C_{Ra}$ ,  $C_{Th}$  e  $C_K$  representam as concentrações do  $Ra^{226}$ ,  $Th^{232}$  e  $K^{40}$ , respetivamente. Esta equação baseia-se na suposição que 370 Bq  $kg^{-1}$  de  $Ra^{226}$ , 259 Bq  $kg^{-1}$  de  $Th^{232}$  e 4810 Bq  $kg^{-1}$  de  $K^{40}$  produzem a mesma taxa de dose de radiação gama. O valor máximo de segurança recomendado é 1.

**v) Índice de atividade de utilização** (IAU,  $\mu Sv y^{-1}$ ), que permite avaliar a possibilidade de utilização destes materiais, como materiais de construção, por exemplo, é calculado através da seguinte equação:  $IAU = (C_{Ra}/50) f_{Ra} + (C_{Th}/50) f_{Th} + (C_K/500) f_K$ , onde  $f_{Ra} = 0,462$ ,  $f_{Th} = 0,604$  e  $f_K = 0,041$  representam a contribuição de cada um dos elementos para a dose total de radiação gama considerando o  $Ra^{226}$ ,  $Th^{232}$  e  $K^{40}$ , respetivamente. O valor máximo de referência recomendado é 2  $\mu Sv y^{-1}$ .

**Tabela 3.** Parâmetros de avaliação do risco radiológico em amostras e valores recomendados.

|  |      | D<br>(nGy $h^{-1}$ ) | DEAE<br>(mSv $y^{-1}$ ) | $Ra_{eq}$<br>(Bq $kg^{-1}$ ) | $H_{ext}$ | IAU<br>$\mu Sv y^{-1}$ |
|--|------|----------------------|-------------------------|------------------------------|-----------|------------------------|
| Material Queimado                                | C1   | 109,27               | 0,14                    | 233,28                       | 0,63      | 1,50                   |
|  | C2.1 | 85,36                | 0,11                    | 182,75                       | 0,49      | 1,18                   |
|  | C2.2 | 102,58               | 0,13                    | 217,10                       | 0,59      | 1,36                   |
|  | C2.3 | 108,08               | 0,14                    | 234,08                       | 0,63      | 1,57                   |
|  | C3   | 107,70               | 0,14                    | 230,76                       | 0,62      | 1,52                   |
| Material Não Queimado                            | C4   | 94,83                | 0,12                    | 204,42                       | 0,55      | 1,37                   |
|  | C5   | 94,63                | 0,12                    | 203,11                       | 0,55      | 1,37                   |
| Valores médios mundiais e recomendados (UNSCEAR) |      | 60                   | 0,46                    | 370                          | <1        | 2                      |



Entre todos os parâmetros de risco radiológico calculados os valores de D - Taxa de dose absorvida de radiação gama no ar exterior é mais elevado do que o valor médio mundial, quer para o material de escombreira queimado, quer para os materiais não queimados. Contudo, os valores de D são mais expressivos nos materiais queimados. Para os restantes índices os valores obtidos para as amostras estudadas apresentam valores menores comparativamente com valores médios ou valores recomendados.

## 5. Conclusões

Conclui-se que os materiais da escombreira de São Pedro da Cova afetados pela autocombustão apresentam um incremento da atividade radiológica, assim como na taxa de exalação e coeficiente de emanção do gás radão e torão, quando comparados com os materiais não queimados. Este incremento é mais expressivo nas amostras que se reconhecem como as mais intensamente afetadas pela combustão, evidenciando que o efeito térmico condicionou o comportamento e decaimento normal dos radioisótopos. O Th

registra alterações mais significativas relativamente ao U, o que pode estar relacionado com o facto de que o Th e U se associam preferencialmente à matéria mineral e matéria orgânica, respetivamente. Neste contexto, o U é mais facilmente mobilizado durante a combustão.

Relativamente ao risco radiológico, a deposição e autocombustão dos resíduos mineiros em São Pedro da Cova representam uma preocupação ambiental e de saúde humana, principalmente considerando que a escombreira de São Pedro da Cova se situa em área adjacente as zonas habitadas e infraestruturas sociais.

## Agradecimentos

Este trabalho é apoiado por financiamento nacional atribuído pela FCT - Fundação para a Ciência e Tecnologia, I.P., através dos projetos UIDB/04683/2020 e UIDP/04683/2020. Os autores agradecem o apoio concedido pelo Instituto de Ambiente e Tecnologia e Vida (IATV), e ao Laboratório de Radioatividade Natural (LRN) da Universidade de Coimbra.

## Referências

- Abedin, M.J., Karim, M.R., Khandaker, M.U., Kamal, M., Hossain, S., Miah, M.H.A Bradley, D.A., Faruque, M.R.I., Sayyed, M.I. (2020). Dispersion of radionuclides from coal fired brick kilns and concomitant impact on human health and the environment. *Radiation Physics and Chemistry*, 177, 109165.
- Domingos, F.P., Sêco, S.L.R., Pereira, A.J.S.C. (2021). Thoron and radon exhalation and emanation from granitic rocks outcropping in the Central Iberian Zone (Portugal). *Environmental Earth Sciences*, 80, 753.
- Durusoy, A., Yildirim, M. (2017). Determination of radioactivity concentrations in soil samples and dose assessment for Rize Province, Turkey. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 10 (4), 348-352.
- Espinha Marques, J., Martins, V., Santos, P., Ribeiro, J., Mansilha, C., Rocha, F., Flores, D. (2021). Changes induced by self-burning in technosols from a coalmine waste pile: a hydrogeological approach. *Geosciences*, 11 (5), 195.
- ISO 11760 (2005). Classification of Coals. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 9 páginas.



- Ketris, M.P., Yudovich, Y.E. (2009). Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace elements in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 78, 135-148.
- Martins, V. (2021). Estudo Hidropedológico e Hidrogeoquímico na Área da Mina de Carvão de São Pedro da Cova (N de Portugal). Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 138 páginas.
- Pereira, A.C., Neves, L.F., Godinho, M.M., Dias, J.M. (2003). Natural Radioactivity in Portugal: Influencing Geological Factors and Implications for Land Use Planning. *Radioproteção*, 2, 109-120.
- Pereira, A., Lamas, R., Miranda, M., Domingos, F., Neves, L., Ferreira, N., Costa, L. (2017). Estimation of the radon production rate in granite rocks and evaluation of the implications for geogenic radon potential maps: A case study in Central Portugal. *Journal of Environmental Radioactivity*, 166, 270-277.
- Pinto de Jesus, A. (2003). Evolução sedimentar e tectónica da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior NW de Portugal). *Cuadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, 28, 107-125.
- Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Flores, D. (2010). Burning of coal waste piles from Douro Coalfield (Portugal): Petrological, geochemical and mineralogical characterization. *International Journal of Coal Geology*, 81, 359-372.
- Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Pinto de Jesus, A., Flores, D. (2011). Petrographic and geochemical characterization of coal waste piles from Douro Coalfield. *International Journal of Coal Geology*, 87, 226-236.
- Ribeiro, J., Flores, D. (2021). Occurrence, leaching, and mobility of major and trace elements in a coal mining waste dump: the case of Douro Coalfield (Portugal). *Energy Geosciences*, 2, 121-128.
- UNSCEAR (2000). United Nations scientific committee on the effects of atomic radiation, 2000. In: Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation. Report to the General Assembly, with Scientific Annexes. Annex-B, Exposures from natural radiation sources.
- UNSCEAR. (2008). United Nations scientific committee on the effects of atomic radiation, 2008. In: Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation. Report to the General Assembly, with Scientific Annexes. Annex-B, Exposures of the public and workers from various sources of radiation.
- UNSCEAR (2016). United Nations scientific committee on the effects of atomic radiation, 2016. In: Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation. Report to the General Assembly, with Scientific Annexes. Annex-B, Radiation Exposure from Electricity Generation.
- Walencik-Lata, A., Smolka-Danielowska, D. (2020)  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{40}\text{K}$  concentrations in feed coal and its combustion products during technological processes in the Upper Silesian Industrial Region, Poland, *Environmental Pollution*, 267, 115462.



## Geoquímica de Granitos Variscos del Área de Penedos-Borralha (Norte de Portugal).

*Geochemical Signatures of Variscan Granites from the Penedos-Borralha Area (Northern Portugal).*

Gonçalves, A.<sup>1\*</sup>, Lima, L.<sup>1</sup>, Sant'Ovaia, H.<sup>1</sup>, Noronha, F.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Earth Sciences, Porto Pole, Sciences Faculty, University of Porto, Porto, Portugal, ana.goncalves@fc.up.pt, luis.lima@fc.up.pt, hsantov@fc.up.pt, fmnoronh@fc.up.pt

**Resumen:** El área de Penedos-Borralha (APB) se encuentra cerca del yacimiento de tungsteno de Borralha (municipio de Montalegre). En la APB se presentan varios tipos de rocas granitoides: granito Alto de Murça (GAM), granito Borralha (GB), granito Penedos (GP), granito Cabreira (GC), tonalita Borralha (TB), microgranitos (MG) y rocas leucocráticas (LR). Todas las muestras muestran caracteres peraluminosos a fuertemente peraluminosos ( $A/CNK$ : 1,15-2,76). Los perfiles de elementos de tierras raras (ETR) son específicos para cada tipo de roca estudiada. Los perfiles ETR de TB y GB con  $(La/Yb)_N$  de 38,08 y 25,84, respectivamente, son los más ricos en ETR ( $\Sigma ETR_{BT}$ : 450,7 ppm;  $\Sigma ETR_{BG}$ : 167,4 ppm). El GP presenta perfiles muy planos ( $(La/Yb)_N$ : 1,33) con anomalías negativas muy pronunciadas  $(Eu/Eu)_N$  (~0,07). GC y GAM muestran anomalías negativas  $(Eu/Eu)_N$  similares (0,21 y 0,37, respectivamente), pero anomalías  $(La/Yb)_N$  diferentes de 43,28 y 15,46. Los MG presentan perfiles con  $(La/Yb)_N$  de alrededor de 8,89 y anomalías negativas de  $(Eu/Eu)_N$  ca. 0,73. LR77 y LR76 con  $\Sigma ETR$  de 46,94 y 25,24 ppm, muestran perfiles claramente diferenciados. LR77 tiene una anomalía positiva  $(Eu/Eu)_N$  (1,29) y LR76 tiene una anomalía negativa  $(Eu/Eu)_N$  (0,76), con  $(La/Yb)_N$  de 4,68 y 11,44, respectivamente.

**Palabras Clave:** alteraciones hidrotermales, anomalía de Eu, elementos de tierras raras, granitos peraluminosos.

**Abstract:** The Penedos-Borralha area (PBA) is located near the W Borralha deposit (Montalegre district). In the PBA occur several rock types: Alto de Murça granite (AMG), Borralha granite (BG), Penedos granite (PG), Cabreira granite (CG), Borralha tonalite (BT), microgranites (MG) and leucocratic rocks (LR). All the samples display peraluminous to strongly peraluminous character ( $A/CNK$ : 1.15-2.76). The rare earth elements (REE) profiles are specific for each studied rock type. The BT and BG REE profiles with  $(La/Yb)_N$  of 38.08 and 25.84, respectively, are the richest in REE ( $\Sigma REE_{BT}$ : 450.7 ppm  $\Sigma REE_{BG}$ : 167.4 ppm). The PG displays very flattened profiles ( $(La/Yb)_N$ : 1.33) with very pronounced negative  $(Eu/Eu)_N$  anomalies (~0.07). CG and AMG exhibit similar negative  $(Eu/Eu)_N$  anomalies (0.21 and 0.37, respectively), but with different  $(La/Yb)_N$  of 43.28 and 15.46. The MG exhibit profiles with  $(La/Yb)_N$  of about 8.89 and negative  $(Eu/Eu)_N$  anomalies ca. 0.73. The LR77 and LR76 with a  $\Sigma REE$  of 46.94 and 25.24 ppm, respectively, have clearly distinctive profiles. The LR77 displays positive  $(Eu/Eu)_N$  anomaly (1.29) and the LR76 shows negative  $(Eu/Eu)_N$  anomaly (0.76), with  $(La/Yb)_N$  of 4.68 and 11.44, respectively.

**Keywords:** Eu anomaly, hydrothermal alteration, peraluminous granites, rare Earth Element.



## 1. Introduction

The knowledge of all the processes that integrate the source, formation, segregation, ascent, emplacement, crystallization, and post-crystallization processes of the intrusive granitic plutons, is crucial to better understand the crustal recycling and anomalies associated with mineralization's processes. The increasing demand for new mineral deposits to meet current and future needs of increasing population density is an imperative need. Thus, several indirect and noninvasive geological prospecting techniques have been developed to address these needs. It is well known that the generation, ascent, and crystallization of granitic magmas, at different crustal levels, play a key role in the formation of important rare metal anomalies. This role may simply be to make fluids available or to play as a heat source for activation of convective cells that promote the circulation of hydrothermal fluids (Noronha *et al.*, 2006). Accordingly, the importance of the recognition of Portuguese geological resources and the understanding of its spatial and genetical association with granites becomes decisive to improve Portuguese territory socioeconomic system. In this work, whole rock geochemistry characterization was performed to understand the geochemical signatures, evolution degrees and metallogenic potential of granites located inside the W-rich Penedos-Borralha area.

## 2. General Framework

### 2.1. Regional geology.

Throughout the Carboniferous, magma production occurred simultaneously with the building of the Variscan Orogeny caused by the continental collision between Gondwana and Laurussia along the Rheic

suture and resulted in the formation of the Variscan orogenic belt (Ribeiro *et al.*, 1990; Martínez Catalán *et al.*, 2009). During the Early Carboniferous times (ca. 360–340 Ma) a massive allochthonous complex was progressively transported over the Iberian parautochthonous (Galicia Trás-os-Montes Zone, GTMZ) and autochthonous domains (Central Iberian Zone, CIZ) (Dallmeyer *et al.*, 1997) (Figure 1a). Three main deformation phases have been identified in northern Portugal, namely D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> and D<sub>3</sub>. The first deformation phase, D<sub>1</sub>, is clearly registered in the Iberian autochthonous domain and is characterized by the occurrence of large subvertical folds with NW-SE general orientation. The subsequent crustal evolution of NW Iberia was marked by a crustal thickening stage, D<sub>2</sub>, responsible for the emplacement of the allochthonous and parautochthonous domains and is represented by recumbent folds. The last deformation phase, D<sub>3</sub>, is characterized by folding with NW-SE and NNW-SSE general trend. Most of the granite intrusions and the associated thermal metamorphic peak are coeval with the D<sub>3</sub> phase (Dias and Ribeiro, 1995; Noronha *et al.*, 2006). Based on geological data and U-Pb emplacement ages related to the D<sub>3</sub> phase, the granites were subdivided into the following groups: pre-D<sub>3</sub> (331-321 Ma); syn-D<sub>3</sub> (321-312 Ma); late-D<sub>3</sub> (312-305 Ma), late- to post-D<sub>3</sub> (ca. 300 Ma) and post-D<sub>3</sub> (< 299 Ma) (Figure 1b) (Ferreira *et al.*, 1987; Pereira *et al.*, 2018).

### 2.1. Penedos-Borralha area.

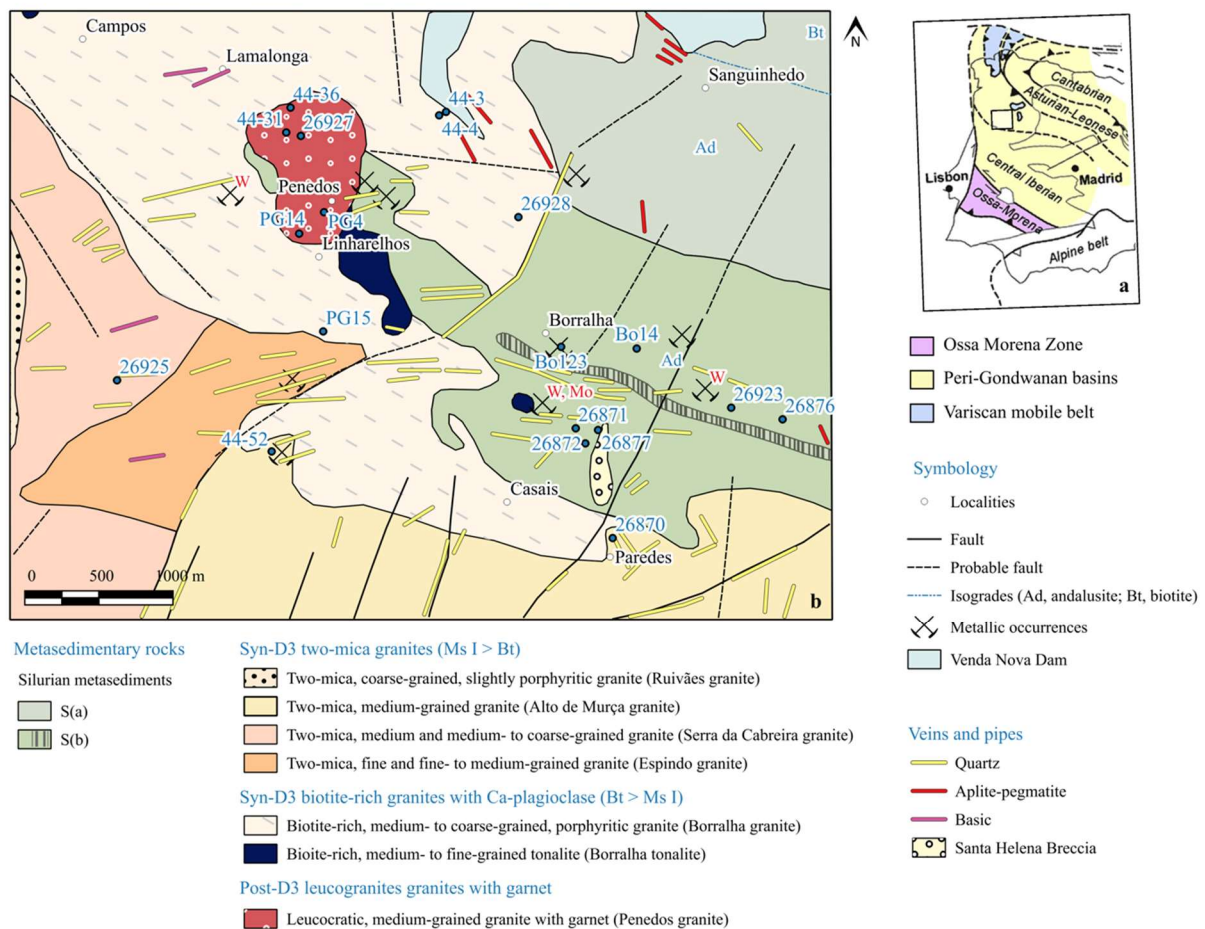
The Penedos-Borralha area (PBA) is located in Montalegre municipality (Northern Portugal) in the border of the CIZ with GTMZ (Figure 1a). The dominant rock types outcropping in this area are Silurian metasediments and Variscan granites (Figure 1b). In table 1 information about the





local geology and mineralogy are provided. For detailed petrographic studies, please see Luis *et al.* (2022) in this volume. The Penedos granite (PG) occurs at 2000 m from the old Borralha Tungsten Mine near Linharelhos village (Figure 1). PG ( $\gamma\text{Gm}$ ) outcrops exhibit a circumscribed map

shape and occur in the triple point marked by the contact between Borralha (or Cambedos) granite ( $\gamma\text{Tm}$ ), Borralha tonalite ( $\gamma\Delta$ ) and Silurian metasediments (S) (Figures 2 and 3, Table 1).



**Figure 1.** a) Simplified map of the Iberian Massif with distinction of the paleogeographic zones. B) Simplified geological map of the Penedos-Borralha area (adapted from Noronha and Ribeiro (1983) and Ribeiro *et al.* (2001).

## 2.2. Borralha mine: mineral assemblages and ages.

Borralha, until its closure in 1985 has, was the 2<sup>nd</sup> largest tungsten mine in Portugal after Panasqueira. The deeper underground works performed in the Borralha mine were

at level -210 (Level 0, level of Borralha river, 770 m high above the sea). The subvertical (> 45° dip) and sub-horizontal (<30° dip) lenticular hydrothermal quartz veins exhibiting N70°E to N120°E trends were exploited (Noronha, 1983). The mineralized hydrothermal quartz veins are in the exocontact zone between the



metasedimentary sequences and syn-D<sub>3</sub> granites (Figure 1b). The mineral assemblage identified in the mineralized quartz veins was mainly composed of wolframite and scheelite associated with sulphides (Noronha, 1983). Borralha has the

particularity to have, in addition to the quartz veins, also two breccia pipes: Santa Helena breccia (SHB, Gonçalves *et al.*, 2016, 2017 a, b) and Venise breccia (Noronha, 1979).

**Table 1.** Simplified description of the lithologies that occur in the studied area (adapted from Noronha and Ribeiro, 1983).

| Lithology  | Description   | Mineralogy*  |
|--|---|--|
| <b>Metasediment rocks</b>  | S(a) - Pelitic schists and quartz-phyllites with intercalations of quartzites, lydites, ampelites and calc-silicate rocks | Ms ± Bt ± Qz ± And ± Grt ± Sil ± Kf  |
|  | S(b) - Pelitic schists with abundant quartzite levels and intercalations of lydites, quartzites and calc-silicate rocks   | Qz ± Pl ± (green) Amp ± Grt ± Czo ± (rare) Ves                                 |
| <b>Post-D<sub>3</sub> granites</b>   |   |  |
| <b>Penedos granite (PG)</b>  | Leucocratic, medium- to coarse-grained granite with garnet  | Qz ± Mc ± Ab-Ol ± Ms I ± Bt ± Chl ± Grt ± Fl ± opaques                         |
| <b>Syn-D<sub>3</sub> two-mica granites</b>   |   |  |
| <b>Espindo granite (EG)</b>  | Two-mica (Ms I > Bt), fine and fine- to medium-grained granite  | Qz ± Mc ± Or ± Ab ± Ms I ± Bt ± Chl ± Ap ± opaques ± Sil                       |
| <b>Cabreira granite (CG)</b>   | Two-mica (Ms I > Bt), medium and medium- to coarse-grained granite  | Qz ± Mc (± Or) ± Ab ± Ms I and II ± Bt ± Zrc ± Ap ± Tur ± Sil ± Rt ± Ilm ± And |
| <b>Alto de Murça granite (AMG)</b>   | Two-mica (Ms I >> Bt), medium-grained granite   | Qz ± Mc (± Or) ± Ab ± Ms ± Bt ± Zrc ± Ap ± Tur ± Sil ± Rt ± Ilm ± And          |
| <b>Ruivães granite (RG)</b>  | Two-mica (Ms I > Bt), coarse-grained, porphyritic granite   | Qz ± Or ± Bt (± Chl) ± Ms ± Ap ± Tur ± opaques                                 |
| <b>Syn-D<sub>3</sub> biotite-rich granites with Ca-plagioclase</b>   |   |  |
| <b>Borralha granite (BG)</b>   | Biotite-rich, medium- to coarse-grained, porphyritic granite  | Qz ± Mc ± Ol-Ad ± Bt ± Ms I ± Ap ± Zrc ± opaques ± Turm                        |
| <b>Borralha tonalite (BT)</b>  | Biotite-rich, medium- to fine-grained tonalite ("black rocks")  | Qz ± Bt ± Ol-An ± Ap ± Spn ± opaques ± Aln ± Rt                                |
| <b>Other igneous rocks</b>   |   |  |
| <b>Microgranites</b>   | Very fine-grained granites occurring in veins cutting the schists and the BG  | Qz ± Mc ± Ab ± Ms I and II >> Bt ± Chl   |
| <b>Leucocratic rocks</b>   | LR77: Albite-rich, fine- to very fine-grained granites without biotite  | LR77: Qz ± Ab ± Mc ± Ms I and II   |
|  | LR76: Aplite-like, fine- to very-fine grained granites with tourmaline  | LR76: Qz ± Mc ± Ab ± Ms I and II ± Tur   |
| *Key: Ms, muscovite; Bt, biotite; Qz, quartz; And, andalusite; Grt, garnet; Sil, sillimanite; Kf, K-feldspar; Pl, plagioclase; Amp, amphibole; Czo, clinozoisite; Ves, vesuvianite; Ol-Ad, oligoclase-andesine; Ap, apatite; Spn, sphene; Aln, allanite; Rt, rutile; Chl, chlorite; Ol, oligoclase; Ap, apatite; Zrc, zircon; Tur, tourmaline; Ab-Ol, albite-oligoclase; Fl, fluorite; Ilm, ilmenite; Aln, allanite. |   |  |

Muscovites from those breccia bodies were dated using <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar technique, giving ages between 280.9 ± 1.2 Ma to 279.0 ± 1.1 Ma (Bobos *et al.*, 2019). Re-Os dating of molybdenite from the W (Mo, Sn)-bearing quartz veins from Carris old W-Mo mine (~19 km at NNW of Borralha) and

surrounding granite (post-D<sub>3</sub> biotite-rich Gerês granite) yield ages of 279 ± 1.2 Ma and 280.3 ± 1.2 Ma (Moura *et al.*, 2014).

### 3. Methods and materials

#### 3.1. Sampling procedure.



Samples of Penedos granite (n=5), Borralha granite (n=5), Alto de Murça granite (n=2), Cabreira granite (n=1), Borralha tonalite (n=1), microgranites (n=3) and leucocratic rocks (n=2) were collected for whole rock geochemistry (WRG) analysis. Several aspects were considered to obtain an appropriate sampling, namely, the grained size, the absence of weathering and the representativeness of the sampling according to the dimension of the studied plutons (Figure 1b). All the granite samples (BG, BT, CG and AMG) were collected in the corresponding outcrop. The microgranites samples were collected in sills cutting the BG (44-4) and cutting the schists (26923 and Bo14). The LR were collected in two distinct places, the LR76 were collected in an aplite-like vein cutting the schists and the LR77 (albite-rich, fine-grained granites) were collected from a drill hole.

### 3.2. Whole rock geochemistry.

The whole rock chemical compositions of the crushed samples were analyzed for their, trace, rare earth elements (REE) and F and Li at Activation Laboratories Lda., Ontario (Canada). The samples were fused using lithium metaborate ( $\text{LiBO}_2$ ) and digested using a nitric acid solution ( $\text{HNO}_3$ ). Solutions were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for major elements, ICP mass spectrometry (ICP-MS) for trace and rare earth elements. The loss on ignition (LOI) was determined gravimetrically using a precision scale. The Li assays by Sodium Peroxide Fusion ICP-OES (detection limit 0.01%) and F assays by Option Fusion Specific Ion Electrode (ISE) (detection limit 0.01%). The uncertainties of major elements were generally between 1% and 3%, whereas most of the trace elements had uncertainties below 10%.

## 4. Results

### 4.1. Major and trace elements.

All studied samples display peraluminous to strongly peraluminous character, with average molecular A/CNK ratios ranging between 1.15 and 4.12 (Table 2 and Figure 2a). The samples were plotted on A-B classification diagrams (Debon and Lefort, 1988) showing that most of the samples fall inside the *leucogranites* field ( $B \leq 38.8$ , Figure 2b), exception made for BT, CG and two samples of BG. The samples that have high A values ( $\geq 170$ ) display strongly peraluminous character. The muscovitization is evidenced in the Q-P classification diagram (Debon and Lefort, 1988, Figure 2b) with  $P \geq 70$  and  $Q \geq 190$ .

In the opposite side of the same diagram is plotted one sample of the LR77 displaying very low P values (ca. -104.34, Figure 2c) indicating that the rock is enriched in albite, that I also supported by high  $\text{Na}_2\text{O}$  (5.1 wt %) contents (Figure 2d). For the evaluation of selected trace elements behaviour (Nb, Zn, Sn, Zr, Sr, Ba, Rb, Th and W), their contents were normalized to average upper continental crust (UCC) (Rudnick and Gao, 2005) (Figure 3a). All the samples are enriched in Sn, Rb and W compared to UCC. The LR77 (albite-rich granite) and CG are enriched more than 35 times and the LR76 (aplite-like) and microgranites are enriched more than 15 times in Sn compared to UCC. Concerning the W, the BT and CG are enriched more than 45 times and BG are enriched more than 15 times W than UCC. The samples enriched in Sn, such as LR77 (Sn ~ 133 ppm), CG (Sn ~ 80 ppm), LR76 (Sn ~ 38 ppm) and microgranites (Sn ~ 41 ppm), have also higher Rb and lower Sr, Zn, Zr, Ba and Th (Table 2, Figure 3a).



#### 4.2. Rare Earth Elements (REE).

The chondrite normalized REE patterns of the studied granites are displayed in Figure 2b to f. The REE patterns of BT and BG display very similar profiles (Figure 2b), being BG more evolved than BT, with an average negative anomaly in  $(Eu/Eu)_N$  of 0.58 for BT and 0.54 for BG (Table 2). Both

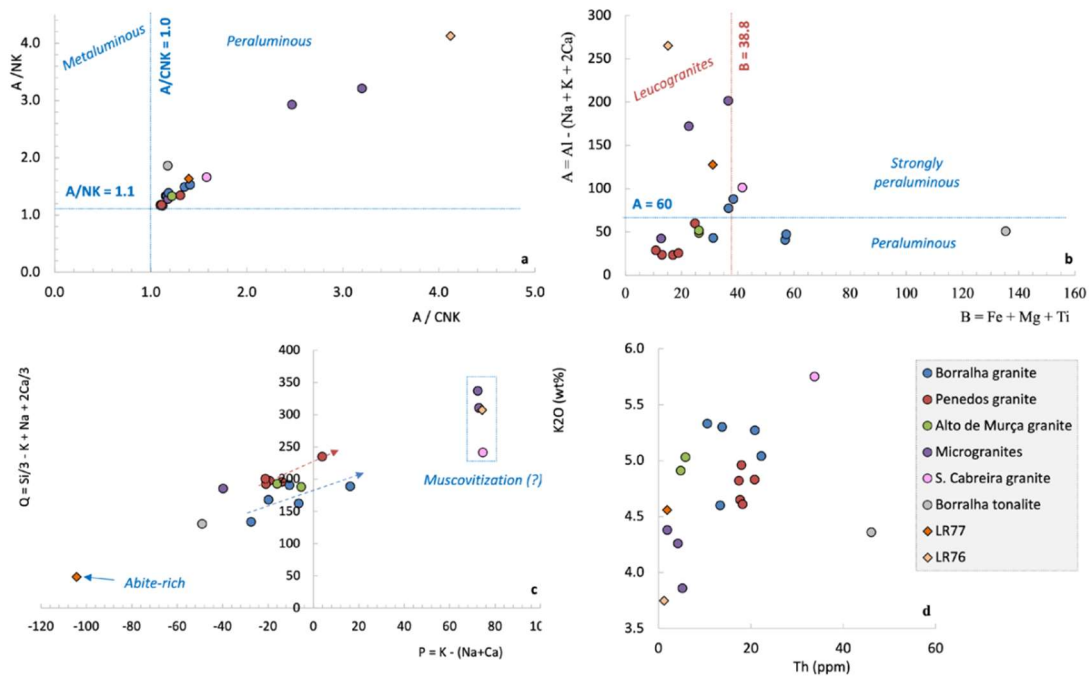
BT and BG are richest in  $\Sigma$ REE (450.70 and 167.40 ppm, respectively), and show LREE highly fractionated relatively to HREE ( $(La/Yb)_N \sim 38.08$  and  $25.84$ , respectively) compared to other granites. The PG displays very flattened profiles ( $(La/Yb)_N \sim 1.31$ ) with very pronounced  $(Eu/Eu)_N$  anomalies ( $\sim -0.07$ ) (Figure 3c).

**Table 2.** Major (wt %), minor (wt %), trace (ppm) and rare earth elements (ppm) data obtained for the studied granites. Key: LR, leucocratic rock; n, number of samples;  $\tau$ , total;  $\Sigma$ , sum;  $N$ , normalized to chondrite (Evensen et al., 1978).

| Samples*                        | LR77<br>(n=1) | BT<br>(n=1) | BG<br>(n=5) | LR76<br>(n=1) | AMG<br>(n=2) | CG<br>(n=1) | PG<br>(n=5) | Microgranites<br>(n=3) |
|---------------------------------|---------------|-------------|-------------|---------------|--------------|-------------|-------------|------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 61.00         | 62.60       | 70.39       | 70.70         | 73.67        | 73.80       | 75.60       | 75.18                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 22.90         | 17.20       | 15.27       | 17.85         | 14.35        | 14.00       | 12.96       | 14.61                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3T</sub> | 1.66          | 5.54        | 2.17        | 1.15          | 1.58         | 2.38        | 1.12        | 1.43                   |
| MnO                             | 0.05          | 0.09        | 0.04        | 0.04          | 0.03         | 0.05        | 0.08        | 0.05                   |
| MgO                             | 0.34          | 2.19        | 0.55        | 0.02          | 0.20         | 0.34        | 0.09        | 0.19                   |
| CaO                             | 1.31          | 2.94        | 0.77        | 0.01          | 0.54         | 0.23        | 0.28        | 0.34                   |
| Na <sub>2</sub> O               | 5.51          | 2.76        | 3.23        | 0.16          | 3.30         | 1.34        | 3.43        | 1.46                   |
| K <sub>2</sub> O                | 4.56          | 4.36        | 5.11        | 3.75          | 4.97         | 5.75        | 4.77        | 4.17                   |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.15          | 0.93        | 0.27        | 0.02          | 0.13         | 0.27        | 0.05        | 0.11                   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.91          | 0.37        | 0.28        | 0.13          | 0.39         | 0.37        | 0.02        | 0.21                   |
| LOI                             | 2.32          | 1.51        | 1.49        | 5.3           | 0.88         | 2.02        | 0.81        | 1.77                   |
| Total                           | 100.70        | 100.70      | 99.60       | 99.10         | 100.00       | 100.60      | 99.20       | 99.50                  |
| Rb                              | 445           | 217         | 340         | 791           | 419          | 493         | 412         | 344                    |
| Sr                              | 89            | 358         | 133         | 48            | 41           | 48          | 18          | 33                     |
| Sn                              | 133           | 16          | 22          | 38            | 27           | 80          | 22          | 41                     |
| W                               | 21            | 172         | 36          | 8             | 12           | 114         | 20          | 23                     |
| Th                              | 2             | 46          | 16          | 1             | 5            | 34          | 18          | 4                      |
| A/CNK                           | 1.40          | 1.18        | 1.26        | 4.12          | 1.22         | 1.58        | 1.15        | 2.28                   |
| A/NK                            | 1.64          | 1.86        | 1.41        | 4.13          | 1.33         | 1.66        | 1.20        | 2.47                   |
| A                               | 127.84        | 50.89       | 59.24       | 265.16        | 50.20        | 101.08      | 32.20       | 138.68                 |
| B                               | 31.10         | 135.37      | 44.15       | 15.15         | 26.21        | 41.62       | 16.95       | 24.03                  |
| Q                               | 48.25         | 130.73      | 168.59      | 307.41        | 190.30       | 241.39      | 204.17      | 277.47                 |
| P                               | -104.34       | -48.92      | -9.60       | 74.37         | -10.59       | 74.74       | -14.22      | 35.23                  |
| $\Sigma$ LREE                   | 38.82         | 430.90      | 157.65      | 21.66         | 47.74        | 163.01      | 61.75       | 32.95                  |
| $\Sigma$ HREE                   | 7.35          | 18.01       | 9.00        | 3.19          | 6.36         | 7.34        | 30.81       | 3.20                   |
| $\Sigma$ REE                    | 46.94         | 450.70      | 167.40      | 25.24         | 54.41        | 170.72      | 92.70       | 36.39                  |
| $(La/Yb)_N$                     | 4.68          | 38.08       | 25.84       | 11.74         | 15.46        | 43.28       | 1.33        | 8.89                   |
| $(Eu/Eu^*)_N$                   | 1.29          | 0.58        | 0.54        | 0.76          | 0.37         | 0.21        | 0.07        | 0.73                   |

A=Al-(Na+K+2Ca); B=Fe+Mg+Ti; Q=Si/3-K+Na+2Ca/3; P=K-(Na+Ca); A/CNK= molar (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O); A/NK= molar (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O);  $(Eu/Eu^*)_N = Eu_N / ((Sm_N + Gd_N) / 2)$

\*Samples ID: BG: 44-3, Bo123, PG15, 26871, 26928 | PG: 44-36, 44-31, PG4, PG14, 26927 | AMG: 44-52, 26870 | CG: 26925 | MG: 44-4, Bo14, 26923 | BT: 26872 | LR77: 26877 | LR76: 26876



**Figure 2.** Classification of the studied samples. (a) A/NK versus A/CNK diagram (Shand, 1943). (b) A-B diagram representing the peraluminosity versus maficity (Debon and Lefort, 1988). (c) Q-P diagram (Debon and Lefort, 1988). (d) Variation diagram showing the behaviour of K<sub>2</sub>O. Note: The Th was chosen as a differentiation index in the major element plots because it revealed itself a good discriminator between differentiated and not differentiated granites and displays low mobility during the hydrothermal alteration processes. The decreasing of Th indicates the increase of the magmatic differentiation processes.

The CG and AMG display very similar REE profiles in the HREE, being in some REE's overlapped, with a similar negative Eu anomaly ((Eu/Eu)<sub>N</sub>: 0.21 and 0.37, respectively), while, concerning to the LREE the CG is highly enriched (ΣLREE: 163.01 ppm) compared to AMG (ΣLREE: 47.74 ppm), which is also evident by the highly fractionated profiles exhibited by the CG ((La/Yb)<sub>N</sub>: 43.28) compared to AMG ((La/Yb)<sub>N</sub>: 15.46) (Figure 3d). The microgranites exhibit slightly fractionated profiles ((La/Yb)<sub>N</sub> ~5.79 to 10.41) with less pronounced (Eu/Eu)<sub>N</sub> anomalies (0.73) (Figure 3e). The profiles exhibited by the LR are very distinct from the other studied samples and different from each other, however, both are clearly poor in REE

compared to others, with a ΣREE of 46.94 ppm and 25.24 ppm for the LR77 and LR76, respectively. The LR76 has a highly fractionated profile ((La/Yb)<sub>N</sub>: 43.28) compared to LR77 ((La/Yb)<sub>N</sub>: 4.68), which has a flattened profile. Considering the (Eu/Eu)<sub>N</sub>, is possible to define two contrasting behaviours, since the LR77 reveals positive (Eu/Eu)<sub>N</sub> anomaly of about 1.29 and the LR76 shows negative (Eu/Eu)<sub>N</sub> anomaly of ca. 0.76 (Figure 3f).

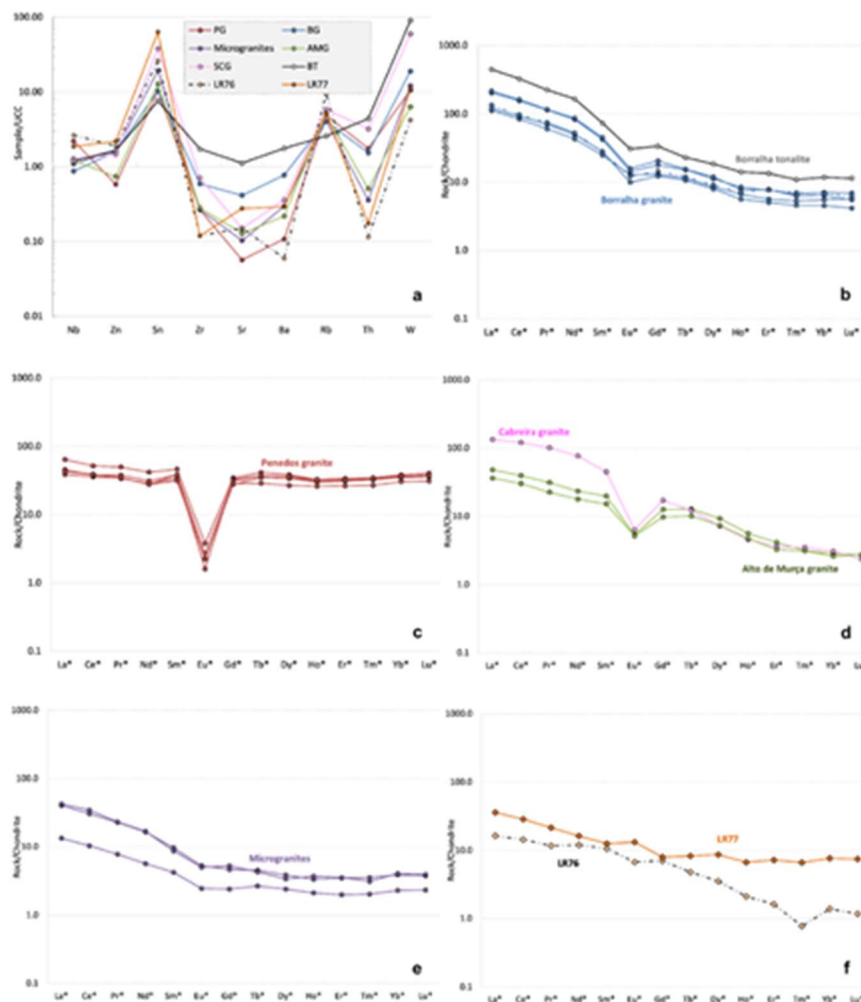
#### 4.1. Geochemical signatures.

The granites from PBA are all peraluminous with molecular A/CNK ranging from 1.15 and 4.12 (Table 2, Figures 2a and b).



The A-B and Q-P diagrams and elemental variation diagrams evidenced distinct magmatic groups defined by the studied samples. The BT represents the less evolved rock displaying the highest B values (135.3) and lowest Q values (130.73, except for LR77). In the variation diagram ( $K_2O$  versus Th), the BT seems to display an independent behaviour (Figure 2d to i), however, the complementary study based on the REE showed that BT is genetic related to BG, where the first one represents

the granitoid from which the BG evolved. The PG displays its own geochemical signature and do not present any relation to the other studied samples. The most distinctive features of PG are the very low negative (Eu/Eu)<sub>N</sub> anomaly (0.07) and the flat REE profiles with (La/Yb)<sub>N</sub> of about 1.33 (Table 2, Figure 3c). Thus, the geochemical studies suggested that the PG represents an independent magmatic pulse that took place during the late stages of Variscan orogeny.



**Figure 3.** (a) Variation of selected trace elements (Nb, Zn, Sn, Zr, Sr, Ba, Rb, Th and W) normalized to UCC (Rudnick and Gao, 2005) (b to f) Chondrite-normalized rare earth element profiles for the studied samples (Evensen et al., 1978).



## 5. Discussion and final remarks

The CG presents an “outlier” behaviour in the variation diagram characterized by high Th (34 ppm) and K<sub>2</sub>O (5.75 wt %) contents and is highly enriched in LREE ( $\Sigma$ LREE: 163.01 ppm) (Figure 3e). In the P-Q diagram, the CG displays very high values of Q (241.39) and P (74.74) suggesting late muscovitization processes (Figure 2c). The AMG exhibits the typical behaviour of two-mica granites (Figure 2), plotting in the peraluminous leucogranite field (Figure 2a and b) displays LREE more fractionated than HREE ((La/Yb)<sub>N</sub>: 15.46) and a negative Eu anomaly well marked ((Eu/Eu)<sub>N</sub>: 0.37) (Figure 3d). The microgranites are the most peraluminous (A/CNK ~ 2.28, except of LR76) falling in the leucogranites field of the B-A classification diagram (Figures 2a and b).

The high peraluminous character could be the result of late muscovitization evidenced in the P-Q diagram (Figure 2c) with P and Q of about 277.47 and 35.23, respectively (Table 2). The REE profiles exhibited by the microgranites are distinct from the other samples, being characterized by poorly pronounced negative (Eu/Eu)<sub>N</sub> anomaly (0.73) and slightly flattened profiles ((La/Yb)<sub>N</sub>: 8.89). The LR76 and LR77 samples represent leucocratic rocks with similar macroscopic characteristics, although, their geochemical study showed that they are very distinct. The LR76 is the most peraluminous sample with an average A/CNK of *ca.* 4.12 (Figure 2a), probably resulted from a strong deuteric alterations evidenced in the P-Q diagram (Figure 2c). The A values are very contrasting for both LR samples ( $A_{LR76}$ : 265.16 and  $A_{LR77}$ : 127.84) due to higher values of Na<sub>2</sub>O and CaO in LR77 compared to LR76 (Table 2). The enrichment in these major elements in the LR77, especially the Na<sub>2</sub>O, is associated with the albitic composition of this rock,

which is also supported by the positive (Eu/Eu)<sub>N</sub> anomaly (Figure 2f). The LR76 represents evolved aplite-like facies presenting a  $\Sigma$ REE of about 25.24 ppm (Table 2, Figure 2f).

### 5.1. Metallogenic potential.

According to several authors, the Portuguese Sn-bearing granites are two-mica S-type granites with 18 to 100 ppm Sn and 3 to 9 ppm W, where muscovite retains a higher percentage of the total Sn than coexisting biotite (Neiva, 2002; Noronha *et al.*, 2006). In the PBA, the LR77 and CG are the richer in Sn (133 and 80 ppm) and the BT and CG contain the higher W contents (172 and 114 ppm). These discrepant enrichments agree with the distinct behaviour of Sn and W at the magmatic-hydrothermal transition. Sn increases in evolved granite magmas developed through the magmatic differentiation (partition coefficients  $K_D = C_{fluid}/C_{melt}$  for Sn about 0.1, Keppler and Wylle, 1991; Syritso *et al.*, 2018; Schmidt *et al.*, 2020). It is possible to consider that Sn is retained in phyllosilicates (or other minerals) and in some cases crystallizes as cassiterite. While W tends to be mobilized and transported in aqueous fluids and not in residual granite melts (partition coefficients  $K_D = C_{fluid}/C_{melt}$  for W about 3.5, Keppler and Wylle, 1991; Syritso *et al.*, 2018; Schmidt *et al.*, 2020).

On the other hand, results obtained by experimental procedures showed that wolframite hardly crystallizes directly from granite melt, migrating in the aqueous fluid phase and deposited in the exocontact of granite intrusions (Syritso *et al.*, 2018). In the BT and CG seems that a small part of W was retained in the melt fraction and consequently in the crystalline structure of the granite's constituent minerals (biotite). However, most of the W was mobilized and transported in solution by fluids and then



deposited in hydrothermal veins of quartz (Borralha mine). This fluid circulation was associated with successive granite intrusions that played as heat source. Accordingly, contrary to what happens with tin, which essentially results from magmatic processes and, therefore, is present in specialized granites, the tungsten concentrations are not necessarily associated with specialized granites; there may be granites that function only as essential heat sources for the formation of these concentrations.

### Acknowledgements

This research was funded by the FCT, Grant Number SFRH/BD/115324/2016. This work is supported by national funding awarded by FCT, I.P., projects UIDB/04683/2020 and UIDP/04683/2020. The authors must thank the POCTEP-Interreg Project 0284\_ESMIMET\_3\_E “Development of exploitation environmental and energy techniques in metallic mining” for the technical and financial support.

### References

- Bobos, I., Gonçalves, A., Lima, L., Noronha, F., Sudo, M. (2019). Micas  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of hydrothermal events related with the post-orogenic W (Sn), (Cu, Mo) mineralization from Borralha, Northern Portugal. Life with Ore Deposits on Earth, 15<sup>th</sup> SGA Biennial Meeting 2019, 1, UK, 353-356.
- Dallmeyer, R.D., Martínez Catalán, J.R., Arenas, R., Gil Ibarquichi, J.I., Gutiérrez-Alonso, G., Farias, P., Batisda, F., Aller, J. (1997). Diachronous Variscan tectonothermal activity in the NW Iberian Massif: evidence from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of regional fabrics. *Tectonophysics*, 277, 307-337.
- Debon, F., Lefort, P. (1988). A cationic classification of common plutonic rocks and their magmatic associations: Principles, method, applications. *Bulletin Mineralogic*, 111, 493-510.
- Dias, R., Ribeiro, A. (1995). The Ibero-Armorican Arc: A collision effect against an irregular continent?. *Tectonophysics*, 246, 13-128.
- Evensen, N.M., Hamilton, P.J., O’Nions, R.K. (1978). Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 42, 1199-1212.
- Ferreira, N., Iglésias, M., Noronha, F., Pereira, E., Ribeiro, A., Ribeiro, M.L. (1987). Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu enquadramento geodinâmico. In: Bea, F., Carnicero, A., Gonzalo, J., Lopez Plaza, M., Rodriguez Alonso, M. (Ed.), *Geología de los Granitoides y Rocas Asociadas del Macizo Hesperico*, Editorial Rueda, Madrid. Libro de Homenaje a L.C. García de Figuerola, 37-51.
- Gomes, M.E.P., Neiva, A.M.R. (2002). Petrogenesis of Tin-bearing granites from Ervedosa, Northern Portugal: the importance of magmatic processes. *Chemie der Erde*, 62 (1), 47-72.
- Gonçalves, A., Lima, L., Mota, A., Ramos, V., Barros, J., Noronha, F. (2016). Santa Helena Breccia Pipe (Borralha): A new type of tungsten ore deposit in Northern Portugal. International workshop: Recent advances in W-Sn and Rare Metal deposit metallogenesis. November 30<sup>th</sup> - December 1<sup>st</sup>. Nancy, France.
- Gonçalves, A., Noronha, F. (2017 a). Rare Earth Elements mobility during hydrothermal alteration: Evidence from Santa Helena breccia, Borralha area (North Portugal). In: Consejo Superior de Colegios de Ingenieros de Minas de España (Ed.), XII Congreso Nacional Geoquímica, XI Congreso Ibérico Geoquímica, Investigar los recursos cuidando el ambiente, 26<sup>th</sup> to 28<sup>th</sup> September, Liñares (Jaén), Espanha, Livro de atas, 16-21.
- Gonçalves, A., Noronha, F. (2017 b). The Santa Helena Breccia Pipe (Borralha – North Portugal). A new type of W ore deposit in the Iberian Tin-Tungsten Metallogenic Province. *Communication Geology*, 104 (1), 55-60.





Keppler, H., Wyllie, P.J. (1991). Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H<sub>2</sub>O-HCl and haplogranite-H<sub>2</sub>O-HF. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 109, 139-150.

Martínez Catalán, J.R., Arenas, R., Abati, J., Sánchez Martínez, S., Díaz García, F., Fernández Suárez, J., González Cuadra, P., Castiñeiras, P., Gómez Barreiro, J., Díez Montes, A., González Clavijo, E., Rubio Pascual, F.J., Andonaegui, P., Jeffries, T.E., Alcock, J.E., Díez Fernández, R., López Carmona, A. (2009). A rootless suture and the loss of the roots of a mountain chain: the Variscan belt of NW Iberia. *Comptes Rendues Geosciences*, 314, 114-126.

Moura, A., Dória, A., Neiva, A.M.R., Leal Gomes, C., Creaser, R.A. (2014). Metallogenesis at the Carris W-Mo-Sn deposit (Gerês, Portugal): Constraints from fluid inclusions, mineral geochemistry, Re-Os and He-Ar isotopes. *Ore Geological Reviews*, 56, 73-93.

Neiva, A.M.R. (2002). Portuguese granites associated with Sn-W and Au mineralizations. *Bulletin Geological Society of Finland*, 74 (1-2), 79-101.

Neiva, A.M.R., Williams, I.S., Lima, S.M., Teixeira, R. (2012). U-Pb and <sup>39</sup>Ar/<sup>40</sup>Ar data constraining the ages of the source, emplacement and recrystallization/cooling events from late- to post-D<sub>3</sub> Variscan granites of the Gouveia area, central Portugal. *Lithos*, 153, 72-83.

Noronha, F. (1979). Les brèches du gisement de tungstene de Borralha (Nord Portugal). Quelques données pour leur classification. *Pub Mus Lab Min Geol, Faculdade de Ciências do Porto, Portugal*, 91, 187-212.

Noronha, F. (1983). Estudo metalogénico da área tungstífera da Borralha. Ph.D. Thesis, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

Noronha, F., Ribeiro, M.A., Almeida, A., Dória, A., Guedes, A., Lima, A., Martins, H. C., Sant'Ovaia, H., Nogueira, P., Martins, T., Ramos, R., Vieira, R. (2006). Jazigos filonianos hidrotermais e aplitopegmatíticos espacialmente associados a granitos (norte de Portugal). In: Dias, R., Araujo, A., Terrinha, P., Kullberg, J. C. (Ed.), *Geologia de Portugal no contexto da Iberia*, Universidade de Évora, Évora, Portugal, 123-138.

Noronha, F., Ribeiro, M.L. (1983). Notícia Explicativa da Folha 6A – Montalegre. *Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50 000*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, Portugal, 30 páginas.

Pereira, M.F., Díez Fernández, R., Gama, C., Hofmann, M., Gartner, A., Lennemann, U. (2018). S-type granite generation and emplacement during a regional switch from extensional to contractional deformation (Central Iberian Zone, Iberian autochthonous domain, Variscan Orogeny). *International Journal of Earth Science*, 107, 251-938.

Ribeiro, M.A., Martins, H. C. B., Almeida, A., Noronha, F. (2001). Notícia explicativa da Folha 6C - Cabeceiras de Basto. *Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000*. Departamento de Geologia Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, Portugal, 48 páginas.

Rudnick, R.L., Gao, S. (2014). Composition of the continental crust. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Ed.), *Treatise on geochemistry* (2<sup>nd</sup>. edition). Elsevier.

Schmidt, C., Romer, R.L., Wohlgemuth-Ueberwasser, C.C., Appelt, O. (2000). Partitioning of Sn and W between granitic melt and aqueous fluid. *Ore Geological Reviews*, 117, 103263.

Syritso, J.F., Badanina, E.V., Abushkevich, V.S., Volkovaa, E.V., Terekhovc, A.V. (2018). Fertility of Rare-Metal Peraluminous Granites and Formation Conditions of Tungsten Deposits. *Geology of Ore Deposits*, 60 (1), 33-51.



## Petrologia e geoquímica de diques hipabissais da área de Vila Nova de Foz Côa no norte de Portugal (Zona Centro Ibérica).

*Petrology and geochemistry of hypabyssal dykes from the Vila Nova de Foz Côa area of northern Portugal (Central Iberian Zone).*

Oliveira, A.J.T.<sup>1,2</sup>, Martins, H.C.B.<sup>1,2</sup>, Sant'Ovaia, H.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, s/n, 4169-007, Porto, Portugal. up201107754@edu.fc.up.pt

<sup>2</sup> Instituto de Ciências da Terra, Polo do Porto, Rua do Campo Alegre, s/n, 4169-007, Porto, Portugal. hbrites@fc.up.pt; hsantov@fc.up.pt

**Resumo:** Na região de Vila Nova de Foz Côa (VNFC) no norte de Portugal, existe um dique de pórfiro granítico, de orientação geral E-W e com cerca de 21 km de comprimento, assim como vários pequenos afloramentos de microgabros. Enquanto o pórfiro é essencialmente constituído por quartzo, feldspato potássico, moscovite, albite-oligoclase (An<sub>6-18</sub>), cordierite e biotite, os microgabros são ricos em labradorite-bitounite (An<sub>56-74</sub>), piroxena (sobretudo augite), olivina, magnetite, clorite e calcite. Evidências petrográficas sugerem que o litótopo félsico foi sujeito a descompressão isotérmica. Geoquimicamente, o pórfiro é altamente peraluminoso (ASI = 1.38-1.92) e exhibe características idênticas às dos granitos “tipo-A”. Tendo em conta a sua composição em rocha total, valores de  $\epsilon\text{Nd}_i$  (-4.40 to -4.18) e as assinaturas  $\delta^{18}\text{O}$  em zircão (7.84 to 16.99‰), o modelo petrogenético mais plausível é a anatexia de rochas crustais quartzofeldspáticas e/ou metapelíticas em condições redutoras, com influência aparente de *melts* composicionalmente idênticos culminando em mistura, seguida de cristalização fracionada pronunciada. Outros aspetos como o efeito de téttrade das TR implicam uma contribuição significativa por parte de fluidos hidrotermais *subsolidus*. Por outro lado, a amostra de microgabro analisada é primitiva ( $\#Mg = 0.65$ ), alcalina e metaluminosa (ASI = 0.68). A química de rocha total reflete uma assinatura do tipo-OIB e ausência de contaminação por parte de materiais crustais. Diversas razões baseadas em teores de elementos traço e os dados isotópicos ( $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.7049$ ;  $\epsilon\text{Nd}_i = +2.83$ ) indicam que o microgabro estudado terá possivelmente resultado da baixa taxa de fusão por *batch melting* de uma fonte astenosférica fracamente enriquecida, situada entre as zonas de estabilidade da granada e espinela. Os resultados sugerem ainda que as rochas subvulcânicas de VNFC foram geradas num contexto transicional a extensivo, relacionado com os efeitos pós-colisionais da orogenia Varisca na Ibéria.

**Palavras-chave:** diques, geoquímica, microgabro, norte de Portugal, petrogénese, pórfiro.

**Abstract:** A granite porphyry dyke, E-W trending in general and about 21 km long, plus several small microgabbro outcrops can be found in the Vila Nova de Foz Côa (VNFC) region of northern Portugal. While the porphyry is mostly composed of quartz, K-feldspar, muscovite, albite-oligoclase (An<sub>6-18</sub>), cordierite, and biotite, the microgabbros are rich in labradorite-bytownite (An<sub>56-74</sub>), pyroxene (mainly augite), olivine, magnetite, chlorite, and calcite. Petrographic evidence suggests that the felsic lithotype was subjected to isothermal decompression. Geochemically, the porphyry is highly peraluminous (ASI = 1.38-1.92) and displays features resembling those of “A-type” granites. Considering its bulk-rock composition,  $\epsilon\text{Nd}_i$  values (-4.40 to -4.18), and zircon  $\delta^{18}\text{O}$  signatures (7.84 to 16.99‰), the likeliest



petrogenetic model is the anatexis of quartzofeldspathic and/or metapelitic crustal rocks, under reducing conditions, seemingly influenced by compositionally similar melts resulting in magma mixing, followed by significant crystal fractionation. Other characteristics such as the REE tetrad effect imply a meaningful contribution associated with subsolidus hydrothermal fluids. On the other hand, the analyzed microgabbro sample is primitive ( $\#Mg = 0.65$ ), alkaline, and metaluminous ( $ASI = 0.68$ ). The whole-rock chemistry reflects an OIB-like signature and no contamination by crustal materials. Multiple trace element ratios and isotopic data ( $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i = 0.7049$ ;  $\epsilon Nd_i = +2.83$ ) indicate that the studied microgabbro most likely derived from low degree batch melting of a poorly enriched asthenospheric source, located somewhere between the garnet and spinel stability zones. The results also suggest that the VNFC subvolcanic rocks were generated in a transitional to extensional setting, related to the post-collisional stage of the Variscan orogeny in Iberia.

**Keywords:** dykes, geochemistry, microgabbro, northern Portugal, petrogenesis porphyry.

## 1. Introduction

The Vila Nova de Foz Côa region (VNFC) of northern Portugal is one of the many areas making part of the Portuguese section of the Central Iberian Zone (CIZ) where outcrops of subvolcanic rocks, occurring either in dykes or in masses, can be found. In the CIZ, the composing hypabyssal lithologies are typologically diverse and range from felsic members, such as microgranites, microsyenites, and granite porphyries, to mafic lithotypes, including microdiorites, microgabbros, dolerites, and lamprophyres (Orejana *et al.*, 2008; Soder and Romer, 2018; Oliveira *et al.*, 2021). Although the existence of these rocks has been recognized since the previous century (Alibert, 1985), extensive petrological and/or geochemical studies about the subvolcanic magmatism in northern Portugal have only just recently begun (Oliveira *et al.*, 2021 and 2022). Furthermore, even though there have been many papers that dealt with the occurrence, petrography, geochemistry, geochronology, and petrogenesis of mafic dykes in the Spanish portion of the CIZ (Orejana *et al.*, 2008 and 2020), detailed studies concerned with felsic porphyries in this section of the largest geotectonic/tectonostratigraphic Iberian Zone are much less common (Corretgé and Suárez, 1994). According to

Orejana *et al.* (2020), the generation of many mafic, plutonic and subvolcanic rocks in the Spanish Central System (SCS) is attributed to four main magmatic episodes: (i) the Ordovician rifting that led to the Rheic Ocean opening; (ii) the collisional event associated with the Variscan orogeny; (iii) the post-collisional Permian extension; and (iv) the Triassic-Jurassic rifting preceding the Atlantic Ocean opening. During the final stages of the Variscan orogeny, several late to post-tectonic granite magmas were emplaced in the CIZ. The following shift in tectonic setting into an extensional regime was marked by a subvolcanic magmatic event. In the Vila Nova de Foz Côa region, this episode is materialized by large granite porphyry dyke, as well as several small microgabbro outcrops. The present study encompasses two main goals: (i) the description of petrographic, textural, microstructural, bulk-rock geochemical and isotopic data about the hypabyssal rocks located in the VNFC area; and (ii) to provide insights into their petrogenesis based on the interpretation of the acquired information.

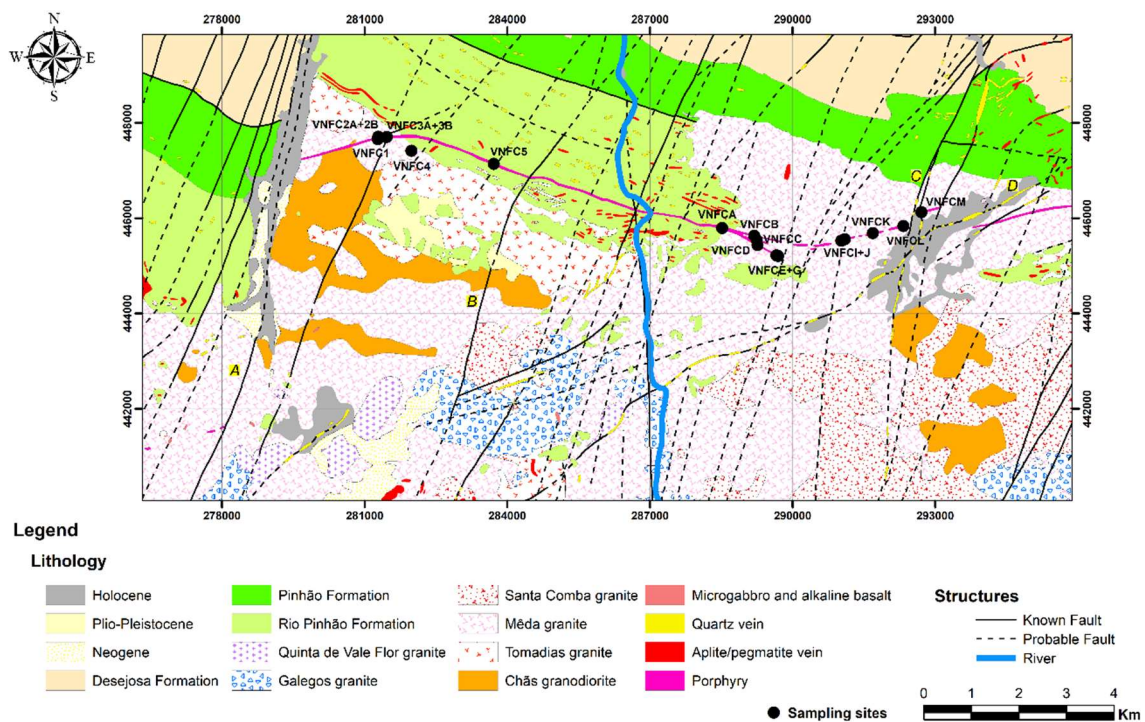
## 2. Geological Setting

Vila Nova de Foz Côa is situated about 125 km to the east of Porto. The regional porphyry is *ca.* 21.1 km long, 10 to 20 m



wide, E-W trending (in general) with steep plunges to the north, and, undoubtedly, one of the largest dykes in the Portuguese section of the Central Iberian Zone. It is also hosted in a WSW-ENE trending ductile shear zone and mainly intrudes into several regional Variscan granites, which are mostly muscovite and biotite-rich, as well as syn-tectonic (syn-D<sub>3</sub>) (apatite and zircon U-Pb dating respectively yield crystallization ages of 288 to 307 and 300 to 317 Ma; Ferreira *et al.*, 2019). According to Silva and Ribeiro (1991), the porphyry is cut by multiple strike-slip sinistral faults such as the Vilariça, Portela, and Barril faults

(NNE-SSW trending), as well as the Seixo fault (WSW-ENE trending) (Figure 1). The respective outcrops are located throughout the entire extent of the eastern block of the Vilariça fault, proceeding to the east into the neighboring Freixo de Espada à Cinta region. In the western block, there are only three small ENE-WSW trending dykes of the granitic vein (10 to 30 meters long), which are hosted in the Mêda granite (a two-mica, medium-grained, syn-D<sub>3</sub> granite).



**Figure 1.** Geological Map of the Vila Nova de Foz Côa region (modified from Silva *et al.*, 1990). All of the illustrated regional granites are Variscan. The Desejosa, Pinhão, and Rio Pinhão formations represent different metasedimentary units of the Schist-Greywacke Complex. Cenozoic and Quaternary formations are composed of Neogene (conglomerates and arkoses), Plio-Pleistocene (gravel beds), and Holocene (slope deposits, colluvium, and alluvium) cover deposits. The bold italic letters symbolize the most important regional faults: A – Vilariça; B – Portela; C – Barril; D – Seixo.



These intrusions most likely represent an offset of the porphyry created by the Vilarica fault. Throughout the VNFC region, there are also many small veinlets of microgabbros and/or alkaline basalts, hosted either in the local Variscan granites or in metasedimentary rocks. These mafic lithologies are mostly NW-SE to NE-SW trending and emplaced along late to post-D<sub>3</sub> structures (Silva and Ribeiro, 1991).

### 3. Methods

For the whole-rock geochemical studies, 11 samples of the granite porphyry and 1 microgabbro sample were analyzed at the Activation Laboratories in Ancaster, Ontario, Canada. The selected samples were fused in a solution of lithium metaborate and tetraborate, subsequently analyzed by ICP (Inductively Coupled Plasma) and ICP/MS (Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry), diluted, and analyzed once more by a Perkin Elmer Sciex ELAN 6000, 6100, or 9000 ICP/MS equipment. The following are the detection limits for the employed analytical procedure: 0.01% for major elements (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and SiO<sub>2</sub>); 0.001% for minor elements (MnO and TiO<sub>2</sub>); and 0.01–30 ppm for trace elements. Precision is 1–2% (for major and minor elements) or 20% (for trace elements) at greater than 100 times the detection limit. Two additional methods were applied to determine Li and F contents. Lithium contents were determined using sodium peroxide fusion, while a technique based on an Ion Selective Electrode was used to know fluorine contents. The associated detection limits are 0.01% and 0.001%, respectively.

The Rb-Sr and Sm-Nd isotope analyses were executed in Bilbao, Spain, at the Laboratories of General Research Service for Geochronology and Isotopic

Geochemistry of the University of the Basque Country (SGIKER-UPV/EHU). The chosen samples were analyzed by ID-MC-ICP-MS (Isotope Dilution-Multi-Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry). The analysis of the certified reference material NBS 987 was used to verify the accuracy and reproducibility of the strontium mass spectrometry. The average <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratio of 2 determinations in this standard during the same analytical session was 0.710278, with 2σ = 0.000023. Moreover, the certified reference material JNdi-1 was analyzed to verify the accuracy and reproducibility of the samarium and neodymium mass spectrometry. The average <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd ratio of 2 determinations in this standard during the same analytical session was 0.512091, with 2σ = 0.000009. The precision in the determination of the <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd ratios by isotope dilution was typically better than 0.2%. The calculation of the (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr)<sub>i</sub> and εNd<sub>i</sub> parameters was based on the decay constants of Villa *et al.* (2015) for isotope <sup>87</sup>Rb (λ = (1.397 ± 0.003)·10<sup>-11</sup> y<sup>-1</sup>) and of Lugmair & Marti (1978) for isotope <sup>147</sup>Sm (λ = 6.54·10<sup>-12</sup> y<sup>-1</sup>), as well as the CHUR <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd and <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd ratios of Jacobsen & Wasserburg (1984).

The analyses concerning oxygen isotopes in zircon were conducted in Granada, Spain, at the IBERSIMS Laboratories of the Center for Scientific Instrumentation of the University of Granada (CIC-UGR), using a multicollector Sensitive High-Resolution Ion Microprobe (SHRIMP IIe/MC). For this methodology, zircon crystals of the porphyry were recovered after sample crushing and sieving, density separation using a Wilfley table, and heavy liquid and magnetic separations. Handpicking of zircon grains was done within reasonable limits to ensure the absence of fractures, inclusions, and evidence of metamictization. A fraction of 16 zircon



crystals of the VNFC granite porphyry plus several standard grains were cast on an epoxymount (megamount, 3.5 cm in diameter), polished, and documented using both optical microscopy and scanning electron microscopy. The analytical procedure followed the method by Ickeert *et al.* (2008). Data reduction was achieved after resorting to the POXI software. The zircon standard TEMORA-2 ( $\delta^{18}\text{O} = 8.2 \pm 0.3 \text{ ‰}$ ; Black *et al.*, 2004) was measured several times at the beginning of the session. After every four unknowns, the TEMORA-2 was crosschecked against the 91500 zircon standard ( $\delta^{18}\text{O} = 9.86 \pm 0.11 \text{ ‰}$ ; Wiedenbeck *et al.*, 2004), in ten to fifteen replicates which were measured as unknown interspersed throughout the analytical operation.

#### 4. Petrography

The Vila Nova de Foz Côa granite porphyry presents two facies, one of which is aphanitic and porphyritic, while the other is aphyric, equigranular to heterogranular, with fewer phenocrysts. However, both facies are holocrystalline and xenomorphic at the groundmass level. Henceforth, the porphyritic variety is considered the main facies. The aphyric porphyry was mainly detected near the sharp contact with the host Mêda granite. At hand scale, the VNFC porphyry dyke reveals a very fine-grained groundmass of light-beige or light-grey color, which is usually indistinguishable to the naked eye. The porphyritic texture is evident due to the presence of multiple quartz, feldspar, cordierite, and biotite phenocrysts and microphenocrysts. An important feature, visible at hand scale, is the rapakivi feldspars (white albite rims surrounding pink alkali feldspar phenocrysts). On the other hand, the texture of the main facies is hypidiomorphic to idiomorphic regarding the general phenocryst and

microphenocryst habit. For both facies, quartz, microcrystalline muscovite, orthoclase, and plagioclase (albite-oligoclase:  $\text{An}_{6-18}$ ) are the main composing minerals, while biotite, cordierite, apatite, ilmenite, rutile, zircon, monazite, Fe oxides, chlorite, and brookite/anatase constitute accessory mineral phases. Compositionally, the two facies of the VNFC porphyry are similar to quartz-rich syenogranites or alkali-feldspar granites. Concerning textures and microstructures, the dyke shows several interesting features such as: (i) variable granularity regarding the groundmass microliths; (ii) “drop-like” texture at the groundmass level (particularly noticeable in the samples of finer granularity); (iii) weak to highly-developed undulatory extinction, chess-board microstructures, or subgranulation; (iv) embayments in quartz phenocrysts; (v) glomeroporphyritic texture; (vi) occasional and well-developed zoning of the feldspar phenocrysts; (vii) antirapakivi and rapakivi feldspars (Figure 2A); (viii) myrmekite intergrowths in the plagioclase mantles of rapakivi feldspars; and (ix) cleavage bending or kinks in biotite and muscovite microphenocrysts (Figure 2B). There is also petrographic evidence associated with post-magmatic influences such as K-feldspar kaolinization and muscovitization, plagioclase sericitization, alteration of biotite grains to chlorite, secondary muscovite, brookite/anatase, and Fe oxides, as well as cordierite pinitization.

The studied microgabbro sample is melanocratic (dark-grey to light greyish-green) and fine-grained. Overall, the texture is holocrystalline, aphyric, hypidiomorphic concerning the general crystal habit, and seriate to heterogranular. Plagioclase (labradorite-bytownite:  $\text{An}_{55-74}$ ), clinopyroxene, orthopyroxene, and magnetite are the main composing minerals, while olivine, calcite, chlorite, and



serpentine represent accessory mineral phases. Other relevant petrographic aspects include: (i) intergranular and subophitic textures (Figure 2C); (ii) frequent alteration of the clinopyroxenes and orthopyroxenes; and (iii) the presence of calcite and chlorite ocelli (Figure 2D).

### 5. Whole-rock Geochemistry

The main facies of the VNFC granite porphyry dyke is a high-K calc-alkaline and strongly peraluminous rock ( $K_2O/Na_2O = 1.28\text{--}1.87$ ;  $ASI = 1.38\text{--}1.47$ ). By contrast, the absurd values calculated for the samples of the aphyric facies ( $K_2O/Na_2O = 2.98\text{--}58.57$ ;  $ASI = 1.56\text{--}2.68$ ), along with their very low  $Na_2O$  contents (0.07–0.28 wt %), suggest that this lithotype was significantly influenced and altered by post-magmatic phenomena. As such, the analyses regarding the aphyric facies cannot be used to withdraw information about primary magmatic features. Nonetheless, on average, the porphyritic facies is richer in  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3^t$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ , and  $TiO_2$  when compared to the aphyric variety, while the latter presents higher average contents in  $SiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $P_2O_5$ , and  $MnO$ . Furthermore, the geochemical signature of the porphyry is characteristic of syncollisional or late to post-orogenic settings, and similar to those of “A-type” granites (Whalen *et al.*, 1987). Concerning trace elements, the VNFC porphyry dyke is moderately richer in  $P_2O_5$  and markedly richer in Li, Be, Rb, Nb, Sn, Cs, Ta, and W than the regional Variscan granites. Moreover, the REE contents of both facies are low ( $\Sigma REE = 10.31\text{--}78.68$  ppm), and the respective spectra display a weak general fractionation ( $(La/Yb)_N = 2.92\text{--}11.46$ ), an LREE fractionation slightly more significant than the HREE fractionation ( $(La/Sm)_N = 1.36\text{--}3.56$ ;  $(Gd/Yb)_N = 1.27\text{--}1.97$ ) and negative, well-accentuated Eu anomalies ( $(Eu/Eu^*)_N = 0.14\text{--}0.41$ ) (Figure 3A). On the other hand, the multi-element

spidergrams exhibit clear positive anomalies in HFSE such as Ta and U, as well as in P, Cs, and Pb, and evident negative anomalies in LILE like Sr and Ba. The titanium, niobium, and LREE anomalies are also negative. Overall, both the positive and negative anomalies are more pronounced in the profiles of the aphyric facies (Figure 3B).

By contrast, the microgabbro is primitive ( $\#Mg = 0.65$ ), alkaline ( $K_2O/Na_2O = 0.65$ ;  $Ti/V = 48.9$ ), and metaluminous ( $ASI = 0.68$ ). The respective  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3^t$ , V, Cr, Ni, Sr, Zr, and Ba contents are high (9.74 wt%, 9.12 wt%, 1.471 wt%, 10.41 wt%, 180 ppm, 390 ppm, 200 ppm, 469 ppm, 137 ppm, and 326 ppm, respectively), while the  $K_2O$ , F, Rb, Ta, and U contents are low (1.28 wt%, 200 ppm, 42 ppm, 1.8 ppm, and 0.8 ppm, respectively). The geochemical signature of the studied microgabbro sample is anorogenic and mostly related to intracontinental rifting. The REE content is moderate ( $\Sigma REE = 99.38$  ppm), the general, LREE, and HREE fractionations are weak ( $(La/Yb)_N = 7.50$ ;  $(La/Sm)_N = 2.83$ ;  $(Gd/Yb)_N = 2.09$ ), and the Eu anomaly is meaningless ( $(Eu/Eu^*)_N = 1.01$ ) (Figure 3A). The multi-element spidergrams show a strong positive anomaly in Cs, weak positive anomalies in Ti, Sr, Zr, and Nb, and weak negative anomalies in P, Y, Th, and U (Figure 3B).

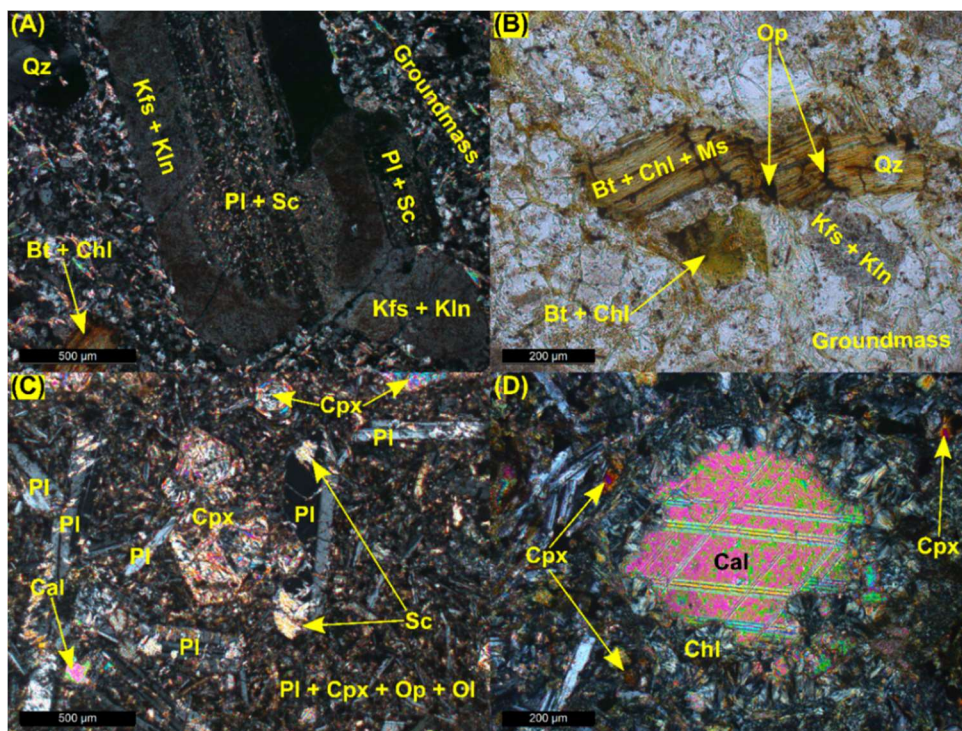
### 6. Isotope Geochemistry

Three porphyry samples were selected to study the Sm-Nd isotope system of the felsic dyke, while the zircon concentrate obtained from only one sample was used to analyze the zircon  $\delta^{18}O$  signatures. Furthermore, the microgabbro sample was analyzed for the Rb-Sr and Sm-Nd systematics. To calculate the  $\epsilon Nd_i$  and  $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$  parameters, a crystallization age of 290 Ma has been presumed for both



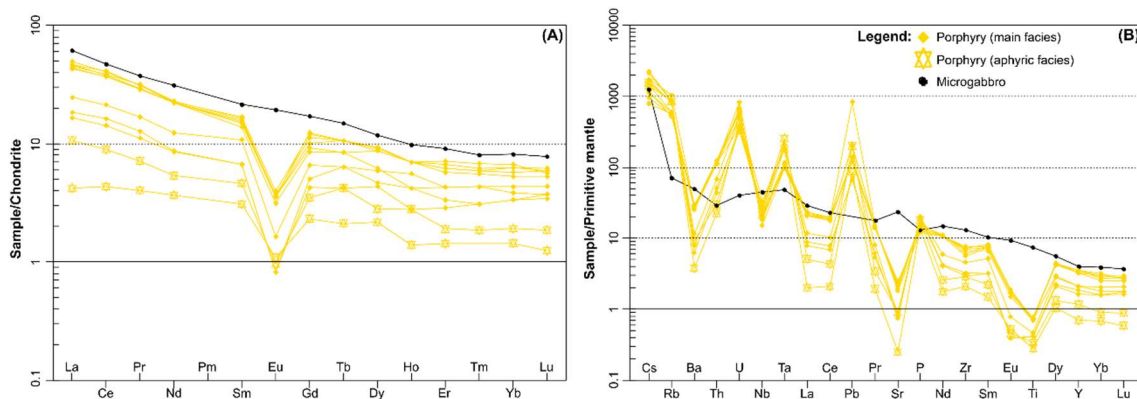
lithologies, after taking into account previous geochronological studies (Orejana *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2022). For the porphyry, the Nd isotope composition ( $\epsilon\text{Nd}^{290\text{ Ma}} = -4.40$  to  $-4.18$ ) is identical to that of the Vila Pouca de Aguiar porphyries, also located in northern Portugal (Oliveira *et al.*, 2021). However, the VNFC dyke is, on average, less radiogenic. Nine O isotope measurements on 9 zircon crystals yielded a  $\delta^{18}\text{O}$  signature ranging from  $7.83 \pm 0.17$  to

$16.99 \pm 0.25$ , with an average value of  $10.54 \pm 0.26$ . These results are most likely associated with a highly evolved crustal source, presumably influenced by interactions with the atmosphere or aqueous fluids (Valley, 2003). The Sr and Nd isotope composition of the microgabbro yields the following results:  $\epsilon\text{Nd}^{290\text{ Ma}} = +2.83$ ;  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})^{290\text{ Ma}} = 0.7049$ . Such signatures are compatible with an OIB-like mantle source (Wilson, 1989).



**Figure 2.** Petrographic microphotographs of the VNFC granite porphyry dyke (A and B) and microgabbro (C and D): (A) Antirapakivi texture (sample VNFC2A); (B) Biotite microphenocryst with multiple kinks (sample VNFC2A); (C) Subophitic texture (sample VNFC4); (D) Calcite and chlorite ocellus (sample VNFC4). Photo B was taken in PPL, while the remaining photos were taken in CPL. Legend: Qz – quartz; Kfs – potassium feldspar; Pl – plagioclase; Bt – biotite; Op – opaque mineral; Kln – kaolinite; Sc – sericite; Chl – chlorite; Ms – muscovite; Cpx – clinopyroxene; Ol – olivine; Cal – calcite.





**Figure 3.** (A) REE diagrams for the VNFC granite porphyry and microgabbro. Chondrite normalization values after Boynton (1984); (B) Multi-element spidergrams for the VNFC granite porphyry and microgabbro. Primitive mantle normalization values after McDonough & Sun (1995).

## 7. Discussion and Conclusions

Several petrographic pieces of evidence suggest that both fast cooling and volatile loss have played a significant role on the texture development of the VNFC granite porphyry dyke. Assuming that the phenocrysts and microphenocrysts were generated in conditions of fluid supersaturation, the presence of embayments in quartz and the myrmekite intergrowths constitute indirect evidence of varying cooling rates and undercooling magnitude (Štemprok *et al.*, 2008). Since the porphyry is a dyke, a rapid (and nearly isothermal) magma ascent may be presumed. Isothermal decompression can lead to the partial resorption of quartz and feldspar, until fluid saturation conditions are reached, resulting in a melt fraction increase and the development of embayments. As the decompression progresses, the melt is increasingly cooled due to the rapid heat transfer onto the host rocks, triggering significant devolatilization and crystallization of the residual melt in very fine groundmass grains. Considering the mineralogical similarities and textural differences between the main and aphyric facies, the latter could be interpreted as a chilled margin, formed at the contact with

the regional host rocks. However, based on the bulk-rock compositions, the two facies are different and, most likely, not genetically related to each other. As such, the porphyritic and aphyric facies possibly represent two distinct magmatic pulses, which were emplaced in the same dyke.

The highly evolved nature of the porphyry implicates that the melt from which it crystallized was subjected to crystal fractionation. The strong negative Eu anomalies possibly point to plagioclase fractionation in the source, without discarding possible inheritance from the protolith, while the  $(La/Sm)_N$  ratios and low Zr, Hf, Y, and Th contents (31–80 ppm, 1.3–2.7 ppm, 7–15 ppm, 3.5–9.9 ppm, respectively) are related to the crystal fractionation of apatite, zircon, allanite, and monazite (Zhu and O’Nions, 1999). Moreover, the aphyric facies, whose mineral assemblage is mostly dominated by quartz and microcrystalline muscovite, probably constitutes a much more evolved residual melt, tending to shift toward silica-rich hydrothermal fluids. Considering the geochemical and isotope data of the regional Variscan granites ( $\epsilon Nd_i = -6.03$  to  $-8.89$ ; Ferreira *et al.*, 2020), the results suggest that the porphyry and granites were



derived from different sources. The average bulk-rock compositions and geochemical classifications point out the higher evolutionary degree of the subvolcanic rock. The enrichment in rare incompatible metal elements is seemingly associated with fractionation of a feldspar and biotite-dominated assemblage, generating high contents in LILE such as Li, Be, Rb, and Cs (Canosa *et al.*, 2012; Simons *et al.*, 2017). As the magmatic system evolved, the residual melt from which the porphyry crystallized became enriched in the latter elements, as well as in Sn, Nb, Ta, and W, due to their highly incompatible behavior. In the dyke, the LILE were probably partitioned into muscovite and K-feldspar through the substitution of K (Canosa *et al.*, 2012). On the other hand, the high P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and F contents promoted the retention of HFSE (Sn, Nb, Ta, W) in the porphyry melt (Simons *et al.*, 2017), resulting in their partition into Fe and Ti oxides (ilmenite and, to a lesser extent, biotite). Since tungsten is preferentially incorporated into muscovite in granitic melts of lower temperature (Simons *et al.*, 2017), the porphyry also became enriched over the granites.

As previously indicated, the VNFC felsic dyke displays features identical to those of “A-type” granites (Figure 4A). In the multi-element spidergrams, the identified anomalies imply that the magma from which the vein crystallized must have been derived from evolved crustal sources (Nédélec and Bouchez, 2015). The evolved nature of these sources is also verified by the weakly fractionated REE spectra (Wu *et al.*, 2017), as well as the zircon  $\delta^{18}\text{O}$  signatures. However, the values for the  $\epsilon_{\text{Nd}}^{290 \text{ Ma}}$  parameter suggest that magma mixing might have occurred. The previous interpretation is supported by the coexistence of mantled and non-mantled feldspars (Vernon, 2016). As such, the

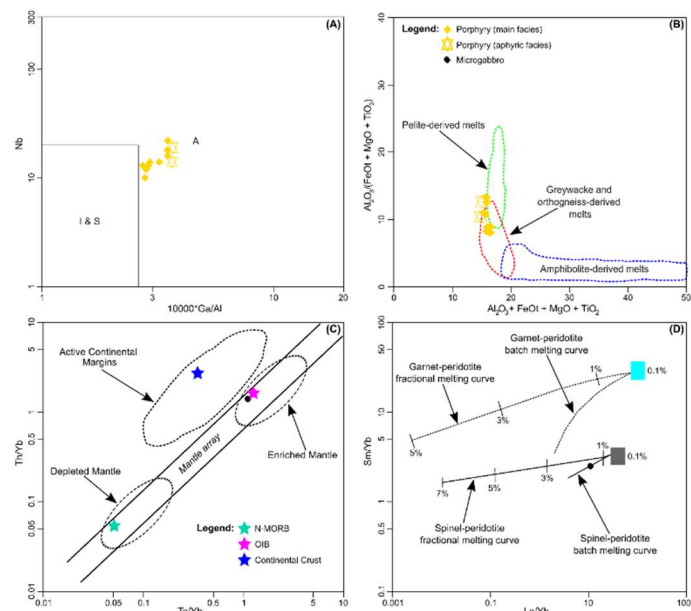
likeliest petrogenetic model is the anatexis of quartzofeldspathic and/or metapelitic crustal rocks (Figure 4B) under reducing conditions (since the magnetic mineralogy is dominated by ilmenite and biotite), with probable influence of compositionally similar melts resulting in magma mixing, followed by significant crystal fractionation. The REE spectra of the two facies are slightly arcuate in the profiles of both LREE and HREE, reflecting the REE tetrad effect generated from hydrothermal influences (under magmatic to hydrothermal subsolidus conditions as proposed by Ballouard *et al.*, 2020). Geochemically, the low K/Rb and Nb/Ta ratios also point out the severe hydrothermal alterations (K/Rb = 66.32–122.62; Nb/Ta = 2.00–3.51) and suggest that crystal fractionation of biotite and ilmenite have played an important role in the geochemical evolution of the porphyry.

The primitive character of the microgabbro is reflected in the high #Mg parameter and MgO contents. However, the relatively low Cr and Ni contents (390 and 200 ppm, respectively) could be related to crystal fractionation, crustal contamination, or metasomatic enrichment of the mantle source (Wilson, 1989; Orejana *et al.*, 2008). However, there are several geochemical arguments against the occurrence of the two latter phenomena, namely: (i) the weak Ba, Th, U, and LREE anomalies of the multi-element spidergram; (ii) the insignificant Nb and Ta anomalies; (iii) the low values for the Ba/Nb, La/Ta, Th/Nb, Th/Hf, La/Sm, and Ce/Yb ratios (11.2, 10.5, 0.08, 0.70, 4.50, and 22.35, respectively); and (iv) the high values for the Nb/U and Ce/Pb ratios (36.3 and more than 7.6, respectively) (Soder and Romer, 2018 and references therein). Thus, minor crystal fractionation of olivine and/or orthopyroxene is presumably responsible for the Cr and Ni contents of the microgabbro. Furthermore,



several trace element ratios, as well as the Sr and Nd isotope signatures, point out an OIB-like signature (Figure 4C). Based on the value for the Nb/La ratio (1.53), the mantle source from which the microgabbro derived was most likely asthenospheric (Soder & Romer, 2018). In addition, the Rb/Ba and Rb/Sr ratios (0.13 and 0.09, respectively) suggest that the source was richer in residual amphibole over phlogopite (Orejana *et al.*, 2008), while the Nb/Ta ratio (16.11) indicates that the residual amphibole was possibly pargasite

(Green, 1995). Considering the value for the Dy/Yb ratio (2.2), the source was presumably located somewhere between the garnet and spinel stability zones (Duggen *et al.*, 2005). The latter interpretation is supported by the Sm contents (4.2 ppm) and Sm/Yb plus La/Yb ratios (2.5 and 11.12, respectively), which also imply that the microgabbro resulted from low-degree batch melting of the source (possibly richer in spinel than in garnet) (Figure 4D).



**Figure 4.** Projection of the VNFC granite porphyry and microgabbro in the following diagrams: (A)  $10000 \cdot \text{Ga}/\text{Al}$  vs. Nb (Whalen *et al.*, 1987); (B)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO}^t + \text{MgO} + \text{TiO}_2$  vs.  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{FeO}^t + \text{MgO} + \text{TiO}_2)$ . Fields of experimentally determined pelite-derived, greywacke and orthogneiss-derived and amphibolite-derived melts after Patiño Douce (1999) and Jung *et al.* (2009); (C) Ta/Yb vs. Th/Yb. Average N-MORB, OIB, Depleted Mantle, and Enriched Mantle compositions after Sun and McDonough (1989). The field depicting Active Continental Margins was taken from Wilson (1989). Average continental crust composition after Rudnick and Gao (2003); (D) La/Yb vs. Sm/Yb (Alici Şen *et al.*, 2004). The cyan and grey fields respectively represent the starting compositions of garnet and spinel-bearing peridotites at a 0.1% melting degree. Melting curves were obtained from the equations of Shaw (1970). Garnet and spinel peridotite compositions are from Sen and Leeman (1991) and McDonough (1990).

#### Acknowledgements

This work is supported by national funding awarded by FCT – Foundation for Science

and Technology, I.P., projects UIDB/04683/2020 and UIDP/04683/2020. The corresponding author is financially



supported by FCT through an individual Ph.D. grant (reference SFRH/BD/138818/2018). The authors thank Professor Fernando Noronha for his help during the field studies and sample

collection. We also acknowledge Dr. Javier Rodríguez (SGIKER, University of the Basque Country) and Professor Pilar Montero (IBERSIMS, University of Granada) for the isotopic analyses.

## References

- Alibert, C. (1985). A Sr-Nd isotope and REE study of late Triassic dolerites from the Pyrenees (France) and the Messejana Dyke (Spain and Portugal). *Earth and Planetary Science Letters*, 73, 81-90.
- Alici Şen, P., Temel, A., Gourgaud, A. (2004). Petrogenetic modelling of Quaternary post-collisional volcanism: A case study of central and eastern Anatolia. *Geological Magazine*, 141(1), 81-98.
- Ballouard, C., Massuyeau, M., Elburg, M.A., Tappe, S., Viljoen, F., Brandenburg, J.T. (2020). The magmatic and magmatic-hydrothermal evolution of felsic igneous rocks as seen through Nb-Ta geochemical fractionation, with implications for the origins of rare-metal mineralizations. *Earth Science Reviews*, 203, 103115.
- Black, L.P., Kamo, S.L., Allen, C.M., Davis, D.W., Aleinikoff, J.N., Valley, J.W., Mundil, R., Campbell, I.H., Korsch, R.J., Williams, I.S., Foudoulis, C. (2004). Improved  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. *Chemical Geology*, 205 (1-2), 115-140.
- Boynnton, W.V. (1984). Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P. (Ed.), *Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier, 63-114.
- Canosa, F., Martin-Izard, A., Fuertes-Fuente, M. (2012). Evolved granitic systems as a source of rare-element deposits: the Ponte Segade case (Galicia, NW Spain). *Lithos*, 153, 165-176.
- Corretgé, L.G., Suárez, O. (1994). A Garnet-Cordierite Granite Porphyry Containing Rapakivi Feldspars in the Cabeza de Araya Batholith (Extremadura, Spanish Hercynian Belt). *Mineralogy and Petrology*, 50 (1-3), 97-111.
- Duggen, S., Hoernle, K., van den Bogaard, P., Garbe-Schönberg, D. (2005). Post-collisional transition from subduction- to intraplate-type magmatism in the westernmost Mediterranean: Evidence for continental-edge delamination of subcontinental lithosphere. *Journal of Petrology*, 46(6), 1155-1201.
- Ferreira, J.A., Bento dos Santos, T., Pereira, I., Mata, J. (2019). Tectonically assisted exhumation and cooling of Variscan granites in an anatectic complex of the Central Iberian Zone, Portugal: constraints from LA-ICP-MS zircon and apatite U-Pb ages. *International Journal of Earth Sciences*, 108, 2153-2175.
- Ferreira, J.A., Mata, J., Bento dos Santos, T., Pereira, I. (2020). The role of melting on the geochemical evolution and isotopic variability of an anatectic complex in the Iberian Variscides. *Lithos*, 378-379, 105769.
- Green, T.H. (1995). Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system. *Chemical Geology*, 120(3-4), 347-359.
- Ickeert, R.B., Hiess, J., Williams, I.S., Holden, P., Ireland, T.R., Lanc, P., Schram, N., Foster, J.J., Clement, S.W. (2008). Determining high precision, in situ, oxygen isotope ratios with SHRIMP II: analyses of MPI-DING silicate-glass reference materials and zircon from contrasting granites. *Chemical Geology*, 257 (1-2), 114-128.
- Jacobsen, S.B., Wasserburg, G.J. (1984). Sm-Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites, II. *Earth and Planetary Science Letters*, 67 (2), 137-150.
- Jung, S., Masberg, P., Mihm, D., Hoernes, S. (2009). Partial melting of diverse crustal sources – constraints from Sr-Nd-O isotope compositions of quartzdiorite-granodiorite-leucogranite associations (Kaoko Belt, Namibia). *Lithos*, 111 (3-4), 236-251.
- Lugmair, G.W., Marti, K. (1978). Lunar initial  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ : Differential evolution of the lunar crust and mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 39 (3), 349-357.
- McDonough, W.F. (1990). Constraints on the composition of the continental lithospheric mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 101 (1), 1-18.
- McDonough, W.F., Sun, S.S. (1995). The Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120 (3-4), 223-253.



- Nédélec, A., Bouchez, J.L. (2015). *Granites: Petrology, Structure, Geological Setting, and Metallogeny*. Oxford University Press. ISBN: 978-0-19-870561-1
- Oliveira, A.J.T., Martins, H.C.B., Sant'Ovaia, H. (2021). Petrogenetic constraints on the felsic vein magmatism in northern Portugal based on petrological and geochemical data. *Comptes Rendus Géoscience – Sciences de la Planète*, 353 (1), 377-398.
- Oliveira, A.J.T., Martins, H.C.B., Sant'Ovaia, H. (2022). Permo-Carboniferous hypabyssal magmatism in northern Portugal: the case of the Lamas de Olo microgranite and lamprophyre dykes. *Journal of Iberian Geology*, 48, 1-28.
- Orejana, D., Villaseca, C., Billström, K., Paterson, B.A. (2008). Petrogenesis of Permian alkaline lamprophyres and diabases from the Spanish Central System and their geodynamic context within Western Europe. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156 (4), 477-500.
- Orejana, D., Villaseca, C., Kristoffersen, M. (2020). Geochemistry and geochronology of mafic rocks from the Spanish Central System: Constraints on the mantle evolution beneath central Spain. *Geoscience Frontiers*, 11 (5), 1651-1667.
- Patiño Douce, A.E. (1999). What do experiments tell us about the relative contributions of crust and mantle to the origin of granitic magmas? Geological Society, London, Special Publications, 168, 55-75.
- Rudnick, R.L., Gao, S. (2003). Composition of the continental crust. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry 3: The Crust*, pages 1-64. Elsevier-Pergamon. ISBN: 0-08-044847-X
- Sen, G., Leeman, W.P. (1991). Iron-rich Iherzolitic xenoliths from Oahu: Origin and implications for Hawaiian magma sources. *Earth and Planetary Science Letters*, 102 (1), 45-57
- Shaw, D.M. (1970). Trace element fractionation during anatexis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 34(2), pp. 237-243.
- Silva, A., Ribeiro, M.L. (1991). Notícia Explicativa da Folha 15-A (Vila Nova de Foz Côa) da Carta Geológica de Portugal na Escala 1:50,000. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- Silva, A.F., Santos, A.J., Ribeiro, A., Ribeiro, L. (1990). Carta Geológica de Portugal na escala 1:50,000 – folha 15-A – Vila Nova de Foz Côa. Serviços Geológicos de Portugal.
- Simons, B., Andersen, J.C., Shail, R.K., Jenner, F.E. (2017). Fractionation of Li, Be, Ga, Nb, Ta, In, Sn, Sb, W and Bi in the peraluminous Early Permian Variscan granites of the Cornubian Batholith: Precursor processes to magmatic-hydrothermal mineralisation. *Lithos*, 278-281, 491-512.
- Soder, C.G., Romer, R.L. (2018). Post-collisional potassic-ultrapotassic magmatism of the variscan orogen: implications for mantle metasomatism during continental subduction. *Journal of Petrology*, 59 (6), 1007-1034.
- Štemprok, M., Dolejš, D., Müller, A., Seltmann, R. (2008). Textural evidence of magma decompression, devolatilization and disequilibrium quenching: An example from the Western Krušné hory/Erzgebirge granite pluton. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155 (1), 93-109.
- Sun, S.S., McDonough, W.F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. Geological Society, London, Special Publications, 42, 313-345.
- Valley, J.W. (2003). Oxygen Isotopes in Zircon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53 (1), 343-385.
- Vernon, R.H. (2016). Rapakivi granite problems: plagioclase mantles and ovoid megacrysts. *Australian Journal of Earth Sciences*, 63 (6), 675-700.
- Villa, I.M., De Bièvre, P., Holden, N.E., Renne, P.R. (2015). IUPAC-IUGS recommendation on the half-life of <sup>87</sup>Rb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164, 382-385.
- Whalen, J.B., Currie, K.L., Chappell, B.W. (1987). A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 95 (4), 407-419.
- Wiedenbeck, M., Hanchar, J.M., Peck, W.H., Sylvester, P., Valley, J., Whitehouse, M.J., Kronz, A., Morishita, Y., Nasdala, L., Fiebig, J., Franchi, I., Girard, J.-P., Greenwood, R.C., Hinton, R., Kita, N., Mason, P.R.D., Norman, M., Ogasawara, M., Piccoli, P.M., Rhede, D., Satoh, H., Schulz-Dobrick, B., Skår, O., Spicuzza, M.J., Terada, K., Tindle, A., Togashi, S., Vennemann, T., Xie, Q., Zheng, Y.F. (2004). Further Characterisation of the 91500 Zircon Crystal. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 9-39.
- Wilson, M. (1989). *Igneous Petrogenesis*. Springer, Leeds, UK, ISBN: 978-1-4020-6788-4.
- Wu, F., Liu, X., Ji, W., Wang, J., Yang, L. (2017). Highly fractionated granites: Recognition and research. *Science China Earth Sciences*, 60 (7), 1201-1219.



Zhu, X.K., O'Nions, R.K. (1999). Monazite chemical composition: some implications for monazite geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 137 (4), 351-363.



## Caracterização da fração inorgânica de carbonatos da Bacia Lusitânica (Portugal).

*Characterization of the inorganic fraction of carbonates from the Lusitanian Basin  
(Portugal).*

Gonçalves, P.A.<sup>1,2\*</sup>, Santos, R.<sup>2</sup>, Flores, D.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Ciências da Terra - Pólo da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto <sup>2</sup>Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto. paula.goncalves@fc.up.pt; up201707121@edu.fc.up.pt; dflores@fc.up.pt

**Resumo:** Este trabalho tem como objetivo de caracterizar a fração inorgânica de carbonatos de idade Jurássica da Bacia Lusitânica, através de técnicas petrográficas e geoquímicas. As amostras estudadas correspondem a *mudstone/wackestone*, de matriz micrítica. Na composição química da maioria das amostras estudadas, o Ca, Si, Mg, Al, Fe e K são os elementos maiores mais abundantes. Os ETR+Y normalizados à crosta continental superior (UCC) apresentam valores próximos ou inferiores a 1, correspondendo os valores mais elevados às amostras com maior fração siliciclástica. As amostras de calcário e dolomito apresentam uma assinatura geoquímica distinta das restantes amostras. O registo geoquímico preservado em rochas carbonatadas fornece informações sobre o ambiente e processos deposicionais.

**Palavras-chave:** carbonatos, ICP-MS, SEM-EDS.

**Abstract:** This study aims to characterize the inorganic fraction of carbonates of Jurassic age from the Lusitanian Basin through petrographic and geochemical techniques. The studied samples correspond to mudstone/wackestone, with a micritic matrix, some fossiliferous or with secondary calcite-filling fractures. In the chemical analysis of most of the studied samples, Ca, Si, Mg, Al, Fe and K are the most abundant major elements. The of REE+Y concentration normalized to UCC present values close to or lower than 1, with the highest values corresponding to the samples with the highest siliciclastic fraction. The limestone and dolomite samples present a distinct geochemical signature. The geochemical record preserved in carbonate rocks provides information about the environment and depositional processes.

**Keywords:** carbonates, ICP-MS, SEM-EDS.

### 1. Introdução

As rochas carbonatadas são rochas sedimentares que se caracterizam pela sua composição química. As principais fases minerais constituintes das rochas carbonatadas são a calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) e a dolomite [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], sendo a ocorrência de polimorfos, fases intermediárias ou de outros minerais carbonatados concordante com as condições ambientais de sua formação e/ou litificação (Morse and Mackenzie, 1990). A textura e composição

destas rochas fornecem importantes indicações acerca do ambiente sedimentar em que se depositam cuja génese está ligada predominantemente a processos químicos e bioquímicos, possuindo, por vezes um conteúdo fossilífero importante (Tucker and Wright, 1990; Prothero and Schwab, 1996).

A Bacia Lusitânica é uma das principais unidades tectono-estratigráficas de idade Mesozóica que se distingue em Portugal. Localiza-se na margem ocidental da Península Ibérica estando preenchida por



sedimentos com idades compreendidas entre o Triásico Superior e o Cretácico (Wilson, 1988; Azêredo *et al.*, 2003). A sedimentação carbonatada ocorreu durante o processo evolutivo da Bacia Lusitânica, principalmente durante o Jurássico (Duarte and Soares, 2002; Kullberg *et al.*, 2013), onde se incluem o grupo de Coimbra e as formações de Vale das Fontes e Montejuento, objeto de análise neste estudo. O grupo de Coimbra (Sinemuriano) corresponde aos primeiros sedimentos carbonatados instalados em rampa carbonatada (dolomite e calcário com alguns intervalos betuminosos ricos em matéria orgânica). A deposição destes sedimentos ocorreu sob influências marinhas crescentes (Rasmussen *et al.*, 1998; Azerêdo *et al.*, 2003; Duarte *et al.*, 2014). A Formação de Vale das Fontes, depositada durante o Pliensbaquiano (entre a zona Jamesoni e a zona Margaritatus), corresponde a uma unidade margo-calcária de domínio margoso, composta por alternâncias de margas decimétricas a métricas com calcários em camadas centimétricas (Soares *et al.*, 1993). Esta formação encontrando-se particularmente bem exposta na parte ocidental do setor Central da Bacia Lusitânica, principalmente na região de Peniche. A Formação de Montejuento corresponde a uma sucessão de calcários micríticos compactos, com algumas intercalações margosas. Trata-se de uma formação depositada em ambiente marinho de plataforma carbonatada interna, de pequena profundidade sendo, esporadicamente, afetada pela entrada de materiais argilosos. A sua deposição ocorreu durante o Oxfordiano Médio, entre a zona de Plicatilis e a zona de Planula (Kullberg *et al.*, 2013).

Este trabalho tem como objetivo a caracterização petrográfica e geoquímica de rochas carbonatadas de três unidades litoestratigráficas da Bacia Lusitânica (Portugal), com vista à compreensão das

condições ambientais aquando da deposição da rocha.

## 2. Amostras e Metodologias

Foram selecionadas para este estudo um conjunto de sete amostras de rochas carbonatadas recolhidas no setor Central da Bacia Lusitânica, sendo 3 amostras de afloramento e 4 de calha de sondagem. As amostras de afloramento correspondem a carbonatos pertencentes ao grupo de Coimbra (C1; Sinemuriano) e à Formação de Vale das Fontes (VF1 e VF2; Pliensbaquiano) recolhidas em Penela e Peniche (respetivamente). As restantes amostras foram amostradas no poço de sondagem Vila Verde-2 (450m, 475m, 500m e 550m), correspondendo à Formação de Montejuento (Oxfordiano).

Para a análise petrográfica foram preparadas lâminas delgadas e polidas que posteriormente foram analisadas em microscopia de luz transmitida, refletida e modo fluorescência, bem como em microscopia eletrónica de varrimento com microanálise por raios X (SEM-EDS). Estas análises foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciência das Universidade do Porto (DGAOT-FCUP).

Relativamente as análises químicas, as amostras foram moídas e pulverizadas para garantir a granulometria de 212 $\mu$ m, nos laboratórios de DGAOT-FCUP. A composição química em elementos maiores e vestigiais foi determinada por espectrometria de emissão de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e por espectrometria de massa de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) nos Laboratório *AcmeLabs* (Canadá). Foram utilizados, em nível de comparação, valores guias globais como o UCC (*Upper Crust*





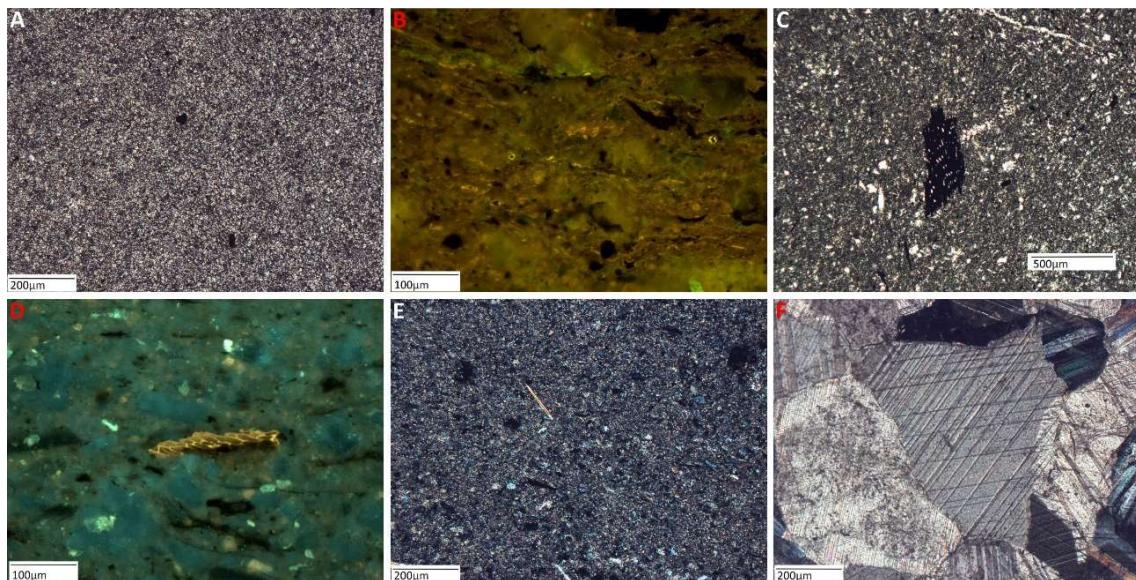
*Continental*) proposto por Rudnick and Gao (2015).

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Análise petrográfica e SEM-EDS.

A amostra correspondente ao grupo de Coimbra (Figura 1A) é constituída por uma matriz micrítica com a presença de minerais opacos (pirite) sendo classificada, de acordo com a Classificação de Folk (1974), como um micrito. A observação em modo fluorescência permitiu identificar a presença de matéria orgânica amorfa (MOA), ainda que muito raramente, apresentando uma cor de fluorescência amarela. A presença de MOA é indicativa de ambientes com características mais redutoras (Poças Ribeiro *et al.*, 2013). A análise de EDS identificou como principais elementos o Mg ( $\approx 13,56$  % da massa normalizada da amostra) e o Ca com 25,89%, o que indica tratar-se de dolomite. Esta dolomite é primária, uma vez que a

dolomite de substituição secundária se apresenta, normalmente, em cristais euédricos a subédricos em forma de romboedros. A precipitação primária da dolomite exige condições físico-químicas específicas, associadas a salmouras com uma razão Mg/Ca maior do que 8, bem acima do 5,4 da água do mar. As salmouras resultam da saturação/evaporação da água do mar, até que os minerais ricos em cálcio e pobres em magnésio se formam sob a forma de sulfatos de cálcio, tal como o gesso e a anidrite. É esta remoção preferencial do Ca que faz enriquecer o fluido remanescente em magnésio e aumentar a razão Mg/Ca, sendo este o principal agente da precipitação da dolomite. Deste modo, a dolomite está normalmente associada a evaporitos. A presença de dolomitos primários e o facto de a amostra ser constituída apenas por micrite está em conformidade com o indicado por Azerêdo *et al.* (2003) que considerou para esta formação a presença de dolomitos e dolomitos calcários pouco fossilíferos.

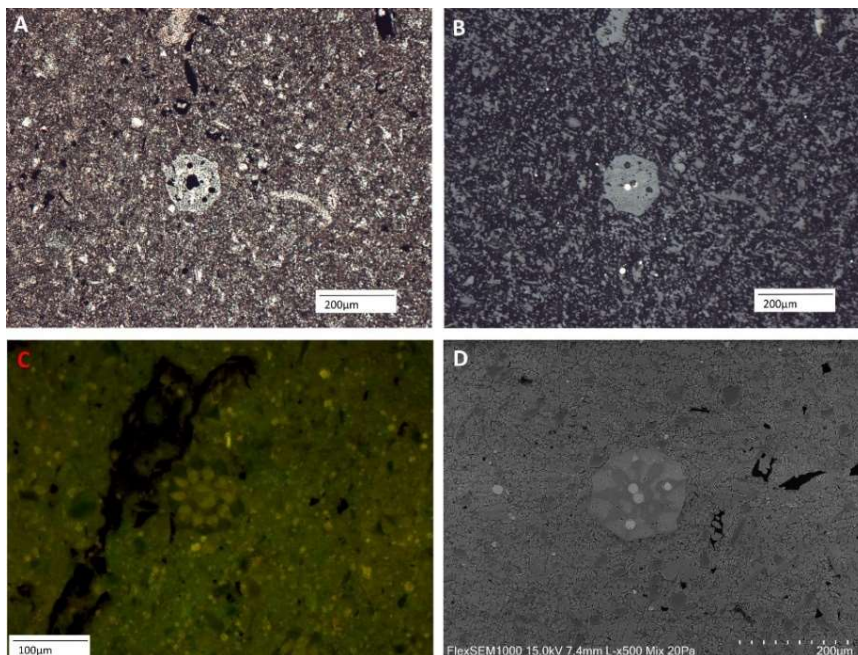


**Figura 1.** A) Matriz micrítica com opacos em NP (C1); B) Fração orgânica vista em MF. MOA e esporos, alguns dos quais preenchidos com pirite (VF1); C) Biomicrito com matéria orgânica que apresenta a estrutura original preservada (VF2); D) Cutícula preservada em matriz micrítica (450m); E) Matriz micrítica com componentes detriticos em NP (500m); F) Filonete de calcite em NC (550m). NP: nicóis paralelos; MF: modo fluorescência; NC: nicóis cruzados.



As amostras da Formação de Vale das Fontes apresentam características óticas semelhantes (Figura 1B, C). Estas rochas apresentam uma matriz micrítica e fragmentos fossilíferos, sendo estes, os bioclastos, os componentes aloquímicos presentes nestas amostras. Alguns destes bioclasto (Figura 2) só foram claramente identificados recorrendo à observação em fluorescência, apresentando uma cor de fluorescência amarela acastanhada. De acordo com a classificação de Folk (1974) trata-se de biomicrito. No que diz respeito à fração orgânica, a amostra VL1 é constituída essencialmente por MOA (Figura 1B) enquanto a amostra VL2 incluiu essencialmente tecidos vegetais (fitoclastos) com estrutura celular bem visível (Figura 1C). Em ambas as amostras, foram possíveis identificar alguns esporos com fluorescência amarela e preenchidos por pirite. Embora estas duas amostras tenham sido geradas num ambiente de plataforma carbonatada (Kullberg *et al.*, 2013), a presença de MOA na amostra VF1 é

indicativo de um ambiente mais distal e condições de preservação disóxicas/anóxicas, e no caso da amostra VF2 a presença de fitoclastos (observáveis até na amostra de mão) indicam ambientes mais proximais. A análise de EDS revelou que o principal elemento é a Ca com 24,03% e 33,46% da massa normalizada da amostra (VF1 e VF2, respetivamente) o que indica tratar-se de calcite. Esta análise permitiu, ainda, verificar que os bioclastos com pirite (Figura 2), presentes em ambas as amostras, apresentavam uma diferença de cor, com zonas mais claras e outras mais escuras, sendo que as primeiras correspondem aos preenchimentos de pirite (maiores percentagens de Fe e de S) e as zonas mais escuras de calcite correspondente a constituição dos próprios bioclastos. Na amostra VF2, destaca-se a presença de um mineral com elevada percentagem de titânio ( $\approx 46\%$ ), considerando-se tratar-se de rútilo ( $\text{TiO}_2$ ), um mineral acessório frequente nas rochas sedimentares.



**Figura 2.** Bioclasto (VF2). A) em nicóis paralelos com opacos no interior; B) em luz refletida; C) em modo fluorescência; D) em SEM. As zonas brancas no interior do bioclasto correspondem a pirite.



Petrograficamente, as amostras pertencentes à Formação de Montejunto são semelhantes entre si (Figura 1D, E), com a exceção da amostra mais profunda (550m; Figura 1F). A análise microscópica permitiu diferenciar duas frações nas amostras 450, 475 e 500m: (i) fração carbonatada; e, (ii) fração siliciclástica detrítica. A fração detrítica é elevada (diminui ligeiramente na amostra 500m), e dominada por clastos de quartzo de várias dimensões, palhetas de moscovite e óxidos de ferro. A fração carbonatada é constituída por numa matriz micrítica. Foi, ainda, identificada, através da observação em luz fluorescente, uma fração orgânica, e reconhecida uma cutícula preservada (Figura 1D), com uma cor de fluorescência amarela-dourada. Na análise SEM-EDS é visível a presença de alguns minerais com uma concentração elevada de Fe e S, estando associados à presença de pirite framboidal. Na amostra 475m verifica-se a existência de titânio ainda que em pequena percentagem (0,43%) da massa normalizada, devendo estar associado à presença de zircão.

A amostra 550m é constituída exclusivamente por uma fração carbonatada identificada como matriz micrítica, com vários filonetes de calcite secundários (Figura 1F). De acordo com a Classificação de Folk (1974) trata-se de um micrito. Foram observados também estiolitos (dissolução por pressão) que serão mais antigos que os filonetes. A lâmina desta amostra apresenta um filão de calcite esparrítica com clivagem romboédrica, incolor e cores de interferência elevada. Encontram-se também vários minerais opacos que, em luz refletida, se verificou ser pirite framboidal. A análise de EDS revelou que o principal elemento é a Ca com 41,78% da massa normalizada da amostra, o que indica tratar-se de calcite.

O estudo microscópico das amostras da Formação de Montejunto confirmou os dados anteriormente apresentados por

Gonçalves *et al.* (2019), verificando-se o caráter carbonatado na base da sequência e um aumento significativo da fração siliciclástica para o topo. Deste modo, considera-se que o aumento da componente siliciclástica está associado a ambientes sucessivamente mais proximais passando de uma plataforma carbonatada de baixa energia, associada à presença de micrite, para um ambiente com maior contribuição detrítica vinda das áreas emersas mais próximas.

### 3.2. Análise geoquímica.

Os teores de óxidos (%) das amostras em estudo são apresentados na Tabela 1. Os elementos maiores mais abundantes são o CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O, observando-se variações significativas entre as amostras de afloramento e de poço de sondagem. As amostras de afloramento apresentam um predomínio do CaO seguido do SiO<sub>2</sub>, exceto para a amostra C1, onde o teor em MgO é superior à SiO<sub>2</sub> (Tabela 1). Este aumento do teor de MgO associado ao CaO corroboram os dados petrográficos, comprovando tratar-se de um dolomito. Atendendo à sua composição, a amostra C1, amostrada na zona de Penela, corresponde à Formação de Coimbra (Kullberg *et al.*, 2013).

As amostras de sondagem exibem dois perfis distintos de teores em óxidos, sendo que a amostra mais profunda (550m) apresenta teores de CaO superiores a 50% (Tabela 1), correspondendo a um calcário. Estes dados corroboram tanto a análise petrográfica como o valor de resíduo insolúvel (3%) apresentado por Gonçalves *et al.* (2019) para esta amostra. Nas restantes amostras são os SiO<sub>2</sub>, associados ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> (Tabela 1), que predominam. Estes elementos estão relacionados com a fração detrítica presente nestas amostras, já identificada, também, através da análise petrografia. O CaO também está presente



nestas amostras associada à matriz micrítica.

O enriquecimento ou empobrecimento em alguns elementos vestigiais depende do ambiente deposicional, pelo que o uso das suas razões elementares é útil para a reconstrução de paleoambientes visto fornecerem informações relativamente às condições redox, à salinidade, entre outros (Jones and Manning, 1994; Tribovillard *et al.*, 2006).

Entre os elementos vestigiais, as razões Sr/Ba e V/Ni são usualmente usadas para indicar ambientes marinhos e continentais (Algeo and Tribovillard, 2009; Nesbitt *et al.*,

2009). As amostras estudadas apresentam valores de Sr/Ba > 0,6 e a razão V/Ni varia entre 1,19 e 4,32 (Tabela 1), sendo ambas indicativas de ambiente marinho. Como se pode observar na Tabela 1, os valores de Sr/Ba para a maioria das amostras de sondagem (450, 475 e 500m) são muito mais baixos que nas restantes amostras estudadas. Estes valores parecem indicar uma diminuição da salinidade resultante da entrada de água doce no sistema. Estes dados corroboram os dados petrográficos e de elementos maiores, onde se verificou uma maior aporte da fração detrítica no sistema como resultado da entrada de água.

**Tabela 1.** Elementos maiores (%) e algumas razões de elementos vestigiais das amostras estudadas.

| Amostras                       | Afloramento |       |       | Poço Vila Verde-2 |       |       |       |
|--------------------------------|-------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------|
|                                | C1          | VF1   | VF2   | 450m              | 475m  | 500m  | 550m  |
| SiO <sub>2</sub>               | 4,54        | 23,44 | 17,5  | 35,84             | 39,69 | 33,72 | 1,17  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,38        | 7,74  | 5,4   | 12,26             | 14,31 | 11,99 | 0,74  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,72        | 3,68  | 2,55  | 4,58              | 5,13  | 4,52  | 0,33  |
| MgO                            | 19,73       | 2,93  | 2,26  | 3,07              | 3,53  | 3,27  | 0,82  |
| CaO                            | 28,76       | 29,68 | 37,22 | 18,89             | 14,09 | 20,31 | 53,88 |
| Na <sub>2</sub> O              | <0,01       | 0,53  | 0,41  | 0,45              | 0,25  | 0,19  | 0,01  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,37        | 2,22  | 1,48  | 2,76              | 3,01  | 2,46  | 0,08  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,07        | 0,35  | 0,25  | 0,59              | 0,66  | 0,55  | 0,03  |
| MnO                            | 0,06        | 0,06  | 0,06  | 0,09              | 0,08  | 0,09  | 0,02  |
| Sr/Ba                          | 2,56        | 3,53  | 5,28  | 1,10              | 0,69  | 1,17  | 25,33 |
| V/Ni                           | 4,23        | 4,32  | 3,64  | 3,60              | 3,84  | 3,23  | 1,19  |
| Ni/Co                          | 1,13        | 2,39  | 1,89  | 1,94              | 2,19  | 2,03  | 9,33  |
| U/Th                           | 1,20        | 0,63  | 0,55  | 0,28              | 0,30  | 0,31  | 1,33  |
| V/(Vn+Ni)                      | 0,81        | 0,81  | 0,78  | 0,78              | 0,17  | 0,76  | 0,54  |

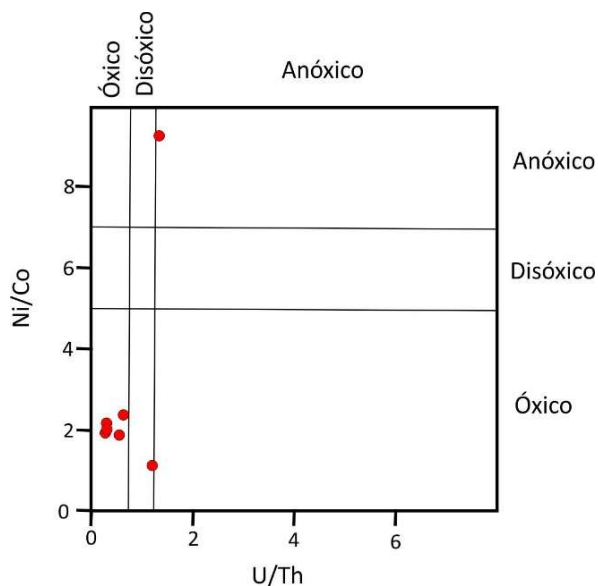
A condição redox podem ser estudadas com recurso às razões Ni/Co e U/Th, visto que aumentam à medida que a concentração de oxigénio na coluna de água diminui (Jones and Manning, 1994). As razões Ni/Co são baixas (Tabela 1), exceto para a amostra 550m (9,33), sugerindo a prevalência de condições mais oxidantes (Jones and Manning, 1994). O elevado valor de Ni/Co na amostra 550m está relacionado com seu baixo conteúdo em Co (0,9 ppm).

Os sedimentos depositados sob condições óxicas geralmente apresentam geralmente razões U/Th inferiores a 0,75 (Jones and Manning, 1994). As amostras estudadas têm, em sua maioria, baixas relações U/Th, apoiando as conclusões baseadas na razão Ni/Co. Exceção para as amostras C1 e 550m que apresentam valores de U/Th superiores a 1, indicativos de ambientes mais redutores. A projeção das razões U/Th *versus* Ni/Co (Figura 3) comprovam o



exposto, sugerindo um ambiente óxico para a maioria das amostras, com as amostras C1 e 550m a apresentarem características de ambientes disóxico/anóxico. A presença de MOA nestas duas amostras corrobora estes

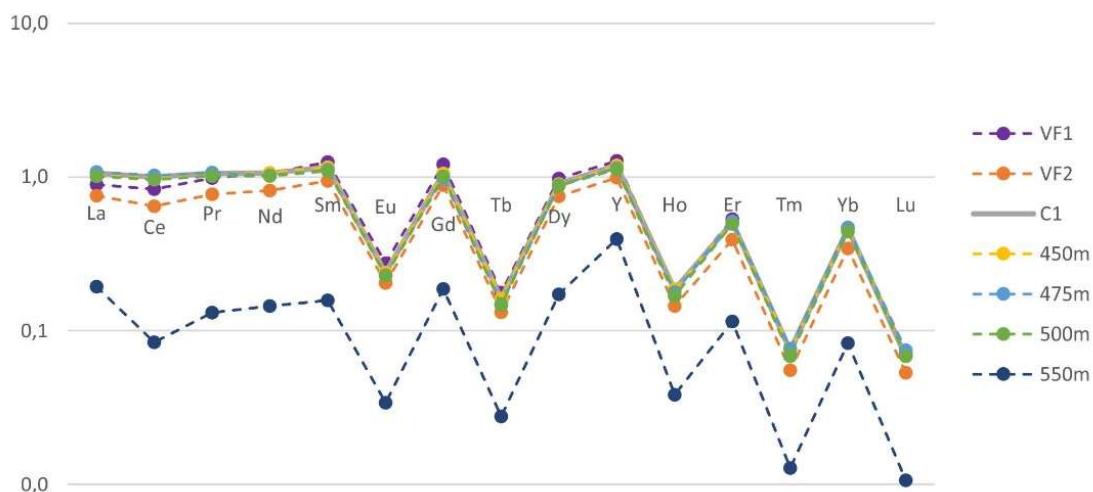
dados, visto que apenas em ambientes disóxico/anóxico a sua produção/preservação é possível (Tyson, 1995).



**Figura 3.** Índices de condições redox  $U/Th$  versus  $Ni/Co$  (modificado de Riquier et al., 2006).

Os padrões de distribuição dos ETR+Y estão projetados no gráfico da Figura 4. É possível verificar que a maioria das amostras apresenta uma distribuição semelhante destes elementos, com exceção da amostra 550 m. Os valores mais elevados estão associados às amostras com maior

fração siliciclástica. Os ETR leves, o Y e o Gb apresentam valores iguais ou ligeiramente superiores a 1, exibindo valores semelhantes à UCC, exceto para o Eu que apresenta anomalia negativa para toda as amostras.



**Figura 4.** Padrão de distribuição dos ETR+Y das amostras estudadas (normalizados à UCC; Rudnick and Gao, 2015).



#### 4. Conclusões

Sete amostras de rochas carbonatadas de idade Jurássica recolhidas na Bacia Lusitânica foram caracterizadas petrográfica e geoquimicamente. A caracterização petrográfica da fração inorgânica permitiu verificar a existência de uma matriz micrítica, algumas fossilíferas ou com filonetes de calcite secundária. A fração detrítica, com maior importância nas amostras da Formação de Montejuento (exceto 550m), é dominada por clastos de quartzo, palhetas de moscovite e óxidos de ferro. As rochas foram classificadas na sua maioria como micritos e biomicrito, excetuando-se a amostra C1, que devido à presença de dolomite primária foi classificada como um dolomito. Relativamente à composição química, os óxidos de Ca predominam nas amostras de afloramento e na amostra de base da

Formação de Montejuento, enquanto os óxidos de Si, associados aos óxidos de Al e Ti, predominam nas amostras com maior fração detrítica. As razões de elementos vestigiais revelam que a deposição das rochas analisadas ocorreu num ambiente marinho de salinidade variável, em resultado da entrada de água doce no sistema, com variações na concentração de oxigénio. Relativamente ao ETR+Y verifica-se não existe enriquecimento em nenhum dos elementos.

#### Agradecimentos

Esta investigação foi financiada pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, I.P. - FCT (SFRH/BPD/114696/2016). Este trabalho foi parcialmente apoiado por fundos nacionais através da FCT, projetos UIDB/04683/2020 e UIDP/04683/2020.

#### Referências

- Algeo, T.J., Tribovillard, N. (2009). Environmental analysis of paleoceanographic system based on molybdenum-uranium covariation. *Chemical Geology*, 268, 211-225.
- Azerêdo, A.C., Duarte, L.V., Henriques, M.H., Manupella, G. (2003). Da dinâmica continental no Triásico aos mares do Jurássico Inferior e Médio. *Cadernos de Geologia de Portugal*. Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, Portugal.
- Duarte, L.V., Soares, A.F. (2002). Litoestratigrafia das séries margo-calcárias do Jurássico inferior da Bacia Lusitânica (Portugal). *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro*. 89, 115-134.
- Duarte, L.V., Silva, R.L., Azerêdo, A.C., Paredes, R., Rita, P. (2014). A Formação de Coimbra na região de S. Pedro de Moel (Oeste de Portugal). *Caracterização litológica, definição litostratigráfica e interpretação sequencial*. *Comunicações Geológicas*, 101, Especial I, 421-425.
- Folk, R.L. (1974). *Petrology of sedimentary rocks*. Hemphill Publishing Co., Texas, USA.
- Gonçalves, P.A., Mendonça Filho, J.G., Flores, D. (2019). Geoquímica orgânica da Formação de Montejuento (Bacia Lusitânica Portugal): o caso da sondagem Vila Verde-2. XII Congresso Ibérico de Geoquímica/XX Semana da Geoquímica, Évora, Portugal, 175-178.
- Jones, B., Manning, D.A.C. (1994). Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 114, 111-129.
- Kullberg, J.C., Rocha, R.B., Soares, A.F., Rey, J., Terrinha, P., Azerêdo, A.C., Callapez, P., Duarte, L.V., Kullberg, M.C., Martins, L., Miranda, J.R., Alves, C., Mata, J., Madeira, J., Mateus, O., Moreira, M., Nogueira, C.R. (2013). III.3. A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. (Eds.), *Geologia de Portugal 2*, 195-347
- Morse, J.W., Mackenzie, F.T. (1990). *Geochemistry of sedimentary carbonates*. *Developments in Sedimentology* 48. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., Bosman, S.A. (2009). Major and trace element geochemistry and genesis of supracrustal rocks of the North Spirit Lake Greenstone belt, NW Ontario, Canada. *Precambrian Research*, 174, 16-34.



Poças Ribeiro, N., Mendonça Filho, J.G., Duarte, L.V., Silva, R.L., Mendonça, J.O., Silva, T.F. (2013). Palynofacies and organic geochemistry of the Sinemurian carbonate deposits in the western Lusitanian Basin (Portugal): Coimbra and Água de Madeiros formations. *International Journal of Coal Geology*, 111, 37-52.

Prothero, D.R., Schwab, F. (1996). *Sedimentary Geology: an introduction to sedimentary rocks and stratigraphy*, W.H. Freeman and Company, New York, USA.

Rasmussen, E.S., Lomholt, S., Andersen, C., Vejbaek, O.L. (1998). Aspects of the structural evolution of the Lusitanian Basin in Portugal and the shelf and slope area offshore Portugal. *Tectonophysics*, 300, 199-225.

Riquier, L., Tribouvillard, N., Averbuch, O., Devleeschouwer, X., Riboulleau, A. (2006). The Late Frasnian Kellwasser horizons of the Harz Mountains (Germany): Two oxygen-deficient periods resulting from different mechanisms. *Chemical Geology*, 233, 137-155.

Rudnick, R.L., Gao, S. (2015). Composition of the continental crust, 1-64. In: *Treatise on Geochemistry 3*, Elsevier, Amsterdam. The Netherlands.

Soares, A.F., Rocha, R.B., Elmi, S., Henriques, M.H., Mouterde, R., Almeras, Y., Ruget, C., Marques, J., Duarte, L.V., Carapito, C., Kullberg, J.C. (1993). Le sous-bassin nord-lusitanien (Portugal) du Trias au Jurassique moyen: histoire d'un "Rift avorté". *Comptes Rendus de L'académie des Sciences de Paris*, 317, 1659-1666.

Tribouvillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232, 12-32.

Tucker, M.E., Wright, V.P. (1990). *Carbonate Sedimentology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK.

Tyson, R.V. (1995). *Sedimentary Organic Matter*. Chap. & Hall, London, UK.

Wilson, R.C.L. (1988). Mesozoic development of the Lusitanian Basin, Portugal. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 1, 393-407.



## Método de colheita em águas superficiais para análise do gás radão: estudo preliminar em perfis transversais no rio Mondego (Portugal).

*Surface water sampling method for radon gas analysis: preliminary study on transverse profiles in the Mondego River (Portugal).*

Luís, G.<sup>1</sup>, Carvalho, J.<sup>2</sup>, Pereira, A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> CITEUC, Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, Portugal; gustavo.psl96@gmail.com

<sup>2</sup> Laboratório de Radioatividade Natural, Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, Portugal; jose.carvalho.geo@gmail.com

<sup>3</sup> CITEUC, Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, Portugal; apereira@dct.uc.pt

**Abstract:** The uranium decay series, where occurs the radon gas (Rn-222), can be used to study the hydrological and hydrogeological processes. The sampling of surface water to study dissolved gases requires special cares to minimize their exhaust. The developed bottle-shaped mechanism, properly samples water for radon gas analysis, and other gases, radioisotopes or other parameters. The system is suited, for example, to sample from a bridge, which enables to easily sample profiles transverse to the watercourse. A preliminary study in the Mondego River (Portugal) has shown that the apparatus is capable to properly sample surface waters with low radon concentrations. Two sections have been studied, which represent two different scenarios of surface flow. In both, results shown that the mechanism allows to accurately quantifying the concentration of dissolved radon gas in order to demonstrate the lateral variability associated with the hydrodynamics of the river.

**Keywords:** hydrodynamic, radon, sampling method, surface water.

**Resumo:** A cadeia de decaimento do urânio, onde se inclui o gás radão (Rn-222), pode ser utilizada para estudar os processos hidrológicos e hidrogeológicos. O estudo de gases dissolvidos na água superficial obriga a cuidados especiais na colheita da amostra, para minimizar o escape dos mesmos. Com essa finalidade, desenvolveu-se um método que permite efetuar a colheita, em condições de quantificar o gás radão, ou outros gases, bem como outros radioisótopos e parâmetros, com controlo da profundidade de colheita. O sistema mecânico desenvolvido tem o formato de garrafa e permite a utilização, por exemplo, em pontes e assim obter perfis transversais aos cursos de água. Um estudo preliminar, efetuado no Rio Mondego (Portugal), assegura que o equipamento é capaz de efetuar a colheita adequada em condições de baixas concentrações de radão. Os dois locais estudados representam dois cenários de fluxo superficiais distintos. Para ambos, demonstrou-se que o mecanismo possibilita quantificar de forma precisa a concentração de radão dissolvido na água de forma a demonstrar a variabilidade lateral associada à hidrodinâmica do rio.

**Palavras-chave:** água superficial, hidrodinâmica, método de colheita, radão.

### 1. Introdução

O gás radão (Rn-222) e os seus descendentes são um fator de risco para a saúde, quando presentes no ar ou nas águas

para consumo humano. Os isótopos da cadeia de decaimento do urânio (U-238), especialmente o radão, podem ainda ser utilizados como traçadores dos processos geológicos, em particular em estudos hidrológicos e hidrogeológicos (Hoehn and





Von Gunten, 1989; Al-Masri and Blackburn, 1999; Burnett *et al.*, 2010). As atividades dos radioisótopos presentes na água dependem das atividades nas rochas ou solos, das características litológicas e de estruturas geológicas presentes (Al-Masri and Blackburn, 1999; Stellato *et al.*, 2013), e estão sujeitas a flutuações temporais importantes e condicionadas às condições climáticas. A medição precisa dos radioisótopos pode dar informações relevantes sobre as transferências de diferentes radioisótopos entre os diferentes meios, incluindo os processos e interações envolvidos no escoamento de águas superficiais (Stellato *et al.*, 2013; Close *et al.*, 2014; Martindale *et al.*, 2016).

O estudo dos gases dissolvidos na água, em especial nas superficiais, obriga a cuidados especiais na colheita da amostra, para evitar o escape dos mesmos para a atmosfera durante a aplicação daquele procedimento. Assim, desenvolveu-se um sistema mecânico que permite controlar o local e a profundidade da colheita com o propósito de quantificar o gás radão bem como outros radioisótopos ou parâmetros físico-químicos, especialmente importantes em locais sem acesso direto ao rio. O sistema foi testado em perfis transversais ao curso do Rio Mondego, em Coimbra, dando-se conta no presente trabalho dos resultados obtidos.

## 2. Enquadramento

Para avaliar a variabilidade do gás radão em perfis transversais ao curso do rio, selecionaram-se duas pontes, a pedonal denominada por Pedro e Inês (PtPI), localizada no centro da cidade de Coimbra, e na Ponte do Louredo (LRD), junto à povoação homónima, a montante da mesma cidade. Os dois locais estudados representam cenários de fluxo superficiais distintos. Em PtPI, o fluxo do rio é limitado pela presença a jusante de um açude. No local, o canal é retilíneo e com ca. 200 m de

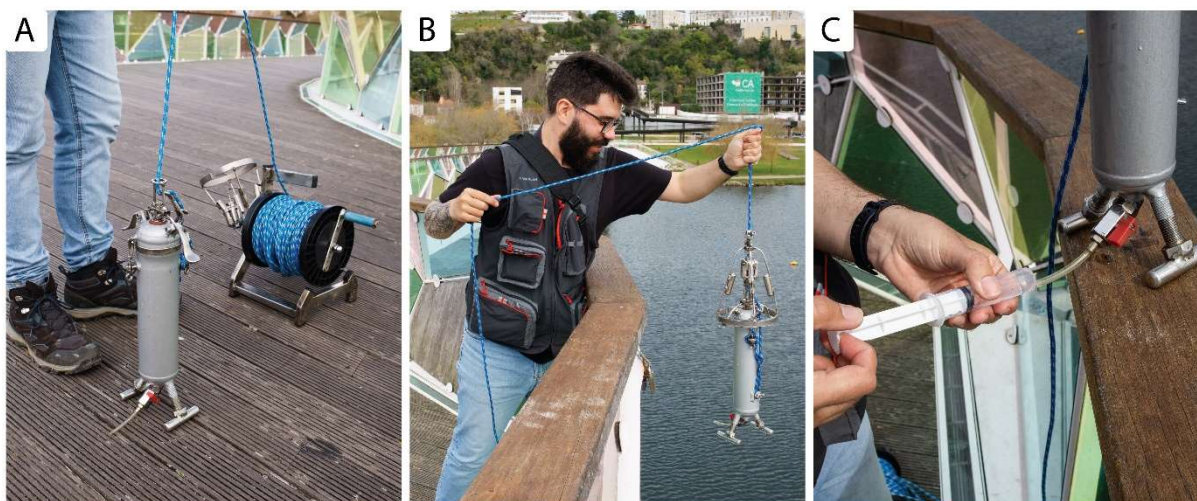
largura, pelo que é expectável que o fluxo aumente para o centro do leito e seja mais reduzido nas margens do rio. Em LRD, a largura do canal é menor (ca. 65 m) e em curva, pelo que o fluxo deverá aumentar tendencialmente no sentido da margem de maior ângulo (parte externa). Na proximidade deste local, e a jusante, observa-se também um açude, mas de menores dimensões que no caso anterior, induzindo, por esta razão menor redução no caudal. Entre ambos os sectores, o Rio Ceira conflui no Mondego.

## 3. Métodos

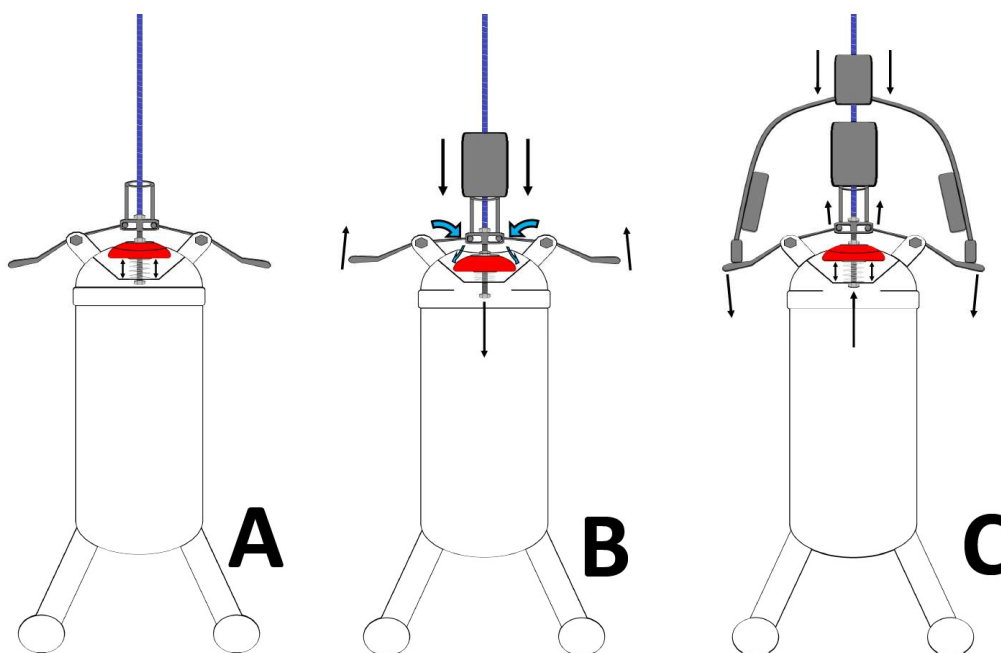
O dispositivo criado baseia parte do seu funcionamento no de outros dispositivos para colheita de águas, como são exemplo os dispositivos do tipo Niskin e do tipo Van Dorn. Estes dispositivos são simples e práticos, mas as características dos amostradores utilizados deixam algumas dúvidas na sua capacidade de não perturbar excessivamente a coluna da água durante a colheita.

O mecanismo desenvolvido (Figura 1A) permite ultrapassar essas limitações, pois o sistema desloca-se fechado pela coluna de água e abre e fecha à profundidade pretendida. O equipamento é robusto, compacto e facilmente manuseado por um único operador (Figura 1B), sem necessidade de sensores ou sistemas eletrónicos que requeiram energia. Os sistemas de abertura e fecho são controlados por dois testemunhos diferenciados, que atuam sobre um mecanismo de alavancas e molas (Figura 2).

Na base do equipamento encontra-se uma torneira (Figura 1C), com tubagem para acoplar uma seringa e proceder à colheita de 10 ml de água, que são injetados num vial de 20 ml, sob 10 ml de um cocktail de cintilação.



**Figura 1.** Colheita de água superficial para análise de radão. A – O mecanismo desenvolvido, em formato de garrafa, bobine para corda e suporte para transporte de testemunhos; B – Recolha do mecanismo após lançamento dos dois testemunhos; C – Recolha de amostra de água, através de uma seringa acoplada, para a preparação de vial para análise de radão.



**Figura 2.** Esquema representativo do funcionamento da garrafa de amostragem: A - descida em profundidade com garrafa selada pela pressão do ar no interior e com auxílio de uma mola; B - ação do 1º testemunho para abertura da válvula de enchimento; C - ação do 2º testemunho para fecho da válvula de enchimento.

Os ensaios para a determinação da concentração de atividade de radão foram realizados no Laboratório de Radioatividade Natural da Universidade de

Coimbra, através do método bifásico de contagem de cintilação líquida (LSC), de acordo com a norma ISO 13164-4, utilizando um equipamento Quantulus



GCT<sup>TM</sup> 6220 (Perkin Elmer). O método em conjunto com a tecnologia do equipamento permite obter uma eficiência elevada, com tempos de medição e limites de deteção reduzidos (0,10 Bq.L<sup>-1</sup>).

#### 4. Resultados

No perfil transversal PtIP (Figura 1), as concentrações de atividade de radão junto às margens são inferiores ao limite de deteção da técnica utilizada (Tabela 1). A partir daqui os valores de radão aumentam progressivamente para a região central do canal, atingindo-se o valor máximo de 0,33 Bq.L<sup>-1</sup>, no seu centro (Tabela 1).

No perfil LRD (Figura 3), foi medida uma concentração de atividade de 0,97 Bq.L<sup>-1</sup> (Tabela 1) junto à margem interna da curvatura. As concentrações do gás aumentam de forma progressiva no sentido da margem externa, tendo-se obtido o valor máxima de 1,18 Bq.L<sup>-1</sup>, no local mais próximo desta margem (Tabela 1).

Entre os dois sectores ocorre um decréscimo do valor máximo de 0,85 Bq.L<sup>-1</sup> de atividade do gás radão. Em cada setor os desvios em torno do valor médio são similares ( $\sigma = 0,09$ ; Tabela 1). Contudo, estes desvios são mais significativos quando as concentrações do gás são baixas ( $CV_{PtPI} = 53\%$ ; Tabela 1).

**Tabela 1.** Resultados da concentração de atividade de radão medida, estatística descritiva e respetiva localização dos pontos de amostragem. As coordenadas encontram-se de acordo com o DATUM WGS84 e projeção Universal Transverse Mercator (UTM).

| Perfil  | Pontos de amostragem | Atividade Rn-222 (Bq.L <sup>-1</sup> ) | UTM-E     | UTM-N      | Média (Bq.L <sup>-1</sup> ) | Desvio Padrão (Bq.L <sup>-1</sup> ) | Coefficiente de Variação |
|---|----------------------|--|-----------|------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| Rio Mondego – Ponte Pedro e Inês                                  | PtPI1                | < LD                                   | 548862,42 | 4450279,60 | 0,18                        | 0,09                                | 0,53                     |
|   | PtPI2                | 0,17                                   | 548831,00 | 4450267,52 |                             |                                     |                          |
|   | PtPI3                | 0,33                                   | 548774,54 | 4450240,27 |                             |                                     |                          |
|   | PtPI4                | 0,19                                   | 548726,19 | 4450220,89 |                             |                                     |                          |
|   | PtPI5                | < LD                                   | 548687,13 | 4450206,21 |                             |                                     |                          |
| Rio Mondego – Ponte do Louredo                                    | LRD1                 | 0,97                                   | 560581,62 | 4454645,76 | 1,07                        | 0,09                                | 0,08                     |
|   | LRD2                 | 1,06                                   | 560591,67 | 4454636,80 |                             |                                     |                          |
|   | LRD3                 | 1,07                                   | 560598,84 | 4454630,01 |                             |                                     |                          |
|   | LRD4                 | 1,18                                   | 560611,97 | 4454616,37 |                             |                                     |                          |
| < LD – Inferior ao limite de deteção (< 0,10 Bq.L <sup>-1</sup> ) |                      |  |           |            |                             |                                     |                          |

#### 5. Discussão

A hidrodinâmica de um troço de um rio está diretamente condicionada pelo seu traçado. Em sectores retilíneos os fluxos aumentam tendencialmente das margens para o centro do curso de água. Já em sectores com um traçado curvilíneo, os fluxos tendem a aumentar da margem interna da curva para a margem externa.

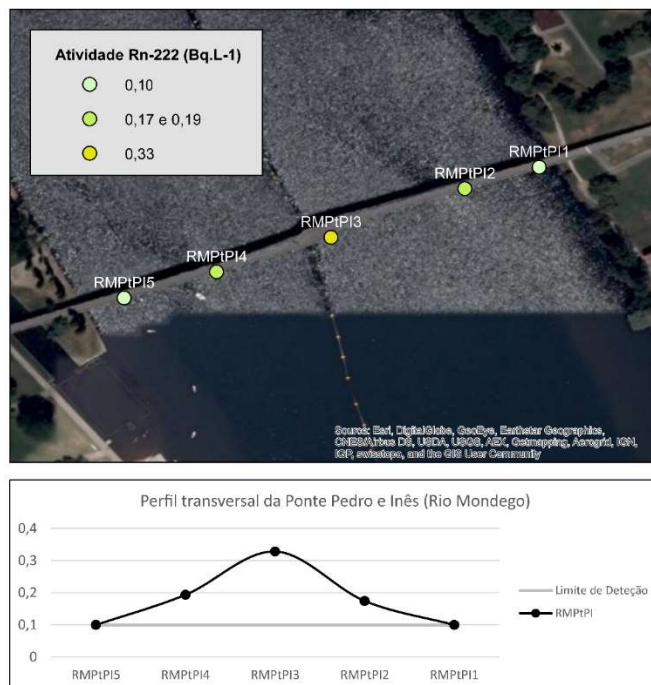
Nos resultados obtidos no presente estudo verifica-se exatamente o mesmo padrão.

O decréscimo de atividade de radão que se verifica entre o local LRD e o PtPI deve-se em parte à redução do fluxo do rio provocado pelo açude de Coimbra. O aporte de água do rio Ceira, entre os dois setores estudados, também terá impacto nessa mesma redução.

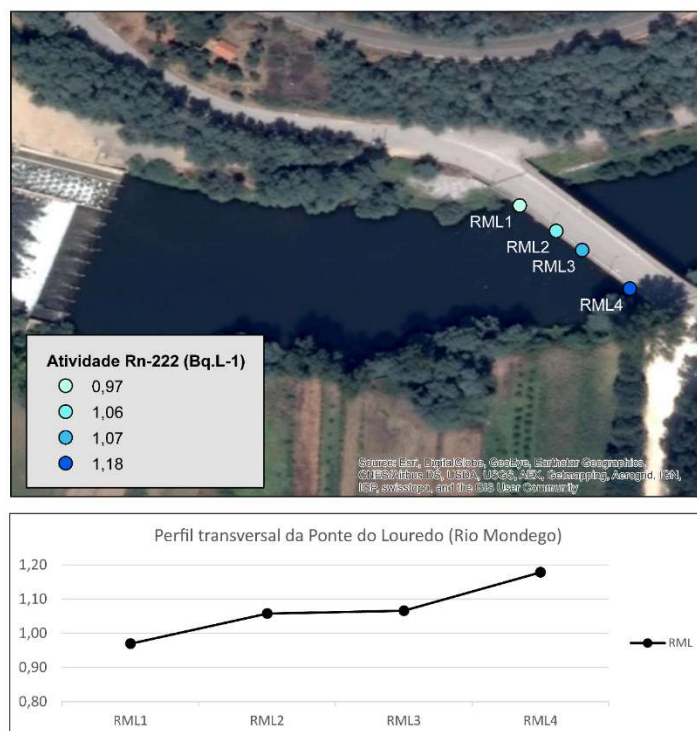


Os coeficientes de variação (CV) de cada perfil indicam, como expectável, que a variabilidade pode ser significativa em situações de baixas concentrações de radão,

mas controlável de forma a não inviabilizar a utilização desta técnica em contextos similares.



**Figura 3.** *Projeção espacial e gráfica do perfil transversal da Ponte Pedro e Inês (Rio Mondego). Concentração de atividade de radão em Bq.L<sup>-1</sup>. O limite de deteção da técnica é de 0,10 Bq.L<sup>-1</sup>.*



**Figura 4.** *Projeção espacial e gráfica do perfil transversal da Ponte do Louredo (Rio Mondego) Resultados da concentração de atividade de radão em Bq.L<sup>-1</sup>.*



### Conclusão

Os resultados obtidos permitem demonstrar que o método de colheita de amostras de águas superficiais é capaz de quantificar de forma precisa a concentração do gás radão dissolvido na água, mesmo em condições de muito baixas concentrações, sendo a variabilidade detetada coerente com a admitida com base na típica hidrodinâmica de um curso de água.

Para estudos futuros, que visem a interpretação de variações na bacia hidrográfica, será importante maximizar o sinal medido, pelo que é indispensável considerar a distância à margem do rio a que é efetuada a colheita. Nesse sentido, este tipo de mecanismos de colheita é fundamental para uma correta análise dos radioisótopos da cadeia de decaimento do U-238, como traçadores naturais dos processos hidrológicos e hidrogeológicos.

### Referências

- Al-Masri, M.S., Blackburn, R. (1999). Radon-222 and related activities in surface waters of the English Lake District. *Applied Radiation and Isotopes*, 50 (6), 1137-1143.
- Burnett, W., Peterson, R., Santos, I., Hicks, R. (2010). Use of automated radon measurements for rapid assessment of groundwater flow into Florida streams. *Journal of Hydrology*, 380 (3-4), 298-304.
- Close, M., Matthews, M., Burbery, L., Abraham, P., Scott, D. (2014). Use of radon to characterise surface water recharge to groundwater. *Journal of Hydrology (New Zealand)*, 53 (2), 113-127.
- Hoehn, E., Von Gunten, H. R. (1989), Radon in groundwater: A tool to assess infiltration from surface waters to aquifers, *Water Resources Research*, 25 (8), 1795- 1803.
- Martindale, H., Morgenstern, U., Singh, R., & Stewart, B. (2016). Mapping groundwater-surface water interaction using radon-222 in gravel-bed Rivers: a comparative study with differential flow gauging. *Journal of Hydrology (New Zealand)*, 55 (2), 121-134.
- Stellato, L., Terrasi, F., Marzaioli, F., Belli, M., Sansone, U., Celico, F. (2013). Is  $^{222}\text{Rn}$  a suitable tracer of stream-groundwater interactions? A case study in central Italy. *Applied Geochemistry*, 32, 108-117.



## **Geochemistry of the Rare Earth Elements in Granites from Northern and Central Portugal and Castilla-León in Spain.**

*Geoquímica dos elementos de terras raras nos granitos das regiões Norte e Centro de Portugal e de Castela e Leão em Espanha.*

**Mota, A.<sup>1</sup>, Gonçalves, A.<sup>1</sup>, Fadón, O.<sup>2</sup>, Noronha, F.<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Earth Sciences, Porto Pole, Sciences Faculty, University of Porto, Porto, Portugal, ally.motta@hotmail.com, ana.goncalves@fc.up.pt, fmnoronh@fc.up.pt;

<sup>2</sup>Universidad de Salamanca, ofadon@usal.es

**Resumen:** El Oeste de la Península Ibérica se considera un área importante para los yacimientos de Sn y W asociados a magmatismo ácido varisco. Durante la Orogenia Varisca, varias series de granitos, con diferentes edades y firmas geoquímicas, se emplazaron en diferentes niveles de la corteza. Es común en una misma región, especialmente donde existen depósitos de Sn y/o W, encontrar granitos que prueban la existencia de diferentes períodos de intrusión. Por lo tanto, se vuelve un desafío tratar de caracterizar estos granitos para definir guías que puedan identificar áreas con mayor probabilidad de descubrir nuevas ocurrencias metálicas. En esta contribución se consideraron datos geoquímicos de roca total, particularmente elementos de tierras raras (ETR), en granitos de afloramiento en áreas clave desde el punto de vista del potencial metalogénico. Los principales objetivos fueron comprobar si los ETR pueden contribuir como guía a la distinción de los diferentes tipos de granitos que se localizan en una misma zona, valorar su grado de diferenciación y entender sus relaciones con los yacimientos.

**Palabras clave:** elementos de tierras raras, grado de diferenciación, granitos, yacimientos de Sn y/o W.

**Resumo:** O oeste da Península Ibérica é considerado como sendo uma área importante para a ocorrência de mineralizações Sn e W associadas ao magmatismo ácido varisco. Durante a Orogenia Varisca, várias séries de granitos, com idades e assinaturas geoquímicas diferentes, instalaram-se em níveis crustais distintos. Portanto, é frequente na mesma região, especialmente onde ocorrem depósitos de Sn e/ou W, ocorrerem granitos que evidenciam a existência de diferentes períodos de intrusão. Assim, torna-se um desafio tentar encontrar guias que possam apontar para áreas com maior probabilidade de descoberta de novas ocorrências metálicas. Nesta contribuição, foram considerados os dados geoquímicos de rocha total, particularmente os elementos de terras raras (ETR), em granitos aflorantes em áreas-chave do ponto de vista do potencial metalogénico. Os principais objetivos foram verificar se os ETR podem contribuir como guia para a distinção de vários tipos de granitos, que ocorrem numa mesma área, avaliar o seu grau de diferenciação e compreender as suas relações com mineralizações.

**Palavras-chave:** elementos de Terras Raras, granitos, grau de diferenciação, jazigos de Sn e/ou W.

### **1. Introdução**

As mineralizações de tungsténio (W) e/ou estanho (Sn) ocorrem onde se verifica a

presença de granitos intrusivos em espessas séries marinhas, com idades desde o Precâmbrico Superior ao Silúrico. O binário granito-metassedimento é indispensável para a existência de jazigos de W e/ou Sn. A



existência de rochas metassedimentares é fundamental para garantir que as mineralizações existentes não foram totalmente erodidas durante o período de *uplift* pós-Varisco; pois o mesmo não se verifica em zonas graníticas, onde as mineralizações, que são em geral peribatolíticas, foram erodidas durante o referido período pós-Varisco.

A ligação das mineralizações de Sn e W com os granitos variscos são indubitáveis e, não é por acaso que, sendo bem representado o magmatismo granítico na Zona Centro Ibérica (ZCI) e Zona Galiza Trás-os-Montes (ZGTM) seja, também, nestas zonas que ocorrem mais jazigos de Sn e W constituindo uma “Província Metalogénica Tungsto-Estanífera” (Cotelo Neiva, 1944).

Os granitos variscos do NW da Península Ibérica distribuem-se por dois grupos petrogenéticos principais com grande representatividade na ZGTM e na ZCI: (i) os granitóides de origem mesocrustal (30 % do total dos afloramentos graníticos), de instalação controlada no tempo e no espaço pelo metamorfismo regional pelo que ocorrem em maciços alongados concordantes com as estruturas variscas regionais e, mais raramente, em maciços circunscritos; (ii) granitóides de origem basicrustal e/ou infracrustal (70% do total dos afloramentos graníticos), em geral biotíticos, por vezes, associados a rochas mais básicas, que ocorrem quer em maciços alongados (“granodioritos precoces”), quer em intrusões mais ou menos circunscritas, que implicam metamorfismo de contacto. Ambos os grupos de granitoides estão relacionados com a evolução da cadeia Varisca. Considerando a relação com a fase tectónica D<sub>3</sub> (intra-vestefaliana), as rochas graníticas podem ser subdivididas em: (1) granodioritos precoces ante- e sin-D<sub>3</sub>; (2) granitos de duas micas sin- e tardi-D<sub>3</sub>; (3) granitos biotíticos tardi- a pós-D<sub>3</sub>; e (4) granitos biotíticos pós-D<sub>3</sub> (Capdevila *et al.*,

1973; Priem and Den Tex, 1984; Ferreira *et al.*, 1987; Pinto *et al.*, 1987; Dias *et al.*, 2010). O grupo dos granitos sin-D<sub>3</sub> (322-309 Ma) é constituído por granitos de duas micas peraluminosos associados a antiformas D<sub>3</sub> (p.e., maciços de Cabeceiras de Basto-Vila Real- Carrazeda de Ansiães, Penedono-Lumbrals); e por granitóides biotíticos precoces associados a zonas de cisalhamento (viz., Ucanha-Felgueiras-Vilar, Bemposta, Laza-Rebordelo). Os grupos de granitos tardi-D<sub>3</sub> (309-306 Ma) e tardi- a pós-D<sub>3</sub> (305-301 Ma) compreendem maciços de granitos com duas micas, granitóides biotíticos porfiróides de grão muito grosseiro e os dos granitos biotíticos porfiróides de grão médio com biotite > moscovite (maciços das Beiras e do Minho). No Sistema Central Espanhol (SCE) encontram-se também granitóides biotíticos e granodioritos com moscovite e cordierite. No grupo dos granitos pós-D<sub>3</sub> (<300Ma) encontram-se os maciços de granitóides biotíticos da Serra do Gerês (SG), de Vila Pouca de Aguiar (VPA) e de Lamas de Olo (LO), instalados ao longo de falhas NNE-SSO, e os do maciço de Lavadores (na zona de cisalhamento Porto-Tomar). No SCE há, por exemplo, os granitos de La Granja, La Cabrera e Cabeza Mediana.

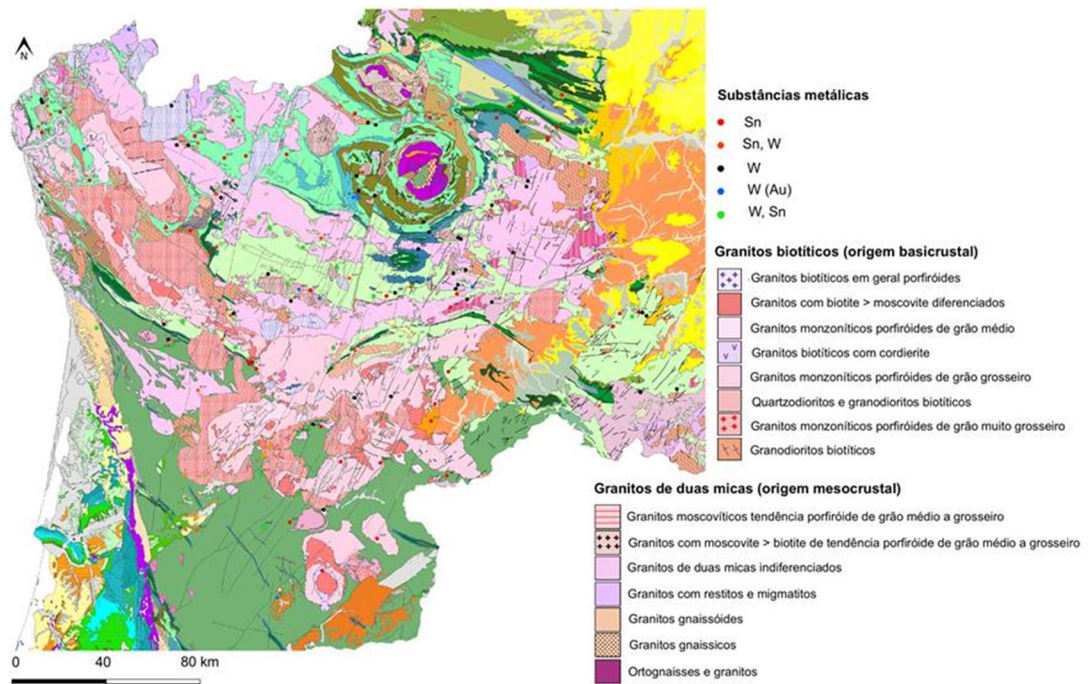
As mineralizações de Sn e de W distribuem-se pelas zonas de endocontacto e de exocontacto com rochas graníticas podendo ocorrer em várias situações, a saber: (i) no endocontacto como pegmatitos, cúpulas e *greisens*, com mineralização de Sn disseminada e outros metais raros (p.e., Ta, Nb, Be e Li) e/ou filões de quartzo com cassiterite; (ii) no exocontacto em filões de quartzo com W (Sn) ou apenas com W e jazigos de *skarn* com W (Sn) e W ± Au.

Assim podem ser descritos diferentes tipos de jazigos:

- 1) aplito-pegmatíticos em filões ou bolsadas com cassiterite e minerais de Li;



- 2) cúpulas de leucogranitos e greisens, com mineralização de Sn disseminada;
- 3) jazigos filonianos quartzosos:
  - a. filões de quartzo com cassiterite e pobres em sulfuretos;
  - b. filões de quartzo com volframite e cassiterite e com poucos sulfuretos;
  - c. filões quartzosos com volframite, scheelite e sulfuretos relativamente abundantes;
  - d. filões de quartzo com scheelite > volframite.



**Figura 1.** Extrato do Mapa Metalogenico das regiões Norte e Centro de Portugal e de Castela e Leão de Espanha (mapa obtido do âmbito do Projeto ESMIMET).

Além do último tipo de jazigo referido, a scheelite é o principal minério de W nos jazigos tipo *skarn* que são, em geral, de dois tipos: com scheelite e volframite e ricos em sulfuretos ou com scheelite, mas pobres em sulfuretos e com alguns minerais de estanho.

## 2. Amostragem

No NO Ibérico é frequente numa mesma região, nomeadamente onde existam jazigos de Sn e/ou W, ocorrerem granitos deformados e outros não deformados e pertencentes a diferentes tipologias que

comprovam a existência de intrusões sucessivas, pelo que é um desafio tentar encontrar guias que possam apontar para zonas com maior probabilidade de se descobrirem novas ocorrências nomeadamente a pequenas profundidades.

Tendo em conta os tipos de jazigos de W e/ou Sn referidos, foram várias as áreas amostradas:

- Skarns com scheelite, pouca volframite e sulfuretos (Los Santos-LS, Otero-OH e Covas-Co) e *skarns* com scheelite, mas pobres em sulfuretos, e com





- alguns minerais de estanho (Morille-Martinamor- MM e Valtreixal-Vt);
- Cúpulas de leucogranito e greisen com cassiterite disseminada (Golpejas-G e Bejanca-B);
- Filões de quartzo mineralizados com cassiterite, alguma volframite e pobres em sulfuretos (Bejanca-B, Valtreixal-Vt, Enaras -En e La Frejeneda (Feli)-LF);
- Filões de quartzo com volframite e cassiterite e com sulfuretos (Panasqueira-P, Vale das Gatas-VG e Peña do Seo-PS);
- Filões de quartzo com volframite e scheelite e sulfuretos abundantes (Borralha-Bo);
- Filões de quartzo com scheelite > volframite (Barruecopardo- B e Valderrodrigo-V).

### 3. Geoquímica das rochas graníticas

#### 3.1. Considerações gerais.

No seu conjunto e independentemente da sua génese e momento de instalação, há granitóides que se caracterizam por serem evoluídos e que são os que reúnem melhores condições para serem considerados como “granitos férteis”, isto é, granitos responsáveis pelas mineralizações. A evolução, do ponto de vista geoquímico, pode ser devida a um processo de diferenciação magmática e/ou a um processo de alteração pós-magmática (alteração deutérica).

Assim, coloca-se a seguinte questão: Em que medida a geoquímica dos elementos de terras raras (ETR) pode ser uma ferramenta auxiliar para a caracterização de “granitos férteis”?

#### 3.2. Parâmetros para análise comparativa entre os granitos estudados.

Procedeu-se à comparação de granitos associados a jazigos de Sn e/ou W no

sentido de proceder ao seu enquadramento de um “Mapa metalogénico” das regiões Norte e Centro de Portugal e de Castela e Leão de Espanha (Figura 1). Para tal optou-se por comparar a composição de todas as rochas granitóides analisadas considerando as suas características em termos de geoquímica das terras raras (TR).

Para proceder à avaliação do comportamento dos elementos de terras raras (ETR), foram considerados os seguintes parâmetros:

- (i) Razão La/Yb, tendo sido considerados 7 intervalos: 0 a 5; 5 a 7; 7 a 13; 13 a 21; 21 a 43; 43 a 54 e superior a 54;
- (ii) Total de terras raras (TTR) subdividido em 4 grupos: 0 a 40 ppm; 40 a 100 ppm; 100 a 200 ppm; e superior a 200ppm;
- (iii) Cada um dos 4 grupos de TTR definido em (ii), foi, por sua vez, subdividido em 7 subgrupos tendo em consideração o valor da anomalia em Eu\*: 0 a 0,2; 0,2 a 0,4; 0,4 a 0,6; 0,6 a 0,8; 0,8 a 1; 1 a 2; e superior a 2.

A partir dos agrupamentos obtidos procedeu-se à análise e comparação tendo em conta:

- (i) os espectros de TR para avaliar as composições e evoluções idênticas;
- (ii) as características petrográficas e geoquímicas das diferentes amostras.

Foi, assim, possível caracterizar as rochas granitóides pertencentes às áreas em estudo e adotar uma classificação, em termos litológicos a utilizar no “Mapa metalogénico” (Figura 1).

### 4. Resultados e discussão

Considerando os parâmetros definidos para a comparação geoquímica, especificamente, dos ETR, os granitóides em estudo podem



ser subdivididos em grupos distintos, cujas características estão descritas a seguir:

**Grupo 1- Leucogranitos moscovíticos:** exemplos, Castro (Vale da Gatas), Enaras, Balneário (Valtreixal), e Golpejas. São granitos que possuem anomalia negativa de  $Eu^*$  de 0,2 a 0,5 e um pequeno fracionamento entre TRL com La/Yb na ordem dos 3.

**Grupo 1A- Leucogranitos moscovíticos:** exemplos, “La Mina” (Barruecopardo) e

Borralha. Neste grupo a anomalia negativa de  $Eu^*$  de 0,6 a 0,8 ligeiramente superior à do Grupo 1, mas existe um acentuado fracionamento La/Yb (11 a 14)

É nestes dois grupos diferem pelo diferente fracionamento das TR, mas correspondem às fácies que podem ser consideradas como mais diferenciadas, pois são empobrecidas em TR com um TTR inferiores a 40 ppm (Figura 2a e b).

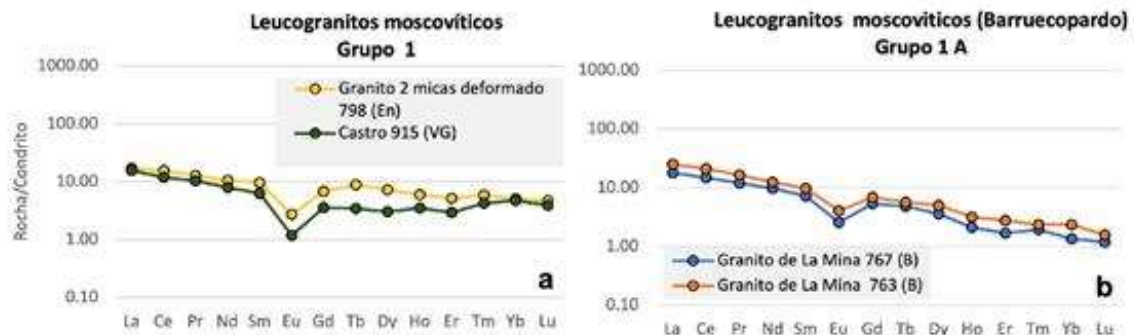


Figura 2. Perfis de terras raras representativos dos granitos moscovíticos: a) Grupos 1 e b) Grupo 1A

**Grupo 2 - Granitos de duas micas:** exemplos, Barruecopardo, Los Arribes, Barreras e Alto de Murça (Borralha). São granitos de duas micas de grão médio, ricos em plagioclase e com alguma moscovite tardia. Possuem valores TTR a variar entre 47 e 66 ppm e com anomalia negativa em  $Eu^*$  que varia em geral entre 0.4 a 0.5 (Figura 3c).

**Grupo 2A - Granitos de duas micas (%biotite=%moscovite):** exemplos, Roblemocho, Vale das Gatas, Favaio, Lumbrals e Doniños. Os valores de TTR são mais elevados que no grupo 2 variando entre 54 e 97 ppm e anomalia negativa em  $Eu^*$  varia entre 0,2 e 0,3 (Figura 3d).



Figura 3. Perfis de terras raras representativos de granitos de duas micas: c) Grupos 2 e d) Grupo 2A

**Grupo 3 - Granitos de duas micas (%biotite>%moscovite):** exemplos, Fuentes de Masueco, Arga, Cabreira e La Vidola. Do

ponto de vista macroscópico, os granitóides deste grupo são idênticos aos dos grupos 2 e 2A, contudo são mais ricos em biotite.



Possuem valores de TTR mais elevados variando entre 112 e 172 ppm e anomalia negativa em Eu\* que varia entre 0,2 e 0,6. As razões La/Yb variam entre 20 e 44, sendo os valores mais altos registados nos granitos de La Vidola e Cabreira (Figura 4e).

**Grupo 4 - Granitos porfiróides biotíticos ± cordierite:** exemplos, “Granito das Beiras” e

granitos SCE. São granitos porfiróides biotíticos de grão grosseiro, que no caso do SCE contêm mais cordierite. São granitos tardi- a pós-D3, caracterizados por um teor em TR mais alto 121 a 199 ppm e um fracionamento entre TRL e TRP com La/Yb entre 10 e 12. (Figura 4f).



Figura 4. Perfis de terras raras representativos de granitos com biotite dominante: e) Grupo 3 e f) Grupo 4

**Grupo 5 - Granitos porfiróides biotítico-moscovíticos:** exemplos, Granitos de Enaras, e Bejanca, e o granito diferenciado de Los Santos. São granitos com moscovite tardia que ocorrem associados a granitos do

Grupo 4. O TTR é mais baixo que nos do Grupo 4 pois varia entre 75 e 99 ppm, contudo apresentam valores da razão La/Yb idênticos (Figura 5g).

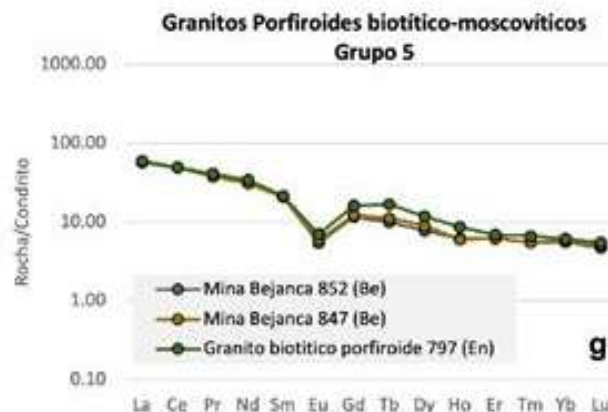


Figura 5. Perfis de terras raras representativos dos granitos biotítico moscovíticos do Grupo 5

**Grupo 6 - Granitos biotítico-moscovíticos (Pós-D3):** exemplos, Sta. Genoveva, Nacalcubilla, Calde-Castro D’Aire e Granito fino de Pena do Seo. Este grupo é caracterizado por um TTR relativamente baixo 43 a 74 ppm. Os espectros são

aplanados com razões de La/Yb que variam entre 3 e 7. As anomalias negativas em Eu\* variam entre 0,2 e 0,3 (Figura 6h).

**Grupo 7 - Granitos pós-tectónicos diferenciados:** exemplos, Cadafresnas (Peña do Seo) e Penedos (Borralha). Os



afioramentos são raros e correspondem a granitos pós-D3. Estes granitos possuem valores de TTR relativamente baixos 61 e 83 ppm e apresentam espectros de TR

aplanados com La/Yb a variar entre 1 e 5. As anomalias negativas em Eu\* variam entre 0,07 e 0,09 (Figura 6i).

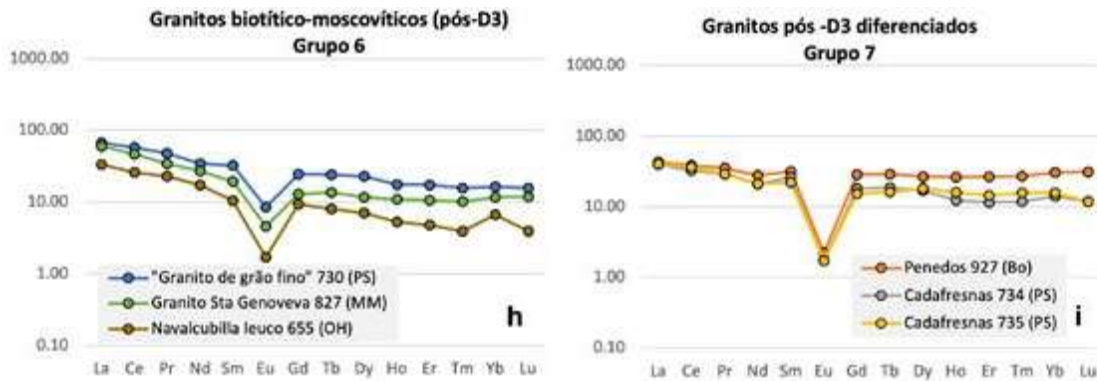


Figura 6. Perfis de terras raras representativos dos granitos pós-D3: h) Grupos 6, e i) Grupo 7

**Grupo 8 - Granitoides biotíticos porfiróides (“Granodioritos precoces”):** exemplos, Borralha Covas e Valerrodriego. São granitoides biotíticos sin-D<sub>3</sub> que possuem teores em TR elevados (227 a 450 ppm). Os espectros caracterizam-se por elevado fracionamento TRL relativamente às TRP (La/Yb: 33 a 74) e por anomalias em Eu\* que variam entre 0,5 e 0,6 (Figura 7a).

**Grupo 9 - Granitoides biotíticos e Rochas máficas:** exemplos, Complexo de Valderrodriego e Cerdeirinha (Covas). Os

granitoides biotíticos da Cerdeirinha (Covas) e as rochas máficas do Complexo de Valderrodriego possuem espectros paralelos sendo caracterizados por teores em TTR altos (204 e 1114 ppm) correspondendo os valores mais altos aos shonkinitos. Os espectros caracterizam-se por fracionamento moderado a elevado das TRL relativamente às TRP (La/Yb: 23 a 88) e por anomalias negativas de Eu com valores próximos de 1 (0,7 a 0,9) (Figura 7b).

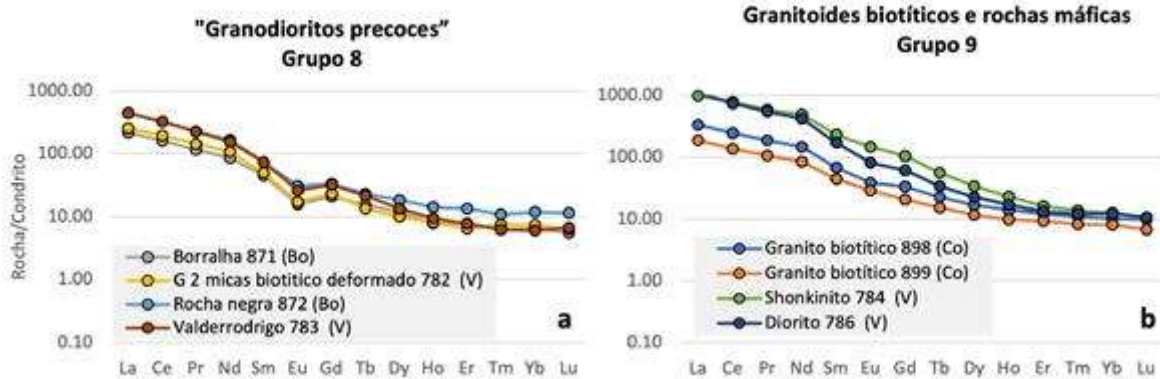


Figura 7. Perfis de terras raras representativos das rochas granitoides: a) Grupo 8, e b) Grupo 9.

### 5. Considerações finais

As mineralizações de volframite e/ou scheelite e de cassiterite ocorrem em

diferentes contextos e associadas quer a granitoides basicrustais quer a granitos mesocrustais. Em algumas das áreas estão presentes vários granitos representando intrusões sucessivas (Almeida *et al.*, 2002).



A geoquímica dos elementos de terras raras implica espectros variáveis em função do tipo de magmatismo e grau de diferenciação correspondendo os termos mais evoluídos a leucogranitos. Porém há diferentes tipos de leucogranitos, pois evoluíram de magmas primários diferentes; uns diferenciados de granitos de duas micas e outros de granitoides biotíticos e que podem ser mais ou menos afetados por alterações hidrotermais pós-magmáticas (Alderton *et al.*, 1980). Há aplitos muito pobres TR associadas aos dois tipos de leucogranitos com o empobrecimento em TR devido à extração dos minerais ricos em TR e ao transporte seletivo das TR por fluidos hidrotermais (Humphris, 1984). Os leucogranitos associados à mineralizações de Sn manifestam um empobrecimento em TTR e pequenas anomalias de Eu ou mesmo anomalias positivas.

Os granitos de duas micas revelam teores mais baixos em TR e o decréscimo em TRL pode ser atribuído a uma diminuição de monazite e alteração dos feldspatos, enquanto o decréscimo de TRP é devido à diminuição do zircão (Bea, 1996).

Há granitos biotíticos que evolui com a cristalização de feldspatos, quartzo e minerais acessórios, o que se leva a perfis de TR quase planos, enriquecidos em TRP relativamente ao granito biotítico de que derivam, e apresentam fortes anomalias

negativas em Eu. Há mineralizações de W espacialmente associadas a este tipo de leucogranitos diferenciados.

Os leucogranitos podem assim ser utilizados como indicativos dos processos evolutivos e permitem distinguir as áreas estaníferas das tungstíferas. Nas primeiras os leucogranitos mostram enriquecimento em Sn e nas segundas os leucogranitos não são anómalos em W, mas, em geral, são afetados por processos de alteração pós-magmática (Neiva *et al.*, 2010).

Como existem no decurso da orogenia Varisca vários períodos de mineralização quer de Sn quer de W, numa mesma área e num mesmo jazigo, podem estar representados mais do que um desses períodos tornando-se assim estes contextos favoráveis a sucessivos períodos mineralizantes (Noronha, 2017).

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao POCTEP- Projeto Interreg 0284\_ESMIMET\_3\_E “Desenvolvimento de técnicas de exploração ambiental e energética em mineração metálica” pelo apoio técnico e financeiro. Este trabalho foi também apoiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) através dos projetos UIDB/04683/2020 e UIDP/04683/2020-ICT (Instituto de Ciências da Terra).

### Referências

- Alderton, D.H.M., Perce, J.A., Potts, P.J. (1980) Rare earth elements mobility during granite alteration: evidence from southwest England. *Earth and Planetary Science Letters*, 49, 149-165.
- Almeida, A., Martins H.C, Noronha, F. (2002). Hercynian Acid Magmatism and Related Mineralizations in Northern Portugal. *Gondwana Research*, 5 (2), 423-434.
- Capdevila, R., Corretgé, L.G., Floor, P. (1973). Les granitoïdes Varisques de la Meseta Ibérique. *Bulletin Societé Geologique de France*, 15, 209-228.
- Bea, F. (1996). Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths: implications for the chemistry of crustal metals. *Journal of Petrology*, 37, 521-552.
- Cotelo Neiva, J.M. (1944). Jazigos portugueses de cassiterite e de volframite. *Comunicações Serviços Geológicos de Portugal* 25, 251 páginas.



Dias, G., Noronha, F., Almeida, A., Simões, P.P., Martins, H.C.B., Ferreira, N. (2010). Geochronology and petrogenesis of late-Variscan plutonism (NW Portugal): synthesis and inferences on crustal recycling and growth in the Central Iberian Zone. In: Coteló Neiva, J.M., Ribeiro, A., Mendes, V.L., Noronha, F., Magalhães Ramalho, M. (Ed.) *Ciências Geológicas: Ensino, Investigação e sua História*, vol. I, *Geologia Clássica*, 143-160.

Evenson, N.M., Hamilton, P.J., O'Nions, R.K. (1978). Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1199-1212.

Ferreira, N., Iglesias, M., Noronha, F., Pereira, E., Ribeiro, A., Ribeiro, M.L. (1987). Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu enquadramento geodinâmica. In: Bea, F., Carnicero, A., Gonzalo, J.C., López Plaza, M., Rodríguez Alonso, M.D. (Ed.) *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hesperico*. Libro Homenaje a L.C. Garcia de Figuerola, Editorial Rueda, Madrid, 37-51.

Humphris, S.E. (1984). The mobility of the rare earth elements in the crust. *Rare Earth Elements. Geochemistry*, 317-342.

Neiva, A., Farinha-Ramos, J.M., Teixeira, R.J.S. (2010). Petrologia e Geoquímica das Rochas graníticas estaníferas portuguesas. In: Coteló Neiva, J.M., Ribeiro, A., Mendes, V.L., Noronha, F., Magalhães Ramalho, M. (Ed.) *Ciências Geológicas: Ensino, Investigação e sua História*, vol. I, *Geologia Clássica*, 237-248.

Noronha, F. (2017). Fluids and Variscan metallogenesis in granite related systems in Portugal. In: Marques, J. M. editor, *15th Water-rock Interaction International symposium 2016 (WRI 15)*. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 1-4.

Pinto, M.S., Casquet, C., Ibarrola, E., Corretgé, L.G., Ferreira, M.P. (1987). Síntese geocronológica dos granitóides do maciço hespérico. In: Bea, F., Carnicero, A., Gonzalo, J.C., López Plaza, M., Rodríguez Alonso, M.D. (Ed.) *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hesperico*. Libro Homenaje a L.C. Garcia de Figuerola, Editorial Rueda, Madrid, páginas 69-86.

Priem, H.N.A., Den Tex, E. (1984). Tracing crustal evolution in the NW Iberian Peninsula through the Rb-Sr and U-Pb systematics of Paleozoic granitoids: a review. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 35, 121.



## Magmatic sources and emplacement mechanisms of the Santa Eulália Plutonic Complex facies: integrating geochronological and geochemical data.

*Fontes magmáticas e mecanismo de instalação das fácies do Complexo Plutónico de Santa Eulália: integração de dados geocronológicos e geoquímicos.*

Cruz, C.<sup>1</sup>, Roseiro, J.<sup>2</sup>, Martins, H.C.B.<sup>1</sup>, Nogueira, P.<sup>2</sup>, Noronha, F.<sup>1</sup>, Sant’Ovaia, H.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geociências Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Instituto de Ciências da Terra-Pólo-Porto, Rua do Campo Alegre 687, Porto, Portugal, claudiacruz@fc.up.pt, hbrites@fc.up.pt, fmnoronh@fc.up.pt, hsantov@fc.up.pt.

<sup>2</sup> Departamento de Geociências, Escola de Ciências e Tecnologias da Universidade de Évora, Instituto de Ciências da Terra, Pólo-Évora, Rua Romão Ramalho 59, 7000-761 Évora, Portugal, ze.roseiro45@gmail.com, pmn@uevora.pt.

**Abstract:** The Santa Eulália Plutonic Complex (SEPC), located in the Ossa-Morena Zone, is composed of two granites, G0 and G1. Associated with the G0, occurs a gabbro-granodioritic series (M-Group) as well as roof pendants. The host rocks represent an upper Proterozoic - lower Paleozoic succession. This work aims to evaluate the emplacement sequence of the different SEPC rocks, suggested by previous studies of magnetic fabric and gravimetric modeling, taking into account the analysis of geochemical and isotopic data. Geochronology U-Pb zircon data defined comparable crystallization ages for the G0 – 301 ± 0.9 Ma, G1 – 302 ± 2.9 Ma, and M-Group – 307 ± 2.5 Ma. Geochemical data shows that G0 is the most evolved granite and that the less differentiated rocks constitute M-Group. Values of  $\epsilon\text{Nd}_{(300)}$  point out that G0 and M-group have "mantle-like" contributions, and G1 is typical of crustal derived melts. These inferences support the previously proposed emplacement sequence of the different SEPC facies and point to G0 and G1 being contemporaneous and although having different characteristics, they used the same ascending conducts.

**Keywords:** geochemistry, geochronology, magma emplacement, Santa Eulália Plutonic Complex.

**Resumo:** O Complexo Plutónico de Santa Eulália (CPSE), localizado na Zona Ossa-Morena, é constituído por dois granitos, G0 e G1. Associado a G0, ocorre uma série gabbroica-granodiorítica (Grupo-M) assim como *roof pendants*. As rochas encaixantes representam uma sucessão Proterozóico superior - Paleozóico inferior. Este trabalho visa estabelecer a sequência de instalação das diferentes litologias que constituem o CPSE, sugerida por estudos anteriores do *fabric* magnético e gravimetria, tendo em consideração a análise de dados geoquímicos e isotópicos. Dados de geocronologia U-Pb em zircão definiram idades de cristalização comparáveis para as diferentes fácies: G0 – 301 ± 0,9 Ma; G1 – 302 ± 2,9 Ma; Grupo-M – 307 ± 2,5 Ma. Os dados geoquímicos mostram que G0 é o granito mais evoluído e que o Grupo-M é constituído por rochas menos diferenciadas. Valores de  $\epsilon\text{Nd}_{(300)}$  evidenciam que o G0 e o Grupo-M têm valores isotópicos "tipo manto" e que os do granito G1 são típicos de fundidos de origem crustal. Estas conclusões apoiam a sequência de instalação anteriormente proposta para as diferentes fácies do CPSE, apontando para que G0 e G1 sejam contemporâneos e, embora tenham características distintas, utilizaram as mesmas condutas para a sua ascensão.

**Palavras-chaves:** complexo Plutónico de Santa Eulália, geocronologia, geoquímica, instalação de magmas.



## 1. Introduction

### 1.1 State of Art.

The Santa Eulália Plutonic Complex (SEPC) is composed of two granites, G0 and G1, and a gabbro-granodioritic series (M-Group), as well as metasedimentary roof pendants. SEPC rocks have been studied by several authors (Carrilho Lopes, 1989; Carrilho Lopes *et al.*, 1998; González-Medéndez *et al.*, 2006; Pereira *et al.*, 2006 and 2012; Sant'Ovaia *et al.*, 2014), however, due to the complexity of this area; the emplacement model of SEPC remains an object of debate by the scientific community.

The SEPC emplacement model was previously proposed by Sant'Ovaia *et al.* (2014) based on magnetic fabric and gravimetric data. The authors suggested that the emplacement of two granites was passive and almost synchronous, as shown by their gradational contacts found in the field. However, the magnetic fabric (both magnetic foliations and lineations) suggests the G0 was the first to be emplaced, closely followed by the G1. The G1 granite pushed the G0 laterally, which become more anisotropic towards the margin.

Nevertheless, the relation between geophysical and geochemical data has not been done before. The main motivation to carry out a geochemical study was the need to identify differences/similarities between the rocks that make up the SEPC to assess their sequence of evolution and potential sources.

### 1.2 Geological Setting.

The northern sector of the Ossa-Morena Zone, in Portugal, is characterized by a pile of sedimentary rocks intruded by magmatic rocks emplaced during the rift and collision

phases of the Variscan Cycle. The extensional suite comprises a Neoproterozoic-Middle Cambrian sedimentary fill interspersed with bimodal volcanic and plutonic rocks (Pereira *et al.*, 2006 and 2012; Sánchez-García *et al.*, 2019). The Variscan magmatism is mainly represented by large calc-alkaline plutons, such as the SEPC (Carrilho Lopes, 1989; Pereira *et al.*, 2017) that intersects all previous structures. The host rocks of the SEPC are composed of a diversity of low- to high-grade metamorphic rocks of ages ranging from the upper Proterozoic - lower Paleozoic (Mata and Munhá, 1990; Pereira *et al.*, 2006; Cruz *et al.*, 2014; Moreira *et al.*, 2019; Andrade *et al.*, 2020).

The SEPC is composed of two granites (Figure 1): (i) G0 an external pink medium- to coarse-grained granite, and (ii) G1 central grey medium-grained, porphyritic biotite granite. Associated to G0, elongated masses of gabbroic to dioritic rocks occur, here referred to as the M-group. Beyond that, roof pendants also occur within the G0, showing the internal structure and lithological diversity consistent with the external host rocks (González-Menéndez *et al.*, 2006; Cruz *et al.*, 2014; Sant'Ovaia *et al.*, 2014; Andrade *et al.*, 2020).

## 2. Analytical techniques and sampling

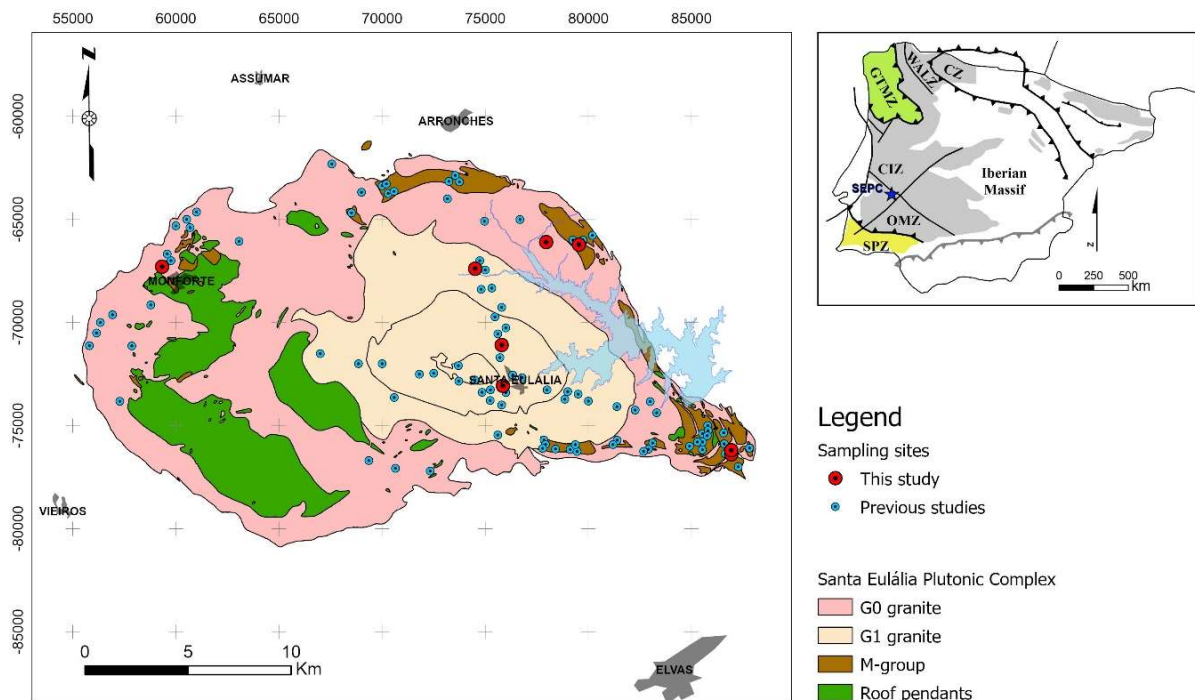
A set of eight representative samples were collected (three samples for G0, three samples for G1, and two samples for the M-group), and the zircon grains were separated for SHRIMP U-Pb geochronology at the IBERSIMS laboratory of the University of Granada (Spain). Zircon U-Pb data with discordance above 5% were excluded and the ratio of error correlation values ( $\rho$ ) was calculated according to Schmitz and Schoene (2007). The ages of SEPC rocks were obtained using Isoplot v. 4.15 (Ludwig *et al.*, 2008).





Additionally, completely rock geochemical (by ICP-MS at the SGYKER laboratory of the University of the Basque Country/EHU, Spain) and Sm-Nd studies (using TIMS at the Laboratory of Isotope Geology of the University of Aveiro, Portugal) were also performed. Figure 1 shows the location of each group of sampling sites.

New data was assembled with previously published data regarding zircon U-Pb geochronology (Pereira *et al.*, 2017), whole-rock geochemical data (Carrilho Lopes, 1989; Carrilho Lopes *et al.*, 1998; González-Medéndez *et al.*, 2006), and Sm-Nd isotope geochemistry (Carrilho Lopes *et al.*, 2020), to improve the knowledge and to obtain more accurate results.



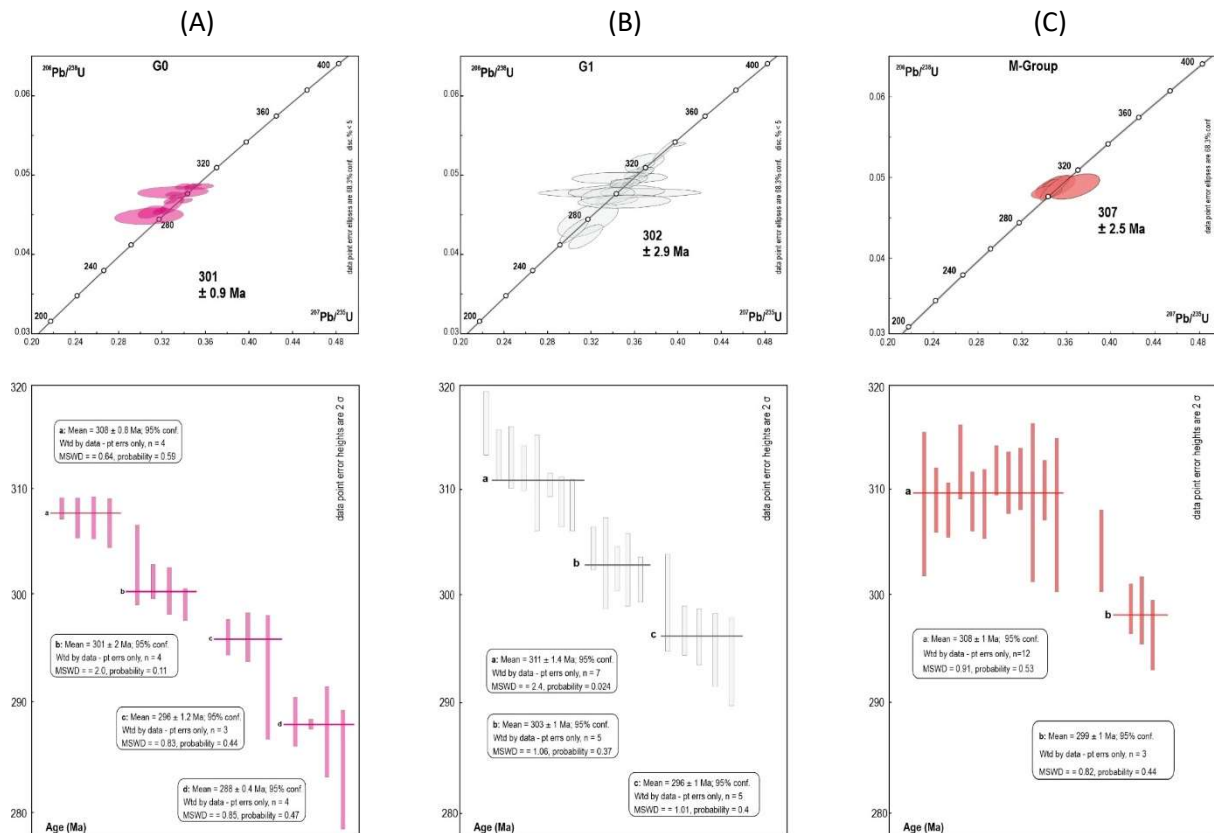
**Figure 4.** Simplified geological map of SEPC with the location of sampling sites: the red dots represent the sites of the samples collected and analyzed for this study, and the blue dots represent the location of data obtained from the bibliography (Carrilho Lopes, 1989; Carrilho Lopes *et al.*, 1998; González-Medéndez *et al.*, 2006).

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Geochronology.

Available geochronologic data estimated U-Pb ages of  $297 \pm 4$  Ma for the G0 granite, and  $303 \pm 3$  Ma for the M-group (Pereira *et al.*, 2017). New U-Pb zircon data combined with collected literature data defined comparable crystallization ages for the 2 granites of the SEPC, namely  $301 \pm 0.9$  Ma for G0 and  $302 \pm 2.9$  Ma for G1, as well as  $307 \pm 2.5$  Ma for the M-group rocks (Figure

2). A careful analysis of the zircon age distribution revealed the presence of distinct age fractions found in the SEPC granites and M-group, which may indicate older (311 - 308 Ma), middle (303 - 299 Ma), and late (*ca.* 296) crystallization stages for the zircons. Also, older concordant ages in inherited zircon cores found in granitic rocks (namely 552 - 605 Ma and *ca.* 2142 Ma) are coincident with detrital zircon population gaps in the surrounding country rocks from Série Negra (Chichorro *et al.*, 2013), which suggest the probable source rock for the granitic melts.



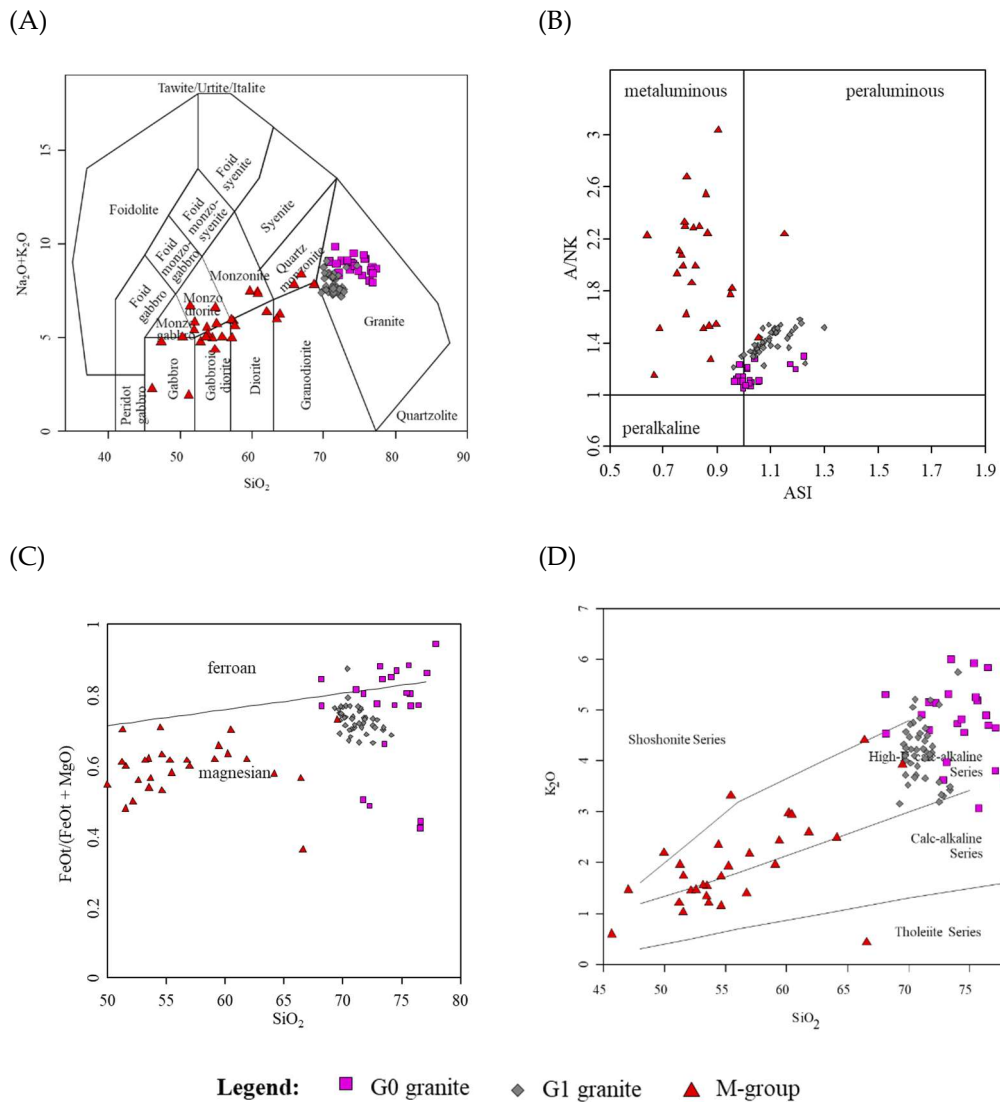
**Figure 5.** Concordia and Weighted Average diagrams of  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  apparent ages for samples from: (A) G0 granite; (B) G1 granite; (C) M-group. Age fractions of different zircons calculated with the Unmix ages function, and established dates using Zircon age extractor.

### 3.2 Geochemical data.

The treatment of the geochemical data allowed us to characterize the SEPC rocks and distinguished some particularities. The  $\text{SiO}_2$  content has mean values of 74.04, 71.10, and 55.93, respectively for G0, G1, and M-group. The potassic character ( $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  ratio), and alkalis content ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ) are similar in both G0 (mean values of 1.27 and 8.77, respectively) and G1 (mean values of 1.18 and 7.88, respectively), but are lower in the M-group (mean values of 0.57 and 5.67, respectively).

G0 and G1 have both a granite composition, and the M-group is composed of different

types of rocks, from quartz-monzonite to gabbro composition (Figure 3A). According to Frost *et al.* (2001), G0 has a mixture of peraluminous and metaluminous character, whereas the G1 is peraluminous granite (Figure 3B). Based on  $\text{SiO}_2$  vs  $\text{FeO}t$  ( $\text{FeO}t/\text{MgO}$ ) correlation the G0 has an intermediate composition between magnesian and ferroan, and the G1 is essentially magnesian (Figure 3C), albeit, both granites have a highly-K calc-alkaline character (Figure 3D). The Alumina Saturation Index is higher than 1 ( $\text{ASI} > 1$ ), but G0 displays lower values. The ASI mean values are 1.02 for G0 and 1.09 for G1.

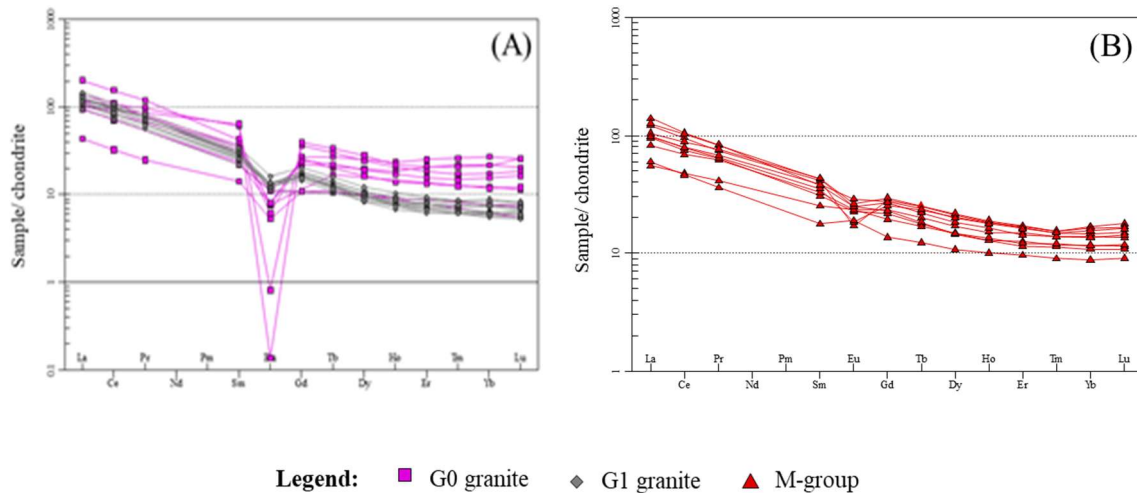


**Figure 6.** Classification diagrams: (A) Total Alkali-Silica diagram (Middlemost, 1994); (B) A/NK vs ASI diagram (ASI is defined as molecular  $Al_2O_3 - (Na_2O + K_2O + CaO - 3.33P_2O_5)$ ; Frost et al., 2001); (C)  $SiO_2$  vs  $FeOt/(FeOt/MgO)$  discriminative diagram (Frost et al., 2001); (D)  $K_2O$  vs  $SiO_2$  (Peccerillo and Taylor, 1976).

Regarding the sum of Rare Earth Elements ( $\Sigma REE$ ), the values are similar in SEPC rocks with 144.48, 138.17, and 130.40 for G0, G1, and M-group, respectively.

The chondrite normalized REE spectra patterns (Boynnton, 1984) are presented in figure 4. G0 exhibits a flattened spectrum with mean values of  $La/Yb^* = 8.13$ , and with a well-marked negative  $Eu^*$  anomaly,  $Eu/Eu^* = 0.22$ . G1 exhibits spectra with high

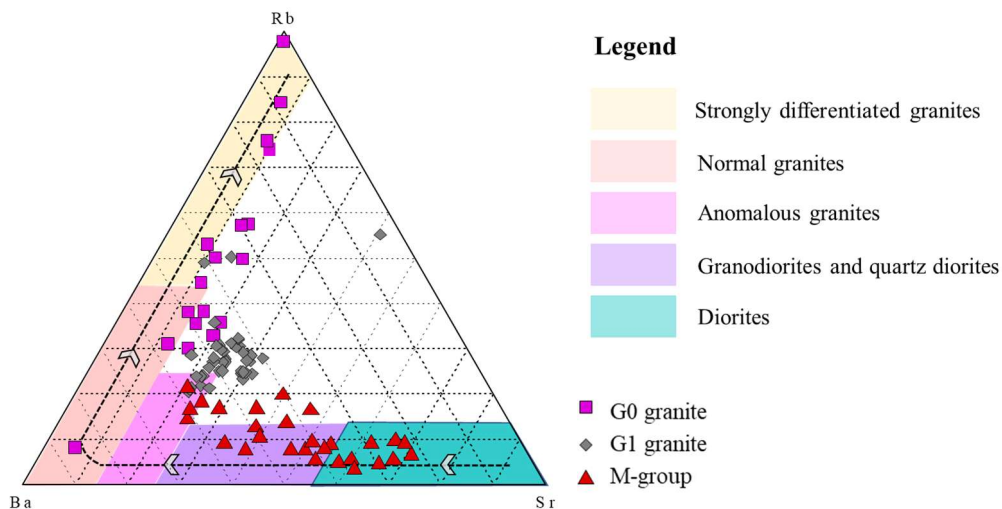
contents of Light Rare Earth Elements (LREE) than Heavy Rare Earth Elements (HREE),  $La/Yb^* = 17.76$ , and with a weak negative  $Eu^*$  anomaly  $Eu/Eu^* = 0.60$ . The spectra of M-group rocks reveal a more pronounced slope resulting from higher contents in LREE relatively to HREE,  $La/Yb^* = 7.44$ , and with predominantly weak  $Eu$  anomalies, generally negative ( $Eu/Eu^* = 0.83$ ), except two samples with a positive anomaly.



**Figure 7.** Rare Earth elements (REE) spectra normalized to chondrite (Boynnton, 1984): (A) REE spectrum for G0 and G1 granites; (B) REE spectrum for M-group.

Moreover, the data plotted according to the Rb-Ba-Sr diagram by El Bouseily & El Sokkary (1975), as well as the SiO<sub>2</sub> content, the pronounced Eu anomaly, and flat REE

spectra in G0, suggesting that this granite corresponds to the most evolved rock of SEPC (Figure 5).



**Figure 8.** Rb-Ba-Sr diagram (El Bouseily & El Sokkary, 1975).

### 3.3 Sm-Nd isotope systematics.

The Sm-Nd isotopic features of the different SEPC facies show mild differences between them. The <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd<sub>(0)</sub> signature of analyzed G1 samples are consistent and show little variation, which is reflected in the array of the εNd<sub>(0)</sub> values (varying -7.78 to -9.15), while G0 granites and M-group

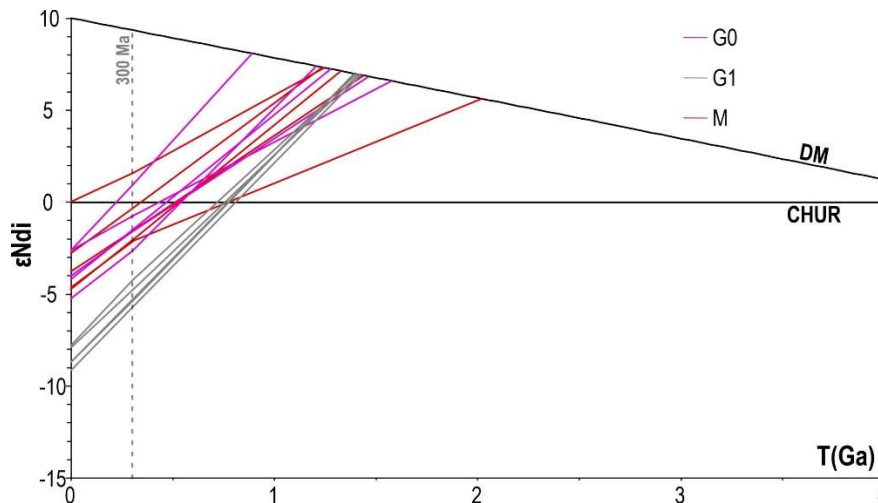
rocks have wider range (G0 = -5.25 < εNd<sub>(0)</sub> < -2.63 and M = -4.74 < εNd<sub>(0)</sub> < 0.02). Likewise, these variation ranges are also observed in the fSm/Nd deviation values to CHUR, and in the T<sub>DM</sub> ages (Figure 6).

The εNd<sub>(t)</sub> was calculated back to 300 Ma, as the small difference in crystallization ages for G0, G1, and M-group rocks (ca. 5 Ma) infer the same time-span for these groups



(G0 =  $-2.63 < \epsilon\text{Nd}_{(300)} < 0.95$ , G1 =  $-5.72 < \epsilon\text{Nd}_{(300)} < -4.23$ , and M =  $-1.95 < \epsilon\text{Nd}_{(300)} < 1.77$ ). The general negative values for  $\epsilon\text{Nd}_{(300)}$  infer the protolith from all rocks should be the continental crust, however, the less negative values for G0 and M-group, reaching low positive  $\epsilon\text{Nd}_{(300)}$  in two

samples, suggests mixed components. This heterogeneity may be related to the variability found within the host rocks, mantle contribution, and/or due to a fractional crystallization/ magma immiscibility (Figure 6).



**Figure 9.** The evolution of the SEPC granites and M-group using the  $\epsilon\text{Nd}$  notation and the linear model of the depleted mantle (Peucat et al., 1989). CHUR plots as a horizontal line. G0 is represented in pink, G1 in grey, and M-group in red. The vertical line indicates  $T = 300 \text{ Ma}$ .

#### 4. Conclusions

The U-Pb zircon data proves that all rocks that constituted the SEPC are contemporaneous, albeit that M-group should be the first to be emplaced, followed immediately by the synchronous emplacement of the G0 and G1.

The elemental geochemistry points out some differences between G0, G1, and M-group. The G0 granite is the most evolved magmatic rock of the SEPC with has a mixture of peraluminous and metaluminous character and strongly differentiated compositions. In turn, G1 is peraluminous granite, and the M-group presents a wide composition and constituted the less evolved group of rocks.

The isotope data show slight differences between the rocks, exhibited in most negative values for  $\epsilon\text{Nd}_{(300)}$ , but with less

negative values in G0 and M-group. These values suggested that all the rocks that composed the SEPC should be derived from a continental crust source, albeit the G0 granite and M-group are in agreement with a “mantle-like” contribution.

The geochemical and isotope results support the emplacement model previously proposed by Sant’Ovaia et al. (2014), corroborating that although G0 and G1 have some differences, they are contemporaneous.

#### Acknowledgments

This work is supported by national funding awarded by FCT - Foundation for Science and Technology, I.P., projects UIDB/04683/2020 and UIDP/04683/2020. C. Cruz is a contracted researcher under the UIDP/04683/2020 project (FCT-Portugal). This work is a contribution to the project



“ZOM-3D Metallogenic Modelling of Ossa-Morena Zone: Valorisation of the Alentejo Mineral Resources” (ALT20-03-0145-FEDER-000028), funded by Alentejo 2020 (Regional Operational Program of Alentejo)

through the FEDER/FSE/ FEEI. J. Roseiro acknowledges the stipend provided by FCT through the Ph.D. grant (UI/BD/150937/2021).

## References

- Andrade, L., Pedro, J., Moreira, N., Moita, P. (2020). Mineralogia das rochas carbonatadas do Setor de Alter do Chão-Elvas; alterações mineralógicas associadas à intrusão do Complexo Plutónico de Santa Eulália (Zona de Ossa-Morena, Portugal). X Congresso Jovens Investigadores em Geociências, LEG 2020, 20-23.
- Boynton, W.V. (1984). Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Rare Earth Element Geochemistry (eds. Henderson, P.), Elsevier, 63-114.
- Carrilho Lopes, J.M. (1989). Geoquímica de granitoides hercínicos na Zona de Ossa-Morena: O Maciço de Sta. Eulália. Provas de aptidão pedagógica e capacidade científica, 138 pages. Unpublished.
- Carrilho Lopes, J.M. (2020). Magmatismo Intrusivo no Ciclo Varisco (Alentejo NE, Portugal). Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Évora, Portugal.
- Carrilho Lopes, J.M., Munha, J.M., Wu, C.T., Oliveira, V.M.J. (1998). O complexo plutónico de Monforte-Santa Eulália (Alentejo-NE, Portugal Central): caracterização geoquímica e considerações petrogenéticas. Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro, 83, 127-142.
- Chichorro, M., Solá, A.R., Pereira, M.F., Hofman, M., Linnemann, U., Gerdes, A., Medina, J., Lopes, L., Silva, J.B. (2013). Provenance analysis of the Late Ediacaran basins from Southwestern Iberia (Série Negra Succession and Beiras Group): evidence for a common Neoproterozoic evolution. STRATI 2013: First International Congress on Stratigraphy at the Cutting Edge of Stratigraphy, 711-716.
- Cruz, C., Ribeiro, M.A., Sant’Ovaia, H., Martins, H.C.B. (2014). Thermal effects of the Santa Eulália Plutonic Complex (southern Portugal) on the meta-igneous and metasedimentary host rocks. *Estudios Geológicos*, 70 (2), 1-16.
- El Bouseily, A.M, El Sökkary, A.A. (1975). The relation between Br, Ba and Sr in granitic rocks. *Chemical Geology*, 16, 207-219.
- Frost, B.R., Barnes, C.G., Collins, W.J., Arculus, R.J., Ellis, D.J., Frost, C.D. (2001). A geochemical classification for granitic rocks. *Journal of Petrology*, 42, 2033-2048.
- González-Menéndez, L., Azor, A., Pereira, M.D., Acosta, A. (2006). Petrogénesis de plutón de Santa Eulália (Alto Alentejo, Portugal). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 19 (1-2), 69-86.
- Ludwig, K.R. (2008). A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Special Publication., v. 4, página 71.
- Mata, J., Munhá, J. (1990). Magmatogénese de Metavulcanito Cambricos do Nordeste Alentejano: os stadios iniciais de rifting continental. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, 76, 61-89.
- Middlemost, E.A.K. (1994). Naming materials in the magma/igneous rock system. *Earth Sciences Review*, 37, 215-224.
- Peccerillo, A., Taylor, S.R. (1976). Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 58, 63-81.
- Moreira, N., Pedro, J., Santos, J. F., Araújo, A., Dias, R., Ribeiro, S., Romão, J., Mirão, J. (2019).  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  applied to age discrimination of the Palaeozoic carbonates of the Ossa-Morena zone (SW Iberia Variscides). *International Journal of Earth Sciences*, 108 (3), 963-987.
- Pereira, M.F., Chichorro, M., Linnemann, U., Eguiluz, L., Silva, J.B. (2006). Inherited arc signature in Ediacaran and Early Cambrian basins of the Ossa-Morena zone (Iberian Massif, Portugal): paleogeographic link with European and North African Cadomian correlatives. *Precambrian Res*, 144 (3-4), 297-315.
- Pereira, M.F., Solá, A.R., Chichorro, M., Lopes, L., Gerdes, A., Silva, J.B. (2012). North-Gondwana assembly, break-up and paleogeography: U-Pb isotope evidence from detrital and igneous zircons of Ediacaran and Cambrian rocks of SW Iberia. *Gondwana Research*, 22 (3-4), 866-881.



Pereira, M.P., Gama, C., Rodríguez, C. (2017). Coeval interaction between magmas of contrasting composition (Late Carboniferous-Early Permian Santa Eulália-Monforte massif, Ossa-Morena Zone): field relationships and geochronological constraints. *Geologica Acta*, 15 (4), 409-428.

Peucat, J.J., Vidal, P., Bernard-Griffiths, J., Condie, K.C. (1989). Sr, Nd, and Pb Isotopic Systematics in the Archean Low-to High-Grade Transition Zone of Southern India: Syn-Accretion vs. Post-Accretion Granulites. *The Journal of Geology*, 97 (5), 537-549.

Sánchez-García, T., Chichorro, M., Solá, A.R., Álvaro, J.J., Díez-Montes, A., Bellido, F., Ribeiro, M.L., Quesada, C., Lopes, J.C., Dias da Silva, Í., González-Clavijo, E., Gómez Barreiro, J., López-Carmona, A. (2019). The Cambrian-Early Ordovician Rift Stage in the Gondwanan Units of the Iberian Massif. In: Quesada, C., Oliveira, J.T. (Eds.), *The Geology of Iberia: a geodynamic approach. Vol.2: The Variscan Cycle*. Springer (Berlin), Regional Geology Series, 27-74.

Sant'Ovaia, H., Nogueira, P., Carrilho Lopes, J., Gomes, C., Ribeiro, M.A., Martins, H.C.B., Dória, A., Cruz, C., Lopes, L., Sardinha, R., Rocha, A., Noronha, F. (2015). Building up of a nested granite intrusion: magnetic fabric, gravity modelling and fluid inclusion planes studies in Santa Eulália Plutonic Complex (Ossa Morena Zone, Portugal). *Geological Magazine*, 152 (4), 648-667.

Schmitz, M.D., Schoene, B. (2007). Derivation of isotope ratios, errors, and error correlations for U-Pb geochronology using  $^{205}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}$ -( $^{233}\text{U}$ )-spiked isotope dilution thermal ionization mass spectrometric data. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8 (8), n/a-n/a.



## Caracterización geoquímica de formaciones geológicas lacustres en España Central.

*Geochemical characterization of geological lacustrine formations in Central Spain.*

Ortiz, J.E.<sup>1</sup>, Torres, T.<sup>1</sup>, Sánchez-Palencia, Y.<sup>1</sup>, Quílez, L.<sup>1</sup>, Llamas, J.<sup>1</sup>, García, M.J.<sup>1</sup>, López Cilla, I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas y Energía de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid. C/ Ríos Rosas 21. 28003-Madrid. joseeugenio.ortiz@upm.es, trinidad.torres@upm.es, yolanda.sanchezpalencia@upm.es, juan.llamas@upm.es, mj.garcia@upm.es, i.lopezcilla@upm.es

**Resumen:** Se presenta el estudio geoquímico orgánico del testigo de un sondeo mecánico de reconocimiento en depósitos lacustres del Mioceno en la provincia de Cuenca, cuya litología está fundamentalmente constituida por calizas, calizas arcillosas y margas, típicos de otras zonas de España central. El estudio pretendía determinar origen y madurez de la materia orgánica de las muestras a partir de la determinación de los biomarcadores. Para ello se calcularon los índices de los alcanos. Los resultados revelaron que la materia orgánica estuvo mayoritariamente compuesta por macrofitas acuáticas (maximizan en alcanos con 21 a 25 átomos de carbono). También se empleó el índice ACL que refleja la longitud de cadena media, así como los índices *Paq* y *TAR<sub>HC</sub>*. Asimismo, los compuestos orgánicos también proporcionan información sobre el grado de diagénesis alcanzado, revelando un elevado grado de madurez a lo largo de todo el registro, una distribución de alcanos en forma de campana de Gauss y valores del índice CPI comprendidos entre 0,8 y 1,2. Estos depósitos constituyen una "cuenca singular" dentro del registro lacustre de edad Mioceno inferior en el que predominan notablemente los depósitos de sulfatos.

**Palabras clave:** biomarcadores, cuenca lacustre, madurez materia orgánica, origen materia orgánica.

**Abstract:** The organic geochemical study of a borehole drilled in Miocene lacustrine materials in the province of Cuenca, mainly limestone, marl-limestone and marl, which are typical in other areas of Central Spain, is presented. The main objective of this study was to determine the origin and maturity of the organic matter in the analyzed samples from the determination of biomarkers. For this purpose, alkanes indices were described. The results revealed that the organic matter was mainly derived from aquatic macrophytes (maximizing in alkanes with 21 to 25 carbon atoms); in this regard, the ACL index was also used, which reflects the average chain length, as well as *Paq* and *TAR<sub>HC</sub>* indices. Likewise, organic compounds also provide information on the degree of diagenesis underwent by organic matter. The results revealed a high degree of maturity through the entire record, with a Gaussian shaped distribution of alkanes and CPI values between 0.8 and 1.2. These deposits constitute a "singular basin" within the lacustrine record of lower Miocene age in which sulfate deposits predominate.

**Keywords:** biomarkers, lacustrine basin, maturity, organic matter origin.





## 1. Introducción

En la zona central de la Península Ibérica existen depósitos de rocas carbonatadas que, frecuentemente, se explotan con diferentes usos, como materia prima para áridos o cemento. Por otro lado, en las décadas de los 70 y 80 se realizó una extensa campaña de exploración en la Depresión Intermedia (Cuenca y Guadalajara) para la búsqueda de uranio en España en el marco del Plan Nacional de Exploración de Uranio (PNEU). La Depresión Intermedia es un área de casi 20 mil km<sup>2</sup>, en la que se perforaron 23.000 metros de sondeos de investigación minera.

Estos sondeos cortaron niveles ricos en materia orgánica que, cuando fue posible, también se reconocieron en afloramiento mediante calicatas. Estos depósitos constituyen buenos análogos de rocas madre de petróleo y gas de edad paleógena y neógena, aunque dentro del PNEU solo se reconoció su potencial uranífero. A esto se une la presencia de indicios de algunos elementos con concentraciones anómalamente altas.

El trabajo se centró en el estudio de los compuestos orgánicos en muestras del testigo de un sondeo perforado en materiales neógenos. Dicho testigo estuvo almacenado en las instalaciones de la Empresa Nacional del Uranio (ENUSA) en Ciudad Rodrigo (Salamanca), donde fue muestreado por el equipo del Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular de la Escuela de Minas y Energía de Madrid, precisamente los que representaban niveles que, desde un punto de vista de la génesis de hidrocarburos, tenían características favorables al presentar niveles oscuros.

Posteriormente ENUSA los descartó y fueron al vertedero controlado de la Fábrica de Uranio de Andújar (FUA). Dadas las características prometedoras se decidió

realizar un estudio exhaustivo del mismo. Ahora, su estudio supone un avance en el conocimiento y caracterización geoquímica de las formaciones lacustres en España Central.

## 2. Situación geográfica y geológica

Desde el punto de vista geológico los materiales se sitúan en la Depresión Intermedia. Se trata de una cuenca cenozoica rellena por materiales procedentes principalmente de los relieves levantados por la orogenia Alpina. La Depresión Intermedia se encuentra adosada a la Cordillera Ibérica, separada de la Cuenca de Madrid por la Sierra de Altomira (Figura 1). Se trata de un sinclinorio de eje S-N, interrumpido por algunas estructuras menores que se hacen mucho más frecuentes en el cierre meridional de la estructura, hacia la localidad de San Lorenzo de la Parrilla. Su génesis está ligada a la deformación alpina del Antepaís Ibérico, con procesos de deformación compresiva que generaron cinturones de deformación.

Los procesos de subsidencia de algunas zonas marginales fueron significativos, concretamente la zona donde se perforó el sondeo (Torres y Zapata, 1986). Dicha subsidencia de esta zona se debe a grandes fallas que delimitan con la Cordillera Ibérica creando zonas lacustres locales y con características específicas (Torres *et al.*, 1984 a y b).

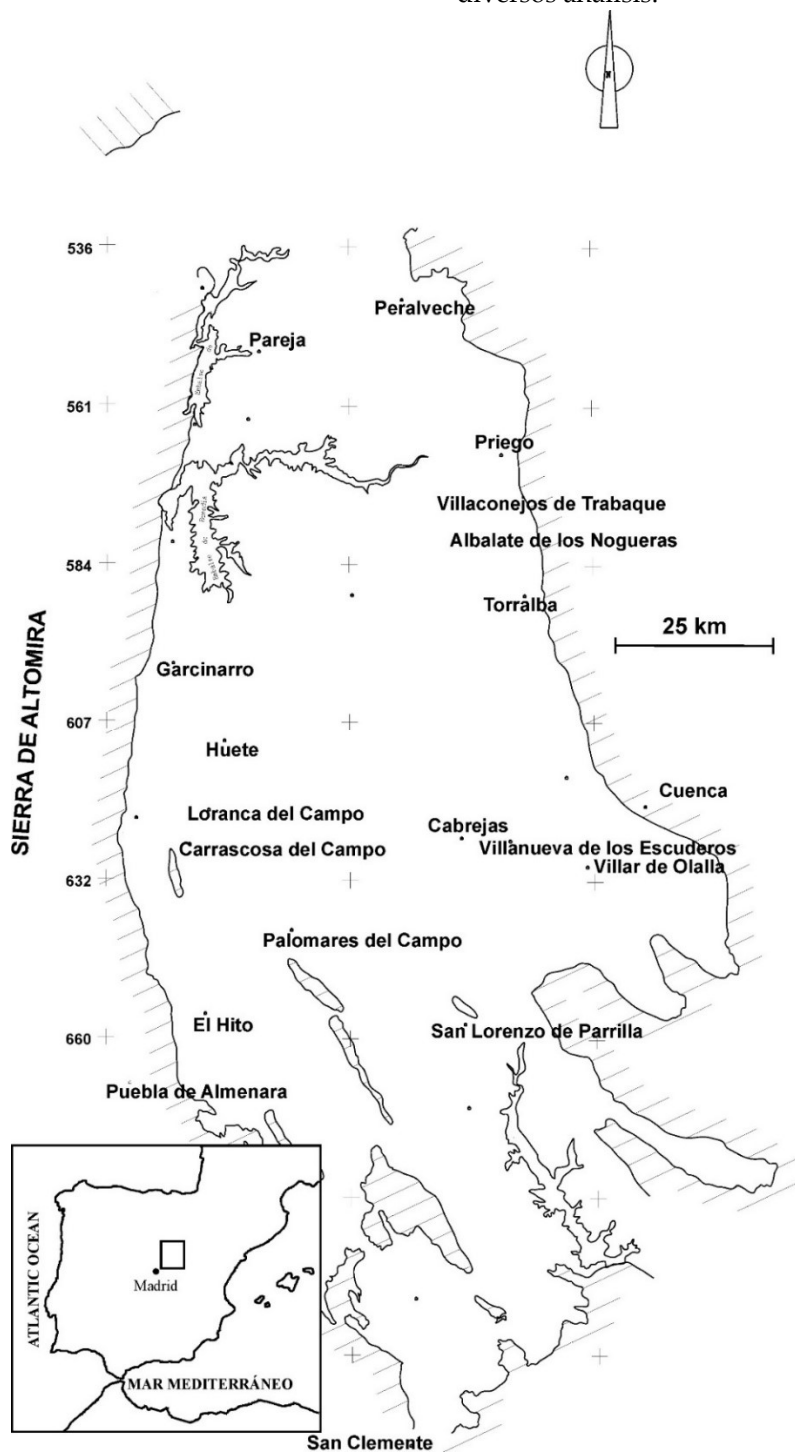
Asimismo, en zonas centrales de la Depresión Intermedia existen acumulaciones importantes de materiales lacustres, fundamentalmente sulfatados y carbonatados en menor medida. El origen de la sedimentación de estos sedimentos es local, ligado a la disolución de rocas carbonatadas (Cretácico) y sulfatadas (anhidritas de la unidad Cretácico-Paleógena).



Los materiales estudiados corresponden a una zona lacustre que no estuvo conectada a los grandes sistemas de abanicos aluviales húmedos de la Depresión Intermedia.

### 3. Metodología

Se estudió el testigo de un sondeo perforado a rotación en materiales del Neógeno por la Compañía Ibérica Sondeos del que, por cuestiones de confidencialidad, no se precisa su posición. Se tomaron un total de 125 muestras a intervalos cercanos a 1 m que se destinaron a la realización de diversos análisis.



*Figura 1. Situación geográfica de la Depresión Intermedia (Cuenca-Guadalajara).*



### 3.1 Extracción y análisis de lípidos (análisis de biomarcadores).

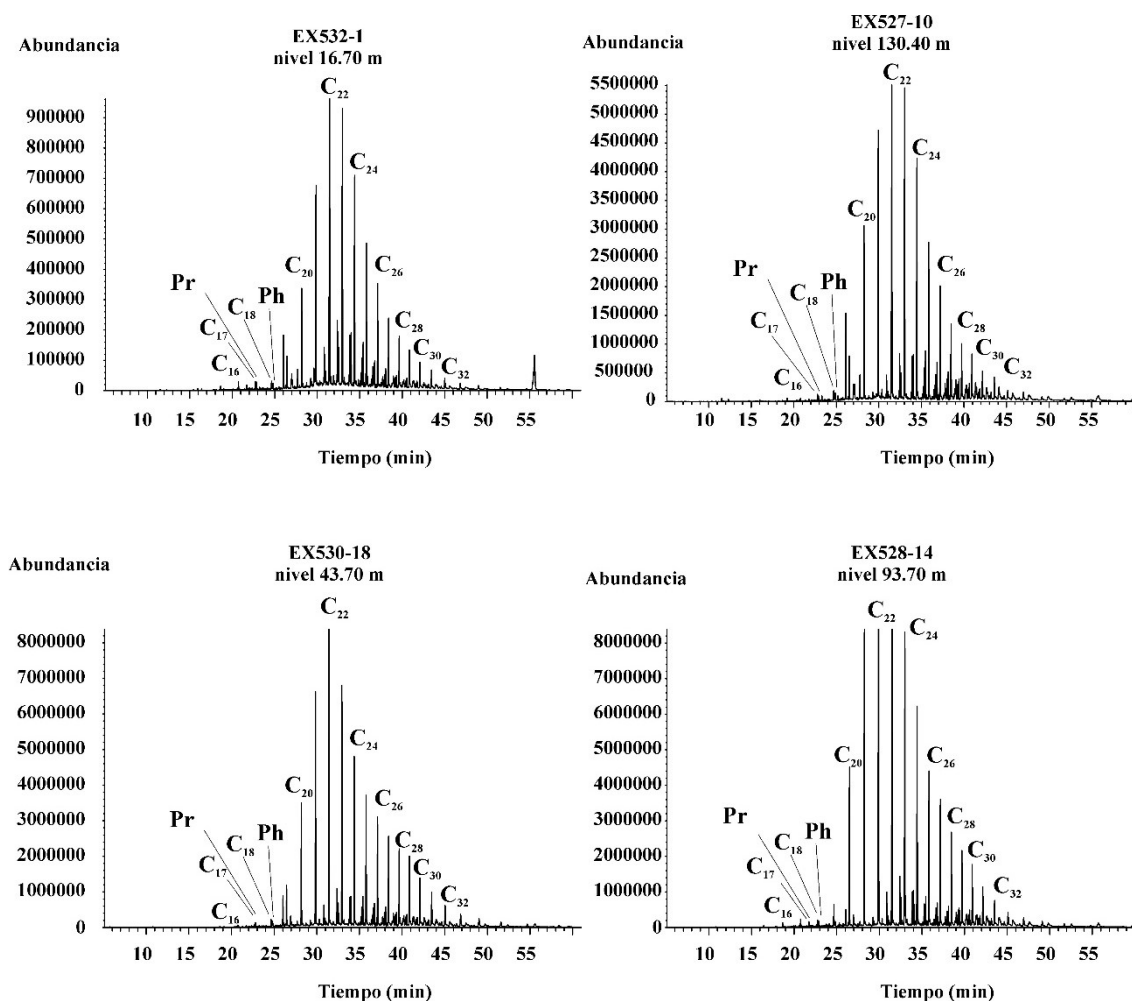
Se molieron aproximadamente 5 g de muestra en seco (50°C, 24 horas). Los biomarcadores se extrajeron con un extractor de disolventes acelerado (Dionex ASE 200) empleando diclorometano/metanol (2:1) a 1500 psi y 175°C.

Los extractos se concentraron utilizando un evaporador rotatorio. Previo al análisis mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), las muestras se metilaron con trimetilsilildiazometano. Para cuantificar

los compuestos se añadió a los extractos un patrón interno (decafluorobifenilo) con una concentración de 1 µg/L. Las muestras se inyectaron en un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con un detector de masas selectivo (HP 5973) y una columna ATM-5 (250 x 0,25 mm; 0,20 µm).

## 4. Resultados

Los cromatogramas de alcanos presentes en las muestras del sondeo muestran una distribución entre la cadena de 17 átomos de carbono y la de 33, con predominancia en C<sub>22</sub> y C<sub>23</sub> principalmente (Figura 2).



**Figura 2.** Distribución de alcanos, pristano (Pr) y fitano (Ph) en diversos cromatogramas correspondientes a muestras tomadas a varias profundidades en el sondeo estudiado.



#### 4.1. Origen de la materia orgánica.

La información sobre el origen de la materia orgánica se determinó a partir de la cadena predominante de alcanos y de diversos índices construidos a partir de la abundancia de estos compuestos (Figura 3). En general, los alcanos presentes en las ceras de la cutícula de las plantas superiores contienen entre 21 y 35 carbonos con una clara predominancia de las cadenas de número impar de carbonos (Rieley *et al.*, 1991).

Se puede observar que la cadena predominante de alcanos a lo largo del sondeo es principalmente la de 21 átomos de carbono, con escasas variaciones, lo que indica un aporte predominante de macrofitas acuáticas (Ficken *et al.*, 2000), aunque restos de plantas superiores (improntas de hojas) son visibles en afloramiento.

$$ACL = [(C_i \times i + C_{i+1} \times (i+1) + C_{i+2} \times (i+2) \dots + C_n \times n)] / (\sum C_i + C_{i+2} + \dots + C_n), \text{ con } i=13, n=33]$$

Los valores del índice ACL en el sondeo oscilan entre 23,0 y 24,0. Se observa una correspondencia entre los valores de ACL y los de la cadena predominante (Figura 3), corroborando un dominio de las macrofitas acuáticas, con algún nivel con predominancia de plantas terrestres. De hecho, los alcanos de muchas macrofitas flotantes y subacuáticas se caracterizan por tener máximos en las cadenas de 21, 23 y 25 carbonos (Ficken *et al.*, 2000), por tanto, de manera generalizada en este sondeo se puede afirmar un origen de la materia orgánica procedente de macrofitas acuáticas, bajo cierta lámina de agua. Cabe resaltar que algunos tramos en los que el valor ACL es inferior a 21, incluso llegando a valores de 18 (niveles 21,0, 26,0, 63,2 y 78,8 m), lo que indica presencia

No obstante, existen excepciones en los niveles situados a 19,0 m, 36,7 m, 47,0 m y 99,5 m en los que predominan las cadenas con 27 y 31 átomos de carbono, lo que indica un mayor aporte de plantas superiores terrestres. Concretamente cuando las cadenas de 31 carbonos son mayoritarias se considera que la materia orgánica fue originada en mayor medida por aporte de plantas de ribera, hierbas y vegetación de pantano (Cranwell *et al.*, 1987; Ficken *et al.*, 1998).

El índice ACL (Average Chain Length: longitud de cadena promedio) mide la longitud de cadena media y permite discriminar mejor el origen de la materia orgánica ya que toma en cuenta toda la distribución de alcanos. Concretamente, permite diferenciar entre el predominio de alcanos de peso molecular bajo y alto (Pancost *et al.*, 2002):

significativa de fitoplancton (Cranwell, 1973). No obstante, cabe mencionar que las cadenas pares inferiores a la cadena 22, como en este caso, también podría indicar que pudieran tener un origen ligado a bacterias fotosintéticas, mientras que las impares hasta 21 podrían proceder de bacterias no fotosintéticas (Han y Calvin, 1969; Han *et al.*, 1980; Grimalt y Albaiges, 1987).

Al igual que el índice ACL, la relación TAR<sub>Hc</sub> (índice de plantas terrígenas-acuáticas) se utiliza para determinar el origen de la materia orgánica. En concreto se utiliza para comparar la predominancia de plantas terrestres (alcanos de alto peso molecular) frente al aporte algal (alcanos de bajo peso molecular) (Silliman *et al.*, 1996):

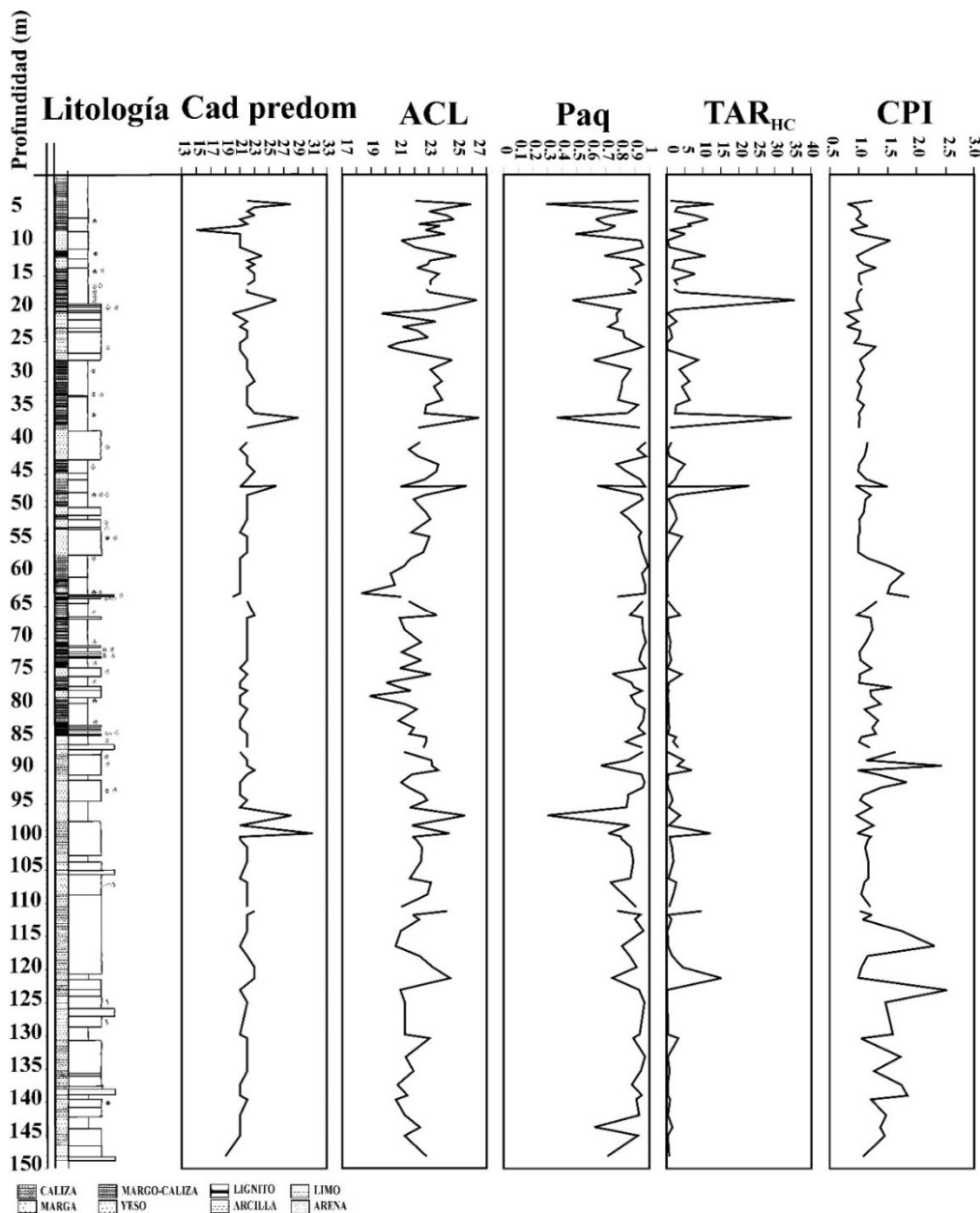
$$TAR_{Hc} = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$$



Un valor elevado de  $TAR_{HC}$  denotara una mayor cantidad de plantas terrestres ( $> 1$ ) mientras que valores más pequeños (cerca de 1) están ligados a un predominio algal.

Generalmente, la parte inferior del sondeo (< 78,0 m) el índice  $TAR_{HC}$  es inferior a 1,

con algún valor próximo a la unidad, indicando un origen algal. Por el contrario, a techo este índice tiene valores frecuentemente superiores a 1, que indica un mayor aporte de materia orgánica terrestre frente a la algal.



*Figura 3. Valores de los diferentes índices de alcanos (cadena predominante, ACL,  $TAR_{HC}$ , Paq y CPI) a lo largo del sondeo estudiado.*



El índice Paq (índice de preferencia de plantas acuáticas) también se emplea para determinar el origen de la materia orgánica. Mide la abundancia relativa de las cadenas de 23 y 25 átomos de carbono,

características de macrofitas flotantes y subacuáticas, frente a las cadenas de 29 y 31, características de plantas terrestres (Ficken *et al.*, 1998):

$$\text{Índice Paq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$$

Los intervalos calculados por Ficken *et al.* (1998) para diferenciar un origen u otro de la materia orgánica son: < 0,1-plantas terrestres; entre 0,1 y 0,4-macrofitas emergentes; entre 0,4 y 1-macrofitas subacuáticas y flotantes.

valores del índice Paq, indicando un incremento de la contribución de plantas terrestres y disminución de la lámina de agua.

#### 4.2 Madurez de materia orgánica.

Los valores del índice Paq en el sondeo están comprendidos entre 0,3 y 1,0, lo que indica un aporte mayoritario de macrofitas acuáticas frente a las plantas terrestres. Es significativo que, en la mayor parte de los casos los valores oscilan entre 0,8 y 1,0, que están ligados a macrofitas subacuáticas y flotantes (Ficken *et al.*, 1998), indicando una lámina de agua de cierto espesor.

En general, se observa una distribución de alcanos en forma de “campana de Gauss” (Figura 2), sin que haya predominancia de cadenas impares sobre pares, lo que, a priori indica madurez de la materia orgánica.

Aunque la predominancia de macrofitas es significativa, en los 78,0 m superiores se observa una tendencia descendente de los

La madurez de la materia orgánica también se evaluó utilizando el índice de preferencia de carbonos (CPI), que revela la predominancia entre las cadenas impares sobre las pares en un rango determinado de cadenas de alcanos:

$$\text{CPI} = (\sum n\text{-}C_{23-31} \text{ (impar)} + \sum n\text{-}C_{25-33} \text{ (impar)}) / (\sum n\text{-}C_{24-32} \text{ (par)})$$

Por lo general, valores bajos del índice CPI (próximos a 1) indican que la muestra es madura mientras que valores altos (> 2) sugieren que la muestra es inmadura (Tissot y Welte 1984). También el índice CPI puede mostrar los diferentes aportes de especies vegetales (Cranwell, 1973; Rieley *et al.*, 1991; Farrimond y Flanagan, 1996; Zhang *et al.*, 2004). Valores muy altos (> 4-5) son típicos de plantas terrestres (Eglinton y Hamilton, 1963; Collister *et al.*, 1994) mientras que valores cercanos a 2 son más típicos de plantas acuáticas.

CPI son próximos a 1 (< 1,5) lo que indica la madurez de la materia orgánica.

## 5. Conclusiones

En el caso de las muestras de este estudio (Figura 3), salvo algunas excepciones (como en 116,5 m y 123,1 m) los valores del índice

A partir de los índices de alcanos presentes en las muestras de un sondeo perforado en materiales lacustres del Neógeno, frecuentes en España Central, se concluyó que, en la mayor parte de los casos, la materia orgánica procedía de macrofitas acuáticas ya que el alcano predominante fue el de 23 átomos de carbono. Los valores del índice ACL (entre 23 y 24) corroboran esta interpretación. Aunque la predominancia de macrofitas es significativa en todo el sondeo, en los 78,0 m superiores se observa una tendencia a un



incremento de la contribución de plantas terrestres y disminución de la lámina de agua.

En lo que se refiere a la madurez de la materia orgánica, se observó en todas las muestras una distribución de alcanos en forma de campana de Gauss. Asimismo, la mayor parte de los valores del CPI a lo largo de todo el sondeo estaban comprendidos entre 0,8 y 1,2, lo que indica la madurez de la materia orgánica, puede estar ligado a procesos geotérmicos ya que

la presión litostática es baja, con un máximo de 150 m de potencia. Cabe resaltar que, en afloramiento, la mayor parte de las calizas y calizas arcillosas presentes en el sondeo tienen olor fétido en fractura reciente.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación parcial de la Cátedra Fundación Cepsa UPM y financiación parcial del Proyecto DIGIECOQUARRY (101003750).

### Referencias

- Collister, J.W., Litchfouse, E., Hieshima, G., Hayes, J.M. (1994). Partial resolution of sources of n-alkanes in the saline portion of the Parachute Creek Member, Green River Formation (Piceance Creek Basin, Colorado). *Organic Geochemistry*, 21, 645-659.
- Cranwell, P.A. (1973). Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to postglacial environment change. *Freshwater Biology*, 3, 259-265.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N. (1987). Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II. *Organic Geochemistry*, 11, 513-527.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J. (1963). Epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322-1335.
- Farrimond, P., Flanagan, R.L. (1996). Lipid stratigraphy of Flandrian peat bed (Northumberland, UK), comparison with the pollen record. *The Holocene*, 6, 69-74
- Ficken, K.J., Li, B., Eglinton, G., Swain, D.L. (2000). An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 31, 745-749.
- Ficken, K.J., Barber, K.E., Eglinton, G. (1998). Lipid biomarker,  $\delta^{13}\text{C}$  and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia. *Organic Geochemistry*, 28, 217-237.
- Grimalt, J.O., Albaiges, J. (1987). Sources and occurrence of  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{22}$  n-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments. *Geochimica et Cosmochimica*, 51, 1379-1384
- Han, J., Calvin, M. (1969). Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbiological activity in sediments. *Proceedings of the National Academy of Science, USA*, 64, 436-443.
- Han, J., McCarthy, E.D., Van Hove, W., Calvin, M., Bradley, W.H. (1980). Organic Geochemical studies II: a preliminary report on the distribution of aliphatic hydrocarbons in algae, in bacteria, and in recent lake sediment. *Proceedings of the National Academy of Science, USA* 59, 29-37.
- Pancost, R.D., Baas, M., Van Geel, B., Sinninghe Damsté, J.S. (2002). Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: An example from a sub-boreal ombrotrophic. *Organic Geochemistry*, 33, 675-690.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G. (1991). The biogeochemistry of Ellesmere Lake, UK-I source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary record. *Organic Geochemistry*, 17, 901-912.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Bourbonniere, R.A. (1996). Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. *Organic Geochemistry*, 24, 463-472.
- Tissot, B.P., Welte, D.H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokio.
- Torres, T., Zapata, J.L. (1986). Evolución Cenozoica de la Depresión Intermedia (Cuenca-Guadalajara). *Acta Geológica Hispánica*, 21, 437-442.
- Torres, T., Junco, F., Zapata, J.L., Plaza J. (1984a). Similitud de procesos sedimentarios del Neógeno de la Cuenca del Tajo y de la Depresión Intermedia. *Actas I Congreso Nacional de Geología*, 285-305.



Torres, T., Zapata, J.L., Portero, J. (1984b). El Terciario de la Depresión Intermedia entre la Sierra-nía de Cuenca y la Sierra de Altomira. Libro Jubilar de José María Ríos, vol II, IGME, Madrid, 558-564.

Zhang, Z., Zhao, M., Yang, X., Wang, S., Jiang, X., Oldfiend, F., Eglinton, G. (2004). Hydrocarbon biomarker record for the last 400 kyr of plant input to Lake Hequing, southwestern China. *Organic Geochemistry*, 35, 595-613.





## Suscetibilidade magnética de xistos negros associados a mineralizações de Cu em Portugal: correlação com a mineralogia e composição química.

*Magnetic susceptibility of black shales associated with Cu mineralization in Portugal: correlation with mineralogy and geochemical composition.*

Laranjeira, V.<sup>1</sup>, Ribeiro, J.<sup>2</sup>, Moreira, N.<sup>3</sup>, Nogueira, P.<sup>4</sup>, Sant'Ovaia, H.<sup>5</sup>, Flores, D.<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Universidade do Porto; Instituto de Ciências da Terra - Pólo Porto, vanessa.laranjeira@fc.up.pt

<sup>2</sup> Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra; Instituto de Ciências da Terra - Pólo Porto, joana.ribeiro@uc.pt

<sup>3</sup> Instituto de Investigação e Formação Avançada, Universidade de Évora; Instituto de Ciências da Terra - Pólo Évora, nafm@uevora.pt

<sup>4</sup> Departamento de Geociências, Universidade de Évora; Instituto de Ciências da Terra - Pólo Évora, pmn@uevora.pt

<sup>5</sup> Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Universidade do Porto; Instituto de Ciências da Terra - Pólo Porto, hsantov@fc.up.pt

<sup>6</sup> Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Universidade do Porto; Instituto de Ciências da Terra - Pólo Porto, dflores@fc.up.pt

**Resumo:** Na Zona Ossa-Morena (ZOM), nomeadamente na Faixa Metalogénica Sousel-Barrancos, estão identificados depósitos de Cu associados a filões mineralizados cuja génese resultou da circulação de fluidos hidrotermais. Muitos destes depósitos ocorrem espacialmente associados a xistos negros (XN) datados do Silúrico. Este trabalho tem como objetivo determinar a suscetibilidade magnética de amostras de XN, de afloramento e sondagens, ocorrentes na ZOM, e correlacionar as propriedades magnéticas com a sua composição química e mineralógica. A suscetibilidade magnética das 39 amostras de XN estudadas varia entre  $0,66 \times 10^{-8}$  e  $20,26 \times 10^{-8} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ . Aos valores mais elevados ( $>7 \times 10^{-8} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ ) correspondem as amostras que apresentam a concentração de Fe mais elevado, localizadas na zona de oxidação. A microscopia eletrónica de varrimento com microanálise por raios-X permitiu confirmar a maior abundância de óxidos de Fe nas amostras em que a suscetibilidade magnética apresenta os valores mais elevados.

**Palavras-chave:** concentração de Fe, depósitos de Cu, mineralogia magnética, zona Ossa-Morena.

**Abstract:** In the Ossa-Morena Zone (OMZ), namely in the Sousel-Barrancos Metallogenic Belt, Cu deposits are identified associated with mineralized veins, which genesis resulted from the circulation of hydrothermal fluids. Several of these deposits occur spatially associated with black shales (BS) dating from the Silurian. This work aims to determine the magnetic susceptibility of BS samples, from outcrops and drill cores, occurring in OMZ, and to correlate the magnetic properties with their chemical and mineralogical composition. The magnetic susceptibility of the 39 studied BS varies between  $0,66 \times 10^{-8}$  and  $20,26 \times 10^{-8} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ . The highest values ( $>7 \times 10^{-8} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ ) correspond to samples that present the highest values of Fe concentration, located in the oxidation zone. The high-resolution scanning electron microscopy with X-ray microanalysis allowed confirming the greater abundance of Fe oxides in the samples in which the magnetic susceptibility presents the highest values.

**Keywords:** Cu deposits, Fe concentration, magnetic mineralogy, Ossa-Morena zone.



## 1. Introdução

O estudo do comportamento magnético das rochas e dos seus minerais constituintes pode ser realizado através da determinação de parâmetros magnéticos, como a suscetibilidade magnética (K). A suscetibilidade magnética é uma propriedade física inerente às rochas e pode definir-se como a capacidade que uma determinada rocha ou mineral tem em se magnetizar na presença de um campo magnético (Hunt *et al.*, 1995).

Quando uma rocha ou mineral são expostos a um campo magnético (H) adquire uma magnetização induzida (M). A razão entre o campo magnético aplicado e a respetiva magnetização induzida é representada pela suscetibilidade magnética ( $K = M/H$ ), parâmetro indicador da tendência de um determinado material magnetizar (Sant'Ovaia *et al.*, 2013).

Este parâmetro tem aplicações diversas, nomeadamente em estudos ambientais, estudos de anisotropia de suscetibilidade magnética em rochas magmáticas, bem como em reconstruções paleoclimáticas e paleodeposicionais (Potter, 2007; da Silva *et al.*, 2013).

Os valores de suscetibilidade magnética são controlados pela presença e comportamento magnético dos minerais numa rocha, podendo assim correlacionar-se com a presença de determinados elementos químicos, nomeadamente o Fe. Assim, os minerais com Fe, como os óxidos de Fe, óxidos de Fe-Ti e sulfuretos de Fe que podem estar presentes nas rochas, influenciam os valores de suscetibilidade magnética.

Face ao exposto, os objetivos deste trabalho passam por determinar a suscetibilidade magnética de amostras de xistos negros (XN) do Silúrico correlacionando as

propriedades magnéticas destas rochas com sua composição química e mineralógica, inferindo a natureza destas rochas e a sua possível relação com as mineralizações presentes na região.

## 2. Enquadramento geológico

Tendo em conta as características dos depósitos e ocorrências minerais presentes, a ZOM (Figura 1A) foi subdividida em diferentes faixas metalogénicas (Figura 1B; Oliveira, 1986; Mateus *et al.*, 2013); de Norte para Sul: (1) Arronches - Campo Maior; (2) Alter do Chão - Elvas; (3) Sousel - Barrancos; (4) Arraiolos - Sto. Aleixo; (5) Montemor-o-Novo - Ficalho e (6) S. Cristóvão - Beja - Serpa.

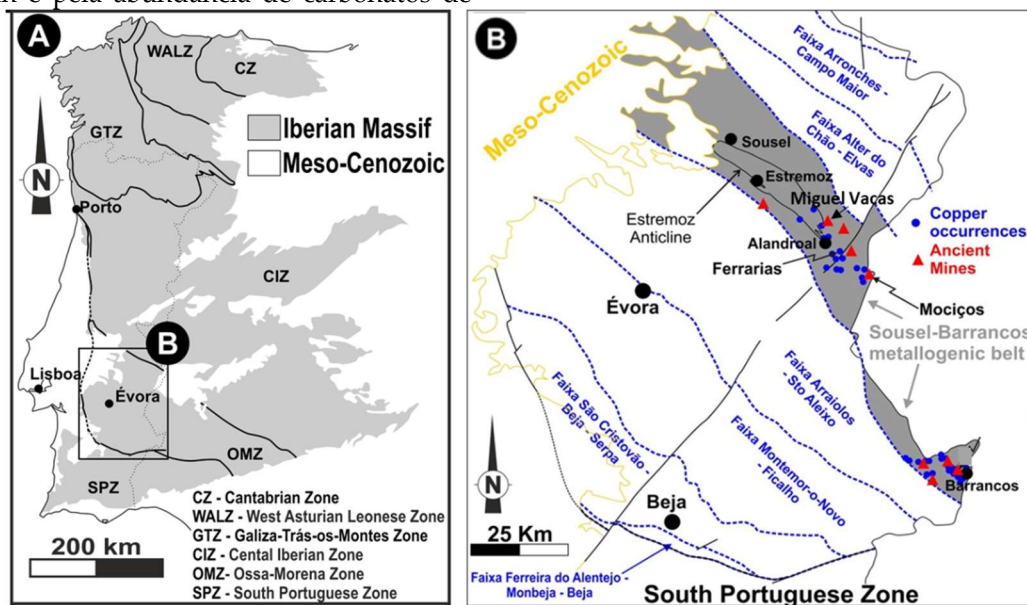
Nos domínios portugueses da Faixa Metalogénica Sousel-Barrancos definem-se dois importantes núcleos de antigas minas de Cu, exploradas durante os séculos XIX e XX (Figura 1B): (1) do Alandroal, onde se inserem as minas do Bugalho, Mociços, Miguel Vacas e, Zambujeira, e (2) de Barrancos, onde se inserem, por exemplo, as minas de Minancos, Aparis, Botefa e Defesa das Mercês (Matos e Filipe, 2013; Mateus *et al.*, 2013). Para além das antigas minas, outras ocorrências de Cu-Fe, como por exemplo, a de Ferrarias (Alandroal), é também reportada (Mateus *et al.*, 2013).

Estas mineralizações de Cu estão associadas a estruturas filonianas, com vários estágios evolutivos desde a deposição primária de sulfuretos (localizado a profundidades superiores a 80 m), aos processos tardios de enriquecimento supergénico (localizado a níveis mais superficiais, inferiores a 80 m de profundidade) (Fernandes, 2012; Mateus *et al.*, 2013; Maia *et al.*, 2019, 2020). As estruturas filonianas comportam preenchimentos hidrotermais polifásicos (Mateus *et al.*, 2013 e 2020), apresentando quartzo, carbonatos e sulfuretos incluindo calcopirite, pirite, arsenopirite, esfalerite,



pirrotite e galena. À superfície é possível identificar domínios de oxidação e de enriquecimento supergénico, evidenciado pela presença de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e pela abundância de carbonatos de

Cu, como a malaquite (Mateus *et al.*, 2003 y 2013).



**Figura 1.** A) Enquadramento da área estudada nas zonas paleogeográficas do Maciço Ibérico (Ribeiro *et al.*, 2007); B) Zaixas Metalogénicas da ZOM com destaque (a cinzento) para a Faixa de Sousel-Barrancos de onde são provenientes as amostras estudadas (adaptado de Oliveira, 1986; Mateus *et al.*, 2013; Matos e Filipe, 2013).

Estas estruturas filonianas têm sido interpretadas como estando relacionadas com as fases tardias da orogenia Varisca, desenvolvidas em condições frágeis (p.e. Mateus *et al.*, 2013; Moreira *et al.*, 2017; Maia *et al.*, 2020), cortando sucessões de idade paleozóica. Um olhar mais atento, revela uma relação espacial entre várias destas ocorrências e a presença de xistos negros (XN), intercalados com liditos e quartzitos negros, agrupados na Formação dos Xistos com Nódulos (Fig. 1B), de idade Silúrica (Oliveira *et al.*, 1991; Piçarra, 2000; Araújo *et al.*, 2013). Os litótipos desta formação são caracterizados pela presença de matéria orgânica disseminada resultante da deposição em ambientes essencialmente anóxicos/euxínicos (Piçarra, 2000; Carvalho *et al.*, 2019; Roseiro *et al.*, 2020).

Embora vários trabalhos tenham sido realizados nas mineralizações filonianas de Cu presentes na Faixa Metalogénica Sousel-Barrancos para caracterização e compreensão dos processos mineralizantes (Oliveira, 1986; Mateus *et al.*, 2003 y 2013; Fernandes, 2012; Moreira *et al.*, 2017; Maia *et al.*, 2019 y 2020), só recentemente alguns trabalhos se têm focado no estudo dos XN da Formação de Xistos com Nódulos de forma a compreender a relação entre as mineralizações de Cu e a presença de matéria orgânica dispersa nestes litótipos.

### 3. Amostragem e metodologias

Para este trabalho foram seleccionadas 39 amostras de XN pertencentes à Faixa Metalogénica de Sousel-Barrancos: 8 amostras de afloramento colhidas na região de Alandroal (6 das quais proximais às ocorrências de Mociços e Ferrarias e 2



afastadas de zonas com mineralizações), 2 amostras de afloramento colhidas na região de Barrancos, localizadas afastadas de mineralizações, e 29 amostras de 5 sondagens realizadas na antiga mina de Miguel Vacas, também no setor do Alandroal.

Uma porção representativa de cada amostra foi seca e moída para obtenção de frações <1 mm para determinação da suscetibilidade magnética e análise por microscopia eletrónica de varrimento com microanálise por raios-X (MEV-EDX), e <212 µm para determinação da composição química.

A medição da suscetibilidade magnética foi realizada com a balança AGICO KAPPABRIGE KLY-4S e suportada pelo software SUMEAN na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e Instituto de Ciências da Terra - Pólo do

Porto. As medições em cada amostra foram realizadas em triplicado, a partir das quais se calculou o valor médio.

Para a análise de MEV-EDX foram preparadas superfícies polidas de rocha de acordo com a norma ISO 7404-2 (2009). As análises através de MEV-EDX foram efetuadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto, e teve como objetivo de auxiliar a identificação e caracterização da mineralogia presente nas amostras estudadas. Para a determinação da composição química, as amostras foram analisadas por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo após digestão com solução ácida de H<sub>2</sub>O-HF-HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>, no *Bureau Veritas Mineral Laboratories* (Canada). A análise de materiais de referência, duplicados e brancos foi realizada para garantia e controlo de qualidade.

#### 4. Resultados e discussão

**Tabela 1.** Valores mínimos, máximos e médios para a suscetibilidade magnética (SM) e concentração em Fe nas amostras estudadas (N representa o número de amostras).

| Região       |                           | N | SM (x10 <sup>-8</sup> m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ) |        |       | Fe (%) |        |       |
|--------------|---------------------------|---|---|--------|-------|--------|--------|-------|
|              |                           |   | Mínimo  | Máximo | Médio | Mínimo | Máximo | Médio |
| Alandroal    | Próximo da mineralização  | 6 | 2,11  | 15,9   | 8,27  | 0,52   | 5,54   | 3,47  |
|              | Afastado da mineralização | 2 | 12,0  | 12,9   | -     | 3,22   | 5,32   | -     |
| Barrancos    | Afastado da mineralização | 2 | 1,60  | 1,78   | -     | 0,23   | 0,63   | -     |
| Miguel Vacas | MV S1                     | 5 | 1,64  | 15,7   | 5,62  | 0,84   | 5,74   | 2,65  |
|              | MV S2                     | 6 | 1,28  | 20,3   | 8,19  | 0,88   | 7,63   | 3,70  |
|              | MV S3                     | 5 | 1,52  | 8,34   | 4,21  | 1,06   | 5,11   | 2,76  |
|              | MV S4                     | 6 | 0,85  | 10,2   | 4,93  | 0,42   | 5,02   | 3,14  |
|              | MV S5                     | 7 | 0,66  | 3,92   | 2,15  | 0,69   | 3,74   | 1,66  |

Na tabela 1 apresentam-se os valores mínimos, máximos e médios da

suscetibilidade magnética por unidade de massa (x10<sup>-8</sup> m<sup>3</sup>kg<sup>-1</sup>) e da concentração de Fe



(%) determinados nas amostras de XN em estudo.

**Tabela 2.** Valores médios de suscetibilidade magnética por unidade de massa (SM) para diferentes rochas, óxidos de Fe e sulfuretos de Fe (adaptado de Hunt et al., 1995).

| SM<br>( $\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ) | Rochas   |          |         | Óxidos de Fe |          |          | Sulfuretos de Fe |         |             |
|--|----------|----------|---------|--------------|----------|----------|------------------|---------|-------------|
|  | Argilito | Ardósia  | Arenito | Hematite     | Goethite | Limonite | Magnetite        | Pirite  | Pirrotite   |
|  | 3 - 886  | 0 - 1400 | 0 - 931 | 10 - 760     | 26 - 280 | 66 - 74  | 20000 - 110 000  | 1 - 100 | 10 - 30 000 |

Verifica-se que os valores da suscetibilidade magnética nas amostras de afloramento das regiões do Alandroal e de Barrancos variam entre  $1,60 \times 10^{-8}$  e  $15,9 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , enquanto nas amostras de sondagem (Miguel Vacas) oscilam entre  $0,66 \times 10^{-8}$  e  $20,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ .

As amostras de afloramento da região do Alandroal, colhidas próximo das mineralizações de Mociços e Ferrarias, apresentam valores relativamente altos ( $> \approx 7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ), com exceção para uma amostra. As amostras provenientes de locais afastados de mineralizações apresentam valores consistentemente mais elevados (entre  $12,0 \times 10^{-8}$  e  $12,9 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ). Por outro lado, as amostras de afloramento de Barrancos apresentam valores significativamente mais baixos ( $< 1,8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ). Nas amostras de sondagem, colhidas a diferentes profundidades, a suscetibilidade magnética apresenta uma variabilidade significativa. No entanto, do total das 29 amostras de sondagem, apenas 6 apresentam suscetibilidade magnética  $> 7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  (cinco das quais a profundidades inferiores a 80 m), sendo que as restantes apresentam valores inferiores. Os valores obtidos são todos eles compatíveis com o intervalo de valores de suscetibilidade magnética obtidos em arenitos e argilitos (Tabela 2; Hunt et al., 1995), aproximando-se geralmente dos valores inferiores dos intervalos em causa.

Relativamente à concentração de Fe para as amostras de afloramento do Alandroal próximo da mineralização, os valores variam entre 0,52% e 5,54% com valor médio de 3,47%, enquanto os valores das amostras localizadas afastadas da mineralização oscilam entre 3,22% e 5,32% com valor médio de 4,27%. Em Barrancos os valores são significativamente mais baixos (0,23 - 0,63%). Nas amostras de sondagem (Miguel Vacas) os valores variam entre 0,42% e 7,63% e o valor médio da concentração de Fe nas diferentes sondagens varia entre 1,66 % e 3,70%.

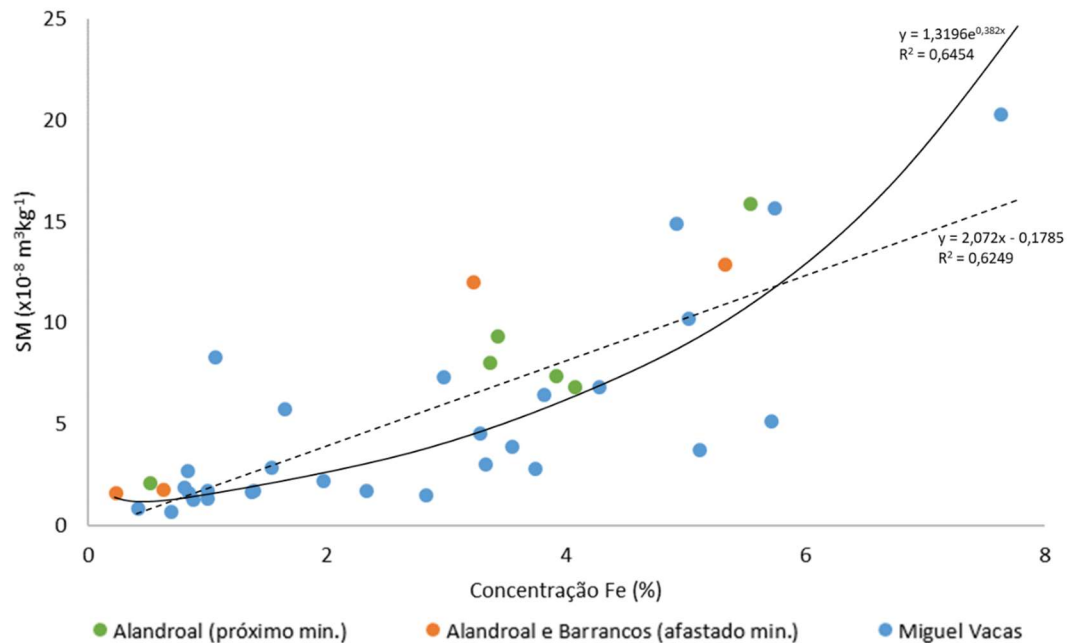
Os valores de suscetibilidade magnética e a concentração de Fe nas amostras estudadas apresentam uma correlação positiva forte, considerando a correlações do tipo linear  $R = + 0,79$  e exponencial  $R = + 0,80$  entre as duas variáveis (Figura 2 e Tabela 3), ou seja, a suscetibilidade magnética é tendencialmente mais elevada nas amostras com maiores concentrações de Fe.

Ao observar os dois tipos de curvas de correlação, linear e exponencial, em relação ao conjunto de dados estudados (Figura 2), a que melhor parece adequar-se é a correlação exponencial, embora a diferença seja pouco significativa ( $R^2 = 0,65$  na correlação exponencial versus  $R^2 = 0,62$  na correlação linear; Figura 2 e Tabela 3). O valor de  $R^2$  para a correlação exponencial indica que 65% da variabilidade da variável dependente (suscetibilidade magnética) pode ser explicadas pela concentração de Fe nas amostras. Tal facto é expectável, muito embora a correlação direta não seja



obrigatória, uma vez que o valor da suscetibilidade magnética medida depende da fase mineralógica portadora de Fe, bem

como de toda a restante mineralogia das amostras.



**Figura 2.** Variação dos valores de suscetibilidade magnética (SM) com a concentração de Fe nas amostras dos diferentes setores com representação das correlações linear e exponencial.

Contudo, o tipo de correlação mais adequado se as amostras forem separadas em diferentes populações amostrais é menos claro. Com efeito, para as amostras superficiais coletadas junto das ocorrências de Mociços e Ferrarias e as amostras de sondagem de Miguel Vacas localizadas na zona de oxidação (profundidade < 80 m; Fernandes, 2012) apresentam um valor de  $R^2$  superior considerando uma correlação exponencial (Tabela 3 e Figura 3). Por outro

lado, as amostras de afloramento coletadas em áreas afastadas de zonas mineralizadas (Barrancos e Alandroal) e as amostras de sondagem de Miguel Vacas localizadas na zona de sulfuretos primários (profundidade > 80 m; Fernandes, 2012) apresentam valores semelhantes para ambas as tipologias de correlação, embora com maior coeficiente de determinação aplicando uma correlação linear (Tabela 3 e Figura 3).

**Tabela 3.** Coeficiente de correlação de Pearson (R) e de determinação ( $R^2$ ) para o conjunto de todas e para as diferentes populações amostrais para correlações do tipo linear e exponencial.

|                                     | Total de amostras      | Alandroal (próximo mineralizações) | Alandroal e Barrancos (afastado mineralizações) | Miguel Vacas (prof. < 80 m) | Miguel Vacas (prof. > 80 m) |
|-------------------------------------|------------------------|------------------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| Número de amostras                  | 39                     | 6                                  | 4   | 22                          | 7                           |
| Correlação linear<br>$R^2$ (R)      | 0,62<br>(+0,79)        | 0,79<br>(+0,89)                    | <b>0,90</b><br>(+0,95)                          | 0,54<br>(+0,73)             | <b>0,92</b><br>(+0,96)      |
| Correlação exponencial<br>$R^2$ (R) | <b>0,65</b><br>(+0,80) | <b>0,87</b><br>(+0,93)             | 0,89<br>(+0,94)                                 | <b>0,65</b><br>(+0,81)      | 0,89<br>(+0,94)             |



Os valores de suscetibilidade magnética mais elevados ( $> 7 \times 10^{-8} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ ) são obtidos, em geral, nas amostras superficiais (na zona de oxidação), com exceção para uma amostra coletada na zona dos sulfuretos primários em Miguel Vacas (Figura 3), apresentando concentrações de Fe variáveis entre 1,06 e 7,63 %. Tal facto poderá resultar da diferença entre os minerais portadores

de Fe presentes. Com efeito, as amostras de afloramento apresentam geralmente valores mais altos de suscetibilidade magnética para a mesma concentração de Fe quando comparadas com as amostras de sondagem de Miguel Vacas quer nos domínios de oxidação, quer dos sulfuretos primários (Figura 3).

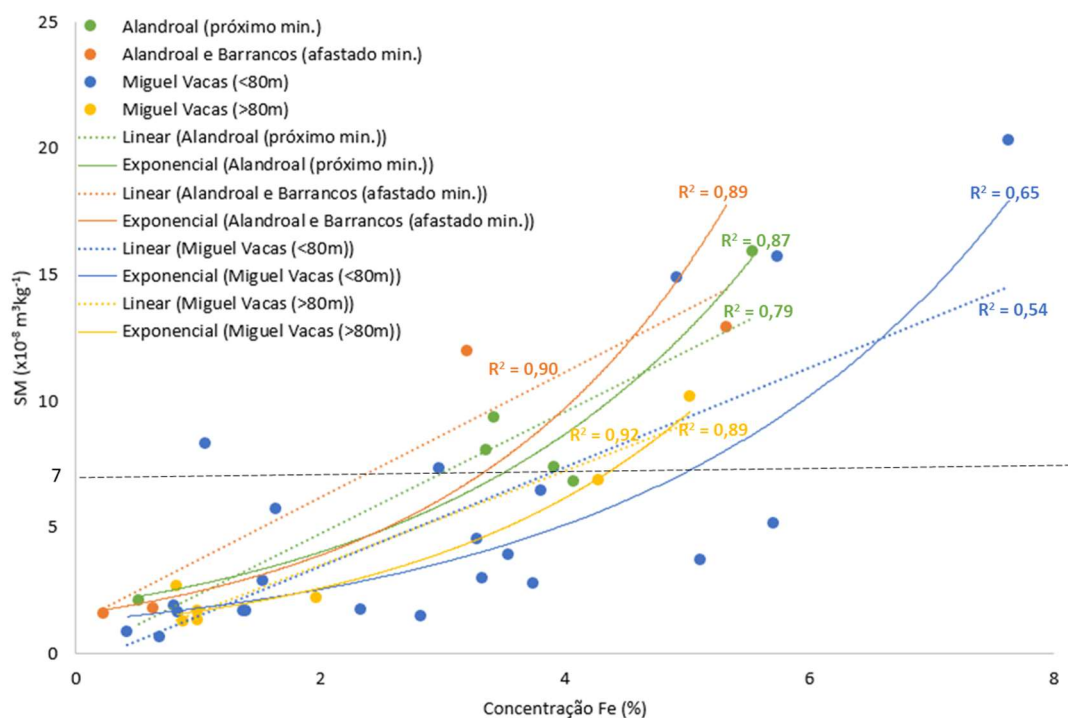


Figura 3. Variação dos valores de suscetibilidade magnética (SM) com a concentração de Fe nas amostras dos diferentes setores com representação da correlação linear e exponencial.

Nas amostras de sondagem, o comportamento das correlações é em tudo semelhante nas amostras da zona oxidada (profundidade  $< 80\text{m}$ ) e na zona dos sulfuretos primários (profundidade  $> 80\text{m}$ ), embora sete amostras da zona oxidada se destaquem devido aos elevados valores de suscetibilidade magnética para concentrações semelhantes de Fe. Estes valores de suscetibilidade magnética mais elevados podem ser um indicador dos níveis enriquecidos em óxidos e hidróxidos de Fe, que apresentam geralmente valores mais elevados de suscetibilidade magnética (Tabela 2; Hunt et al., 1995).

Contudo, as amostras de sondagem de Miguel Vacas estão associadas, em geral, a valores de suscetibilidade magnética relativamente mais baixos para igual concentração de Fe. Tal facto poderá indicar a presença de sulfuretos de Fe, nomeadamente a pirite que apresenta geralmente valores mais baixos de suscetibilidade magnética em relação aos óxidos de Fe (Tabela 2; Hunt et al., 1995), como um dos minerais portadores de Fe.

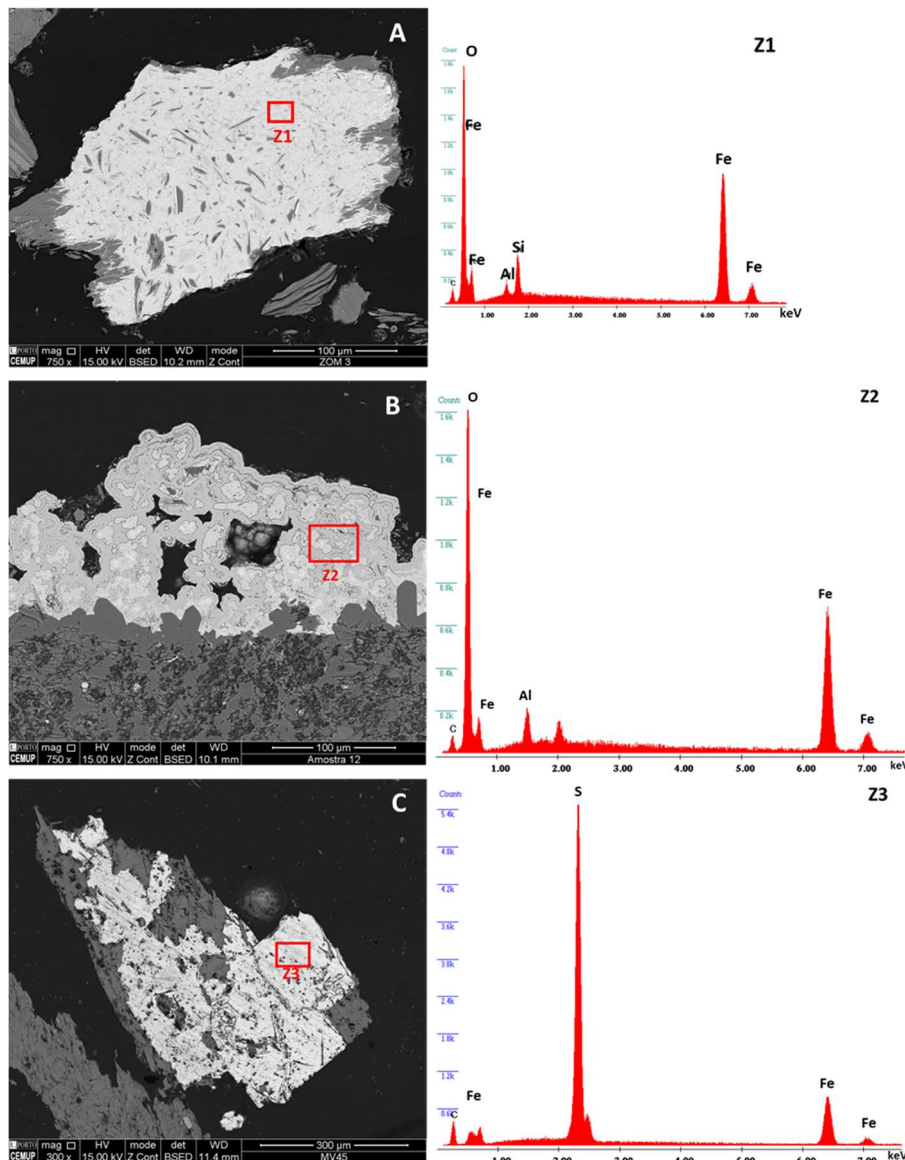
Para reforçar a discussão anterior, foram analisadas por MEV-EDX 4 amostras de



afloramento da região do Alandroal, 1 amostra de afloramento de Barrancos e 7 amostras de sondagem (Miguel Vacas).

Nas amostras superficiais da região do Alandroal foi possível identificar a presença de óxidos de Fe (Figura 3A, espectro Z1), enquanto em Barrancos não foram observados óxidos ou sulfuretos de Fe,

corroborando assim os baixos valores de suscetibilidade magnética obtidos nestas amostras. Por outro lado, nas amostras de sondagem de Miguel Vacas foi possível identificar óxidos de Fe nas amostras localizadas a profundidades < 80 m (Figura 3B, espectro Z2) e sulfuretos de Fe nas amostras localizadas a profundidades > 80 m (Figura 3C, espectro Z3).



**Figura 4.** Imagens de MEV e espectros EDX de A) óxidos de Fe (Z1) em amostra de afloramento do Alandroal; B) óxidos de Fe (Z2) em amostra de Miguel Vacas localizada na zona de oxidação; C) pirite (Z3) em amostra de Miguel Vacas localizada na zona de sulfuretos primários.

A mineralogia e o quimismo apresentados nestes estudos por MEV-EDX parecem

corroborar as hipóteses acima mencionadas. Contudo, e para uma melhor





caracterização do papel das diferentes fases minerais nos valores de suscetibilidade magnética obtidos, será fundamental a caracterização e quantificação das fases minerais presentes em cada uma das amostras (utilizando técnicas de difração de Raios-X e/ou análises petrográficas com análise modal das diferentes fases presentes).

### 5. Considerações finais

O estudo da suscetibilidade magnética dos XN da Formação Xistos com Nódulos revelou poder ser uma ferramenta útil na correlação com a mineralogia magnética e composição química destas rochas.

Os valores de suscetibilidade magnética e da concentração de Fe nas amostras estudadas apresentam uma forte correlação positiva entre si, contudo com variações se forem definidas diferentes populações amostrais.

Os valores de suscetibilidade magnética mais elevados são obtidos nas amostras localizadas nas zonas superficiais da região do Alandroal e de Miguel Vacas (na zona de oxidação a profundidades inferiores a 80 m).

Nas amostras de sondagem de Miguel Vacas destacam-se sete amostras da zona oxidada (profundidade < 80 m) que apresentam valores mais elevados e que pode ser indicador dos níveis enriquecidos em óxidos e hidróxidos de Fe, tendo a sua presença sido comprovada com o auxílio do MEV-EDX. No geral, as amostras de Miguel Vacas estão associadas a valores de suscetibilidade magnética relativamente mais baixos para igual concentração de Fe, o que poderá indicar a presença de sulfuretos de Fe, particularmente a pirrite, que foi identificada através do MEV-EDX e que corrobora os resultados obtidos.

### Agradecimentos

Este trabalho é apoiado por financiamento nacional atribuído pela FCT - Fundação para a Ciência e Tecnologia, I.P., através dos projetos UIDB/04683/2020 e UIDP/04683/2020. Vanessa Laranjeira agradece o financiamento da bolsa de doutoramento (SFRH/BD/137567/2018) atribuída pela FCT e pela UE, através de fundos nacionais e do Fundo Social Europeu (FSE). N. Moreira e P. Nogueira agradecem o contributo do projeto ZOM-3D (ALT20-03-0145-FEDER-000028), financiado pelo Alentejo 2020 através do FEDER/FSE/FEEI.

### Referências

- Araújo, A., Piçarra, J.M., Borrego, J., Pedro, J., Oliveira, J.T. (2013). As Regiões Central e sul da Zona de Ossa Morena. Mineralizações no sector português da Zona de Ossa-Morena. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. (Eds.). *Geologia de Portugal*, 1, 503-543.
- Carvalho, A., Vicente, S., Afonso, P., Moreira, N., Maia, M., Nogueira, P., Ribeiro, J., Laranjeira, V., Flores, D. (2019). Matéria Orgânica em Leditos e Xistos Negros do Silúrico da Zona de Ossa-Morena (Mina dos Mociços – Alandroal). In: Borges, J.F., Afonso, P., Salgado, R. (Eds.). *Livro de actas do Workshop em Ciências da Terra e do Espaço*, Évora, 45-50.
- Da Silva, A.C., De Vleeschouwer, D., Boulvain, F., Claeys, P., Fagel, N., Humblet, M., Mabilille, C., Michel, J., Sardar Abadi Pas, M.D., Dekkers, M.J. (2013). Magnetic susceptibility as a high-resolution correlation tool and as a climatic proxy in Paleozoic rocks - Merits and pitfalls: Examples from the Devonian in Belgium. *Marine and Petroleum Geology*, 46, 173-189.
- Dekkers, M.J. (1997). Environmental magnetism: an introduction. *Geologie en Mijnbouw*, 76, 163-182.
- Fernandes, G. (2012). Mineralizações de Cobre da Mina de Miguel Vacas: Caracterização Petrográfica e Geoquímica. Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal, 345 páginas.



Hunt, C.P., Moskowitz, B.M., Banerjee, S.K. (1995). Magnetic Properties of Rocks and Minerals. Rock Physics and Phase Relations. A Handbook of Physical Constants. American Geophysical Union, 189-204.

ISO 7404-2 (2009). Methods for the petrographic analysis of Coals - Part 2: Methods of preparing coal samples, 12 páginas.

Maia, M., Moreira, N., Mirão, J., Noronha, F., Nogueira, P. (2019). Fluid inclusions study of Cu - rich deposits from Sousel-Barrancos metallogenic belt (Ossa-Morena Zone, Portugal). Acta Mineralogica - Petrographica Abstract (ECROFI 2019), 10, 79 páginas.

Maia, M., Moreira, N., Vicente, S., Mirão, J., Noronha, F., Nogueira, P. (2020). Multi-Stage Fluid System Responsible for Ore Deposition in the Ossa-Morena Zone (Portugal): Constraints in Cu-Ore Deposits Formation. Geology of Ore Deposits, 62 (6), 508-534.

Mateus, A., Matos, J.X., Rosa, C., Oliveira, V. (2003). Cu ores in quartz-carbonate veins at Estremoz-Alandroal and Barrancos-Sto Aleixo regions (Ossa-Morena Zone): a result of Late-Variscan hydrothermal activity. VI Congresso Nacional de Geologia, Lisboa, Portugal.

Mateus, A., Munhá, J., Inverno, C., Matos, J.X., Martins, L., Oliveira, D., Jesus, A., Salgueiro, R. (2013). Mineralizações no sector português da Zona de Ossa-Morena, Geologia de Portugal. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J.C. (Eds.). Escolar Editora, 1, 577-619.

Matos, J.X., Filipe A. (2013). Carta de Ocorrências Mineiras do Alentejo e Algarve, Escala 1:400 000. Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Lisboa, Portugal.

Moreira, N., Vicente, S., Maia, M., Nogueira, P., Araújo, A. (2017). Controlo estrutural de mineralizações de Cobre na Mina dos Mociços (Zona de Ossa-Morena); dados preliminares. VII Congresso Jovens Investigadores em Geociências, LEG (abstract book), 5-48.

Oliveira, J.T., Oliveira, V., Piçarra, J.M. (1991). Traços gerais da evolução tectono-estratigráfica da Zona de Ossa Morena, em Portugal: síntese crítica do estado actual dos conhecimentos. Comunicações Serviços Geológicos Portugueses, 77, 3-26.

Oliveira, V. (1986). Prospecção de minérios metálicos a sul do Tejo. Geociências, 1, 15-22.

Piçarra, J.M., 2000. Estudo stratigráfico do sector de Estremoz- Barrancos, Zona de Ossa Morena, Portugal. Tese de Doutoramento, Vol. I e II, 268 páginas.

Potter, D. (2007). Magnetic susceptibility as a rapid, nondestructive technique for improved petrophysical parameter prediction. Petrophysics, 48 (3), 191-201.

Ribeiro, A., Munhá, J., Dias, R., Mateus, A., Pereira, E., Ribeiro, M.L., Fonseca, P., Araújo, A., Oliveira, T., Romão, J., Chaminé, H., Coke, C., Pedro J. (2007). Geodynamic evolution of SW Europe Variscides. Tectonics, 26, 23-31.

Roseiro, J., Moreira, N., Nogueira, P., Maia, M., Araújo, A., Pedro, J. (2020). Depositional environment and passive-to-active margin transition as recorded by trace elements chemistry of lower-middle Palaeozoic detrital units from the Ossa-Morena Zone (SW Iberia). Comunicações Geológicas, 107 (2), 39-46.

Sant'Ovaia, H., Martins, H., Noronha, F. (2013). Oxidized and reduced Portuguese Variscan granites associated with W and Sn hydrothermal lode deposits: magnetic susceptibility results. Comunicações Geológicas, 100 (1), 33-39.



## Assinatura geoquímica de fluidos ígneos nos carvões da Bacia Carbonífera do Douro: setores de São Pedro da Cova e Pejão.

*Geochemical signature of igneous fluids in the coals of Douro Carboniferous Basin: São Pedro da Cova and Pejão coalfields.*

Costa, M.<sup>1</sup>, Moura, H.<sup>1</sup>, Pinto de Jesus, A.<sup>1</sup>, Flores, D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Instituto de Ciências da Terra - Pólo Porto, Rua do Campo Alegre, Porto. up201201358@fc.up.pt

**Resumo:** Os Coutos mineiros de São Pedro da Cova e do Pejão foram histórica e economicamente importantes pela exploração de carvão. Estes carvões estão inseridos na Bacia Carbonífera do Douro (BCD), que corresponde ao afloramento de Carbonífero continental mais vasto de Portugal. Este estudo contemplou análises petrográficas, geoquímicas, orgânicas e inorgânicas, e mineralógicas a um total de 42 amostras de carvão. Os resultados destas análises classificam estes carvões como antracites A, à exceção de 6 amostras do setor do Pejão, e mostram que a vitrinite é o composto orgânico predominante. Mineralogicamente estes setores apresentam-se distintos, essencialmente na presença de cinábrio, que no setor de São Pedro da Cova ocorre em todas as amostras, ao passo que no setor do Pejão foi apenas identificada numa amostra, e também da gorceixite, identificada apenas no setor de São Pedro da Cova. Assim, os resultados para o setor de São Pedro da Cova são indicativos de circulação de fluidos magmáticos associados à presença de pórfiros granodioríticos identificados e descritos apenas neste setor da BCD, enquanto no setor do Pejão, principalmente a ocorrência de alguns elementos vestigiais, necessitará de mais investigação.

**Palavras-chave:** bacia Carbonífera do Douro, carvão, fosfatos, geoquímica.

**Abstract:** The coalfields of São Pedro da Cova and Pejão were historically and economically important for their coal exploration. These coals are included in the Douro Carboniferous Basin (DCB), which corresponds to the largest terrestrial Carboniferous outcrop in Portugal. This study included petrographic, geochemical, both organic and inorganic, and mineralogical analyzes of 42 coal samples. The results of these analyzes classify these coals as anthracite A, except for 6 samples from the Pejão coalfield, also vitrinite is the predominant organic component. Mineralogically, these coalfields are distinct, essentially in the presence of cinnabar, which in the São Pedro da Cova coalfield occurs in all samples, while in the Pejão coalfield it was only identified in one sample, and the gorceixite, identified only in the São Pedro da Cova coalfield. The results for the São Pedro da Cova coalfield are indicative of the circulation of magmatic fluids associated with the presence of granodiorite porphyries identified and described only in this DCB coalfield, while for the Pejão coalfield, especially concerning the occurrence of some trace elements, will need further investigation.

**Keywords:** coal, Douro Carboniferous Basin, geochemistry, phosphates.



## 1. Introdução

A Bacia Carbonífera do Douro (BCD) inclui diversas minas de carvão, dos quais, os Coutos Mineiros de São Pedro da Cova e do Pejão se destacam pela importância histórica e económica que tiveram no país. Como tal, são áreas com vasto estudo a nível sedimentar (Domingos *et al.*, 1983; Ribeiro *et al.*, 1983; Pinto de Jesus, 2001, 2003, 2019), paleobotânico (Teixeira, 1944, 1954; Wagner and Lemos de Sousa, 1983; Correia *et al.*, 2014, 2016, 2018, 2019), paleozoológico (Teixeira, 1944, 1954; Eagar, 1983; Loureiro *et al.*, 2010; Correia, 2013 a and 2013 b), petrográfico (Lemos de Sousa, 1973, 1976, 1977a, 1977b, 1978a, 1978b, 1979a, 1979b; Marques *et al.*, 2009), hidrogeológico (Rocha *et al.*, 2020; Espinha Marques *et al.*, 2021; Mansilha *et al.*, 2021), e também com preocupações ambientais devido às escobreiras resultantes da exploração das referidas minas (Ribeiro *et al.*, 2010, 2011, 2013, 2014, 2015, 2017; Santos *et al.*, 2020; Teodoro *et al.*, 2021). Contudo o estudo geoquímico, principalmente inorgânico destes carvões, é muito escasso.

Os primeiros dados geoquímicos, que incluíam apenas alguns elementos menores, foram apresentados por Lemos de Sousa (1978 a, 1979 b), mas os modos de ocorrência destes elementos nunca foram identificados, tendo sido interpretados como estando associados à matéria orgânica. Os primeiros dados foram apresentados por Moura *et al.* (2018) identificando a influência de fluidos ígneos nestes carvões com base em dados geoquímicos mais completos, suportada posteriormente por Costa *et al.* (2021, 2022a, b).

No sentido de avaliar a assinatura geoquímica dos carvões da DCB e compreender os fatores geológicos responsáveis, foram definidos os seguintes objetivos: (i) avaliar a composição

petrográfica das amostras estudadas; (ii) identificar as afinidades e o modo de ocorrência dos elementos traço e processos geológicos que possam ter controlado a sua origem e enriquecimento/empobrecimento; (iii) identificar a influência dos processos geológicos, nomeadamente, dos fluidos ígneos sobre as frações orgânicas e inorgânicas dos carvões estudados. Uma abordagem integrada utilizando dados petrográficos, geoquímicos e mineralógicos foram utilizados para alcançar os objetivos previamente anunciados.

## 2. Enquadramento Geológico

Durante as fases mais tardias da Orogenia Varisca geraram-se depressões intramontanhosas que foram preenchidas por sedimentação continental durante o Carbonífero Superior. Uma dessas depressões foi formada no Sulco Carbonífero Dúrico-Beirão (SCDB) onde a BCD está inserida numa bacia *pull-apart*, na Zona Centro-Ibérica (ZCI) do Maciço Ibérico, que se alinha ao longo de uma grande faixa de cisalhamento, a Zona de Cisalhamento Dúrico-Beirão (ZCDB). Os Coutos Mineiros de São Pedro da Cova e do Pejão fazem parte da BCD. O principal contexto geológico está representado na Figura 1. Esta bacia foi datada do Gzheliano (Estefaniano C inferior).

A exploração de carvão na BCD é relatada a partir do final do século XVIII. Esta exploração foi responsável pela intensa exploração de carvão em várias minas subterrâneas e a céu aberto nos coutos mineiros de São Pedro da Cova e do Pejão, especialmente durante os períodos das guerras mundiais. Segundo Pinto de Jesus (2019), a ZCDB foi gerada como uma bacia *pull-apart* associada a um cisalhamento esquerdo que ocorreu em dois grandes episódios. O primeiro ocorreu durante o Moscoviano (Vestfaliano), na terceira fase (D3) da Orogenia Varisca. O segundo, e



mais forte, ocorreu durante o Gzheliano inferior (Estefaniano C inferior), correspondente às fases tardias da Orogenia Varisca. No setor de São Pedro da Cova (parte NW da BCD), a abertura por pull-apart promoveu o adelgaçamento crustal, que provocou um vulcanismo local, comprovado pela existência de materiais eruptivos observados no subsolo intercalados entre camadas de carvão no Couto Mineiro de São Pedro da Cova (Teixeira e Fonseca, 1945; Pereira, 1945). Teixeira e Fonseca (1945) relataram a

ocorrência de uma camada de uma rocha eruptiva entre os UTS B1 e a UTS D1. No mesmo ano, Pereira (1945) realizou um estudo petrográfico dessas rochas, concordando com a sua origem e classificou esta rocha como sendo um pórfiro granodiorítico, distinguindo duas formações, um pórfiro granodiorítico leucocrata, de tonalidade esverdeada, e um pórfiro granodiorítico escuro, posterior ao primeiro.

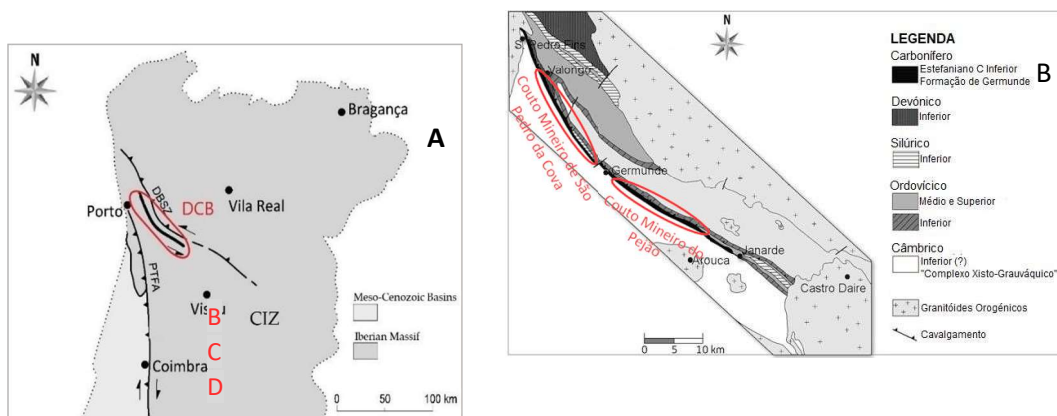


Figura 1. Enquadramento da BCD; A) localização da BCD na ZCI; B) enquadramento dos Coutos Mineiros de São Pedro da Cova e do Pejão na BCD (adaptado de Pinto de Jesus, 2019).

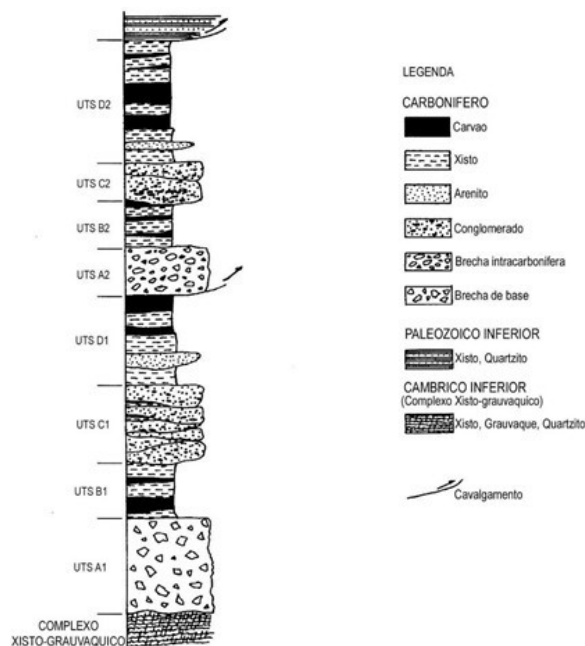


Figura 2. Coluna estratigráfica da BCD. UTS

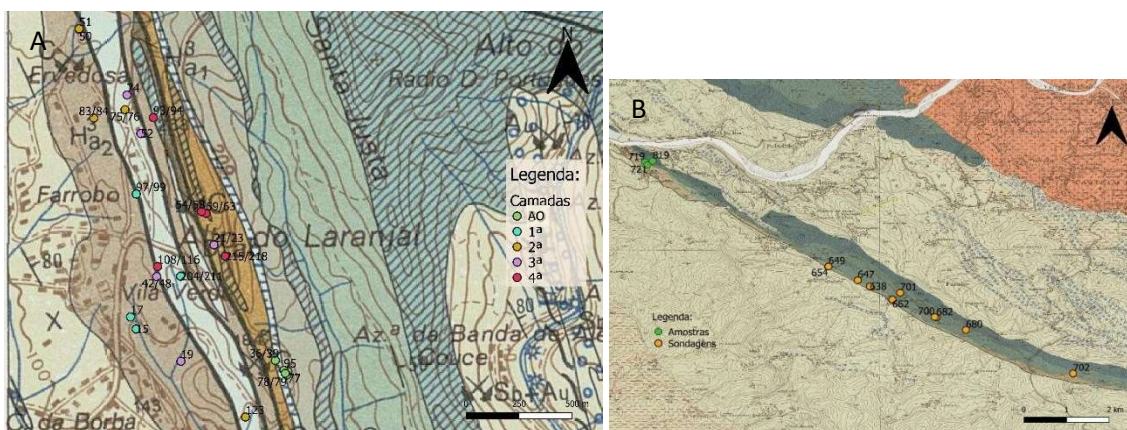


A BCD constitui o afloramento de Carbonífero continental mais vasto de Portugal, que se estende desde São Pedro de Fins, na Maia, até Janarde, em Arouca, numa faixa com dimensões de aproximadamente 50 km de comprimento e um máximo de cerca de 500 m de largura (Wagner et al., 1983; Pinto de Jesus, 2001, 2003). O bordo SW da bacia contacta com o “Complexo Xisto-Grauváquico” (CXG) por uma inconformidade com discordância angular, enquanto o bordo NE contacta com o Paleozoico inferior por um contacto de falha cavalgante (Wagner et al., 1983; Pinto de Jesus, 2001 y 2003). Assim, é perceptível que a sedimentação da BCD está intimamente controlada pela atividade tectónica. Pinto de Jesus (2001) agrega as associações de litofácies em quatro Unidades Tectosedimentares (UTS) que se encontram duplicadas (Figura 2. A) corresponde a um leque aluvial dominado por debris-flow caracterizado por uma brecha de matriz suportada; UTS, B) ambiente lacustre a palustre marcado por camadas alternantes de xistosossilíferos e carvão; UTS, C) complexo fluvial entrançado (braided) observando-se estruturas de canal, imbricação de clastos e estratificação oblíqua, com paleocorrentes advindas de SW. Estes depósitos são constituídos por camadas de conglomerados, arenitos e siltitos; UTS, D) demarca uma sedimentação deltaica, com um aumento da lâmina de água, visto ser perceptível que a sedimentação inicialmente é dada em ambiente palustre, e no topo, em ambiente lacustre, formada por xistosossilíferos e camadas de carvão intercaladas por conglomerados siliciosos, nomeadamente liditos. Observa-se uma estratificação cruzada mergulhante para SW, que leva a crer que estes sedimentos são provenientes da margem NE (Pinto de Jesus, 2001).

A atuação de transpressão esquerda gerou falhas inversas com fraca componente rotacional, progradando e atenuando-se de NE para SW. Assim se forma o triplex de São Pedro da Cova, bem como o que se designa por Afloramento Oriental (AO). A análise petrográfica incluiu a composição maceral e a refletância aleatória da vitrinite, que foram realizadas seguindo as normas ISO 7404-3 e ISO 7404-5 (2009), respetivamente, usando blocos polidos preparados de acordo com a norma ISO 7404-2 (2009). Estas análises foram realizadas usando um microscópio Leica DM4000 equipado com o software “Discus-Fossil”. Para a identificação das partículas orgânicas foi usada a nomenclatura do Sistema ICCP 1994 (ICCP, 1998 y 2001).

### 3. Amostragem e metodologias

As amostras pertencentes ao Couto Mineiro de São Pedro da Cova foram colhidas e estudadas por Lemos de Sousa (1973). Estas 24 amostras foram selecionadas no âmbito de trabalhos de tese de mestrado e doutoramento anteriores e encontram-se inseridas na Folha 9D (Penafiel) da Carta Geológica de Portugal dos Serviços Geológicos de Portugal na escala 1/50000 (Figura 3A). As amostras correspondentes ao Couto Mineiro do Pejão foram colhidas de sondagens ao abrigo do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), na litoteca de São Mamede Infesta. Na figura 3B encontra-se a localização das sondagens amostradas a amarelo, que resultaram num total de 14 amostras de carvão. A verde são 3 amostras colhidas no mesmo contexto que as do Setor de São Pedro da Cova. Estas 17 amostras estão enquadradas na Folha 13-B (Castelo de Paiva) da Carta Geológica de Portugal dos Serviços Geológicos de Portugal na escala 1/50000.



**Figura 3.** Localização das amostras estudadas. A) Couto Mineiro de São Pedro da Cova; B) Couto Mineiro do Pejão.

Os estudos petrográficos incluem, ainda, a análise de amostras selecionadas com SEM/EDS para identificar os modos de ocorrência dos elementos vestigiais. Esses dados foram realizados no CEMUP utilizando o Microscópio Eletrónico de Varrimento ambiental, de alta resolução (Schottky), com Microanálise por Raios X e Análise de Padrões de Difração de Elétrons Retrodifundidos: Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M. As amostras são revestidas com filme fino de C, por vaporização, utilizando o equipamento JEOL JEE-4X Vacuum Evaporator.

A análise imediata foi realizada sob condições standardizadas (ISO 562, 2010; ISO 589, 2008; ISO 1171, 2010) e a análise elementar foi realizada usando um LECO CHN-2000 (LECO Corporation, St. Joseph, MI, EUA) para C, H, N e um LECO S632 (LECO Corporation, St. Joseph, MI, EUA) para o S total (Sto). Os resultados foram obtidos na base seca (%) e as matérias voláteis (VM), C, H e N foram calculados na base seca sem cinzas (% ssc) de acordo com a ISO 1170 (2013).

As concentrações em elementos maiores, Ba e Sc foram obtidas usando espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) Spectro Ciros/Arcos, após a fusão do metaborato/tetraborato de lítio dissolvido

em ácido nítrico (grau ACS). O mesmo procedimento de fusão é utilizado para os seguintes elementos Be, V, Co, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Cs, Hf, Ta, W, Th, U e os elementos terras raras (ETR), mas a sua concentração foi obtida utilizando ICP-MS (ELAN 9000). Os restantes elementos (Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Au, Hg, Tl, Pb e Bi) foram analisados por ICP-OES/MS, após uma digestão de Aqua Regia (1:1:1 HNO<sub>3</sub>:HCl:H<sub>2</sub>O). O padrão interno do Acme Analytical Laboratories, SO-19, foi utilizado para a verificação dos dados usando o procedimento da fusão de lítio, e DS11 e OREAS262 (Certified Reference Material) para as análises de digestão com Aqua Regia. Além disso, os resultados analíticos foram calibrados através da realização de duplicados e ensaios em branco com erro analítico < 1%.

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Setor de São Pedro da Cova.

Os dados referentes ao setor de São Pedro da Cova foram recentemente publicados por Costa *et al.* (2022b), apresentando-se aqui uma pequena descrição dos resultados apresentados e discutidos nesta publicação. Assim, os carvões deste setor da BCD têm como principal componente orgânico a vitrinite com uma reflectância que varia entre 4,51% e 5,76%, classificando estes



carvões como antracite A (ISO 11760, 2005). Os teores de matérias voláteis, C e H concordam com este grau de evolução da matéria orgânica. O rendimento em cinzas varia entre 4,86% e 39,72% (base seco) sendo os teores de St baixos.

Em todas as UTS, a maioria dos elementos bem como os ETR têm afinidades inorgânicas e estão associados aos aluminossilicatos, sendo que os outros elementos têm afinidades com os sulfuretos. A ilite e moscovite são os principais filossilicatos identificados pelo SEM-EDX, e dentro dos sulfuretos a pirite é a mais comum, tendo uma origem singenética e epigenética; no entanto, galena, esfalerite, calcopirite e cinábrio foram também identificados.

Os coeficientes de concentração dos elementos vestigiais indicam que a UTS B1 tem mais elementos que demonstram enriquecimento, especialmente As, Cs e Hg, sendo o último extremamente enriquecido. O AO mostra um empobrecimento em quase todos os elementos. Relativamente às afinidades geoquímicas, Hg apresenta uma afinidade intermédia com o rendimento em cinzas e uma afinidade positiva com St, indicando que ocorre como um sulfureto. O cinábrio foi identificado a preencher vacúolos de desvolatilização no carvão.

Os padrões de distribuição dos ETR das amostras das UTS B1, D1, B2 e D2, evidenciam um enriquecimento da maioria dos elementos quantificados, nomeadamente os ETR leves, considerados como estando associados à contribuição de fluidos ígneos. Notou-se, ainda que as amostras estão geograficamente próximas entre si, evidenciando a influência local do pórfiro granodiorítico identificado e descrito apenas neste sector da BCD. Apesar do baixo teor de P nas amostras estudadas, a gorceixite (fosfato de Ba com Al) foi identificada como tendo uma origem epigenética, ocorrendo em poros de

desvolatilização na matéria orgânica. Outros fosfatos com ETR tais como monazite e xenótimo, foram também identificados. Deste modo, a mineralização associada à presença de cinábrio e de gorceixite é de origem epigenética e foi interpretada como associada à ocorrência das rochas ígneas identificadas nesta área da BCD entre a UTS B1 e a UTS D1.

No AO a tendência subparalela dos padrões de distribuição dos ETR associada a um empobrecimento generalizado dos elementos quantificados está relacionada com a contribuição sedimentar.

#### 4.2. *Setor do Pejão.*

##### 4.2.1. Composição petrográfica e análises imediata e elementar.

No setor do Pejão, os dados da análise petrográfica mostram que a refletância da vitrinite varia entre 3,54% e 5,30%, o que classifica estes carvões, tal como em São Pedro da Cova, como antracite A segundo a norma ISO 11760 (2005). Nas Figuras 4 e 5 estão representados alguns aspetos petrográficos destes carvões. A composição maceral, que se encontra expressa em percentagem em volume, calculada na base sem minerais, mostra que a vitrinite é o componente orgânico mais abundante, correspondendo entre 94% a 100% do total da amostra, sendo que o restante é de um modo geral, a componente mineral. Os subgrupos com maior predominância são o da telovitrinite (40% a 92%, Figura 4A-D, Figura 5B, D) e o da detrovitrinite (8% a 70%, Figura 4A-C, Figura 5A, C-D), sendo que, se um modo geral, a telovitrinite ocorre em maior percentagem do que a detrovitrinite. Já o subgrupo da gelovitrinite é raro, sendo próximo do 1% (Figura 4B y C). O grupo da inertinite corresponde entre 1% a 7% da amostra, estando representado, na sua maioria, pela semifusinite (1% a 7%, Figura 4 A y D) e





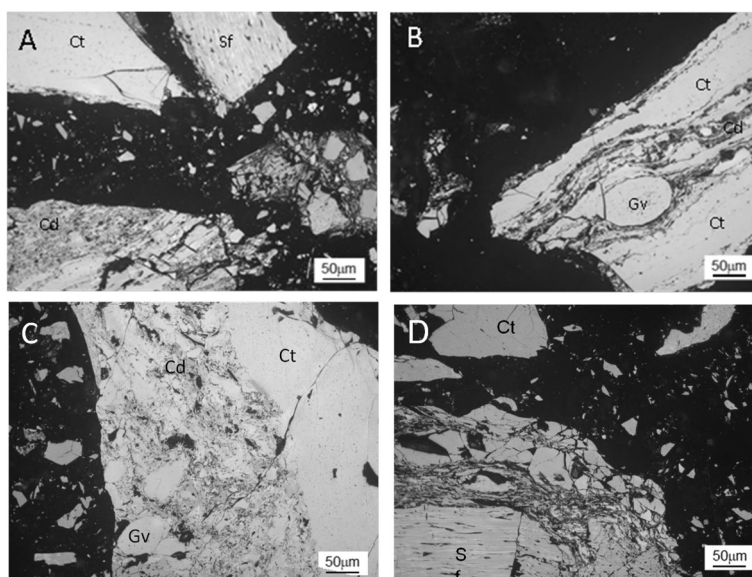
esporadicamente pela fusinite (aproximadamente 1%).

O conteúdo em minerais é variado e bastante elevado na maioria dos casos, correspondendo entre 5% e 85% da amostra, e inclui minerais como o quartzo, a pirite framboidal (Figura 5B) e epigenética (Figura 5A), óxidos de ferro (Figura 4C), carbonatos (Figura 4C), que ocorre com a mesma forma que as anteriores, em concreções no interior da matéria orgânica, indicando serem singenéticos e argilas (Figura 4A-B, D).

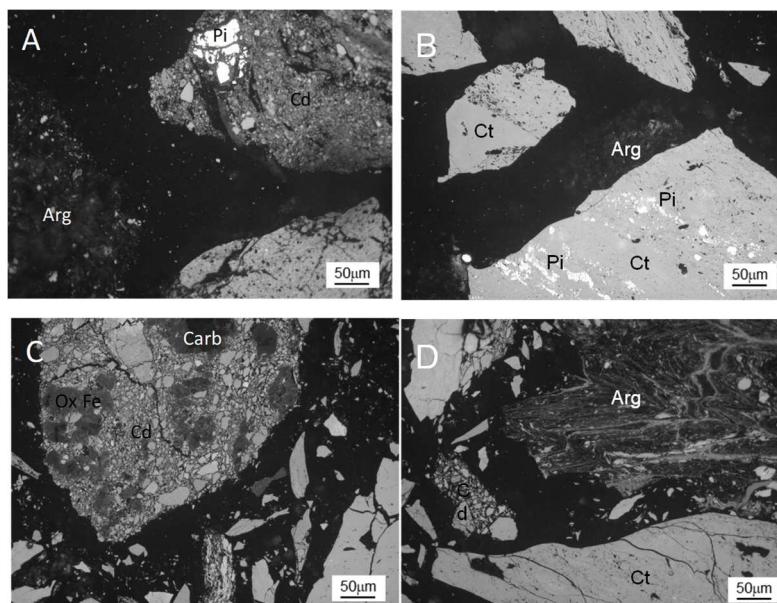
Os dados da análise imediata e elementar das amostras do setor do Pejão indicam que o rendimento em cinzas, na base seca, apresenta uma gama de valores elevada, estando entre os 21,84% e os 80,17%,

correspondendo a um rendimento em cinzas elevado.

O teor em matérias voláteis (MV), na base seca sem cinzas (ssc), varia entre os 5,84% e os 15,51%. O teor em C, apresentado também na base seca sem cinzas, é como seria de esperar nestes carvões, bastante elevado, estando compreendido entre 85,30% e 94,13%. As amostras FC15-1B, FC15-1A, FP5- D1-1A, F88-1B, F57-D2-1A, FP5-D1-2A e FC15-2A apresentam um rendimento em cinzas muito elevado sendo, segundo a norma ISO 11760 (2005), classificadas como rochas carbonosas. Deste modo, quer o teor em matérias voláteis, quer o teor em C mais destas amostras não podem ser considerados como parâmetros de grau, uma vez que saem valores previstos para os carvões.



**Figura 4.** Microfotografias dos carvões estudados (imagens obtidas em luz branca refletida). A) Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e semifusinite (Sf); B) Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e gelovitrinite (Gv); C) Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e gelovitrinite (Gv); D) Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e semifusinite (Sf). (A amostra 721 da UTS B1; B amostra FP5-D1-2A da UTS D1; C- D amostra 819 da UTS D2).

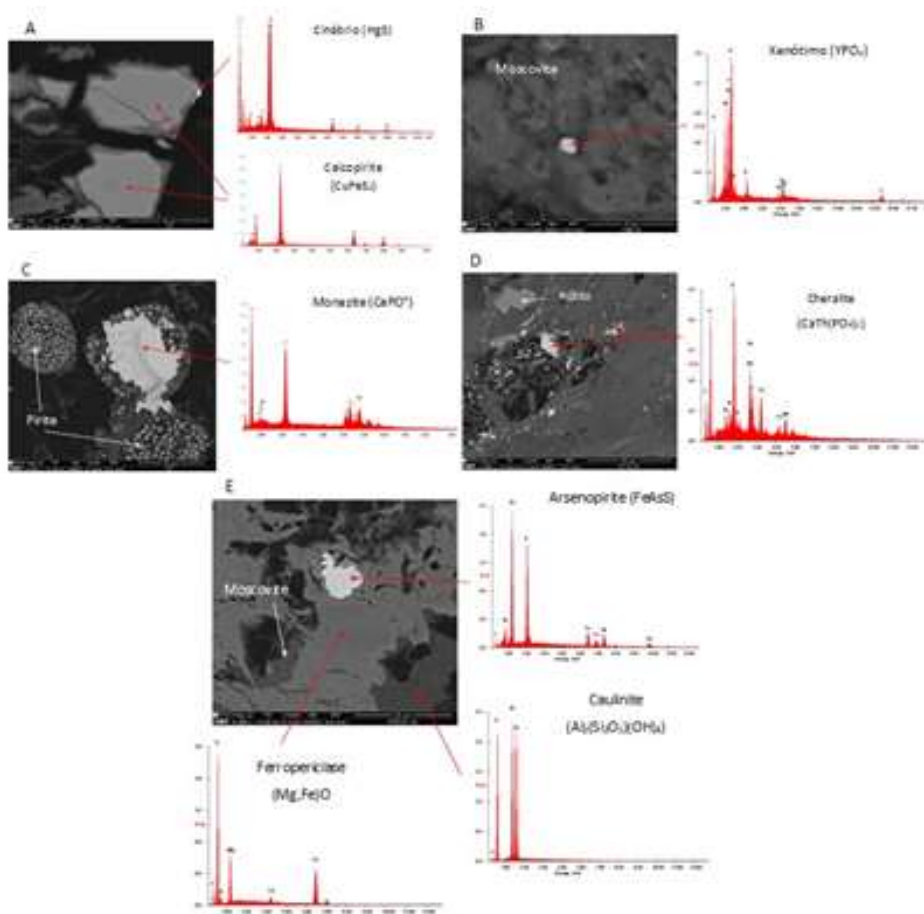


**Figura 5.** Microfotografias dos carvões estudados (imagens obtidas em luz branca refletida). A) Pirite epigenética (Pi) na colodetrinite (Cd) e argilas (Arg); B) Pirites (Pi) framboidais na colotelinite (Ct) e argilas (Arg); C) Carbonatos (Carb) e óxidos de ferro (Ox Fe) em colodetrinite (Cd); D) Colotelinite (Ct), colodetrinite (Cd) e partícula de argila (Arg) dobrada. (A amostra FC15-1A da UTS B1; B amostra D1- Ger da UTS D1; C-D amostra 819 da UTS D2).

#### 4.2.2. Elementos maiores e mineralogia.

As concentrações em elementos maiores estão de acordo com a mineralogia encontrada, assim sendo, a maior concentração de Si em relação a Al sugere uma maior presença de quartzo e de filossilicatos. A gorceixite, um fosfato de Ba com Al, não está presente em nenhuma das amostras neste setor, mais uma vez justificando a diferença destas concentrações. Os restantes fosfatos encontrados no setor de São Pedro da Cova foram também identificados neste setor do Pejão, a saber, a fluorapatite, o xenótimo (Figura 6B) e a monazite de Ce e La (Figura

6C) bem como de Th, denominada cheralite, (Figura 6D). Na figura 6C a monazite é claramente epigenética. O teor em Fe é justificado pela abundante presença de pirite (Figura 6C), na sua maioria framboidal, mas também pela presença de óxidos de ferro, como é o exemplo da ferropiriclasa, na Figura 6E, e anquerite. A ferropiriclasa, ou magnésio-wüstite está associada a metamorfismo de altas temperaturas e pensa-se ser uma das espécies de minerais mais abundantes do manto inferior (Kruszewski *et al.*, 2006; Otsuka *et al.*, 2008, 2010; Ciesielczuk *et al.*, 2015).



**Figura 6.** Imagens de SEM e o espectro EDS: A) do cinábrio e da calcopirite (amostra 721); B) do xenótimo em meio moscovítico (amostra F88-1A); C) monazite epigenética em partículas de pirite framboidal (amostra 721); D) cheralite (monazite de Th) com presença de rútilo (amostra FC15-2A); E) da arsenopirite, da caulinite e da ferropiriclasa, uma solução sólida entre periclase (MgO) e wüstite (FeO), com presença de moscovite (amostra FP5-D1-1A).

Os restantes sulfuretos identificados foram tal como no setor de São Pedro da Cova, a calcopirite (Figura 6A), a blenda, a arsenopirite (Figura 6E) e a galena. Numa partícula de pirite framboidal foi possível identificarem-se misturas de diversos sulfuretos e sulfossais, tais como a bournonite e a tetraedrite. Ao contrário de que acontece no setor de São Pedro da Cova, as concentrações de Hg são substancialmente mais baixas, ainda assim foi identificada uma partícula de cinábrio (Figura 6A) apenas na amostra 721. Os filossilicatos identificados são a moscovite (Figuras 6B, E), a vermiculite, a caulinite (Figura 6E) e possivelmente a biotite. Minerais como o rútilo (Figura 6D) e o

zircão foram também identificados em todas as amostras.

#### 4.2.3. Os ETR como indicadores de processos geoquímicos.

A concentração de ETR e o seu padrão de distribuição são importantes indicadores dos processos geoquímicos e permitem avaliar a contribuição dos processos deposicionais e/ou epigenéticos no enriquecimento e/ou anomalias de ETR (entre outros, Dai *et al.*, 2015, 2016; Zhao *et al.*, 2019; Moura *et al.*, 2021).

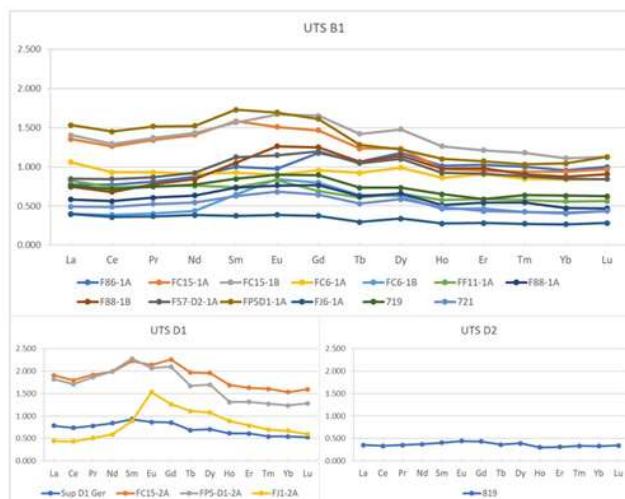
Deste modo, as concentrações em ETR das amostras estudadas foram normalizadas à



composição geoquímica da crosta continental superior, recorrendo aos dados de Taylor e McLennan (1985). Estes dados foram projetados em gráficos, apresentados na Figura 7.

Como é possível observar, estes padrões de distribuição são diferentes dos padrões obtidos para as mesmas camadas no setor de São Pedro da Cova, mas um pouco semelhantes ao obtido para o AO. Estes padrões são lineares e, apresentando em algumas amostras um ligeiro enriquecimento, mas ainda assim mantendo uma tendência subparalela. De notar que apenas as amostras FP5-D1-2A e

a FC15-2A, ambas dan UTS D1 por apresentarem teores mais elevados em ETR, e a amostra FJ1-2A, também da UTS D1, por ser a única que apresenta uma tendência semelhante à encontrada em São Pedro da Cova, nomeadamente a anomalia positiva no Eu. Esta tendência pode ser subjetiva e deve ser cuidadosamente avaliada, já que a sondagem de onde foi retirada esta amostra foi obtida em local de desmonte com enchimento, um local onde era feito o desmonte interno das camadas e, terminada a exploração, era entulhada, o que pode ser indicativo de resultados erróneos.



*Figura 7. Padrões de distribuição dos ETR das UTS estudadas.*

## 5. Conclusões

Depois de todos os resultados obtidos e analisados podemos sumarizar este trabalho da seguinte forma:

As amostras de carvão de ambos os setores são classificadas como sendo antracite A, com refletâncias da vitrinite entre os 4,51% e os 5,76% no Setor de São Pedro da Cova, e os 3,54% e os 5,30% no Setor do Pejão. Com exceção das amostras FC15-1B, FC15-1A, FP5-D1-1A, F88- 1B, F57-D2-1A, FP5-D1-2A e FC15-2A, pertencentes ao Setor do Pejão, que, por possuírem um rendimento em cinzas superior a 50%, são classificadas

como rochas carbonosas. O teor em matérias voláteis, C e H estão de acordo com o grau de incarbonização destes carvões;

O maceral mais abundante é a vitrinite, mais concretamente o subgrupo da telovitrinite, correspondendo a mais de 90% do conteúdo orgânico destas amostras. Realçamos o teor em minerais, que varia no Setor de São Pedro da Cova, entre os 0% e os 9,8%, ao passo que no Setor do Pejão varia entre 5% a 85% da amostra;

O conteúdo em minerais é diversificado nos dois setores, complementado com análises



de SEM-EDS, no Setor de São Pedro da Cova identificaram-se os filossilicatos ilite e moscovite, esta última, em alguns casos epigenética. O sulfureto mais abundante é a pirite, tanto singenética como epigenética, mas a galena, blenda e calcopirite também foram identificadas, já a nível de carbonatos, neste setor foi apenas identificada a anquerite, que ocorre sob a forma de concreções na matéria orgânica, indicando ser singenética. Nestas amostras foram também identificados fosfatos, sendo o mais comum a fluorapatite, que por vezes é epigenética, mas também fosfatos de terras raras, nomeadamente o xenótimo e a monazite. Neste setor é de notar a presença de cinábrio, justificando o elevadíssimo enriquecimento em Hg. A presença da gorceixite, nestas amostras é de extrema importância, pois é indicativa de circulação de fluidos ígneos nesta área. O setor do Pejão apresenta algumas semelhanças, nomeadamente na presença dos sulfuretos, tendo sido identificada também a arsenopirite e fosfatos, mas a gorceixite não foi identificada, e foi reconhecida apenas uma partícula de cinábrio, contrariamente

ao que acontecia no setor de São Pedro da Cova. No setor do Pejão foram identificados dois sulfossais numa partícula de pirite, a bournonite e a tetraedrite. Quanto aos filossilicatos foram encontrados a moscovite, a vermiculite, a caulinite e possivelmente a biotite. A ferropericlase, uma solução sólida entre wüstite-periclase, também foi identificada, este mineral está associado a metamorfismo de altas temperaturas, porém a ocorrência e origem destes minerais terá de ser esclarecida.

Os padrões de distribuição dos ETR são distintos nos dois setores, sendo que no setor de São Pedro da Cova as camadas de carvão mostram-se bastante enriquecidas e heterogêneas, ao passo que as camadas no setor do Pejão, apesar de algumas amostras serem um pouco enriquecidas, os padrões são lineares e homogêneos, ficando mais próximos do padrão de distribuição obtido para o AO, com exceção da UTS D1, cujos resultados devem ser observados com cautela, pois estes enriquecimentos podem dever-se a contaminações do enchimento da mina aquando o seu fecho.

## Referências

- Ciesielczuk, J., Kruszewski, Ł., Majka, J. (2015). Comparative mineralogical study of thermally altered coal dumps waste, natural rocks and the products of laboratory heating experiments. *International Journal of Coal Geology*, 139, 114-141.
- Correia, P., Murphy, J.B., Sá, A.A., Domingos, R., Flores, D. (2013 a). First Palaeozoic arachnid from Portugal and implications for Carboniferous palaeobiogeography. *Geological Journal*, 48, 101-107.
- Correia, P., Nel, A., Sá, A.A., Domingos, R., Carneiro, A., Flores, D. (2013 b). A new Palaeodictyoptera from the Late Carboniferous of Portugal. *Annales de la Societè Entomologique Française* 49, 398-401.
- Correia, P., Šimůnek, Z., Pšenička, J., Sá, A.A., Domingos, R., Carneiro, A., Flores, D. (2014). New paleobotanical data on the Portuguese Pennsylvanian (Douro Carboniferous Basin, NW Portugal). *Comunicações Geológicas*, 101, 409-414.
- Correia, P., Sá, A.A., Murphy, J.B., Šimůnek, Z., Flores, D. (2016). *Lesleya Lesquereux* from the Pennsylvanian of the Iberian Massif: Part of a dryland megafloora from the Variscan orogen, northwestern Portugal. *Canadian Journal Earth Sciences*, 53, 883-895.
- Correia, P., Šimůnek, Z., Artur, S.A., Flores, D. (2018). A new Late Pennsylvanian floral assemblage from the Douro Basin, Portugal. *Geological Journal*, 53, 2507-2531.
- Correia, P., Šimůnek, Z., Cleal, C., Sá, A. (2019). *Douropteris alvarezii* gen. nov., sp. nov., a new medullosalean pteridosperm from the Late Pennsylvanian of Portugal. *Geological Journal*, 54, 1567-1577.
- Costa, M., Moura, H., Pinto de Jesus, A., Suárez-Ruiz, I., Flores, D. (2021). Assinatura Geoquímica dos Carvões de São Pedro da Cova, Bacia Carbonífera do Douro, Portugal. *Anais XV Congresso de Geoquímica dos Países da Língua portuguesa/XVIII Congresso Brasileiro de Geoquímica, Recife Brasil*, 1 página.



- Costa, M., Moura, H., Pinto de Jesus, A., Flores, D. (2022 a). Influência dos processos geológicos na mineralogia dos carvões da Bacia Carbonífera do Douro: setores de São Pedro da Cova e Pejão. In *Jornadas ICT 2022, Évora, Livro de Resumos*, Instituto de Ciências da Terra: Évora, Portugal, 19 páginas.
- Costa, M., Moura, H., Pinto de Jesus, A., Suárez-Ruiz, I., Flores, D. (2022 b). Effects of Magmatic Fluids in Coals of São Pedro da Cova Coalfield, Douro Carboniferous Basin, Portugal: Insights from Inorganic Geochemistry. *Minerals*, 12 (2), 275.
- Dai, S., Seredin, V.V., Ward, C.R., Hower, J.C., Xing, Y., Zhang, W., Song, W., Wang, P. (2015). *Mineralium Deposita*, 50, 159–186.
- Domingos, L.C.F.G., Freire, J.L.S., Silva, F.G., Gonçalves, F., Pereira, E., Ribeiro, A. (1983). The structure of the intramontane Upper Carboniferous basins in Portugal. In: *The Carboniferous of Portugal: Lemos de Sousa, M.J., Oliveira, J.T. (Eds). Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal: Lisboa, Portugal, 29, 187–194.*
- Eagar, R.M.C. (1983). The non-marine bivalve fauna of the Stephanian C of North Portugal. In *The Carboniferous of Portugal; Lemos de Sousa, M.J., Oliveira, J.T. (Eds). Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal: Lisboa, Portugal, 29, 179–185.*
- Espinha Marques, J., Martins, V., Santos, P., Ribeiro, J., Mansilha, C., Melo, A., Rocha, F., Flores, D. (2021). Changes Induced by Self-Burning in Technosols from a Coal Mine Waste Pile: A Hydrogeological Approach. *Geosciences*, 11 (5), 195.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP) (1998). The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel*, 77, 349–358.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP) (2001). The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel*, 80, 459–471.
- ISO 562 (2010). Hard Coal and Coke—Determination of Volatile Matter. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 7 páginas.
- ISO 589 (2008). Hard Coal—Determination of Total Moisture. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 9 páginas.
- ISO 7404–2 (2009). Methods for the Petrographic Analysis of Coals—Part 2: Methods of Preparing Coal Samples. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 12 páginas.
- ISO 7404–3 (2009). Methods for the Petrographic Analysis of Coals—Part 3: Method of Determining Maceral Group Composition. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 7 páginas.
- ISO 7404–5 (2009). Methods for the Petrographic Analysis of Coals—Part 5: Method of Determining Microscopically the Reflectance of Vitrinite. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 14 páginas.
- ISO 11760 (2005). Classification of Coals. First ed. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 9 páginas.
- ISO 1170 (2013). Coal and Coke—Calculation of Analyses to Different Bases. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 7 páginas.
- ISO 1171 (2010). Solid Mineral Fuels—Determination of Ash. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 4 páginas.
- Kruszewski, L. (2006). Oldhamite–periclase–portlandite–fluorite assemblage and coexisting minerals of burnt dump in Siemianowice Śląskie–Dąbrówka Wielka area (Upper Silesia, Poland) - preliminary report. *Mineralogia Polonica*, 28, 118–120.
- Lemos de Sousa, M.J. (1973). Contribuição para o Conhecimento da Bacia Carbonífera do Douro. Tesede Doutorado, Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- Lemos de Sousa, M.J. (1976). Novos elementos para o conhecimento da relação “Microdureza Vickers-Rang” em carvões. (A propósito, das primeiras determinações de microdureza em carvões portugueses). *Publ. Mus. Labor. Miner. Geol. Fac. Ciênc. Porto*, 86, 69.
- Lemos de Sousa, M.J. (1977 a). Nota sobre a densidade das perantracites da bacia carbonífera do Douro(NW) de Portugal. *Boletim Mineiro*, 14, 1–7.
- Lemos de Sousa, M.J. (1977 b). Sobre alguns problemas do Permo-carbónico continental português. *Ciências de la Terra*, 3, 9–22.



Lemos de Sousa, M.J. (1978 a). Contribution à L'étude du Bassin Houiller du Douro (NW du Portugal). Atlas de Micropétrographie des Peranthracites. Direcção-Geral de Geologia e Minas, Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, Portugal, 26, 92 páginas.

Lemos de Sousa, M.J. (1978 b). O grau de incarbonização (rang) dos carvões durienses e as conseqüências genéticas, geológicas e estruturais que resultam do seu conhecimento. Comunicaciones do Servicio Geologico Portugues, 63, 179–365.

Lemos de Sousa, M.J. (1979 a). Subsídios para o conhecimento da matéria mineral associada às perantracites da bacia carbonífera do Douro (NO Portugal). I—Um plano de pesquisa. Comunicaciones do Servicio Geologico Portugues, 64, 81–98.

Lemos de Sousa, M.J. (1979 b). Subsídios para o conhecimento da matéria mineral associada às perantracites da bacia carbonífera do Douro (NO Portugal). II—Elementos para o estudo geoquímico das perantracites durienses. Comunicaciones do Servicio Geologico Portugues, 64, 99–102.

Loureiro, J.P., Correia, P., Nel, A., Pinto de Jesus, A. (2010). Lusitaneura covensis n. gen., n. sp., first Caloneuroidea from the Carboniferous of Portugal (Insecta: Pterygota: Panorthoptera). Annales Societè Entomologique Française, 46, 242–246.

Mansilha, C., Melo, A., Flores, D., Ribeiro, J., Rocha, J., Martins, V., Santos, P., Espinha Marques, J. (2021). Irrigation with Coal Mining Effluents: Sustainability and Water Quality Considerations (São Pedro da Cova, North Portugal). Water, 13 (16), 2157.

Marques, M., Suárez-Ruiz, I., Flores, D., Guedes, A., Rodrigues, S. (2009). Correlation between optical, chemical and micro-structural parameters of high-rank coals and graphite. International Journal of Coal Geology, 77, 377–382.

Moura, H., Pinto de Jesus, A.D., Ribeiro, J., Suárez-Ruiz, I., Flores, D., Cunha, P.P. (2018). Occurrence of Mercury and enrichment source in coals from the Douro Carboniferous Basin, São Pedro da Cova area (NW Portugal). In Proceedings of the 70th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, Brisbane, Australia, páginas 71–72.

Moura, H., Suárez-Ruiz, I., Marques, M.M., Ribeiro, J., Cunha, P.P., Flores, D. (2021). Influence of magmatic fluids on the organic and inorganic fractions of coals from the Peñarroya-Belmez- Espiel Basin (Spain). International Journal of Coal Geology, 235, 103679.

Otsuka, K., McCammon, C.A., Karato, S.I. (2010). Tetrahedral occupancy of ferric iron in (Mg, Fe) O: Implications for point defects in the Earth's lower mantle. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 180 (3-4), 179-188.

Pereira, J. (1945). Estudo petrográfico de rochas porfíricas de São Pedro da Cova. In: Anais da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Tomo XXX, Imprensa portuguesa: Porto, Portugal, páginas 116–136.

Pinto de Jesus, A. (2001). Génese e Evolução da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal); Um Modelo. Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, Porto, Portugal.

Pinto de Jesus, A. (2003). Evolução sedimentar e tectónica da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal). Cadernos Geológicos Laxe, 28, 107–125.

Pinto de Jesus, A. (2019). Carboniferous Intermontane Basins of Portugal. In The Geology of Iberia: A Geodynamic Approach, 1st ed. Oliveira, J., Quesada, C. (Eds). Springer Nature Switzerland AG, Cham, Switzerland; Synorogenic Basins, 2, páginas 402–408.

Ribeiro, A., Rodrigues, J.F., Pinto de Jesus, A., Pereira, E., Lemos de Sousa, M.J., Brandão Silva, J. (1983). Novos Dados sobre a Estratigrafia e Estrutura da Zona de Cisalhamento do Sulco Carbonífero Dúrico-Beirão. In Evolução Geológica do Maciço Ibérico e seu Enquadramento Continental; Reunião Anual do PICG-376-Laurentia-Gondwana-Báltica Connections; Comunicações XIV Reunião de Geologia do Oeste Peninsular; Pires, C.C., Gomes, M.E.P., Coke, C. (Eds). UTAD: VilaReal, Portugal, páginas 195–201.

Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Flores, D. (2010). Burning of coal waste piles from Douro Coalfield (Portugal): Petrological, geochemical and mineralogical characterization. International Journal of Coal Geology, 81, 359–372.

Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Pinto de Jesus, A., Flores, D. (2011). Petrographic and geochemical characterization of coal waste piles from Douro Coalfield (NW Portugal). International Journal of Coal Geology, 87, 226–236.

Ribeiro, J., Moura, R., Flores, D., Lopes, D.B., Gouveia, C., Mendonça, S., Frazão, O. (2013). The Douro Coalfield Fires of Portugal. In Coal and Peat Fires: A Global Perspective, Stracher, G.B., Prakash, A., Sokol, E.V. (Eds). Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2, 314–337.



- Ribeiro, J., Viveiros, D., Ferreira, J., Santos, J.L., Baptista, J.M., Flores, D. (2014). Monitorização ambiental de escombreira de S. Pedro da Cova: Temperatura de combustão. *Comunicaciones Geológicas*, 101, 1063–1065.
- Ribeiro, J., Sant’Ovaia, H., Gomes, C., Ward, C., Flores, D. (2015). Mineralogy and Magnetic Parameters of Materials from the Douro Coalfield, Northwest of Portugal. In: *Coal and Peat Fires: A Global Perspective*; Stracher, G.B., Prakash, A., Sokol, E.V. (Eds). Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 3, páginas 494–508.
- Ribeiro, J., Viveiros, D., Ferreira, J., Lopez-Gil, A., Dominguez-Lopez, A., Martins, H.F., Perez-Herrera, R., Lopez-Aldaba, A., Duarte, L., Pinto, A. (2017). ECOAL project-Delivering Solutions for integrated monitoring of coal-related fires supported on optical fiber sensing technology. *Applied Sciences*, 7, 956.
- Rocha, J., Santos, P., Ribeiro, J., Espinha Marques, J., Mansilha, C., Flores, D. (2020). Caracterização hidrogeoquímica de efluentes da mina de carvão de São Pedro da Cova (Gondomar). *Comunicaciones Geológicas*, 107, 129–132.
- Santos, P., Espinha Marques, J., Ribeiro, J., Rocha, J., Flores, D. (2020). Caracterização da Contaminação dos Solos da Envoltura da Escombreira da Antiga Mina de Carvão de São Pedro da Cova. *Comunicaciones Geológicas*, 107, 151–154.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P. (1998). *Organic Petrology*; Gerbrüder Borntraeger: Berlin/Stuttgart, Germany, 704 páginas.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution*. United States.
- Teixeira, C. (1944). *O Antracólito Continental Português (Estratigrafia e Tectónica)*. Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- Teixeira, C. (1954). O Sistema Permo-Carbónico. In *Notas sobre Geologia de Portugal*, Lisboa, Portugal. Teixeira, C., Fonseca, N. (1945). Formações eruptivas relacionadas com o Estefaniano de São Pedro da Cova. In: *Anais da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto*, Tomo XXX; Imprensa portuguesa, Porto, Portugal, 100–109.
- Teodoro, A., Santos, P., Espinha Marques, J., Ribeiro, J., Mansilha, C., Melo, A., Duarte, L., Rodrigues de Almeida, C., Flores, D. (2021). An Integrated Multi-Approach to Environmental Monitoring of a Self-Burning Coal Waste Pile: The São Pedro da Cova Mine (Porto, Portugal) Study Case. *Environments*, 8, 48.
- Wagner, R.H., Lemos de Sousa, M.J. (1983). The Carboniferous Megafloras of Portugal—A revision of identifications and discussion of stratigraphic ages. In *The Carboniferous of Portugal*; Lemos de Sousa, M.J., Oliveira, J.T., Eds. *Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa, Portugal, 29, páginas 127–152.
- Zhao, L., Dai, S., Nechaev, V.P., Nechaeva, E.V., Graham, I.T. French, D., Sun, J. (2019). Enrichment of critical elements (Nb-Ta-Zr-Hf-REE) within coal and host rocks from the Datanhao mine, Daqingshan Coalfield, northern China. *Ore Geology Reviews*, 111, 102951.





## Potentially toxic elements in mining waste affected by coal-fires in a Douro Coalfield waste pile

*Elementos potencialmente tóxicos em resíduos mineiros afetados por autocombustão de carvão numa escombreira da Bacia Carbonífera do Douro*

Santos, P.<sup>1,2</sup>, Monteiro, M., Ribeiro, J.A., Pereira, C., Espinha Marques, J.<sup>1,2</sup>, Ribeiro, J.<sup>2,4</sup>, Azenha, M.<sup>3</sup>, Flores, D.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, patricia.santos@fc.up.pt

<sup>2</sup> Instituto de Ciências da Terra – Pólo do Porto.

<sup>3</sup> CIQUP – Centro de Investigação em Química, Institute of Molecular Sciences (IMS), Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

<sup>4</sup> Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

**Abstract:** Pejão Mining Complex locates in Castelo de Paiva municipality and, until its closure in 1994, was one of the most important coal mines in the Douro Coalfield. This work aims to study the presence and dissemination of some relevant potentially toxic elements (PTEs), namely metals and metalloids, in areas affected by coal fires. As a preliminary approach, 15 samples were collected from Fojo waste pile and As, Sb and Hg pseudo-total concentrations were estimated on samples affected by self-combustion (ISO 12914). Sequential extraction procedures (EPA 3200) were also applied to quantify Hg fractionation and its mobility to ecosystems and availability in samples affected and unaffected by the combustion. The concentrations of As, Sb and Hg show an enrichment when compared with Portuguese and international reference values for soils. Regarding Hg occurrence and mobility in the studied samples, it was found that higher predominance of this element could be found in semi-mobile fraction. The waste pile materials that were exposed to combustion showed an increase in the availability of Hg from mobile fraction when compared to the remaining wastes.

**Keywords:** antimony, arsenic, coal, mercury, self-combustion, waste pile.

**Resumo:** O Couto Mineiro do Pejão localiza-se no concelho de Castelo de Paiva e constituiu, até ao seu encerramento em 1994, uma das mais importantes minas de carvão exploradas na Bacia Carbonífera do Douro. Este estudo tem como objetivos estudar a presença e disseminação alguns elementos potencialmente tóxicos, nomeadamente metais e metalóides em áreas afetadas pela combustão de carvão. Foram recolhidas 15 amostras da escombreira do Fojo. As concentrações pseudo-totais de As, Sb e Hg foram estimadas nas amostras que foram afetadas por autocombustão (ISO 12914). Procedimentos de extração sequencial (EPA 3200) foram aplicados para avaliação da mobilidade e biodisponibilidade do Hg nos ecossistemas em amostras da escombreira, afetadas e não afetadas pela combustão. As concentrações de As, Sb e Hg demonstraram um enriquecimento quando comparadas com os valores de referência portugueses e internacionais para solos. Relativamente à ocorrência e mobilidade de Hg nas amostras estudadas, verificou-se que este elemento pode encontrar-se predominantemente na fração semimóvel. As amostras afetadas por autocombustão demonstraram um aumento na disponibilidade de Hg proveniente da fase móvel quando comparadas com os restantes resíduos mineiros analisados.

**Palavras chave:** antimónio, arsénio, autocombustão, carvão, escombreira, mercúrio.



## 1. Introduction

Fojo waste pile is one of many residues deposits resulted from mining activities in the Pejão Mining Complex. This old mine is located in the Castelo de Paiva Municipality and is distributed along approximately 9 km from Germunde to the Fojo Paraduça area. The Pejão Mining Complex, closed since 1994, was one of the most relevant extractive industries in Northern Portugal. These mines exploited anthracite A (ISO 11760, 2005) from the Douro Coalfield (DC), which would later be used in power generation. DC is estimated as Upper Pennsylvanian (Lower Stephanian C), coal-bearing sequence deposited in a limnic basin controlled by variations in tectonic activity. The sedimentary sequence includes a basal breccia, followed by fossiliferous shales, siltstones and

sandstones, along with interlayered conglomerates and coal seams exploited in the so-called Douro Coalfield (Medeiros *et al.*, 1980). DC length is approximately 53 km, with a thickness that can range from 30 m to 250 m (Lemos de Sousa and Wagner, 1983; Pinto de Jesus, 2003).

The coal fires in Fojo waste pile occurred between the years of 2017 to 2019, after ignition caused by forest fires, and obliged a technical intervention in 2019 by a Portuguese company responsible for environmental monitoring and rehabilitation of degraded mining areas (EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro). The coal fires ceased after the wastes remobilization and cooling with water mixed with a cooling agent (Figure 1).



**Figure 10.** Fojo waste pile in the year of 2019, during an intervention to stop the combustion process (Left). Coal mining residues affected by the combustion process (Right).

Multiple studies have been conducted on self-burning coal waste piles from the DC describing the geological processes and the associated environmental impacts (Espinha Marques *et al.*, 2021; Mansilha *et al.*, 2021; Ribeiro *et al.*, 2010, 2011, 2013, 2015, 2019, 2022; Teodoro *et al.*, 2021). These studies highlighted great concentrations of Potential Toxic Elements (PTEs), namely metals and metalloids (Pb, Cr, As, Sb, etc.), in the mining residues both affected and unaffected by self-combustion, some of them

significantly higher than the Portuguese reference values defined by the Portuguese Environmental Agency (APA, 2019).

This work aims to study the presence and dissemination of Mercury (Hg), Arsenic (As) and Antimony (Sb) in residues that resulted from coal mining activities that may represent a potential source of pollution in the surrounding soils and aquifers. Hg and As are two of the most concerning pollutants worldwide, being



listed as one of the 'ten leading chemicals of concern' by the World's Health Organization (WHO, 2022). Sb is considered by U.S. Environmental Protection Agency to be a serious pollutant, especially if released from coal combustion due to its high solubility and reactivity (Filela *et al.*, 2002). Thus, these three elements are highly toxic, can persist in the environment for long periods, and for that reason can be subject of bioaccumulation.

The quantification of total amount of heavy metals and metalloids present in soil provides a good indication of concentration processes and contamination. Furthermore, metals and metalloids distribution in soils and sediments is essential to determine their environmental mobility and bioavailability (Bloom *et al.*, 1999, 2003; Oliveri *et al.*, 2016; Ramasamy *et al.*, 2012).

Thus, for a greater understanding on the soils potential toxicity, sequential extraction procedures (SEP) can be applied for metal fractioning and speciation according to species mobility (Shiowatana, 2001; Reis *et al.*, 2016; Ferreira *et al.*, 2019; Srithongkul *et al.*, 2019; Araújo *et al.*, 2019). The SEP comprise different extractions, successively applied to a solid sample. The extractors are applied following its reactivity order, in a way that the fractions sequentially obtained correspond to vestigial elements with lower mobility (Du Laing, 2010).

In this work, the approach relied on the determination of Hg, As and Sb "pseudo-total" concentrations in samples from the waste pile, followed by comparison of the obtained values with national and international reference values.



*Figure 2. Sampling distribution scheme in Fojo waste pile - Pejão Mine.*

## 1. Methodologies

### 2.1. Sampling.

Fifteen surface samples (0-20 cm) were taken from the waste pile, spatially distributed according to the presented in Figure 2. The mining residues are

constituted by overburden and rejected materials from the Fojo Mine, essentially are composed by fragments of carbonaceous shales rich in carbon and lithic arenites. Ten samples included residues affected by combustion (samples EA), these samples include fine to coarse grained reddish coloured material, richer in iron oxides and ash (Figure 1)



and other five samples were composed by coarse grained dark lithic fragments unaffected by the coal

fires (samples ENA). Samples were dried (<60°C), and sieved at 2 mm.

*Table 1. Sequential extraction methodology – EPA 3200 (U. S. EPA, 2014).*

| Step | Fraction    | Reagent  | Experimental Conditions                                       | Individual Hg Species   |
|------|-------------|--|---|---|
| 1    | Mobile      | HCl 2% + EtOH<br>10%                             | -assisted extraction for 7 min<br>at 60°C<br>(3 times)        | CH <sub>3</sub> HgCl<br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> HgCl<br>HgCl <sub>2</sub><br>Hg(OH) <sub>2</sub><br>Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>HgSO <sub>4</sub><br>HgO<br>Hg <sup>2+</sup> complex |
| 2    | Semi-mobile | 1:2 HNO <sub>3</sub>                             | Extraction for 20 min on a<br>water bath at 95°C<br>(2 times) | Hg <sup>0</sup><br>Hg <sup>0</sup> – Metal<br>(amalgam)<br>Hg <sup>2+</sup> complex<br>Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (minor)  |
| 3    | Non-mobile  | 1:6:7 HCl:HNO <sub>3</sub> :<br>H <sub>2</sub> O | Extraction for 20 min on a<br>water bath at 95°C<br>(2 times) | Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (major)<br>HgS<br>HgSe  |
| 4    | Residual    | <i>Aqua regia</i>                                | Microwave-assisted<br>digestion for 29 min at ≈<br>150°C      | Strongly bound<br>minerals  |

### 2.2. Pseudo-total concentrations of As, Sb and Hg.

The As, Sb and Hg pseudo-total concentrations were determined by soil microwave assisted digestion with aqua regia (HCl/HNO<sub>3</sub>) (experimental details in ISO 12914). The As and Sb elements were analysed by hydride generation atomic absorption spectroscopy (HGAAS) and Hg was analysed by cold vapour atomic absorption spectroscopy (CVAAS).

### 2.3. Mercury Sequential Extraction Procedure (SEP).

In this work was applied the EPA 3200 procedure, provided by U. S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA, 2014), for Hg sequential extraction, as summarized in Table 1.

The EPA 3200 procedure fractionates Hg species in three parts: mobile Hg, semi-mobile Hg and non-mobile Hg. Briefly, the mobile fraction contains organic and inorganic Hg<sup>2+</sup> species. The semi-mobile mainly contains elemental Hg and possibly amalgams, while the non-mobile fraction contains sulfides and calomels.

## 2. Results and Discussion

In order to access metal and metalloids environmental impact in the Fojo waste pile three PTEs of high public health risk, namely As, Sb and Hg, were selected. Furthermore, previous studies performed by this research group have demonstrated significant concentrations of As and Sb elements in other waste piles from DC. Regarding Hg, its



concentration levels in DC mining residues are barely known and of great interest for assessing, its impact in the health of surrounding soils and waters. These preliminary studies focused on the characterization of the “pseudo-total” concentrations of As, Sb and Hg in the waste pile samples affected by self-combustion. A combination with SEP methods is being applied regarding Hg (and in the future will also include As) in order to understand the mobility and toxicity of highly concentrated elements from the waste pile in to the ecosystems, providing a good insight on the environmental effects induced by the coal-fires on these mining residues.

### 3.1. As, Sb and Hg pseudo-total values in mining residues affected by self-combustion.

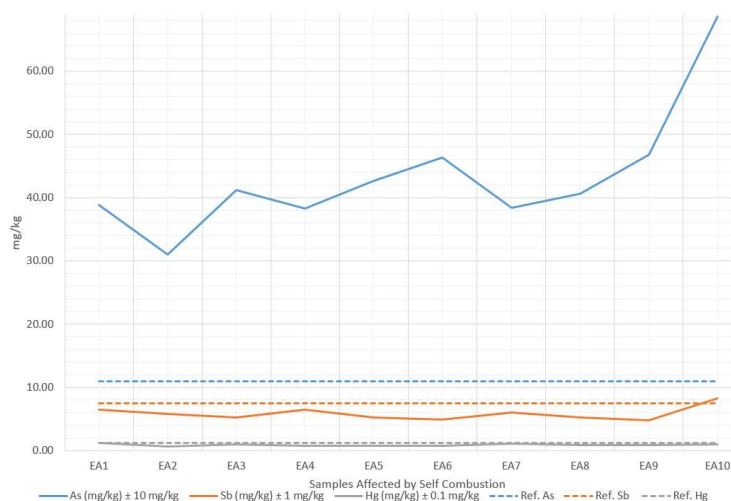
As, Sb and Hg pseudo-total values were obtained for 10 mining residue samples affected by self-combustion, collected in Fojo waste pile, and the results are compiled in Figure 3. As in these residues presented a mean concentration of  $43 \text{ mg/kg} \pm 10 \text{ mg/kg}$ , ranging from 31.0 to 68.6 mg/kg, which is four times higher than background values reported for European top soils, by the FOREGS Project (11.6 mg/kg) (Salminen *et al.*, 2005). Arsenic concentration in all samples was also higher than the reference value for Portuguese soils proposed by Inácio *et al.* (2008) that suggested an As reference value of 22 mg/kg.

Regarding the returned Sb in these samples, the pseudo-total values indicate an average concentration of  $6 \text{ mg/kg} \pm 1 \text{ mg/kg}$ , ranging from 4.8 to 8.3 mg/kg, again showing a significant increase, relatively to the background values reported in European top soils of 1.04 mg/kg (Salminen *et al.*, 2005).

The Hg pseudo-total values determined in samples affected by coal fires were all above background values proposed by FOREGS project for European top soils of 0.061 mg/kg (Salminen *et al.*, 2005), averaging  $0.9 \text{ mg/kg} \pm 0.2 \text{ mg/kg}$  and ranging from 0.7 and 1.2 mg/kg.

Figure 3 highlights the comparison between the evaluated pseudo-total concentrations and the proposed reference values propose by the Portuguese Environmental Agency (represented by dashed lines) (APA, 2019).

All the waste pile samples affected by coal fires presented As pseudo-total values higher than the Portuguese reference values for contaminated soils (11 mg/kg), considering agricultural use (APA, 2019). Regarding Sb, only one sample slightly exceeded the Portuguese threshold proposed as reference values for contaminated soils (7.5 mg/kg), considering agricultural use. All samples of the mining residues affected by self-combustion, returned Hg pseudo-total values above the APA's reference values (0.25 mg/kg) considering coarse soils and agricultural use.



**Figure 3.** Pseudo-total values for As, Sb and Hg compared to Portuguese reference values (APA, 2019).

Given that all samples affected by coal fires returned pseudo-total values for Hg and As that exceeded the national reference values proposed for agriculture soils, a decision was made to investigate these elements mobility through SEP, starting with Hg.

### c. Mercury fractioning and speciation.

Mercury can be retained in soils by adsorption in organic matter and mineral surfaces (Fe, Mn, Al oxides and silicates) affecting its environmental mobility in soil. Furthermore, its toxicity depends on its speciation (Table 1). The species that belong to the “semi-mobile” category are less toxic than extractable species. For example,  $Hg^{2+}$  complexes, elemental Hg and mercury chloride are not relatively available for plants and organisms uptake (Jing *et al.*, 2007; Reis *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2018). However, these inorganic species of soluble Hg can serve as substrate for Hg methylation (Bloom *et al.*, 1999). Alkyl species as methylmercury are more mobile than the inorganic Hg species, so they are more toxic and easily bioaccumulated. By opposition, the “non-mobile” species as Hg sulphides are chemically stable for longer periods and less toxic.

In this work, EPA 3200 SEP was selected in order to provide insight to the evaluation of mobility

and availability of Hg in the ecosystems. SEP was applied to mining waste pile materials, areas particularly prone to contribute as major source of contamination to the surrounding environment. Furthermore, the results from samples that had experienced the effects of self-combustion were compared with unaffected samples. The results concerning the mobile, semi-mobile and non-mobile phases are compiled in Figure 4.

After application of the 3-stage Hg SEP, we have concluded that the dominant fraction is the semi-mobile in both regions of the waste pile, affected (75%) and unaffected (77%) by coal fires. Hg levels for the burned pile averaging  $0.7 \pm 0.1$  mg/Kg were obtained, ranging from  $0.4 \pm 0.1$  to  $1.0 \pm 0.1$  mg/Kg.

In the waste pile samples that had experienced the effects of coal fires, the second most dominant fraction (16%) is the mobile with a Hg average concentration of  $0.15 \pm 0.02$  mg/kg, ranging from  $0.10 \pm 0.02$  to  $0.22 \pm 0.02$  mg/Kg. As stated before, Hg species in mobile fraction are toxic and bioavailable, suggesting that the study area may require monitoring to control Hg environmental impact in surrounding soils and aquifers.

Interestingly, the results obtained for Hg fractioning in samples affected by coal fires contrasts with the obtained for samples that had not been affected by combustion. For those, the

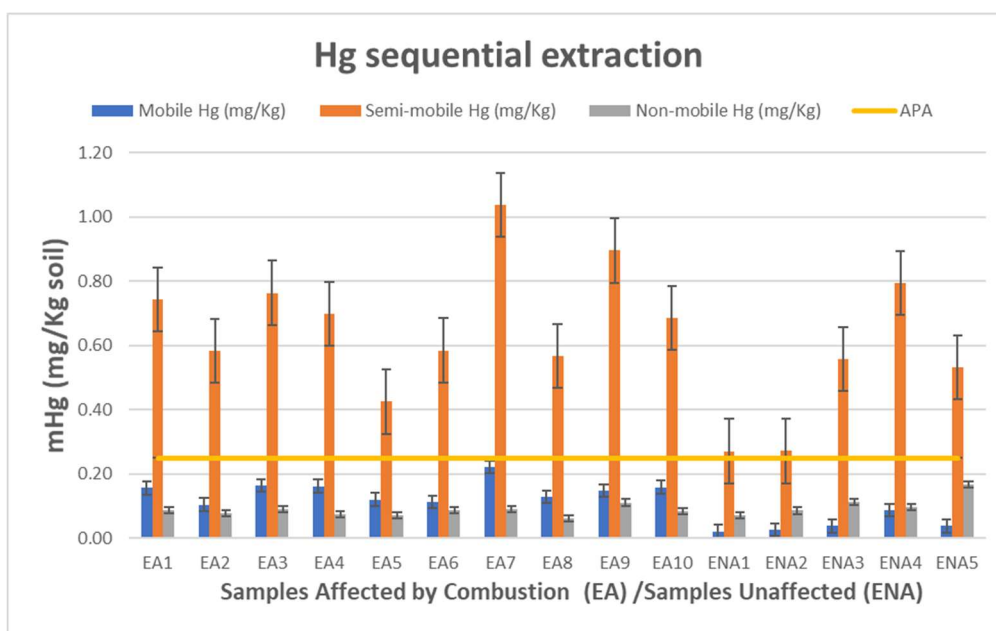


second most dominant fraction was the non-mobile (17%; average concentration of  $0.11 \pm 0.01$  mg/Kg), and the lastly the mobile phase (7%; average concentration of  $0.04 \pm 0.03$  mg/Kg). Despite the natural waste heterogeneity presented in the waste pile, the results show significant differences in Hg mobile fraction distribution between samples that had been affected or not by coal fires (submitted to different temperatures).

Statistical analysis (F-test using ANOVA) allowed concluding that Hg levels in the two waste pile areas were distinct. Thus, the results strongly suggest that heat from coal fires affected Hg mobility, being responsible for the increase of mobile Hg from 7% (unburned waste materials) to 16% (burned waste materials). Therefore, in terms of hazardous perception it can be expected higher Hg leaching rates in waste pile areas that experienced combustion, thus, higher toxicity and available Hg. Moreover, these results are in close

agreement with literature, since Mashyanov *et al.* (2017) showed that Hg species in coal, existing in several forms (organic matrix-bound Hg, adsorbed elemental Hg, silicate and pyrite-bound Hg, HgS, etc.), have different thermal stabilities and releasing behaviours when subjected to heating. In addition, Luo *et al.* (2013) reported pyrite-bound Hg in coal released with the FeS<sub>2</sub> lattice destruction at a temperature range of 350 - 400 C.

The combustion process generates partial consumption of carbon present in the wastes, tending to concentrate the inorganic fractions. In addition, the combustion of fossil organic matter present in the wastes can liberate Hg species, originally retained in organic matrix- bound, as well as adsorbed species, the temperature increase may also be responsible for the liberation of Hg pyrite-bound species as consequence to FeS<sub>2</sub> lattice destruction, contributing to higher concentrations of mobile Hg in samples affected by coal-fires.



**Figure 4.** Mercury mobility phases obtained by SEP in samples from Fojo waste pile, affected and unaffected by self-combustion.

### 3. Conclusions

The characterization and quantification of PTEs present on mining waste piles is useful to characterize abandoned mines potential



contribution towards environmental contamination. The study conducted in the Fojo waste pile, included in the Pejão Mining Complex, demonstrated that the concentrations of As, Sb and Hg show an enrichment when compared with European soil background references. Furthermore, all samples exceeded the Portuguese As and Hg reference values threshold proposed as limits for contaminated soils for agriculture.

SEP methods applied in samples, affected and unaffected by combustion, allow to conclude that the Hg dominant fraction is the semi-mobile in both type of waste pile samples. Nonetheless, the Hg mobile fraction percentage shows an increase in the samples that were affected by coal fires, suggesting that heat from coal fires affects Hg mobility from the waste pile, increasing its toxicity and bioavailability, increasing the environmental concerns. Further studies must be made in order to monitor and control the Hg environmental impacts in the surrounding soils and waters. Arsenic fractioning and speciation are currently being performed in our laboratory to gain insight on its way of occurrence, mobility, as well as its biologic and physio-chemical availability.

## References

- APA (2019). Solos Contaminados - Guia Técnico, Valores de Referência para o Solo. APA, Lisboa, Portugal, página 73.
- Araújo, P., Biondi, C., Nascimento, C., Silva, F., Alvarez, A. (2019). Bioavailability and sequential extraction of mercury in soils and organisms of a mangrove contaminated by a chlor-alkali plant. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 183, 109469.
- Bloom, N.S., Gill, G.A., Cappellino, S., Dobbs, C., McShea, L., Driscoll, C., Mason, R., Rudd, J. (1999). Speciation and Cycling of Mercury in Lavaca Bay, Texas, Sediments. *Environmental Science & Technology*, 33 (1), 7-13.
- Bloom, N.S., Preus, E., Katon, J., Hiltner, M. (2003) Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*, 479 (2), 233-248.
- Du Laing, G. (2010). Analysis and Fractionation of Trace Elements in Soils. In: Hooda, P.S. (Ed.), Trace elements in soils. Chichester, UK, Wiley-Blackwell, páginas 53-80.
- Espinha Marques, J., Martins, V., Santos, P., Ribeiro, J., Mansilha, C., Rocha, F., Flores, D. (2021). Changes induced by self-burning in Technosols from a coal mine waste pile: a hydrogeological approach. *Geosciences*, 11 (5), 195.
- Ferreira, C.F., Anjos, J.P., Felix, C.S.A., Junior, M.M.S., Palacio, E., Cerda, V. (2019). Speciation analysis of antimony in environmental samples employing atomic fluorescence spectrometry – Review. *Trends in Analytical Chemistry*, 110, 335-343.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.W. (2002) Antimony in the environment: a review focused on natural waters. *Earth Science Reviews*, 57, 125-176.

Previous studies conducted in other coal waste piles from Douro Coalfields, in similar conditions, showed higher concentrations of potentially toxic elements in wastes affected by self-burning (Espinha Marques *et al.*, 2021; Ribeiro and Flores, 2021), so this preliminary analysis begun by assessing As, Sb and Hg pseudo-total concentrations in the waste pile areas affected by self-combustion. Nonetheless, this study is currently extending the As, Sb and Hg pseudo-total values characterization to the unaffected wastes, as well as the surrounding soils.

## Acknowledgments

This research was supported by SHS Project, financed by NORTE-45-2020-75 - SISTEMA DE APOIO À INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA - “PROJETOS ESTRUTURADOS DE I&D” - HORIZONTE EUROPA, Ref. NORTE-01-0145-FEDER-000056 and framed by ICT – GI3 (UIDB/04683/2020 and UIDP/04683/2020), CIQUP (UIDB/00081/2020) and IMS (LA/P/0056/2020) activities





- Inácio, M., Pereira, V., Pinto, M. (2008). The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications. *Journal of Geochemical Exploration*, 98 (1-2), 22-33.
- Jing, Y.D., He, Z.L., Yang X.E. (2007). Effect of pH, organic acids and competitive cations on mercury desorption in soils, *Chemosphere*, 69, 1662-1669.
- Lemos de Sousa, M.J., Wagner, R.H., (1983). General description of the Terrestrial Carboniferous Basins in Portugal and history of investigations. In: Lemos de Sousa, M.J., Oliveira, J.T. (Eds.). *The Carboniferous of Portugal*, 29. *Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal*, páginas 117-126.
- Luo, G.Q., Ma, J.J., Han, J., Yao, H., Xu, M.H. (2013). Hg occurrence in coal and its removal before coal utilization. *Fuel*, 104 (104), 70-76.
- Mansilha, C., Melo, A., Flores, D., Ribeiro, J., Rocha, J., Martins, V., Santos, P., Espinha Marques, J. (2021). Irrigation with coal mining effluents: sustainability and water quality considerations (S. Pedro da Cova, N Portugal). *Water*, 13 (16), 2157.
- Mashyanov, N R., Pogarev, S.E., Panova, E.G., Panichev, N., Ryzhov, V. (2017). Determination of mercury thermospecies in coal. *Fuel*, 203, 873-980.
- Medeiros, A., Pereira, E., Moreira, A. (1980). Notícia Explicativa da Folha 9-D Penafiel da Carta Geológica de Portugal à Escala 1:50000; *Serviços Geológicos de Portugal*: Lisboa, Portugal.
- Oliveri, E., Manta, D.S., Bonsignore, M., Cappelo, S., Tranchida, G., Bagnato, E., Sabatino, N., Santisi, S., Sprovieri, M. (2016). Mobility of mercury in contaminated marine sediments: biogeochemical pathways. *Marine Chemistry*. 186, 1-10.
- Pinto de Jesus, A. (2003). Evolução sedimentar e tectónica da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal). *Cuadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe*. 28, 107-125.
- Ramasamy, E.V., Toms, A., Shylesh, C.M.S., Jayasooryan, K.K., Mahesh, M. (2012). Mercury fractionation in the sediments of Vembanad wetland, west coast of India. *Environmental Geochemistry and Health*, 34 (5), 575-586.
- Reis, A.T., Davidson, C.M., Vale, C., Pereira, E. (2016). Overview and challenges of Mercury fractionation and speciation in soils. *Trends in Analytical Chemistry*, 82, 109-117.
- Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Flores, D. (2010). Burning of coal waste piles from Douro Coalfield (Portugal): Petrological, geochemical and mineralogical characterization. *International Journal of Coal Geology*, 81, 359-372.
- Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Pinto de Jesus, A., Flores, D. (2011). Petrographic and geochemical characterization of coal waste piles from Douro Coalfield. *International Journal of Coal Geology*, 87, 226-236.
- Ribeiro, J., Moura, R., Flores, D., Lopes, D.B., Gouveia, C., Mendonça, S., Frazão, O. (2013). The Douro Coalfield Fires of Portugal. In: Stracher, G.B., Prakash, A., Sokol, E.V. (Eds.). *Coal and Peat Fires: A Global Perspective*, 2. *Coal-Fire Atlas of the World*. Elsevier, 313-337.
- Ribeiro, J., Sant'Ovaia, H., Gomes, C., Ward, C., Flores, D. (2015). Mineralogy and magnetic parameters of materials resulting from mining and consumption of coal from Douro Coalfield (NW Portugal). In: Stracher, G.B., Prakash, A., Sokol, E.V. (Eds.), *Coal and Peat Fires: A Global Perspective*, 3. *Case Studies - Coal Fires*. Elsevier, 493-507.
- Ribeiro, J., Flores, D. (2021). Occurrence, leaching, and mobility of major and trace elements in a coal mining waste dump: The case of Douro Coalfield, Portugal. *Energy Geoscience*, 2, 121-128.
- Ribeiro, J., Suárez-Ruiz, I, Flores, D. (2022). Coal related fires in Portugal: New occurrences and new insights on the characterization of thermally affected and non-affected coal waste piles. *International Journal of Coal Geology*, 252, 10394.
- Salminen, R., Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P.J., Olsson, S.Á., Ottesen, R.T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A., Tarvainen, T. (2005). *Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps*. Espoo, Geological Survey of Finland, 526 pages, 36 figures, 362 maps.
- Shiowatana, J., McLaren, R.G., Chanmekha, N., Samphao, A. (2001). Fractionation of arsenic in soil by a continuous-flow sequential extraction method. *Journal of Environmental Quality*, 30 (6), 1940-1949.
- Srithongkul, C., Krongchai, C., Santasup, C., Kittiwachana, S. (2020). An investigation of the effect of operational conditions on a sequential extraction procedure for arsenic in soil in Thailand. *Chemosphere*, 242, 125230.
- Teodoro, A., Santos, P., Espinha Marques, J., Ribeiro, J., Mansilha, C., Melo, A., Duarte, L., Rodrigues de Almeida, C., Flores, D. (2021). An Integrated Multi-Approach to Environmental Monitoring of a Self-Burning Coal Waste Pile: The São Pedro da Cova Mine (Porto, Portugal) Study Case. *Environments* 8, 48.



TRABAJOS  
COMPLETOS  
**XIII CONGRESO NACIONAL Y XIII  
IBÉRICO DE GEOQUÍMICA**



Wagner, R.H., Lemos de Sousa, M.J. (1983). The Carboniferous Megafloras of Portugal – A revision of identifications and discussion of stratigraphic ages. In: Lemos de Sousa, M.J., Oliveira, J.T. (Eds.). The Carboniferous of Portugal, 29. Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal, 127–152.

WHO (2022). Ten chemicals of major health concern. Retrieved from <https://www.who.int/news-room/photo-story/photo-story-detail/10-chemicals-of-public-health-concern?msclkid=067ddc83a5e911ec892510bb660d4b1a> (accessed in 10/03/2022).

Zhu, S., Zhang, Z., Žagar D. (2018). Mercury transport and fate models in aquatic systems: a review and synthesis. Science of the Total Environment, 639, 538-549.



**Análisis de la distribución del contenido de metal(oid)es en presas mineras mediante el uso de técnicas geoquímicas y geofísicas (ERT, IP):mina Federico (La Carolina, sur de España).**

*Analysis of the spatial distribution of metal(loid) contents in tailings dams with geochemical and geophysical techniques (ERT, IP): Federico mine (La Carolina, southern Spain).*

**Mendoza, R.<sup>1</sup>, Martínez, J.<sup>1</sup>, Rey, J.<sup>2</sup>, Hidalgo, M.C.<sup>2</sup>, Campos, M.J.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Mecánica y Minera, Universidad de Jaén. Campus Científico-Tecnológico de Linares, Avenida de la Universidad s/n, 23700 Linares, España. rmendoza@ujaen.es

<sup>2</sup> Departamento de Geología, Universidad de Jaén. Campus Científico-Tecnológico de Linares, Avenida de la Universidad s/n, 23700 Linares, España

**Resumen:** Se ha seleccionado para este estudio la presa de finos de flotación de la Mina Federico, localizada en el distrito minero Linares-La Carolina. Se trata de una estructura en vaguada con una escollera al pie para la retención de las pulpas. El residuo de flotación era bombeado y distribuido mediante canaletas perimetrales, recreciéndose la estructura aguas arriba, mientras que el agua de proceso era evacuada por un drenaje de fondo. Se utilizan técnicas geoquímicas y geofísicas para la caracterización de la presa. Concretamente, se ha realizado un muestreo en el talud con la recogida de 26 muestras de residuos de flotación que han sido analizadas para determinar el contenido total en metal(oid)es. También se han aplicado técnicas geofísicas eléctricas para determinar la resistividad y cargabilidad del residuo. A partir de estos parámetros geoquímicos y geofísicos, se ha elaborado un modelo de regresión lineal que permite estimar la distribución del contenido de Pb en el interior del residuo.

**Palabras clave:** geofísica, geoquímica, metal(oid)es, presa de Federico.

**Abstract:** A tailings dam from the Federico Mine, located in the Linares-La Carolina mining district, has been selected for this study. It is a trough structure consisting of flotation wastes with a rock fill base for the retention of pulps. The flotation residue was pumped and distributed through perimeter gutters, the structure receding upstream, while a bottom drain evacuated the process water. Geochemical and geophysical techniques are used for the characterization of the dam. Specifically, a sampling has been carried out on the slope with the collection of 26 samples of flotation wastes that have been analyzed to determine the total content in metal(loid)s. Electrical geophysical techniques have also been applied to determine the resistivity and chargeability of the waste. Based on these geochemical and geophysical parameters, a linear regression model has been developed that allows estimating the distribution of Pb content inside the waste.

**Keywords:** Federico mine, geophysic, geochemistry, metal(loid)s.

## 1. Introducción

La antigua minería metálica y los procesos de concentración han generado grandes volúmenes de residuos mineros, tales como estériles de mina, rechazos del tratamiento gravimétrico y

colas de los procesos de flotación. Todos estos estériles se acumulaban en el entorno de los antiguos emplazamientos mineros, en muchas ocasiones sin haber realizado tareas de

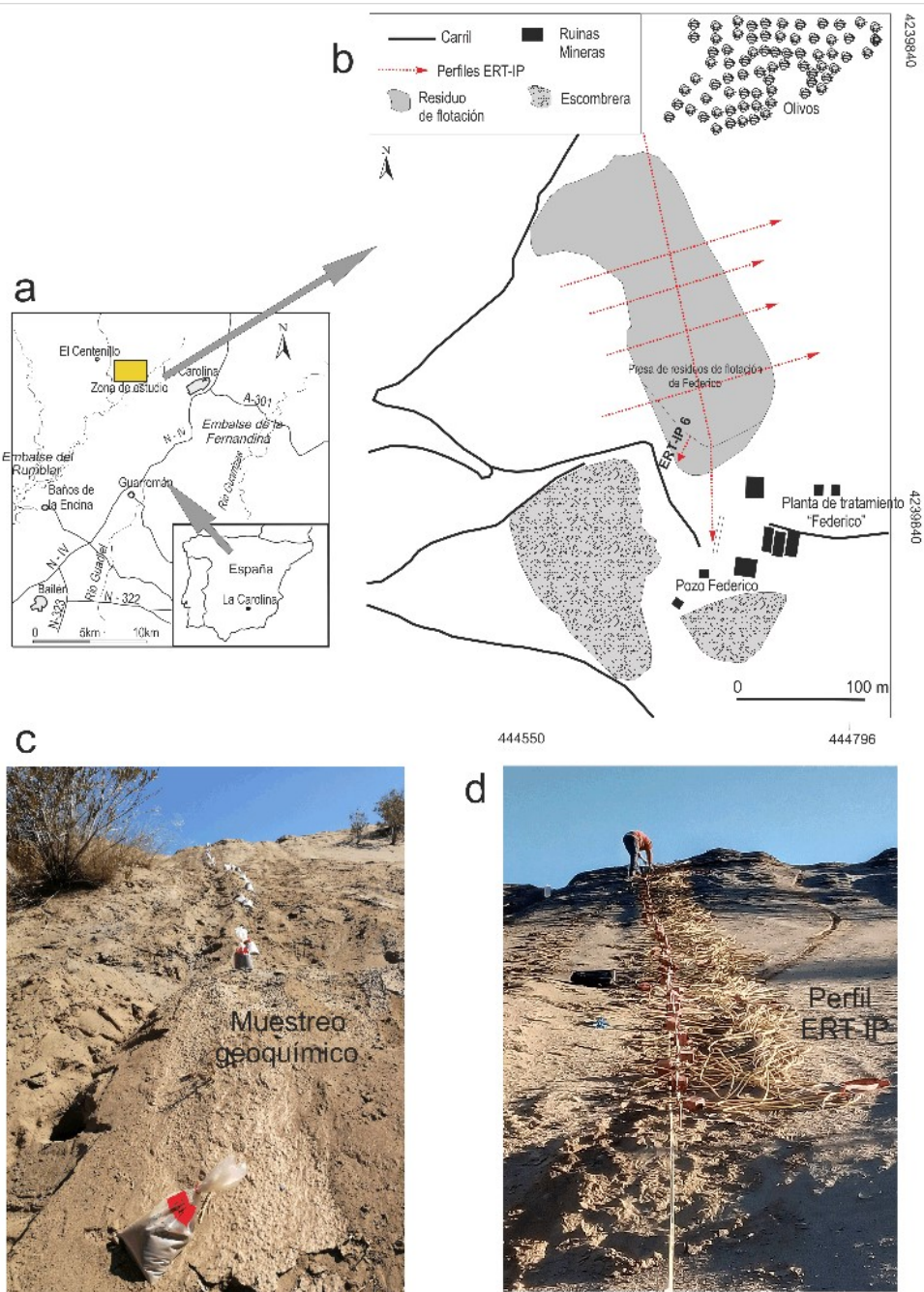


adecuación previas. Los residuos generados pueden producir la contaminación del suelo y del agua por ser focos de aporte de metales pesados (Hudson-Edwards *et al.*, 2008; Byrne *et al.*, 2010; Resongles *et al.*, 2014; Ciszewski, 2019; Cortada *et al.*, 2019; Rojas *et al.*, 2019; Pierwoła *et al.*, 2020; Mendoza *et al.*, 2020). Entre los diferentes tipos de residuos mineros, se ha de prestar especial atención al rechazo del proceso de concentración mineral por flotación, como fuente principal de aporte de los metal(oid) que contienen.

La zona de estudio se localiza en el antiguo distrito minero de La Carolina, donde los filones subverticales encajados en filitas paleozóicas (Lillo, 1992) fueron explotados mediante minería subterránea por el método de cámaras almacén, posicionándose este distrito, junto con el de Linares, como el máximo productor de plomo entre los años 1875-1920 (Junta de Andalucía, 1986). El todo-uno obtenido de la explotación se enviaba a las plantas de concentración para elevar la ley, en donde se realizaban operaciones de conminución y clasificación como paso previo al proceso de concentración gravimétrico, del cual se obtenía un primer concentrado grueso. Los mixtos y estériles enriquecidos (rechazo de gravimetría) eran posteriormente tratados en el proceso de flotación tras una moliendafina. De la flotación se obtenía un segundo concentrado fino y un rechazo con un tamaño de partícula  $< 1$  mm que era depositado en presas y balsas mineras. Esta granulometría fina facilita la movilidad de los metal(oid)es.

Se ha seleccionado para el estudio la antigua presa de residuos de flotación de la “Mina Federico” (Figura 1a y b). Esta estructura ocupa una depresión del terreno donde las pulpas bombeadas eran retenidas por una escollera compuesta por estériles de mina (bloques y gravas) y recrecida por los propios finos de flotación. Con un volumen aproximado de 300.000 m<sup>3</sup>, el residuo se depositó sin realizar ninguna adecuación previa del emplazamiento que pudiera evitar la afección a los suelos y las aguas. La importancia que tiene la presencia de estos residuos mineros en el territorio queda patente en el inventario del IGME, donde se han registrado un total de 33 presas y balsas mineras en el distrito minero Linares – La Carolina, con un volumen de 10500000 m<sup>3</sup> de residuos (IGME, 2002), los cuales presentan altos contenidos en metal(oid)es (Rojas *et al.*, 2019).

Aunque todas las presas y balsas de flotación tienen características comunes, cada una presenta diferencias particulares en función del tipo de roca de caja, tipología de la mineralización y eficiencia del proceso de concentración. La combinación de técnicas geofísicas y geoquímicas, junto con el uso de técnicas estadísticas, son útiles para caracterizar y modelizar estas estructuras, así como para la determinación de los procesos y las propiedades físico-químicas que tienen lugar en el interior del residuo (Placencia-Gómez *et al.*, 2010; Ceniceros-Gómez *et al.*, 2018; Martínez *et al.*, 2016 y 2020).



**Figura 1.** a) Localización de la zona de estudio. b) Localización de la presa de residuos en la mina Federico. Se indica la posición en el talud del perfil de tomografía eléctrica y polarización inducida (ERT-IP profile). c) Posición de las muestras tomadas en el residuo a lo largo del talud. d) Posicionamiento del perfil de tomografía eléctrica a lo largo del talud.



## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Análisis geoquímico.

Se ha realizado un perfil de 35,5 metros de longitud en el talud de la presa de finos de flotación, donde se han recogido 26 muestras de residuos con un espaciado de 1,5 m desde la coronación hasta el pie del talud (Figura 1c), si bien las 6 últimas estarían ya en la zona de escollera y fuera de la estructura. Previamente se retiró la capa superficial alterada hasta alcanzar el residuo fresco, en donde se han excavado pocillos de 30 cm de profundidad tomando en cada uno tres submuestras. Las muestras obtenidas, de unos 2 kg de masa, se han trasladado al laboratorio para su homogenización y secado al aire durante 72 horas. Posteriormente se ha realizado una separación granulométrica en un tamiz de PVC con luz de malla de 2 mm. La fracción menor de 2 mm se ha sometido a una molienda en molino de bolas de ágata (Retsch PM 100). Para la determinación del contenido total de metal(oid)es se realiza una digestión total mediante el ataque químico sobre 0,5 g de muestra molida, utilizando como reactivos HNO<sub>3</sub> con adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que facilita la oxidación completa de la materia orgánica (Xing y Veneman, 1998), mediante microondas (Langston y Spence, 1994). El analito obtenido en la digestión se ha analizado mediante espectrometría de masas en los laboratorios del Centro de Instrumentación Científico-Técnica de la Universidad de Jaén. Se ha utilizado un espectrómetro de masas con fuente de ionización por antorcha de plasma y filtro de iones por cuadrupolo, modelo AGILENT 7900. Las concentraciones obtenidas se comparan con los niveles genéricos de referencia (NGR) para elementos traza en suelos contaminados, tanto los establecidos por Junta de Andalucía (Decreto 18/2015, de 27 de enero, reglamento sobre suelos contaminados), como con la normativa holandesa (Rijkswaterstaat, 2013).

### 2.2. Técnicas geofísicas.

Sobre la presa de finos de flotación en el pozo Federico se realizó previamente una campaña de Tomografía Eléctrica (ERT) (Telford *et al.*, 1990; Store *et al.*, 2000) y Polarización Inducida (IP) (Sumner 1976; Telford *et al.*, 1990; Zhadanov, 2018), aunque para este trabajo tomaremos la información obtenida en el perfil ERT-6 e IP-6 realizado en el talud de la presa de residuos (Figura 1d) (Martínez *et al.*, 2021), coincidente con la roza. En él se dispusieron 64 electrodos espaciados cada 0,5 m. para obtener un perfil geoelectrico de resistividad y cargabilidad real para determinar, en función de la respuesta eléctrica obtenida, si el residuo depositado tiene una composición homogénea o por el contrario se pueden diferenciar en él diferentes zonas enriquecidas en metal(oid)es.

### 2.3. Análisis estadístico.

Mediante el software SPSS 22 desarrollado por IBM, sobre los valores de concentración en metal(oid)es obtenidos, se ha realizado estadística multivariante de componentes principales con rotación varimax, con el fin de conocer su correlación con los valores de resistividad y cargabilidad. También, se ha realizado una regresión lineal empleando el método de “ponderación estimada”, que permite calcular los coeficientes del modelo obtenido mediante mínimos cuadrados ponderados. La ventaja de este método es que da mayor peso a las variables que mejor se correlacionan entre sí.

Como resultado se obtiene un modelo de regresión lineal calculado a partir de los datos de resistividad eléctrica (Figura 2a) y de cargabilidad (Figura 2b), de los primeros 63 cm de profundidad (Martínez *et al.*, 2021), combinados con las concentraciones obtenidas de metal(oid)es desde la muestra S-1 hasta la S-20. Realmente, el modelo de



regresión lineal se ha calculado con los contenidos en plomo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de las muestras tomadas en la roza del talud coincidente con el perfil de tomografía eléctrica (ERT). Se elección se justifica por la elevada concentración que presenta y por

tener una buena correlación con las cargabilidades medidas. La representación gráfica de la distribución de contenidos se realiza con el software Surfer de Golden, empleando para la estimación entre puntos el método kriging.

**Tabla 1.** Concentración ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de metal(oid)es en el muestreo realizado en el talud de la presa Federico.

| Muestra       | As  | Ba   | Fe    | Mn    | Pb   | Zn  |
|---------------|-----|------|-------|-------|------|-----|
| S-1 (0,0 m)   | 71  | 1972 | 30885 | 1834  | 8375 | 90  |
| S-2 (1,5 m)   | 108 | 258  | 43765 | 2055  | 8110 | 112 |
| S-3 (3,0 m)   | 79  | 154  | 34314 | 2106  | 3939 | 128 |
| S-4 (4,5 m)   | 83  | 228  | 36263 | 2171  | 4273 | 60  |
| S-5 (6,0 m)   | 116 | 241  | 46462 | 2677  | 7051 | 106 |
| S-6 (7,5 m)   | 83  | 487  | 31995 | 2035  | 3656 | 104 |
| S-7 (9,0 m)   | 111 | 319  | 36421 | 1863  | 1101 | 223 |
| S-8 (10,5 m)  | 167 | 1488 | 44579 | 2518  | 2878 | 647 |
| S-9 (12,0 m)  | 95  | 3965 | 78618 | 5284  | 8772 | 260 |
| S-10 (11,5 m) | 67  | 162  | 34425 | 2154  | 2274 | 195 |
| S-11 (13,0 m) | 67  | 521  | 37266 | 2111  | 1837 | 264 |
| S-12 (14,5 m) | 94  | 1133 | 45707 | 2534  | 6703 | 154 |
| S-13 (16,0 m) | 82  | 1010 | 48747 | 2710  | 7917 | 148 |
| S-14 (17,5 m) | 86  | 952  | 48722 | 2736  | 8003 | 133 |
| S-15 (19,0 m) | 102 | 960  | 49082 | 2718  | 7962 | 124 |
| S-16 (20,5 m) | 100 | 1038 | 51072 | 2809  | 8514 | 140 |
| S-17 (22,0 m) | 92  | 942  | 47336 | 2638  | 6463 | 118 |
| S-18 (23,5 m) | 63  | 312  | 37074 | 2210  | 2213 | 89  |
| S-19 (25,0 m) | 79  | 482  | 43618 | 2,420 | 2683 | 126 |
| S-20 (26,5 m) | 126 | 462  | 46616 | 1,767 | 2466 | 134 |
| S-21 (28,0 m) | 63  | 188  | 38404 | 1,862 | 1679 | 181 |
| S-22 (29,5 m) | 53  | 485  | 26461 | 1,496 | 2030 | 114 |
| S-23 (31,0 m) | 72  | 350  | 34235 | 1,643 | 2362 | 239 |
| S-24 (32,5 m) | 81  | 785  | 41967 | 2,361 | 3979 | 138 |
| S-25 (34,0 m) | 90  | 877  | 44565 | 2,476 | 5467 | 131 |
| S-26 (35,5 m) | 86  | 885  | 44230 | 2,455 | 5732 | 127 |

### 3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se indican las concentraciones de As, Ba, Fe, Mn, Pb y Zn en las 26 muestras tomadas en el talud. Cabe destacar la elevada concentración de Pb obtenida, lo que refleja que en ocasiones el

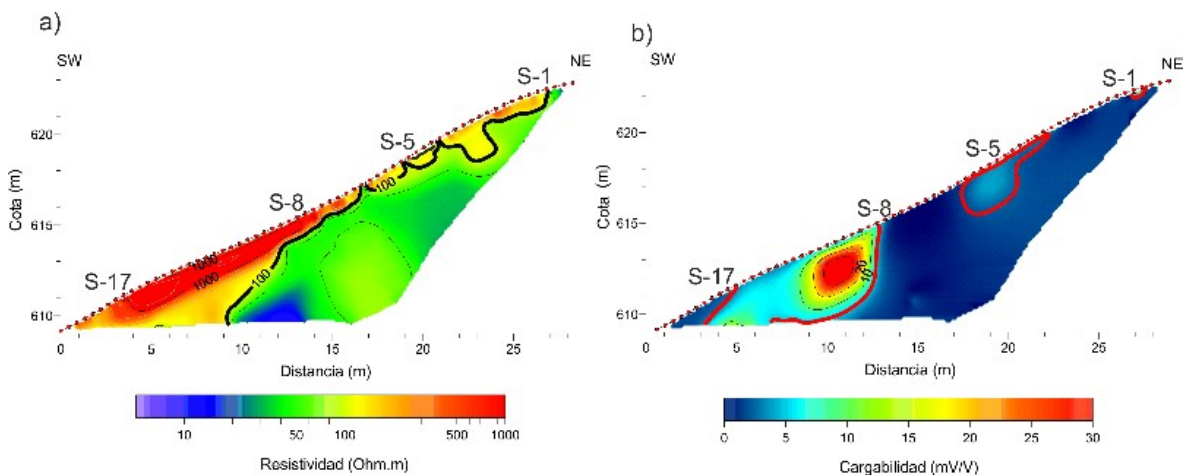
proceso de concentración por flotación no era del todo eficiente, presentando altas concentraciones por encima de  $6000 \text{ mg kg}^{-1}$ , en las muestras S-1, S-2, S-5, S-9, S-12, S-13, S-14, S-15, S-16 y S-17, que se encuentran a 0 m, 1,5 m, 6,0 m, 12,0 m, 16,5 m, 18,0 m, 19,5 m, 21,0 m, 22,5 m, 24,0



m, 25,0 y 26,0 m desde la coronación del talud. Entre otros, destacan los contenidos en Ba, Fe, Mn y Pb en la muestra S-9, y los valores en As y Zn de la muestra S-8.

Al tratarse de un residuo compuesto mayoritariamente por minerales de las rocas encajantes y, en menor proporción, por diferentes minerales de la paragénesis mineral del yacimiento, los cambios de resistividad observados y las zonas con altos valores de polarización inducida vienen marcados por la mayor o menor concentración de metal(oid)es en el depósito. En la Figura 2a y b, se muestran la pseudosección de resistividad y de cargabilidad obtenida en el perfil de

tomografía eléctrica realizado en el talud de la presa Federico (Martínez *et al.*, 2021). Los valores de resistividad más altos se localizan en la capa superficial, especialmente en la parte media-baja del perfil donde se alcanzan hasta 1000 Ohm.m. Por otro lado, los valores de mayor cargabilidad (de hasta 30 (mV/V), también se localizan en la parte media-baja, coincidentes con las resistividades mayores. En las Figuras 2a y b, también se indica la posición de las muestras S-1, S-5 y el tramo S-8 a S-17 que serían las muestras con mayor concentración en metales, fundamentalmente Pb, coincidente con la mayor cargabilidad medida



**Figura 2.** Pseudosección de resistividad eléctrica real (Ohm m) y cargabilidad ( $mV V^{-1}$ ) del perfil de tomografía eléctrica y polarización inducida (ERT-IP) realizado en el talud de la presa (Martínez *et al.*, 2021).

Como se ha comentado, de todos los metal(oid)es analizados, seleccionamos el Pb para estimar un modelo de regresión lineal de estimación ponderada que nos permita visualizar su distribución en el interior del residuo. En este modelo, el Pb

es la variable dependiente, la resistividad es la variable independiente, mientras que la cargabilidad sería la variable ponderada, dada su afinidad con el Pb observada en el análisis estadístico multivariante. La ecuación obtenida es:

$$PE (Pb) = (4.2 \times Res.) + (547 \times Charg.)$$

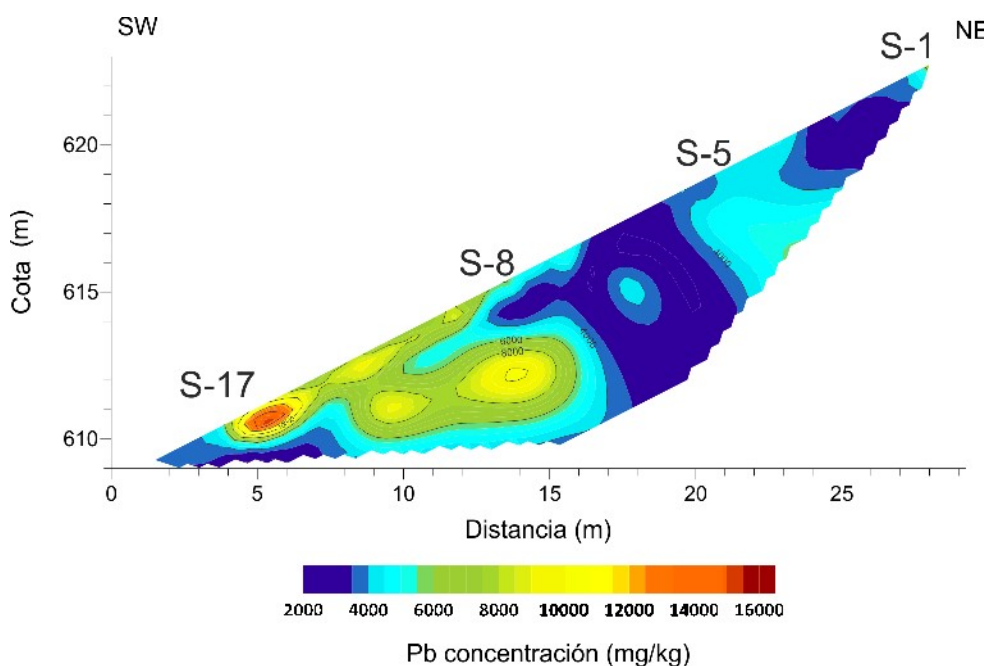




donde: PE(Pb) es la concentración de plomo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) resultante del modelo obtenido. Res = resistividad eléctrica real (Ohm m) obtenida en el perfil de la campaña de tomografía eléctrica (Figura 2a) presentando un factor multiplicativo de 4,2. Charg. = cargabilidad ( $\text{mV V}^{-1}$ ) que obtenida en el perfil de Polarización Inducida (IP) (Figura 2b) presentando un factor multiplicativo de 547.

La “estimación ponderada (PE)” para el contenido en Pb se representa en la Figura 3, donde se muestra pseudosección de concentración de plomo a lo largo del perfil y la posición de las muestras con mayor contenido en Pb obtenidas en el muestreo

de la roza (S-1, S-5 y S-8 a S-17). Observando la imagen, podemos diferenciar tres rangos de contenidos de Pb. El primer rango corresponde a valores de hasta  $4000 \text{ mg kg}^{-1}$ , el segundo rango se define desde  $4000$  hasta  $6000 \text{ mg kg}^{-1}$  y el tercer rango estaría entre  $6000$  y  $> 14000 \text{ mg kg}^{-1}$ . En cualquier caso, estos rangos de concentración en Pb resultan todos elevados, ya que incluso el mínimo medido de  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  supera el límite establecido por la normativa regional ( $275 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y la normativa holandesa ( $530 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Los máximos estimados, por encima de  $14000 \text{ mg kg}^{-1}$ , se observan en la zona media-baja del talud de la presa, con contenidos por encima de  $8000 \text{ mg kg}^{-1}$ .



*Figura 3. Pseudosección de la distribución de plomo a lo largo del perfil realizado en el talud de la presa de residuos.*

#### 4. Conclusiones

Se ha realizado un muestreo a lo largo de una roza realizada en el talud de una presa de residuos de finos de flotación localizada en la mina Federico. Sobre las 26 muestras recogidas se han analizado los contenidos de diferentes metal(oid)es. De todos ellos, se han seleccionado As, Ba, Fe, Mn, Pb y

Zn como los más significativos. Ba, Fe, Mn y Pb presentan valores extremos en la muestra S-9, mientras que As y Zn lo hacen en la muestra S-8. En lo que respecta al Pb, como elemento más significativo de la paragénesis y más abundante en el residuo, se aprecia que todos los valores medidos están por encima de los límites establecidos por las normativas



ambientales, tanto regionales como europeas.

Sobre este elemento, se ha aplicado una regresión lineal por “ponderación estimada” para obtener un modelo de la distribución del plomo en el interior de la presa minera. Para ello, los datos geoquímicos obtenidos son correlacionados con los valores de resistividad y cargabilidad medidos.

El modelo resultante nos permite determinar y visualizar gráficamente la distribución en profundidad del contenido de Pb sin tener que recurrir a campañas de investigación mediante sondeos mecánicos, que resultan en ocasiones difíciles de

implementar, además de su elevado coste de ejecución.

Por lo tanto, la combinación de técnicas geoquímicas y geofísicas, junto con algoritmos estadísticos, permiten modelizar la distribución de contenidos en metal(oid)es en presas mineras, facilitando la planificación de futuras actuaciones de remediación e intervención en estos pasivos ambientales.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación del Proyecto I+D+i FEDER Andalucía (referencia 1380520).

### Referencias

- Byrne, P., Reid, I., Wood, P.J. (2010). Sediment geochemistry of streams draining abandoned lead/ zinc mines in central Wales: The Afon Twymyn. *Journal of Soils and Sediments*, 10 (4), 683–697.
- Ceniceros-Gómez, A., Macías-Macías, K.Y., de la Cruz-Moreno, J.E., Gutiérrez-Ruiz, M.E., Martínez-Jardines, L.G. (2018). Characterization of mining tailings in México for the possible recovery of strategic elements. *Journal of South American Earth Sciences*, 88, 72-79.
- Ciszewski, D. (2019). The past and prognosis of mining cessation impact on river sediment pollution. *Journal of Soils and Sediments*, 19 (1), 393–402.
- Cortada, U., Hidalgo, M., Martínez, J., Rey, J. (2019). Dispersion of metal(loid)s in fluvial sediments: an example from the Linares mining district (southern Spain). *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 469–484.
- Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Brewer, P.A., Dennis, I.A. (2008). Assessment of Metal Mining-Contaminated River. Environment Agency, Bristol (United Kingdom). <http://www.eugris.info/displayresource.aspx?r=6681>.
- IGME. (2002). Inventario Nacional de Depósitos de Lodos. <http://info.igme.es/catalogo/resource.aspx?portal=1&catalog=3&ctt=1&lang=por&dlang=eng&llt=dropdown&master=infoigme&shdt=false&shfo=false&resource=18>
- Junta de Andalucía (1986). Libro Blanco de la minería Andaluza: Vol. Tomo II (Junta de Andalucía, Ed.). Langston, W.J., Spence, S.K. (1994). *Metal Analysis. A Handbook of ecotoxicology. Volume 2.* Blackwell Sci.
- Lillo, F.J. (1992). Geology and geochemistry of Linares - La Carolina Pb-ore field (Southeastern border of the hesperian massif). Department of Earth Sciences, University of Leeds, UK.
- Martínez, J., Hidalgo, M., Rey, J., Garrido, J., Kohfahl, C., Benavente, J., Rojas, D. (2016). A multidisciplinary characterization of a tailings pond in the Linares-La Carolina mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 162, 62–71.
- Martínez, J., Mendoza, R., Rey, J., Sandoval, S., Hidalgo, M.C. (2021). Characterization of Tailings Dams by Electrical Geophysical Methods (ERT, IP): Federico Mine (La Carolina, Southeastern Spain). *Minerals*, 11 (2), 145.
- Martínez, J., Rey, J., Hidalgo, M., Garrido, J., Rojas, D. (2014). Influence of measurement conditions on the resolution of electrical resistivity imaging: The example of abandoned mining dams in the la Carolina District (Southern Spain). *International Journal of Mineral Processing*, 133, 67–72.
- 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 (10), 391.



- Pierwoła, J., Szuszkiewicz, M., Cabala, J., Jochymczyk, K., Żogała, B., Magiera, T. (2020). Integrated geophysical and geochemical methods applied for recognition of acid waste drainage (AWD) from Zn-Pb post-flotation tailing pile (Olkusz, southern Poland). *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 16731–16744.
- Placencia-Gómez, E., Parviainen, A., Hokkanen, T., Loukola-Ruskeeniemi, K. (2010). Integrated geophysical and geochemical study on AMD generation at the Haveri Au-Cu mine tailings, SW Finland. *Environmental Earth Sciences*, 61 (7), 1435–1447.
- Real Decreto 18/2015 (n.d.) de 27 de enero. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, en: Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio: Vol. Núm. 38. Junta de Andalucía. <https://www.juntadeandalucia.es/boja/2015/38/3>
- Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., Dezileau, L., Viers, J.Ô., Elbaz-Poulichet, F. (2014). Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. *Science of the Total Environment*, 481 (1), 509–521.
- Rijkswaterstaat (2013). Soil Remediation Circular version of 1 July 2013. Ministry of Infrastructure and Water Management.
- Rojas, D., Hidalgo, M., Kohfahl, C., Rey, J., Martínez, J., Benavente, J. (2019). Oxidation Dynamics and Composition of the Flotation Plant Derived Tailing Impoundment Aquisgrana (Spain). *Water, Air & Soil Pollution*, 230, 158.
- Store, H., Storz, W., Jacobs, F. (2000). Electrical resistivity tomography to investigate geological structures of earth's upper crust. *Geophysical Prospection*, 48, 455–471.
- Summer, J.S. (1976). Principles of Induced Polarization for Geophysical Exploration. *Developments in Economic Geology*, 5, Amsterdam, Elsevier.
- Telford, W.M., Geldart L.P., Sheriff, R.E. (1990). *Applied Geophysics*, Cambridge University Press, 770 páginas.
- Xing, B., Veneman, P.L.M. (1998). Microwave digestion for analysis of metals in soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29 (7–8), 923–930.
- Zhadanov, M.S. (2018). Direct current and induced polarization methods. In: *Foundations of geophysical electromagnetic, theory and methods*. Elsevier, páginas 439–493.



## Mineralogía y microanálisis frente a extracción secuencial química en suelos afectados por antigua minería de Sb.

*Mineralogy and microanalysis versus chemical sequential extraction in soils affected by old Sb mining.*

Álvarez-Quintana, J.<sup>1</sup>, Ordoñez, A.<sup>1</sup>; García-Ordiales, E.<sup>1</sup>, Barrio-Parra, F.<sup>2</sup>, Cienfuegos, P.<sup>1</sup>, Izquierdo, M.<sup>2</sup>, Álvarez, R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Oviedo. Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales. C/ Independencia, 13. 33004 Oviedo, Asturias (UO205184@uniovi.es, aalonso@uniovi.es, garciaefren@uniovi.es, cienfuegospablo@uniovi.es, alvarezrodrigo@uniovi.es).

<sup>2</sup> Prospecting & Environment Laboratory (PROMEDIAM), ETS de Ingenieros de Minas y Energía, Universidad Politécnica de Madrid, C/Alenza 4, 28003 Madrid (fernando.barrio@upm.es, miguel.izquierdo@upm.es).

**Resumen:** Las técnicas de extracción secuencial son ampliamente utilizadas en estudios ambientales para conocer la forma, química y/o mineralógica, en la que aparecen los contaminantes en muestras de suelos y sedimentos. Aunque no existe consenso generalizado en la comunidad científica, estos métodos presentan ciertas limitaciones, especialmente las derivadas de la subjetividad en la interpretación. Mediante el estudio de un caso de afección del suelo derivada de una antigua actividad minera de Sb, se ha evaluado críticamente el resultado de una técnica de extracción secuencial mediante su comparación con las evidencias objetivas que proporcionan los métodos convencionales de la mineralogía (microscopía óptica y electrónica, tanto de barrido como de transmisión). En el caso del Sb, la extracción secuencial sobrevalora la fracción de este metaloide asociada a la materia orgánica del suelo, mientras que infravalora el papel que juegan los óxidos de Fe/Mn en la retención del mismo.

**Palabras clave:** antimonio, especiación mineralógica y microanálisis, extracción secuencial.

**Abstract:** Sequential extraction procedures (SEPs) are widely used in environmental studies to infer the chemical and/or mineralogical form of pollutants of concern in soils and sediments. Although there is not a general agreement among the scientific community, these methods have shown some limitations, especially those derived from the lack of objectivity in their interpretation. In this manuscript, a soil affected by abandoned Sb mining works has been taken as a case study. The results of a sequential extraction procedure have been critically evaluated by comparison with the objective evidences provided by conventional mineralogical methods (optical and electronic microscopy, both scanning and transmission). In the case of Sb, sequential extraction overestimates the fraction of this metalloid associated with soil organic matter, while underestimates the role-played by Fe/Mn oxides in its retention.

**Keywords:** antimony, mineralogical speciation and microanalysis, sequential extraction.

### 1. Introducción

En el contexto de los estudios ambientales relacionados con suelos contaminados, durante los últimos 40 años se han realizado grandes avances, con una cantidad ingente de bibliografía, tanto

técnica como científica, que nos posibilita a día de hoy, conocer de una forma razonable la metodología óptima de caracterización y tratamiento en cada caso.

Los estudios de suelos contaminados son necesariamente interdisciplinarios, aunque



en esencia podrían simplificarse a una perspectiva dual en la que la biogeoquímica y la mineralogía serían las grandes protagonistas. Por otra parte, cabe señalar la enorme importancia que a nivel de gestión han jugado las metodologías de análisis de riesgos como principal herramienta a la hora de establecer objetivos en proyectos de recuperación de suelos contaminados, y también en la elaboración de listados de prioridad de actuación.

Excede el alcance de este trabajo detallar los fundamentos o el desarrollo de los métodos de evaluación de riesgos: a efectos prácticos, basta con citar que se trata de calcular un índice que cuantifica el riesgo (generalmente el HQ –Hazard Quotient- para riesgo no cancerígeno y CR –Cancer Risk- para riesgo cancerígeno, ver [www.epa.gov/risk](http://www.epa.gov/risk)) y que depende de tres factores: la toxicidad de un contaminante, los hábitos y características del potencial receptor sensible y la concentración del contaminante en el suelo (USEPA, 2000).

Respecto a esta última, aunque muchas normas establecen la concentración total como valor de cálculo en la determinación de los índices de riesgo/peligro, actualmente se acepta que la fracción biodisponible del total (es decir, la parte o fracción disponible para absorción por los seres vivos) es una estimación más adecuada. La fracción biodisponible se puede hallar mediante ensayos *in vitro* o *in vivo*, que cuentan con algunas desventajas (coste, tiempo de ejecución) que limitan su aplicación práctica en gran parte de los casos. Así, los resultados de las técnicas de extracción secuencial se han venido usando como aproximaciones aceptables para evaluar tanto la movilidad como la biodisponibilidad de diferentes elementos o compuestos.

Los métodos de extracción (o fraccionamiento) secuencial utilizan agentes extractantes de creciente fuerza, e interpretan las fracciones obtenidas como un modo de ocurrencia del elemento objeto de análisis. Los grupos (o “modos de ocurrencia”) más frecuentes son: fase libre, fracción adsorbida en las fases arcillosas, fracción asociada a materia orgánica, fracción asociada a óxidos de Fe y Mn y fracción residual (aquella que forma parte de la red cristalina en una estructura mineral).

Estos procedimientos, cuya utilidad está fuera de toda duda, también han sido objeto de algunas críticas (Gleyzes *et al.*, 2002; Hill *et al.*, 2002; Butler *et al.*, 2005; Wang y Mulligan, 2008; Has y Fine, 2010, entre otros), principalmente debidas a los desajustes en la correspondencia de las fracciones con los modos de ocurrencia supuestos para cada fracción.

Retomando la doble vertiente mineralógica/geoquímica que se ha señalado anteriormente, en este trabajo se presenta una comparativa de resultados entre el estudio de una serie de muestras de suelo mediante extracción secuencial y mediante técnicas mineralógicas que permiten realizar micro-análisis a escala de grano. Las muestras estudiadas proceden de un suelo afectado por la dispersión de Sb a partir de residuos mineros.

## 2. Área de estudio

La mina “Rita y San Vicente” es una antigua explotación minera de pequeño tamaño, localizada al NE de la provincia de León, a 1,5 km al NW de la localidad de Maraña (Figura 1), en las coordenadas  $X_{UTM}= 322.415$ ,  $Y_{UTM}= 4.768.883$  (Huso 30, ETRS89).

La zona de estudio se enmarca dentro de la denominada “unidad del Pisuerga-Carrión” (Zona Cantábrica), justo sobre una



gran fractura que separa los dominios de Valdeón y Riaño. La mineralización, interpretada como emplazada durante la fase distensiva pérmica, es de tipo hidrotermal y encaja en unos grandes olistolitos calcáreos que a su vez aparecen dispersos dentro de un potente conjunto lutítico conocido como “Grupo Maraña” (Estefaniense Inferior).

Algunos estudios previos (Gumiel, 1983; Junta de Castilla y León, 1987) indican una morfología irregular de la mineralización, que combina filones y bolsadas. La paragénesis del depósito es muy simple, estando constituida casi exclusivamente por antimonita, generalmente de tamaño de grano grueso, a la que acompañan cantidades muy modestas de pirita y

abundante cuarzo hidrotermal. Los tres componentes presentan texturas de relleno de espacios vacíos, resultando posible establecer el origen tardío de la antimonita con respecto a los otros dos. El estado de conservación general de los sulfuros en los residuos mineros es bueno, y únicamente se han observado indicios de neoformación de ocre de Sb en unos pocos cristales de antimonita.

En el emplazamiento existen varias escombreras que, en conjunto, totalizan unos 300 m<sup>3</sup> de volumen. En ellas existe estéril de mina y mineral de baja ley. En el entorno de la antigua explotación no existen evidencias de actividad metalúrgica.



*Figura 1. Localización de la mina Rita y San Vicente, al NW de la localidad de Maraña. Vistas parciales de labores y una escombrera.*



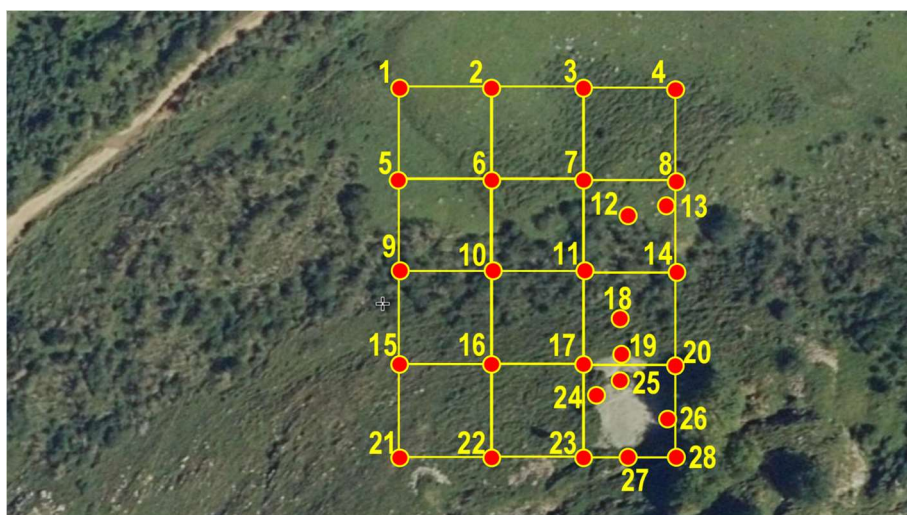
A pesar de tratarse de una mineralización de pequeño tamaño, se ha seleccionado para este estudio debido a dos factores: i) el elemento objeto de estudio (Sb) tiene carácter cancerígeno y es, de entre éstos, uno de los menos estudiados; ii) la paragénesis tan simple y la ausencia de metalurgia constituyen un escenario que elimina interferencias en la interpretación de resultados.

### 3. Materiales y métodos

Para una adecuada caracterización de la afección sobre los suelos del entorno, se tomaron un total de 28 muestras de suelo, 20 de ellas siguiendo una malla cuadrada de 25 m de espaciamiento entre muestras consecutivas, en direcciones E-W y N-S (Figura 2). Las 8 muestras restantes se tomaron de acuerdo a un muestreo crítico, esencialmente en puntos seleccionados en los que se esperaba una mayor afección al

encontrarse inmediatamente aguas debajo de las principales escombreras.

Una vez en el laboratorio, las muestras fueron secadas al aire hasta peso constante, disgregadas en seco y molidas manualmente en un mortero de ágata, recuperándose para análisis la fracción menor de 63  $\mu\text{m}$ . El análisis elemental para los contenidos totales se llevó a cabo mediante fluorescencia de rayos X combinada con espectrometría de dispersión de energía (EDXRF) por medio de un equipo Niton XI3t GOLDD+ (50 kV, 200  $\mu\text{A}$ , detector tipo silicon drift o SDD). Los ensayos de extracción (o fraccionamiento) secuencial se realizaron mediante ICP-MS (modelo Agilent 7900) en los laboratorios Bureau Veritas en Vancouver (Canadá). Los agentes extractantes y las condiciones operativas del método son las descritas en Hall (1998).



*Figura 2. Puntos de muestreo en el entorno de la mina Rita y San Vicente.*

El examen de las muestras mediante microscopía electrónica se realizó en los servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo con sendos equipos de barrido y transmisión, modelos JEOL

6610LV y JEOL-JEM 2100F, respectivamente. Ambos equipos cuentan con módulo integrado de microanálisis por energía de rayos X dispersados, con resolución de 125 eV.



#### 4. Resultados

Debido a que el principal interés de este trabajo reside en el análisis crítico de los resultados de la extracción secuencial y su comparación con las observaciones realizadas mediante técnicas de microanálisis, la parte relativa a la distribución espacial y la dispersión de metales y metaloides desde los residuos mineros será expuesta de una forma somera.

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los resultados del análisis elemental mediante EDXRF. Como elementos claramente relacionados con un proceso de dispersión a partir de residuos mineros, se deberían considerar, además del Sb, el As, el Pb y el Zn (por su carácter de no metal y las limitaciones de la técnica en elementos de

bajo peso atómico se excluye de este análisis el S). Todos ellos, en valores medios, se encuentran muy por encima del valor de fondo propuesto en el atlas geoquímico de Europa (Salminen *et al.*, 2005), si bien de forma desigual: los factores de enriquecimiento sobre el valor base de referencia resultan de 13,8, 16,8, 95,3 y 2,4 para As, Pb, Sb y Zn, respectivamente. Por lo tanto, la afección por Sb resulta en este caso la más importante y evidente. Los cuatro elementos presentan, además, dispersiones relativas bastante elevadas, típicas de una distribución espacial irregular. Los mapas geoquímicos que resultan de la representación del conjunto de datos analíticos muestran, como cabe esperar, máximos en las inmediaciones de las escombreras y una migración preferente hacia cotas descendentes siguiendo de forma aproximada la línea de máxima pendiente del terreno.

**Tabla 1.** Resumen de resultados (análisis univariante) de los análisis elementales mediante EDXRF (concentraciones en mg/kg).

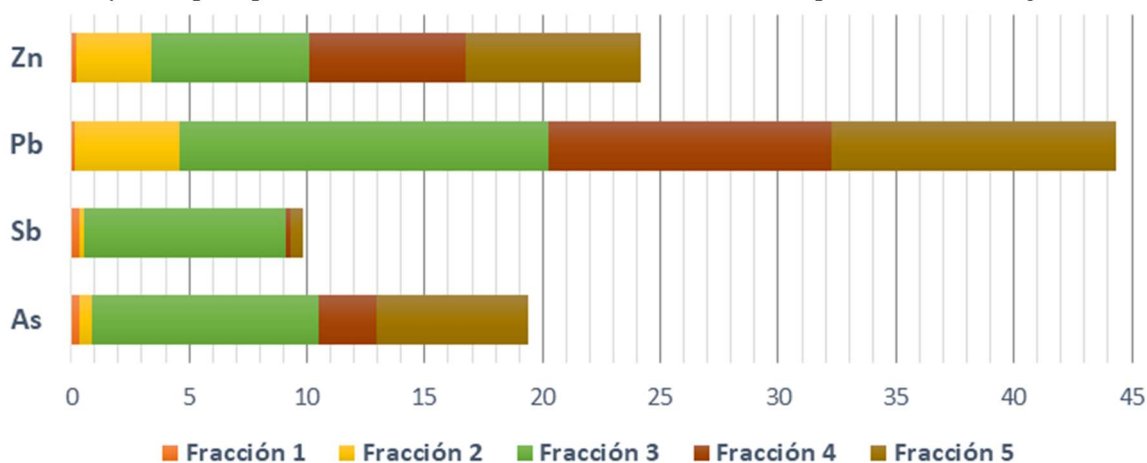
|    | Mínimo | Máximo | Media | Desviación<br>típica | Asimetría | Curtosis | Dispersión<br>relativa |
|----|--------|--------|-------|----------------------|-----------|----------|------------------------|
| As | 30,3   | 271    | 92,7  | 59,5                 | 1,5       | 1,8      | 0,6                    |
| Ca | 1051   | 16327  | 7020  | 4117                 | 0,6       | -0,4     | 0,6                    |
| Co | 31,1   | 116,6  | 46,7  | 22,0                 | 2,0       | 3,4      | 0,5                    |
| Cr | 42,4   | 136,6  | 91,1  | 21,5                 | -0,5      | 0,3      | 0,2                    |
| Cu | 13,1   | 112,8  | 25,0  | 17,9                 | 4,5       | 22,4     | 0,7                    |
| Fe | 18185  | 32618  | 24902 | 3843                 | 0,1       | -0,9     | 0,2                    |
| K  | 7419   | 21589  | 13574 | 3078                 | 0,4       | 0,7      | 0,2                    |
| Mn | 136    | 2224   | 1094  | 694,6                | 0,0       | -1,6     | 0,6                    |
| Mo | 1,1    | 6,1    | 2,6   | 1,2                  | 0,8       | 0,8      | 0,5                    |
| Ni | 5,5    | 180,1  | 21,8  | 34,2                 | 3,9       | 17,1     | 1,6                    |
| Pb | 13,5   | 7763   | 380,4 | 1434                 | 5,2       | 27,8     | 3,8                    |
| Rb | 50,2   | 119,2  | 84,6  | 16,4                 | 0,2       | -0,3     | 0,2                    |
| S  | 101,4  | 1687   | 321,3 | 328,5                | 3,0       | 10,9     | 1,0                    |
| Sb | 3,3    | 5776   | 527,2 | 1079                 | 4,4       | 21,5     | 2,0                    |
| Sc | 5,2    | 259,0  | 60,4  | 53,9                 | 2,0       | 5,5      | 0,9                    |
| Sr | 49,1   | 99,2   | 70,9  | 12,1                 | 0,0       | -0,1     | 0,2                    |
| Th | 2,1    | 35,7   | 8,7   | 5,7                  | 3,9       | 18,8     | 0,7                    |
| Ti | 2521   | 5948   | 4425  | 889,4                | -0,3      | -0,2     | 0,2                    |
| V  | 99,7   | 227,9  | 151,3 | 27,5                 | 0,3       | 1,4      | 0,2                    |
| Zn | 47,8   | 637,7  | 125,6 | 111,8                | 3,8       | 16,6     | 0,9                    |





Por su parte, las muestras que fueron tomadas fuera de la malla sistemática mostrada en la Figura 2 (12, 13, 18, 19, 24, 25, 26 y 27) fueron las seleccionadas para llevar a cabo los análisis de extracción secuencial siguiendo el método indicado apartado de materiales y métodos. La interpretación de cada una de las fracciones en términos de asociaciones mineralógicas es la siguiente: fracción 1: soluble en agua desmineralizada (“fase libre”); fracción 2: adsorbido en superficies de la fracción arcillosa y/o co-precipitado con carbonatos;

fracción 3: adsorbido en los ácidos húmicos y fúlvicos de la materia orgánica; fracción 4: adsorbido por óxidos e hidróxidos amorfos de Mn; fracción 5: adsorbido por óxidos/hidróxidos de Fe y óxidos/hidróxidos cristalinos de Mn (Hall, 1998). Aunque se trate de una simplificación, la diferencia de la suma de estas cinco fracciones con el total se podría asimilar a la forma denominada “residual” en la introducción de este trabajo. Los resultados obtenidos (valores medios de las 8 muestras) se representan en la Figura 3.



**Figura 3.** Resultados del análisis de extracción secuencial (en % respecto al contenido total de cada elemento en las muestras)

De la observación de la figura anterior se desprende, en una primera aproximación, que el Pb es el elemento más móvil de los cuatro, mientras que el Sb sería el más inmóvil, dado que se mantiene en mayor proporción en la fracción residual. Aunque el Pb es más móvil, la distribución relativa en fracciones de Pb y Zn resulta análoga, por lo que es posible proponer un comportamiento similar. Sus proporciones en la fase libre son muy limitadas, y la parte idealmente adsorbida sobre superficies arcillosas, si bien algo mayor que la anterior, es modesta (en torno al 3-4% del total). Por último, las tres fracciones finales presentan contenidos similares en ambos metales, siempre ligeramente mayores los correspondientes a la asociación con la materia orgánica. Por su parte, el Sb y el As,

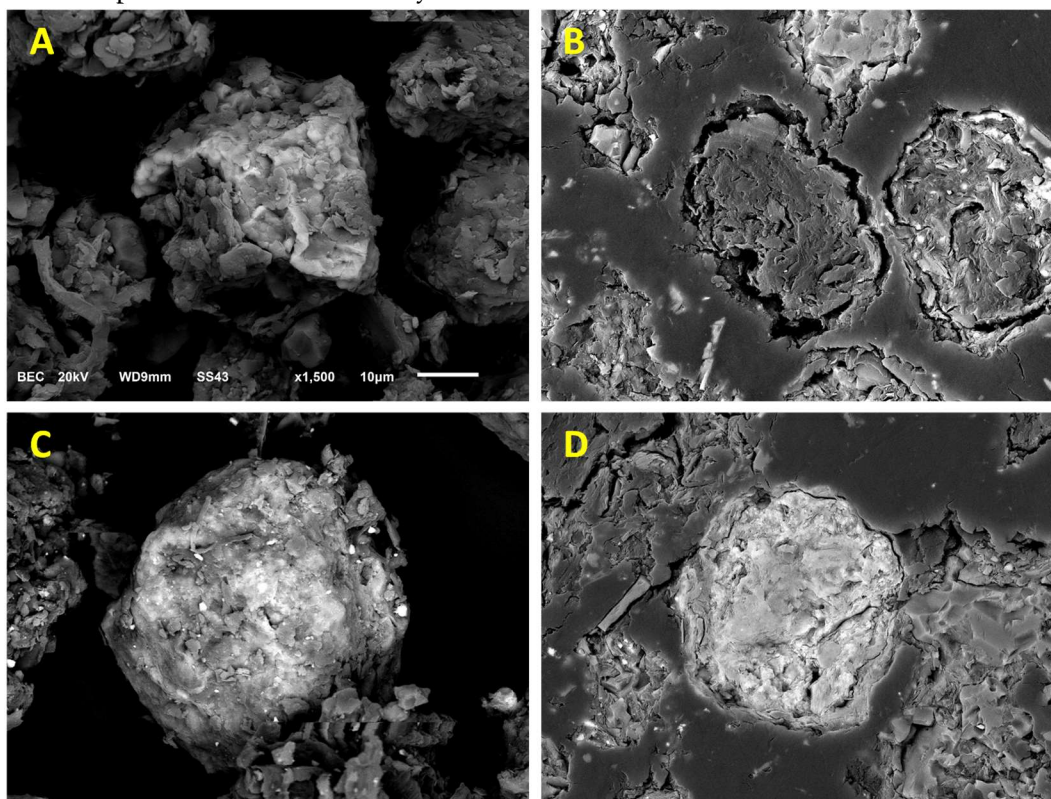
para los que clásicamente se ha supuesto un comportamiento (bio)geoquímico similar, no se comportan realmente de forma tan parecida. En el caso del Sb, únicamente la fijación sobre la fracción orgánica del suelo parece ser relevante (casi un 9% del total); en el caso del As también este mecanismo es el predominante, pero el papel de los óxidos e hidróxidos de Mn y Fe (especialmente éstos últimos) es significativo, cosa que no ocurre con el Sb.

Estas muestras, paralelamente al desarrollo de los ensayos de extracción secuencial, fueron examinadas mediante técnicas de microscopía electrónica combinada con microanálisis. Para caracterizar la materia orgánica, los óxidos e hidróxidos de Fe-Mn y las fases residuales suele ser suficiente



con la microscopía electrónica de barrido; en el caso de las arcillas, dado el limitado tamaño de las partículas, conviene hacer uso de la técnica de transmisión, que permite una mejor selectividad de las superficies a analizar. El aspecto de las partículas que forman el suelo y los

resultados de los microanálisis llevados a cabo sobre las mismas permiten extraer una serie de consideraciones que se pasan a comentar sobre las siguientes imágenes ilustrativas:



**Figura 4.** Distintos tipos de partículas de los suelos objeto de estudio observadas bajo el microscopio electrónico de barrido con detección de electrones retrodispersados.

Dado que la composición genérica de una partícula (orgánica o mineral) se puede inferir con sencillez durante la observación de la muestra en modo BSE (*backscattered electron image*), resulta rápido identificar visualmente las partículas con mayor y menor peso atómico (más oscuras y más brillantes, respectivamente), que son los ocre de Sb (y Sb-Pb) y la materia orgánica, respectivamente. Su identificación se ha realizado mediante microanálisis sobre las superficies más limpias. Así, en la Figura 4A se muestra el aspecto de los ocre de Sb que, en efecto, y tal y como cabía esperar, son las fases más abundantes de entre las que contienen Sb. Suelen presentar morfologías angulosas y tamaños de hasta

25 µm, y casi siempre (como es el caso de la figura anterior) suelen tener adheridas láminas muy pequeñas de minerales más ligeros, posiblemente filosilicatos indiferenciados.

La materia orgánica (Figura 4B, partícula central), relativamente abundante, presenta formas mucho más redondeadas, en ocasiones caprichosas y tamaños algo mayores, en el orden de varias decenas de micras. Se han realizado numerosos microanálisis puntuales sobre estas partículas y en ninguno de los casos se ha detectado presencia de ninguno de los elementos objeto de análisis, por lo que se puede concluir que no están presentes en la



materia orgánica, al menos por encima de la resolución teórica de la técnica (0,1%). Las Figuras 4C y 4D muestran el aspecto de los óxidos de Fe y Mn, respectivamente: en los casos en los que se han realizado microanálisis, siempre se detectan cantidades variables de Sb (hasta el 1,84%) y Pb (hasta el 5,76%), y en muchos casos también de As (en el límite de detección del equipo). Resulta indudable, por lo tanto, que las cantidades de Pb, Zn, As y Sb, recuperadas en la fracción tercera no están realmente asociadas a la materia orgánica. Al contrario, y de forma especial para el Sb, resulta también manifiesto que la cantidad de este metaloide adsorbida en los óxidos e hidróxidos de Fe-Mn está por encima de los niveles que se desprenden de la extracción secuencial (fracciones 4 y 5).

Durante el empleo de esta técnica es muy crítica la selección adecuada de las áreas de análisis, que deben estar exentas de material interferente: este extremo se ilustra muy bien en las Figuras 4B y 4C, donde se pueden ver pequeñísimas partículas brillantes, presumiblemente de minerales portadores de Sb (ocres y antimonita, por orden de importancia), dispersas por muchas zonas.

Finalmente, mediante microscopía electrónica de transmisión se han realizado mapas multielementales en partículas de naturaleza arcillosa similares a la que se muestra en la Figura 5. En todos los casos se ha detectado la presencia de As (0,08-0,47%) y en la mayor parte de ellos, también de Pb (hasta 0,53%). El Zn no llega a ser cuantificado, pero sí aparecen algunos puntos en su mapa. En ningún caso se ha detectado presencia de Sb en la superficie de las partículas arcillosas. Aunque As y Zn se distribuyen en toda la superficie, tienden a concentrarse en mayor medida en las zonas ricas en Fe. Teniendo en cuenta la relativa abundancia de material arcilloso en los suelos, y la distribución de fracciones mostradas en la Figura 3, se infiere que con

respecto a Pb (casi siempre presente en cantidades muy modestas), Zn (detectable, pero no cuantificable) y Sb (sin presencia manifiesta) las observaciones cruzadas de extracción secuencial y microanálisis encajan aceptablemente bien. No es así, sin embargo, para el caso del As, cuya adsorción en fases arcillosas es, al menos, del mismo orden que la detectada en los óxidos e hidróxidos de Fe-Mn (según las observaciones derivadas de la microscopía electrónica), aun siendo mayor la importancia cuantitativa de los minerales arcillosos en la muestra. Una conclusión similar con respecto al As ya se ha puesto de manifiesto en trabajos previos específicos para este elemento (Álvarez-Quintana *et al.*, 2020).

## 5. Conclusiones

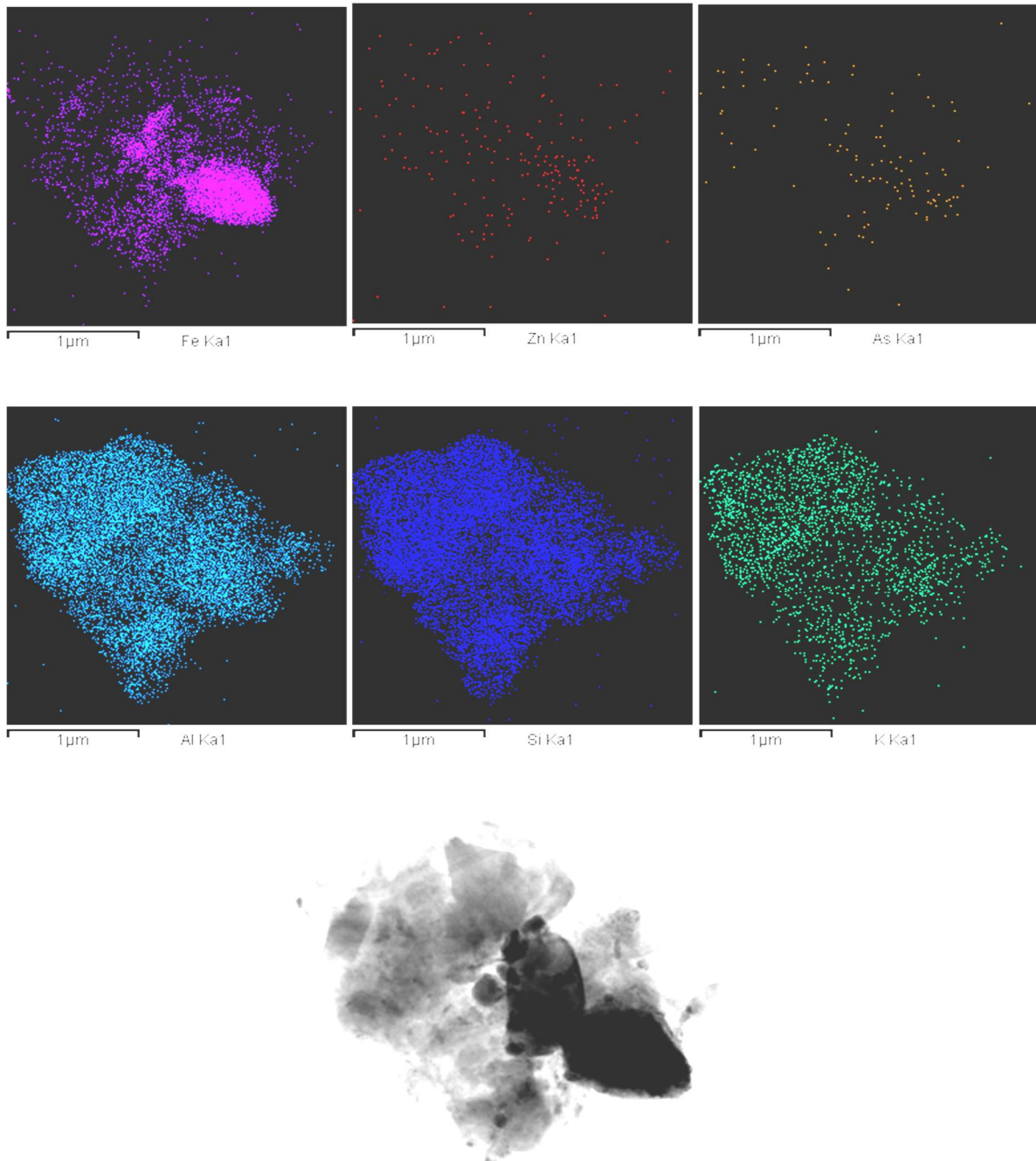
Teniendo en cuenta todo lo expuesto se pueden extraer, a modo de conclusiones generales, las siguientes:

- Las técnicas de extracción secuencial son una herramienta útil en estudios ambientales, y pueden contribuir a conocer mejor el comportamiento de los elementos químicos de mayor interés. Sin embargo, la interpretación de los resultados de estas pruebas en términos de asociación a fases minerales o mecanismos físicos de retención en las mismas debe ser manejada con reservas.
- En el caso de estudio (contaminación de un suelo por residuos mineros abandonados), los cuatro contaminantes analizados (As, Pb, Sb y Zn) están presentes en el suelo de forma mayoritaria en fase residual (es decir, formando minerales propios, primarios o secundarios, pero sin haberse movilizado). Este es un rasgo frecuente y común, sobre todo en casos de contaminación muy marcada. La movilidad ambiental decrece en el siguiente orden:  $Pb > Zn > As > Sb$ .
- Para los cuatro elementos señalados anteriormente, el método de extracción



secuencial tomado de referencia en este trabajo (Hall, 1998) asigna a la retención de metales y metaloides en la fracción orgánica del suelo una importancia muy superior a la que realmente tiene este mecanismo.

- Contraria y simultáneamente a lo anterior, el citado procedimiento infravalora el papel que juegan los óxidos e hidróxidos de Fe en la fijación de Sb y también el de los minerales arcillosos con respecto al As.



**Figura 5.** Mapas de distribución de Fe Zn y As (fila superior) en una partícula (imagen inferior) de un mineral arcilloso, tal como demuestra su contenido en Al, Si y K (fila intermedia).



## Referencias

- Álvarez-Quintana, J., Álvarez, R, Ordóñez, A. (2020). Arsenic in Soils Affected by Mining: Microscopic Studies vs. Sequential Chemical Extraction. *International Journal of Environmental research and Public Health*, 17, 8426.
- Butler, O.W., Cook, J.M., Harrington, C.F., Hill, S.J., Rieuwerts, J., Miles, D.L. (2005). Atomic spectrometry update. *Environmental analysis. Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 130–157.
- Gleyzes, G., Tellier, S., Astruc, M.,(2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 451–467.
- Gumiel, P. (1983). Metalogenia de los yacimientos de antimonio de la Península Ibérica. *Tecniterrae*, 54, 6-120.
- Hall, G.E.M. (1998). Analytical perspective on trace element species of interest in exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 61, 1-20.
- Hass, A., Fine, P. (2010). Sequential selective extraction procedures for the study of heavy metals in soils, sediments, and waste materials -a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40, 365–399.
- Hill, S.J., Arowolo, T.A., Butler, O.W., Chenery, S.R.N., Cook, J.M., Cresser, M.S., Miles, D.L. (2002). Atomic spectrometry update: Environmental analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 284–317.
- Junta de Castilla y León (1987). Estudio de las posibilidades de antimonio en Castilla y León. Documento inédito, disponible en: <https://energia.jcyl.es>
- Salminen, R. (coord.) (2005). FOREGS Geochemical Atlas of Europe, Part 1: Background Information, Methodology and Maps. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas>. Consultado en marzo de 2022.
- USEPA, (2000). Risk Characterization Handbook. EPA 100-B-00-002. [www.epa.gov/sites/default/files/2015/documents/osp\\_risk\\_characterization\\_handbook\\_2000.pdf](http://www.epa.gov/sites/default/files/2015/documents/osp_risk_characterization_handbook_2000.pdf)
- Wang, S, Mulligan, C.N. (2008). Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: a review. *Environmental International*, 34, 867-879.



## Evaluación de la contaminación por elementos potencialmente tóxicos cerca de áreas mineras auríferas en Santa Rosa (El Oro), Ecuador.

*Assessment of potentially toxic elements contamination near gold mining areas in Santa Rosa (El Oro), Ecuador.*

Valdiviezo, A.<sup>1</sup>, Capa Sarango, D.<sup>1</sup>, Jiménez-Oyola, S.<sup>1\*</sup>, Cedeño Laje, J.<sup>1</sup>, Chavez, E.<sup>2</sup>, Romero Crespo, P.<sup>1</sup>, Valverde Armas, P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Km 30.5 vía Perimetral, Guayaquil, Ecuador.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias de la Vida. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Km 30.5 vía Perimetral, Guayaquil, Ecuador. abnevald@espol.edu.ec, dcapa@espol.edu.ec, sjimenez@espol.edu.ec, juancede@espol.edu.ec, fchavez@espol.edu.ec, plromero@espol.edu.ec, priesval@espol.edu.ec

**Resumen:** Este estudio tuvo como objetivo evaluar el nivel de contaminación debido a la presencia de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en aguas superficiales y sedimentos en la parte alta del río Santa Rosa (sur de Ecuador), donde las operaciones de extracción de oro han sido identificadas como la principal causa de contaminación antropogénica. Para ello, se analizaron las concentraciones de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en aguas superficiales (n = 33) y sedimentos de río (n = 20). Se determinó el índice de metales (IM), el índice de geo-acumulación ( $I_{geo}$ ), y el riesgo ecológico potencial (IR). Como resultado, se identificó los severos niveles de contaminación en El Gringo y El Panteón, ambos afluentes del río Santa Rosa, principal fuente de abastecimiento de agua para la ciudad de Santa Rosa. En aguas superficiales, el IM mostró que el 36% de los puntos de muestreo están en la categoría de afectación grave y un 48% en afectación leve a moderada. En cuanto a la calidad de los sedimentos, el  $I_{geo-Cd}$  mostró un nivel alto de contaminación y el IR reveló un riesgo ecológico considerable a muy alto, siendo el Cd el principal contaminante. Estos resultados resaltan la necesidad de implementar estrategias de control y monitoreo para garantizar la calidad del ecosistema en el área de estudio.

**Palabras clave:** contaminación por metales pesados, índice de geoacumulación, índice de metales, minería de oro, riesgo ecológico.

**Abstract:** This study aimed to assess the pollution levels caused by potentially toxic elements (PTE) in surface waters and sediments in the upper part of the Santa Rosa River (southern Ecuador), where gold mining operations have been identified as the major causes of anthropogenic pollution. For this purpose, concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn were analyzed in stream waters (n = 33) and sediment samples (n = 20). The metal index (MI), geoaccumulation index ( $I_{geo}$ ), and the potential ecological risk (RI) was determined. As a result, this study showed the severe levels of pollution in El Gringo and El Panteón, both tributaries of the Santa Rosa River, which is the main source of water supply for Santa Rosa city. In surface waters, MI showed that 36% of the sampling points are in the category of severe affectation and 48% in slightly to moderately affectation. Regarding sediment quality, the  $I_{geo-Cd}$  showed a high pollution level and the RI revealed considerable to very high ecological risk, with Cd as the main pollutant. These results highlight the need to implement control and monitoring strategies to guarantee the quality of the ecosystem in the study area.

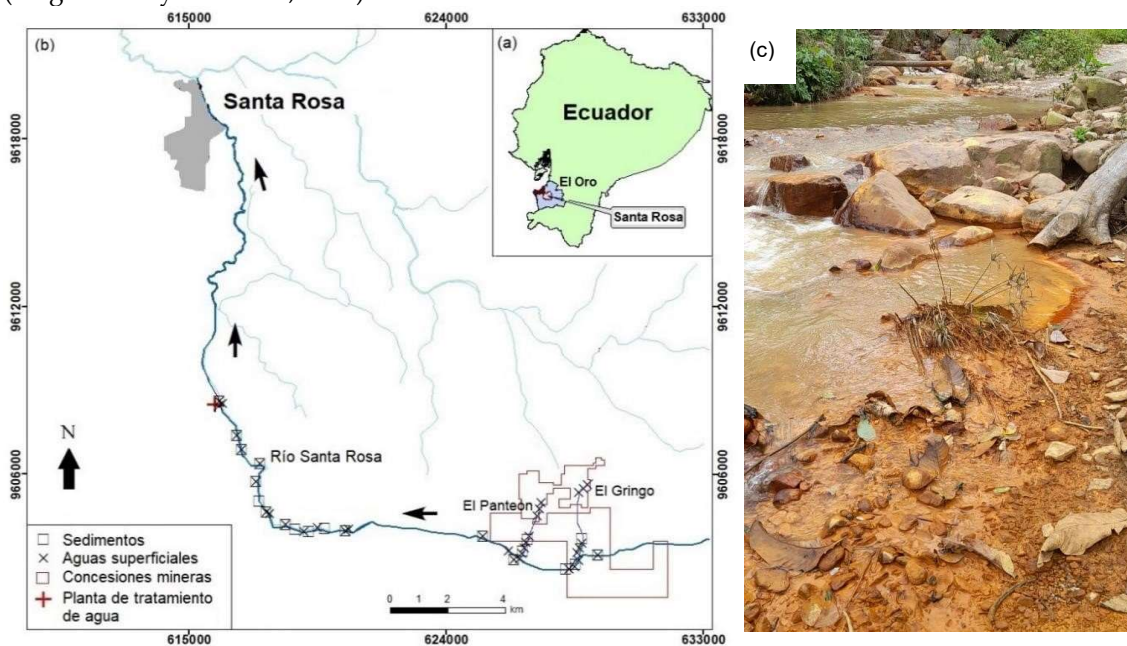


**Keywords:** ecological risk, geoaccumulation index, gold mining, heavy metals pollution, metal Index.

## 1. Introducción

El río Santa Rosa es la principal fuente de abastecimiento de agua para la ciudad de Santa Rosa (El Oro – Ecuador), por lo tanto, la calidad del recurso hídrico es fundamental para la salud de sus consumidores. Sin embargo, los pasivos ambientales mineros situados en la parte alta del río, además de las actividades mineras que se realizan de manera ilícita, han ocasionado una importante contaminación debido a la presencia de elementos potencialmente tóxicos (EPT) (Angamarca y Valarezo, 2020).

A finales de los 90s, varios estudios evaluaron la contaminación existente en el río Santa Rosa, reportando una alta concentración de As, Cd, Cu y Pb en agua de ríos y quebradas, sedimentos y organismos acuáticos (PRODEMINCA, 1998; Tarras-Wahlberg *et al.*, 2000). Sin embargo, en los últimos años, no se han realizado estudios que analicen en profundidad la calidad del agua superficial que abastece a la planta de tratamiento Los Jardines.



**Figura 1.** (a) Ubicación del área de estudio, (b) ubicación de los sitios de muestreo, (c) quebrada El Panteón.

En este contexto, esta investigación estudió la concentración de EPT y su distribución en el río Santa Rosa y principales afluentes, con el objetivo de evaluar la calidad de las aguas superficiales y sedimentos de río mediante el uso de diversos índices de contaminación. Los resultados de este estudio brindan información actualizada sobre el alcance de la contaminación en el río Santa Rosa. Esta información podría ser empleada por los tomadores de decisiones,

de cara a la implementación de políticas públicas que aseguren la calidad de los ecosistemas, con énfasis en la protección de las fuentes de abastecimiento de agua para la población.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Área de estudio.

Santa Rosa está ubicada en el suroeste de



Ecuador, en la provincia de El Oro (Figura 1). La minería en Santa Rosa comenzó en 1985 y se realiza de manera artesanal y a pequeña escala (MAPE). Sin embargo, existen indicios de minería ilegal y pasivos ambientales mineros (galerías abandonadas) de actividades pasadas, lo que ha provocado la liberación de EPT al medio ambiente; así, los arroyos El Gringo y El Panteón, ambos afluentes del río Santa Rosa, se han visto directamente afectados por la contaminación desde hace años (Angamarca y Valarezo, 2020).

### 2.2 Recopilación y análisis de datos.

Se analizó la concentración de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en muestras de agua ( $n = 33$ ) y muestras de sedimento ( $n = 20$ ) recolectadas en el río Santa Rosa y los afluentes El Gringo y El Panteón. Las muestras fueron recolectadas entre febrero y marzo de 2021, en época lluviosa. Los parámetros fisicoquímicos en agua (temperatura, conductividad, sólidos disueltos totales y pH) se midieron *in situ* con un medidor portátil HACH HQ40D. Las muestras de agua fueron acidificadas y refrigeradas hasta su análisis. El contenido de EPT en las aguas se analizó mediante espectroscopía de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en la Universidad de Leuven, Bélgica. Para el aseguramiento de la calidad, se utilizó soluciones estándar con concentraciones certificadas: NIST-SRM1643f y SpectraPure Standard SPS-SW2 Batch 135.

Las muestras de sedimentos se recolectaron con un muestreador Van Veen. Las muestras se secaron a temperatura ambiente durante 48 h y se separaron las impurezas (grava y residuos vegetales). Luego, fueron molidas, pasadas por un tamiz de 2 mm y

almacenadas en una bolsa de polietileno antes del análisis. El pH de las muestras de sedimentos se midió en agua desionizada utilizando un equipo pHmetro Thermo Scientific. La concentración de EPT en los sedimentos se determinó mediante espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) en la Escuela Superior Politécnica del Litoral, Ecuador. El control de calidad se realizó empleando material de referencia certificado NIST 2709a San Joaquin Soil.

### 2.3 Evaluación de la contaminación.

La evaluación de la contaminación se realizó empleando diversos índices; índice de metales (IM), índice de geoacumulación ( $I_{geo}$ ), e índice de riesgo ecológico potencial (IR). Estos índices son de fácil aplicación y permiten tener información sobre la calidad de los compartimentos ambientales en entornos potencialmente contaminados (Beata *et al.*, 2018).

#### 2.3.1 Índice de Metales (IM)

Se aplicó el índice de metales (IM) para analizar el contenido de EPT en muestras de agua, comparándolas con las concentraciones máximas permitidas según la normativa ecuatoriana (Ecuación 1) (Tamasi y Cini, 2004; Withanachchi *et al.*, 2018). El IM clasifica la calidad del agua en seis categorías: muy pura ( $IM < 0.3$ ), pura ( $0.3 < IM < 1$ ), levemente afectada ( $1 < IM < 2$ ), moderadamente afectada ( $2 < IM < 4$ ), fuertemente afectada ( $4 < IM < 6$ ), y gravemente afectada ( $IM > 6$ ).

|   |            |
|---|------------|
| $IM = \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{(MAC)_i}$ | Ecuación 1 |
|---|------------|





donde:  $C_i$  es la concentración de EPT de interés y  $MAC_i$  es la concentración máxima permitida del EPT según las regulaciones del país. De acuerdo con las Guías de Calidad del Agua de Ecuador, los valores MAC utilizados en este estudio, en  $\mu\text{g/L}$ , fueron: As = 50, Cd = 1, Cr = 32, Cu = 5, Ni = 25, Pb = 1 y Zn = 30 (MAE-TULSMA, 2015).

### 2.3.2 Índice de geoacumulación ( $I_{\text{geo}}$ ).

Se utilizó el  $I_{\text{geo}}$  para estimar el grado de enriquecimiento de cada contaminante en los sedimentos de río (Muller, 1969). Este enfoque es una herramienta eficaz que permite caracterizar el nivel de contaminación de los sedimentos mediante la evaluación del contenido de elementos por encima de los valores de fondo natural

(Ecuación 2). El  $I_{\text{geo}}$  consta de siete clases: prácticamente no contaminado ( $I_{\text{geo}} \leq 0$ ), no contaminado a moderadamente contaminado ( $0 < I_{\text{geo}} < 1$ ); moderadamente contaminado ( $1 < I_{\text{geo}} < 2$ ), moderado a muy contaminado ( $2 < I_{\text{geo}} < 3$ ), muy contaminado ( $3 < I_{\text{geo}} < 4$ ), muy contaminado a extremadamente contaminado ( $4 < I_{\text{geo}} < 5$ ); y extremadamente contaminado ( $I_{\text{geo}} > 5$ ) (Wang *et al.*, 2017).

|   |            |
|---|------------|
| $I_{\text{geo}} = \log_2 \left[ \frac{C_i}{1.5 \times B} \right]$ <p><math>i = 1</math></p> | Ecuación 2 |
|---|------------|

donde:  $C_i$  es la concentración de cada EPT en los sedimentos y  $B_i$  es el valor de fondo geoquímico. El factor 1.5 es un factor de corrección que permite considerar la variabilidad de las concentraciones como resultado de procesos naturales (Li *et al.*, 2014; Beata *et al.*, 2018). Los valores de  $B_i$  (en mg/kg) utilizados en este estudio fueron: 19 para As, 0.26 para Cd, 35 para Cu, 11 para Pb y 50 para Zn (PRODEMİNCA, 1998). Para Cr y Ni, al no disponer de  $B_i$  en la zona de estudio, se seleccionó la concentración detectada aguas arriba del río Santa Rosa, siendo Cr = 9.32 mg/kg y Ni = 7.09 mg/kg.

### 2.3.3 Índice de riesgo ecológico potencial (IR)

Es ampliamente conocido que ciertos EPT pueden depositarse rápidamente en los sedimentos causando efectos perjudiciales en la diversidad acuática (Haghnazar *et al.*, 2021). En este sentido, el IR evalúa el grado de riesgo ecológico potencial debido al efecto toxicológico de los EPT en los

sedimentos (Hakanson, 1980). El IR se clasifica en cuatro categorías: riesgo ecológico bajo ( $IR \leq 150$ ), moderado ( $150 < IR < 300$ ), considerable ( $300 < IR < 600$ ) y muy alto ( $IR \geq 600$ ) (Beata *et al.*, 2018; Kolawole *et al.*, 2018). El IR se calcula mediante la Ecuación 3, y resulta de la suma del índice de riesgo ecológico de un elemento individual ( $E^i$ ) (Ecuación 4).

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| $IR = \sum_{i=1}^n E^i$    | Ecuación 3 |
| $E^i = \frac{C_i}{T_{ir}}$ | Ecuación 4 |



donde:  $C_r$  es la concentración de cada EPT con respecto a su fondo geoquímico ( $C_i/B_i$ ) y  $T_r$  es el coeficiente de respuesta de toxicidad ( $As = 10, Cd = 30, Cr = 2, Cu = 5, Ni = 5, Pb = 5$  y  $Zn = 1$ ); basado en el principio de abundancia y su efecto toxicológico potencial en los sedimentos (Hakanson, 1980; Kusin *et al.*, 2019). El índice de riesgo ecológico individual tiene cinco categorías: riesgo bajo ( $E^i < 40$ ), riesgo moderado ( $40 < E^i \leq 80$ ), riesgo alto ( $80 < E^i \leq 160$ ), riesgo serio ( $160 < E^i \leq 320$ ), y riesgo ecológico severo ( $E^i > 320$ ) (El Azhari *et al.*, 2017).

### 3. Resultados

#### 3.1 Contenido de EPT en muestras de aguas superficiales y sedimentos.

La concentración de EPT en aguas superficiales, con base en el p50, siguió un orden decreciente de:  $Zn > Ni > Cu > As > Cr > Pb > Cd$  (Tabla 1). As y Cr, estuvieron por debajo de los lineamientos de calidad de agua (MAC) de Ecuador en todos los sitios de muestreo. Por el contrario, las concentraciones de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn estuvieron por encima del MAC en el 34%, 54%, 29%, 17% y 37% de las muestras analizadas, respectivamente. Con respecto a las muestras de sedimentos, la concentración (p 50) de los EPT siguió un orden decreciente de:  $Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > As > Cd$ . La mayor concentración de EPT, tanto en aguas superficiales como en sedimentos, se detectó en las quebradas El Gringo y El Panteón, lo que era de esperarse, al ser las zonas donde se ha identificado la mayor presencia de actividad minera.

#### 3.2. Parámetros físico-químicos.

Los parámetros fisicoquímicos medidos en muestras de agua se presentan en la Figura 2. El pH es un indicador importante de la condición ácida o alcalina del agua. Un pH muy bajo o alto puede afectar el equilibrio químico en los compartimentos ambientales, permitiendo la movilidad de los contaminantes. La normativa ecuatoriana establece valores de pH entre 6,5 a 9 para aguas superficiales (MAE-TULSMA, 2015). En este estudio, el pH en las muestras de agua varió entre 3,34 y 9,84, con un 15 % de las muestras indicando condiciones ácidas y un 21% indicando condiciones alcalinas. Además, las aguas superficiales mostraron una conductividad de 12,07 a 975  $\mu S/cm$ ; temperatura de 14,9 – 27.2°C; y TDS de 8,44 – 670 mg/L. Por otro lado, el pH en las muestras de sedimento varió entre 4,10 y 7,22, con 45% de las muestras con valores de  $pH < 6,5$ .

**Tabla 1.** Concentración de EPT en aguas superficiales y sedimentos de río.

| EPT       | Agua superficial ( $\mu g/L$ ) |                  |            | Sedimentos (mg/kg) |                  |             |
|-----------|--------------------------------|------------------|------------|--------------------|------------------|-------------|
|           | P (50)                         | Mín/Máx          | S. D.      | P (50)             | Mín/Máx          | S. D.       |
| <b>As</b> | 5,34                           | 0,42/16,6        | 3,26       | 6,05               | 1,66/71,8        | <b>18,5</b> |
| <b>Cd</b> | 0,08                           | 0,01/27,2        | 7,85       | 1,51               | 0,41/17,9        | <b>4,62</b> |
| <b>Cr</b> | 0,15                           | 0,10/0,63        | 0,14       | 27,36              | 9,32/48,1        | <b>10,5</b> |
| <b>Cu</b> | 6,20                           | 1,69/1317        | 323        | 59,76              | 16,58/614        | <b>139</b>  |
| <b>Ni</b> | 6,68                           | 0,79/375         | 65,6       | 25,54              | 7,09/96,2        | <b>24,3</b> |
| <b>Pb</b> | 0,10                           | 0,03/16,5        | 4,53       | 12,21              | 3,05/79,9        | <b>18,4</b> |
| <b>Zn</b> | <b>9,71</b>                    | <b>3,42/2016</b> | <b>570</b> | <b>95,14</b>       | <b>33,06/342</b> | <b>84,0</b> |

P (50): percentil 50; Mín: mínimo; Máx: máximo; S.D: desviación estándar

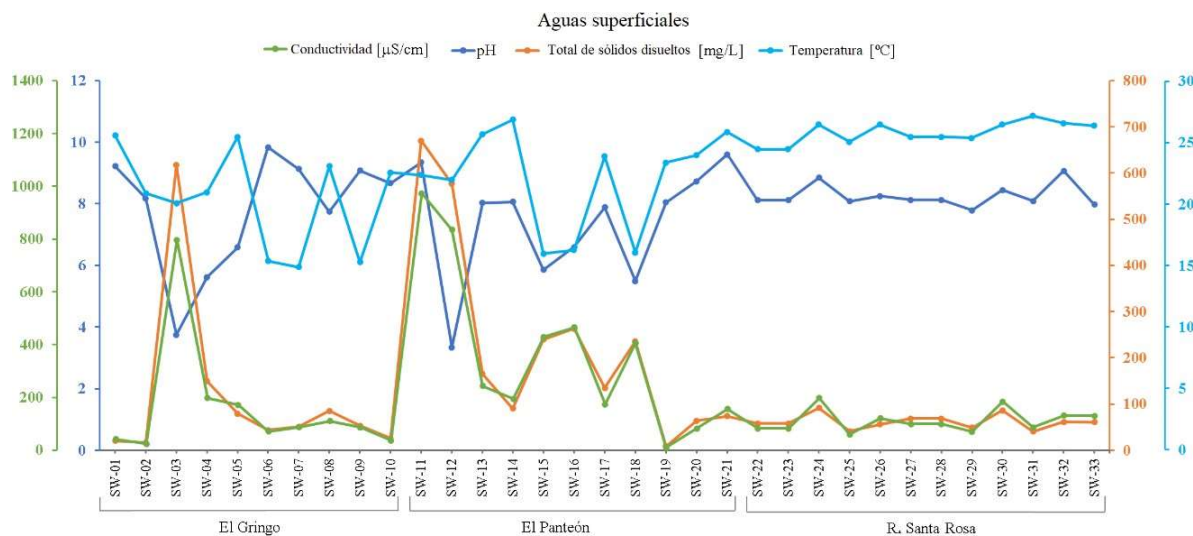


Figura 2 Parámetros fisicoquímicos medidos en muestras de agua superficial (SW).

### 3.3. Evaluación de la contaminación.

#### 3.3.1. Índice de metales (IM)

El resumen estadístico del IM se muestra en la Tabla 2. El IM varió entre 0,81 - 278, con 36% de los puntos de muestreo en estado de afectación grave, 48% en estado de afectación leve a moderada y 16% en la categoría de agua pura. Los elementos con mayor contribución a IM fueron el Cu>Ni>Zn. Los sitios de mayor preocupación son las quebradas El Gringo y El Panteón, indicando niveles de

afectación severa. Las zonas de mayor contaminación se encuentran dentro de las áreas concesionadas, mientras que en el río Santa Rosa la contaminación varía de ligeramente afectada a fuertemente afectada. El menor valor de IM se detectó aguas arriba del río Santa Rosa (este del área de estudio), lo que confirma que las zonas con actividad minera permiten la liberación de contaminantes, y posiblemente sea la principal causante de la degradación de la calidad del recurso hídrico en el área de estudio.

Tabla 2. Resumen estadístico del IM para aguas superficiales (SW). Los valores en negrita indican niveles de afectación fuerte a severa.

| Mín.        | p 50        | Media | p 95 | Máx. | S.D.         |
|-------------|-------------|-------|------|------|--------------|
| <b>0,81</b> | <b>2,45</b> | 43,83 | 237  | 278  | <b>86,07</b> |

Mín: mínimo; p (50): percentil 50; p (95): percentil 95; Máx: máximo; S.D.: desviación estándar.

#### 3.3.2. Índice de geoacumulación ( $I_{geo}$ )

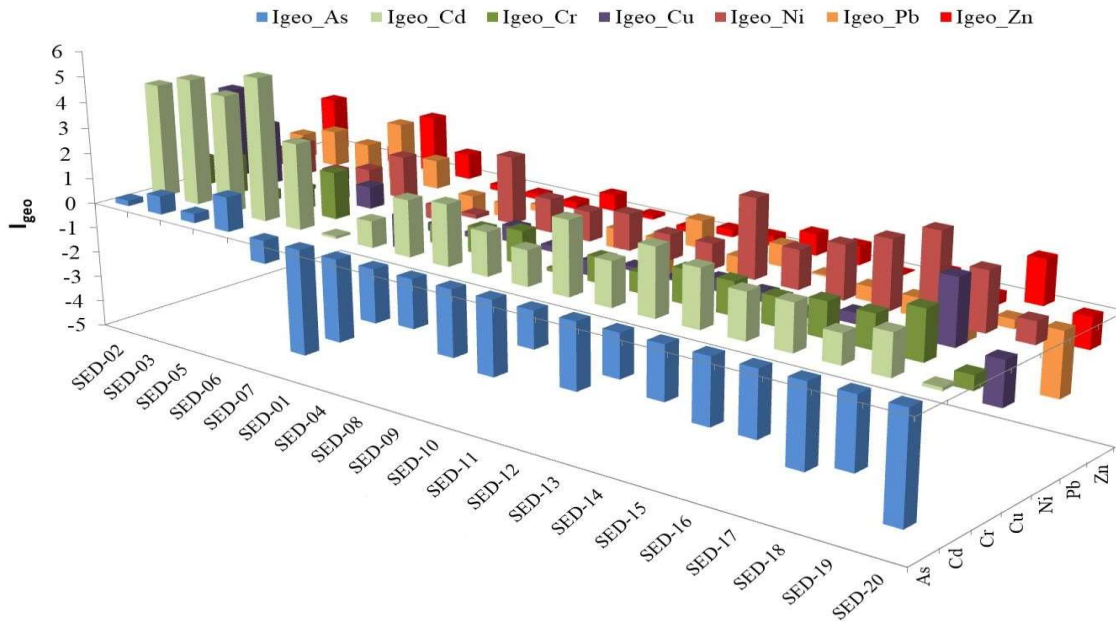
Acorde a los valores de  $I_{geo}$ , la contaminación sigue un orden decreciente de: Cd>Cu>Ni>Pb>Zn>Cr>As. El  $I_{geo-Cd}$  fue significativamente mayor que para los

otros elementos, con 25% de los sitios de muestreo en la categoría de muy contaminado a extremadamente contaminado (Figura 3), principalmente en los afluentes El Gringo y El Panteón. Esto indica una estrecha relación entre la presencia de Cd y la ubicación de las zonas



mineras. Por otro lado, la muestra SED-01 (aguas arriba del río Santa Rosa), fue la ubicación con el valor  $I_{geo}$  más bajo,

indicando la ausencia de contaminación, lo que coincide con los resultados obtenidos para aguas superficiales.



**Figura 3.** Valores de  $I_{geo}$  para cada EPT estudiado en los sedimentos de río.

### 3.3.2. Índice de riesgo ecológico potencial (IR).

Según los valores de IR, siete sitios de muestreo pueden clasificarse como de riesgo considerable a muy alto (Figura 4). La muestra SED-06 ubicada en la quebrada El Panteón presentó el mayor valor de IR (máx = 2187). Además, se detectaron valores de IR = 1101 y IR = 1455 en la quebrada El Gringo. Por otro lado, solo cuatro sitios de muestreo (SED-01, SED-04, SED-11 y SED-20) presentaron valores clasificados como bajos en términos de riesgo ecológico. SED-01 fue la muestra con el valor de IR más bajo y corresponde a un sitio ubicado aguas arriba del río Santa Rosa. El cadmio fue el principal contribuyente al riesgo ecológico potencial, con un índice de riesgo ecológico ( $E_{ri}$ ) que va de 48 a 2073. Para los elementos restantes, el Cu presentó un riesgo moderado ( $E_{ri-Cu} = 88$ ) en una sola

ubicación. Para As, Cr, Cu, Pb y Zn los valores de  $E_{ri}$  (0 – 69) indicaron bajo riesgo ecológico. Como era de esperar, el riesgo ecológico fue mayor en las quebradas El Gringo y El Panteón, ubicadas en las inmediaciones de las áreas mineras.

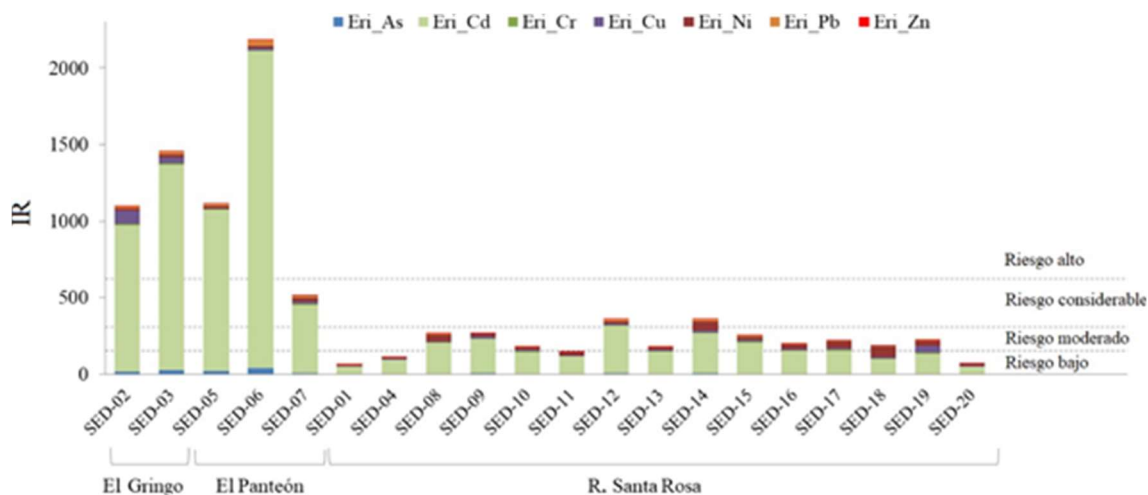
## 4. Conclusiones

Este estudio revela la alta concentración de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en aguas superficiales y sedimentos en la parte alta del río Santa Rosa, principalmente en las quebradas El Gringo y El Panteón. El índice de metales (IM) mostró una afectación severa, alcanzando valores de hasta 278; el 36% de las muestras indicó una afectación grave y el 48% un nivel de afectación leve a moderada. Los principales contribuyentes al IM fueron el  $Cu > Ni > Zn$ . Con respecto a los sedimentos de río, el  $I_{geo-Cd}$  fue significativamente alto, con 25% de los sitios de muestreo en la



categoría de muy contaminado a extremadamente contaminado. De manera similar, el Cd fue el principal contribuyente al riesgo ecológico potencial, con valores de  $E_{ri}$  de hasta 2073. En este sentido, el monitoreo continuo de los

compartimentos ambientales, así como el control de las actividades mineras en el sitio de estudio es fundamental para mantener la calidad de los recursos naturales dentro de los límites aceptables.



**Figura 4.** Riesgo ecológico potencial (IR) e Índice de Riesgo Ecológico ( $E_{ri}$ ) en los sedimentos del río Santa Rosa y los afluentes El Gringo y El Panteón.

## Referencias

- Angamarca, D., Valarezo, L. (2020). Determinación de la contaminación del recurso hídrico provocado por la actividad minera en la cuenca alta del Río Santa Rosa, provincia de El Oro. Universidad Politécnica Salesiana. Ecuador.
- Beata, J., Ryszard, K., Michał, M. (2018). Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination - A review. *Environmental Geochemistry and Health*, 2395–2420.
- El Azhari, A., Rhoujjati, A., El Hachimi, M.L., Ambrosi, J. (2017). Pollution and ecological risk assessment of heavy metals in the soil-plant system and the sediment-water column around a former Pb/Zn-mining area in NE Morocco. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 144, 464–474.
- Haghnazar, H., Hudson-Edwards, K.A., Kumar, V., Pourakbar, M., Mahdavianpour, M., Aghayani, E. (2021). Potentially toxic elements contamination in surface sediment and indigenous aquatic macrophytes of the Bahmanshir River, Iran: Appraisal of phytoremediation capability. *Chemosphere*, 285, 320-329.
- Hakanson, L. (1980). An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control. *Water Research*, 14, 43-52.
- Kolawole, T.O., Olatunji, S., Jimoh, M.T., Fajemila, O.T. (2018). Heavy Metal Contamination and Ecological Risk Assessment in Soils and Sediments of an Industrial Area in Southwestern Nigeria. *Journal Health Pollution*, 8, 56-62.
- Kusin, F.M., Awang, N.H., Hasan, S.N.M., Rahim, H.A., Azmin, N., Jusop, S., Kim, K. (2019). Geo-ecological evaluation of mineral, major and trace elemental composition in waste rocks, soils and sediments of a gold mining area and potential associated risks. *Catena*, 183, 104229.
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T.J., Yuan, Z., Huang, L. (2014). A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Science Total Environment*, 468–469, 843-853.



MAE-TULSMA (2015). Texto Unificado de Legislación Secundaria Medio Ambiental. Ministerio de Ambiente de Ecuador. Quito.

Muller, G. (1969). Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. *GeoJournal*. 2, 108–118.

PRODEMINCA (1998). Monitoreo Ambiental de las áreas mineras en el sur del Ecuador. Ministerio de Energía y Minas. Ecuador.

Tamasi, G., Cini, R. (2004). Heavy metals in drinking waters from Mount Amiata (Tuscany, Italy). Possible risks from arsenic for public health in the Province of Siena. *Science Total Environment*, 327, 41-51.

Tarras-Wahlberg, N.H., Flachier, A., Fredriksson, G., Lane, S., Lundberg, B., Sangfors, O. (2000). Environmental Impact of Small-scale and Artisanal Gold Mining in Southern Ecuador. *AMBIO* A237. *Journal Hum. Environmental*, 29, 484-492.

Wang, Y., Wang, R., Fan, L., Chen, T., Bai, Y., Yu, Q., Liu, Y. (2017). Assessment of multiple exposure to chemical elements and health risks among residents near Huodehong lead-zinc mining area in Yunnan, Southwest China. *Chemosphere*, 174, 613–627.

Withanachchi, S.S., Ghambashidze, G., Kunchulia, I., Urushadze, T., Ploeger, A., River, M., Withanachchi, S. (2018). Water quality in surface water: A preliminary assessment of heavy metal contamination of the Mashavera river, Georgia. *International Journal Environmental Research Public Health*, 15, 1-25.



## Impacto ambiental das atividades mineiras da Faixa Pirítica Ibérica na hidrobiologia (águas ediatomáceas) de sistemas aquáticos

*Environmental impact of mining activities from the Iberian Pyritic Belt in the hydrobiology (waters and diatoms) of aquatic systems*

Luís, A.T.<sup>1,2,3</sup>, Grande, J.A.<sup>2,3</sup>, Córdoba, F.<sup>4</sup>, Caraballo, M.<sup>2,3</sup>, Fortes, J.C.<sup>2,3</sup>, Santisteban, M.<sup>2,3</sup>,  
Dávila, J.M.<sup>2,3</sup>, Sarmiento, A.<sup>2,3</sup>, Ferreira da Silva, E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Aveiro, Department of Geosciences, GeoBioTec – Geobiosciences, Geotechnologies and Geoengineering Research Center, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal, anatluís@ua.pt

<sup>2</sup> Department of Water, Mining and Environment, Scientific and Technological Center of Huelva, University of Huelva, 21007 Huelva, España

<sup>3</sup> Sustainable Mining Engineering Research Group, Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering, Higher Technical School of Engineering, University of Huelva, 21007 Huelva, España

<sup>4</sup> Department of Integrated Sciences, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, 21007 Huelva, España

**Resumo:** As áreas mineiras de Aljustrel, Lousal e S. Domingos encontram-se localizadas na Faixa Pirítica Ibérica, uma das maiores concentrações de depósitos maciços de sulfuretos de todo o mundo. Os cursos de água do entorno dessas minas são contaminados pelos rejeitos das escombrelas, que em contacto com o oxigénio e a humidade atmosférica e o contacto com bactérias originam Drenagem Ácida de Mina (DAM). O objetivo deste estudo foi compreender como é que essas condições adversas afetavam a qualidade das águas e as comunidades de diatomáceas perifíticas. Para isso, foram amostradas águas e diatomáceas em 6 locais selecionados nas 3 minas, no inverno e verão de 2016. As maiores concentrações de elementos foram encontradas para Fe e sulfatos no Lousal e Cu e Zn em Aljustrel. Os valores de pH variaram de 2,19 (S. Domingos) a 8,7 (Aljustrel). A espécie de diatomácea mais abundante foi a *Pinnularia aljustrellica* que atinge 100% em águas ácidas de Aljustrel e S. Domingos, o que evidencia a adaptação desta espécie a pH baixo. Utilizando análise multivariada (análise cluster) foi possível verificar que os locais pertencentes a cada uma das minas foram projetados em diferentes *clusters*, o que reforça os resultados encontrados em estudos anteriores (Luís *et al.*, 2009, 2016), de que as diferenças espaciais são mais relevantes que as sazonais.

**Palavras chave:** Aljustrel, diatomáceas, Drenagem Ácida de Mina (AMD), Lousal, minas de pirite, S. Domingos.

**Abstract:** Aljustrel, Lousal and S. Domingos mining areas are located in the Iberian Pyrite Belt, one of the greatest concentrations of massive sulphide deposits worldwide. The surrounding streams of those mines are affected by the input of Acid Mine Drainage (AMD) formed when the tailing deposits get in contact with atmospheric humidity and oxygen and bacteria. The purpose of this study was to understand how these adverse conditions influenced the water quality and periphytic diatom communities. For this, waters and diatoms were sampled in 6 sites selected from the 3 mines on winter and summer of 2016. The highest elements concentrations were found for Fe and sulphates in Lousal, u and Zn in Aljustrel. pH values ranged from 2,19 (S. Domingos) to 8,7 (Aljustrel). The most abundant diatom species is *Pinnularia aljustrellica* that reaches 100% in Aljustrel and S. Domingos acidic waters, which puts in evidence this species adaptation to low pH. Using multivariate cluster analysis, the sites from each mine were projected in different clusters, which reinforce results found in previous studies (Luís *et al.*, 2009, 2016), that spatial differences are more relevant than seasonal ones.



**Keywords:** Acid Mine Drainage (AMD), Aljustrel, diatoms, Lousal, pyritic mines, S. Domingos.

## 1. Introduction

The mining impact on the environment varies greatly depending on the methods employed to exploit the mineral deposits, the type and extension of the mineral resources, the adequate pollution control, the waste management and proper reclamation.

The Iberian Pyrite Belt (IPB) is in the SW portion of the Iberian Peninsula, comprising part of Portugal (Alentejo) and of the provinces of Huelva and Seville in Spain (Andalusia). It forms an area of about 240 km long and 35 km wide. Aljustrel, Lousal and São Domingos are three of the many mines with massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt (IPB). The mines are now closed, but the heavy metal enriched tailings remain there. Some remediation works are being done nowadays to minimize pollution, like re-vegetation, tailings cover, etc, but none of them seem to be very effective (Grande 2016; Grande *et al.*, 2016).

The Acid Mine Drainage (AMD) phenomenon is the main factor responsible for the modification of the physico-chemical characteristics of the waters, decreasing the pH, sometimes achieving negative values (Sarmiento *et al.*, 2018), as well as increasing heavy metals, metalloids and sulfates concentrations in waters formed when pyritic minerals from tailings are exposed to atmospheric, hydrological or biological weathering (oxygen, water and chemoautotrophic bacteria) becoming oxidized and resulting in low pH, dissolved metal ions, elevated sulphate contents (Skousen *et al.*, 1994; Grande *et al.*, 2022), low alkalinity and high conductivity (Grande *et al.*, 2003 and 2010).

The AMD effects on aquatic ecosystems are twofold: a) impacted communities experience lethal levels of pH and metals, which lead to a decrease in algal species richness and diversity (Mulholland *et al.*, 1986; Verb and Vis, 2000); b) communities are restricted to tolerant organisms, which are able to survive in these conditions. Alterations in nutrient cycles and abiotic changes are supported for these communities with large impact in biotic relationships including extinction and succession of species and groups of sensitive taxa (Kwandrans, 2007). Diatom's metal response models are difficult to establish because metal contamination is frequently associated with acidic environments. Several studies in metal-polluted rivers have shown that diatoms respond to perturbation not only at the community level through shifts in dominant taxa (Gustavson and Wängberg, 1995; Luís *et al.*, 2009, 2016, 2019) as also with changes in diversity (Leland and Carter, 1984; Luís *et al.*, 2009, 2016, 2019).

Therefore, the aims of this work are (a) to characterize the water chemistry and diatom communities from AMD impacted streams of Aljustrel, Lousal and São Domingos mines, identifying the sources and describing the dominant geochemical processes occurring in the area, in order to access their impact on diatom communities.

## 2. Study Area

Aljustrel, Lousal and São Domingos mining areas are located in the South of Portugal and belong to the Iberian Pyritic Belt (IPB) (Figure 1), one of the most important and larger metallogenic provinces of the world, with an area of about 7000 km<sup>2</sup> extending from Portugal to Spain. The IPB is characterized by the occurrence of volcanogenic massive sulfide deposits

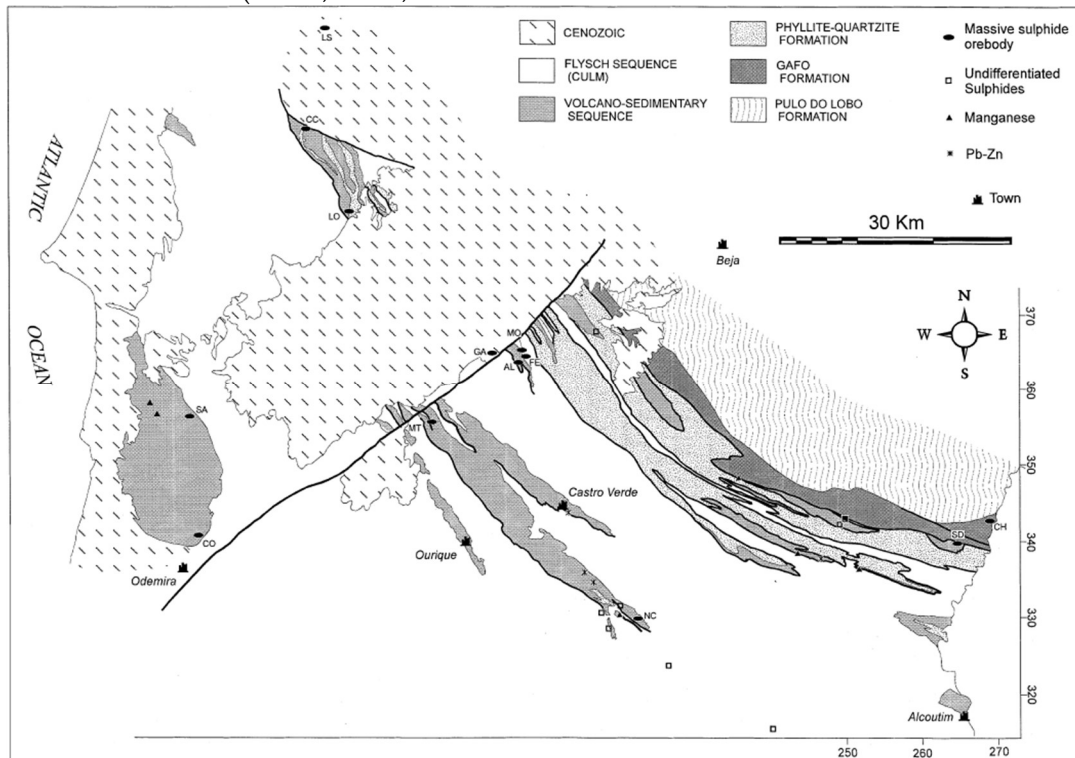




(VMS-type). Three main and common geological units are part of the IPB: a substrate composed by phyllite and quartzite rocks, overlaid by the Volcano-Sedimentary Complex that hosts the mineralization and the Culm (flysch) group (Schermerhorn, 1971).

The geology of Aljustrel has over these stratigraphic sequences, a succession of fluvial and continental sediments mainly composed of silica and carbonates. It has 6 important mineral ores in VMS unit: Moinho, Feitais, Estação, Gavião, Algares and São João. The last two were mined since Roman times (Leitão, 1998; Matos

and Martins, 2003, 2006). Moinho deposit was exploited for copper until 1993, and latter from 2008 on, started Zn exploitation, S. Domingos mine is located in the southeast of Portugal, at Mértola municipality. S. Domingos ore deposit consists of a single subvertical massive cupriferous pyrite body of 27 Mt, essentially supported by chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ), galena (PbS), sphalerite (ZnS) and the pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), respectively (Carvalho, 1971). This ore deposit was intermittently exploited since pre-Roman times until 1966 when the production definitively ceased due to the reserves exhaustion.



**Figure 1.** Geological map of IPB, showing the location; of the pyrite deposits of the Portuguese side (AL: Algares (Aljustrel); CC: Canal Caveira; CH: Chancea; CO: Cercal Odemira; FE: Feitais (Aljustrel); GA: Gavião; LO: Lousal; LS: Lagoa Salgada; MO: Moinho (Aljustrel); MT: Montinho; NC: Neves-Corvo; SA: Salgadinho; SD: São Domingos) (Barriga, 1997).

The Lousal hosted massive sulphides ores, which also include the onbes from the old Caveira pyrite mine. The paleogeographic environment of the Lousal deposit is similar to other massive sulphide deposits of the IPB related with

black shales like Montinho (Portugal), Tharsis and Sotiel (Spain) (Barriga *et al.*, 1997). Lousal presents other similar characteristics to Tharsis, which are the presence of carbonated lenses, carbonated ore matrix and cobalto bearing minerals in



the deposits. The massive sulphides are predominantly composed of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) and minor chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), sphalerite ( $\text{ZnS}$ ), pyrrhotite ( $\text{FeS}$ ), marcasite ( $\text{FeS}_2$ ), bournonite ( $\text{CuPbSbS}_2$ ), tetrahedrite ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ), cobaltite ( $\text{CoAsS}$ ), magnetite ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) and native gold ( $\text{Au}$ ).

These mines have a long exploitation history, dating back to pre-Roman periods (Pinedo Vara, 1963). After centuries of almost complete inactivity, the mines were again worked during the XIX and XX centuries, focusing on the production of copper and sulphuric acid. Mining activity has intensively worked the base metals present in massive ores and produced copper, zinc, zinc+lead and tin ore concentrates until the present time. It was in the XX century, until the mid-80s–90s that these mines experienced their greatest development, except for S. Domingos whose exploitation ceased first, in 1966.

The sulfides' exploitation led to the production of high amounts of tailings that still remain nowadays in the 3 mining sites, occupying large areas in the mine's surrounding. Slags (particularly the modern ones), smelting ashes and pyrite-rich samples are the mine wastes remaining that represent the main sources of Acid Mine Drainage (AMD) (Álvarez-Valero *et al.*, 2008). Some streams and rivers are ephemeral, drying during summer, due to the high temperatures, and many streams are really affected by AMD all the year.

### 3. Methodology

#### 3.1. Sampling, preservation and preparation of samples.

Sampling of surface water and diatom communities were carried out in 6 sites selected in the 3 mines (3 in Aljustrel, 2 in São Domingos and 1 in Lousal) on winter

and summer of 2016. To determine physical and chemical parameters of surface waters, a volume of 1 L was collected in acid-rinsed polyethylene bottles, and sampling was made as close as possible to the central part of the stream. Temperature ( $T$ , °C), pH, conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ , at 25°C) and ORP were recorded on site, using a multiprobe WTW Multiline P4 SET. Water samples were then returned in a cool box to the laboratory.

Immediately after the arrival of the samples, a volume of 250 mL was taken from each sample and filtered by a 0.45  $\mu\text{m}$  Millipore membrane filters using an all-plastic pressurized filtration system. A sub-sample of these filtered waters, preserved with ultra-pure nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) to prevent metal precipitation and bacterial growth, was used for trace and major cation analysis, and another portion, unacidified, for anion analysis. Samples were then stored at 4°C until being analyzed. The epipsammic diatom samples were collected by removing the top layer of the sediment surface with a syringe. Two samples were taken, one kept alive and the other preserved with formalin solution (5% final concentration). Following the sampling protocol (Prygiel and Coste, 2000), pools of stagnant water and shaded sites were avoided.

#### 3.2. Analytical methods.

Sulfate was determined by ion chromatography and major elements and metals were analyzed by ICP-MS in the Laboratory of Geochemistry at the Geosciences Department of the University of Aveiro. A total of 12 chemical elements ( $\text{Al}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were analyzed. A rigorous quality control program was implemented during water chemical analysis, which included reagent blanks, duplicate samples, and certified reference materials (STANDARD WASTWATRA6). The



precision and bias errors of the chemical analysis were less than 10%.

Live diatom samples were examined to exclude the possibility of the presence of dead diatoms in order to avoid abundance errors. From the other set of samples (preserved with formalin), an aliquot (after cleaning off formalin) was treated with HNO<sub>3</sub> (65%) and potassium dichromate (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) at room temperature for 24 hr, followed by three centrifugations (1500 r/min) to wash off the excess of acid. Then, permanent slides with clean diatoms were prepared using Naphrax® resine.

Diatoms were identified and semi-quantified (400 valves per sample) under a light microscope (Leitz Biomed 20 EB) using a 100× objective (N.A. 1.32). Taxonomy was based on Krammer and Lange-Bertalot (1986, 1988, 1991a, 1991b) and Prygiel and Coste (2000) floras.

Light microscopy photographs of diatoms were taken with a Zeiss Axioplan 2 imaging light microscope (Carl Zeiss, Oberkochen, Germany) equipped with a DP70 Olympus camera (Olympus Corp., Tokyo, Japan). Microphotographs were digitally treated and images were made using CorelDraw version X6.

### 3.3. Data analysis.

The total matrix was composed by 17 variables: N° Sps (species number), %PALJ (% *Pinnularia aljustrellica*), Al, As, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Zn, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH, ORP and electrical conductivity (Cond), being the first two biotic and the other 15 abiotic variables. Data processing was done based on this matrix to obtain samples and variables clusters. They were done with the software package Statgraphics Centurion XVI, by applying the Ward method or 'second-order central moment', which is a hierarchical method that calculates the mean of all the variables for

each cluster; after, it calculates the Euclidean distance between each factor and the average of its group and then adds the distances from each case. In each step, the clusters obtained are those that yield the smallest increment in the total sum of the intracluster distances (Bisquerra, 1989; Grande *et al.*, 2003).

The application of this technique, in this study, helped to classify the variables into different 'categories' as follows. The linear cluster of the hydrochemical-biological variables and the linear cluster of the sampling sites were obtained with nonstandardized/adjusted data (just homogenized to mg/L). When applied to a set of variables, cluster analysis orders and classifies them in the most homogeneous groups possible based on the similarity of the variables themselves (Grande *et al.*, 2003) and then, to propose a hydrochemical operation model, based on the grouping of variables in different subclusters, which are related with the physicochemical characteristics of the waters.

## 4. Results and Discussion

In order to better understand the data variability, a Table 1 with the results of the physicochemical and biotic parameters (17 variables) from the 12 sampling sites was done. Two main types of waters can be distinguished just analyzing the pH: sites A1 and A2 in Aljustrel with alkaline pH and the rest of the sites with acid pH.

Regarding the highest concentrations of elements, almost all have their highest concentrations in Lousal (L1), specially Mn, Zn, conductivity, Fe, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg and Ca. The Lousal spatial differentiation is also evident in the cluster of samples (Figure 2), where it is located far away from the rest of the sites, in a separated sub-cluster on the far-right end which is due to its high concentrations of elements.

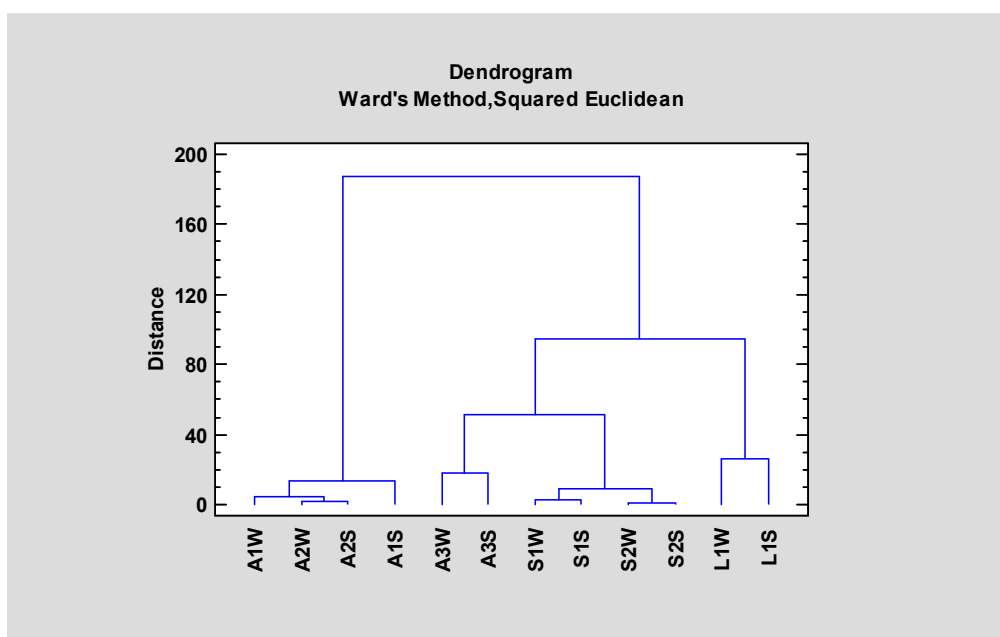


Acidic sites from Aljustrel and São Domingos are placed together near Lousal

acidic site, but in a separated sub-cluster (left) of the same cluster.

*Table 1 shows the physico-chemical parameters and their concentrations (mg/L) in the selected points (S. Domingos = marron; crema = Aljustrel; rosa = Lousal).*

| Sites | Nº Sp. | %PALJ | pH  | Cond   | ORP   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Cl    | Na    | Mg    | Ca    | Al    | As  | Cd  | Cu   | Fe     | Mn    | Zn    |
|-------|--------|-------|-----|--------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|------|--------|-------|-------|
| A1W   | 19,0   | 0,0   | 8,7 | 2184,0 | 98,7  | 117,4                         | 516,3 | 256,7 | 106,3 | 153,4 | 0,0   | 0,0 | 0,0 | 0,0  | 0,2    | 0,1   | 0,0   |
| A2W   | 19,0   | 0,0   | 8,2 | 1518,0 | 120,0 | 54,5                          | 313,4 | 172,3 | 64,6  | 104,1 | 0,0   | 0,0 | 0,0 | 0,0  | 0,1    | 0,1   | 0,0   |
| A3W   | 9,0    | 41,4  | 2,6 | 5200,0 | 497,4 | 3901,1                        | 170,2 | 94,1  | 221,5 | 207,5 | 275,6 | 0,5 | 0,3 | 53,8 | 4583,9 | 31,0  | 128,6 |
| S1W   | 1,0    | 100,0 | 2,6 | 3451,0 | 522,0 | 1867,1                        | 97,9  | 63,1  | 95,2  | 96,4  | 146,2 | 0,4 | 0,2 | 16,0 | 956,5  | 10,6  | 25,1  |
| S2W   | 4,0    | 30,7  | 2,6 | 5064,0 | 498,0 | 1468,5                        | 96,2  | 71,0  | 78,6  | 81,4  | 94,1  | 0,1 | 0,1 | 10,5 | 921,9  | 6,7   | 15,5  |
| L1W   | 3,0    | 87,3  | 2,5 | 8300,0 | 502,0 | 5192,4                        | 287,8 | 260,7 | 901,7 | 585,8 | 167,2 | 1,4 | 0,1 | 11,5 | 3897,7 | 117,6 | 60,7  |
| A1S   | 34,0   | 0,0   | 8,1 | 3153,0 | 303,0 | 216,7                         | 697,7 | 275,1 | 129,9 | 238,1 | 0,0   | 0,0 | 0,0 | 0,0  | 0,1    | 0,0   | 0,0   |
| A2S   | 36,0   | 0,0   | 8,0 | 1488,0 | 161,0 | 51,4                          | 370,2 | 152,4 | 58,4  | 110,9 | 0,0   | 0,0 | 0,0 | 0,0  | 0,5    | 0,0   | 0,0   |
| A3S   | 1,0    | 100,0 | 2,2 | 6426,0 | 460,0 | 3739,1                        | 403,0 | 157,6 | 233,3 | 236,9 | 199,2 | 0,1 | 0,3 | 58,2 | 2038,4 | 27,4  | 117,4 |
| S1S   | 1,0    | 100,0 | 2,4 | 3656,0 | 300,0 | 2229,2                        | 109,4 | 57,9  | 95,6  | 112,3 | 161,9 | 0,3 | 0,2 | 20,7 | 1153,5 | 11,5  | 34,7  |
| S2S   | 4,0    | 30,8  | 2,2 | 4413,0 | 381,0 | 2006,6                        | 120,7 | 66,3  | 92,8  | 118,2 | 130,5 | 0,0 | 0,1 | 16,2 | 1189,4 | 9,7   | 27,0  |
| L1S   | 2,0    | 23,4  | 2,5 | 7782,0 | 475,0 | 2007,0                        | 390,0 | 218,3 | 725,7 | 514,1 | 115,8 | 0,2 | 0,1 | 12,3 | 3463,9 | 105,0 | 81,0  |



*Figure 2. Dendrogram resulting from the cluster of the sampling sites using the Ward, Euclidean Square Method.*

The dendrogram of Figure 3 shows two main clusters. The second is constituted by 2 subclusters.

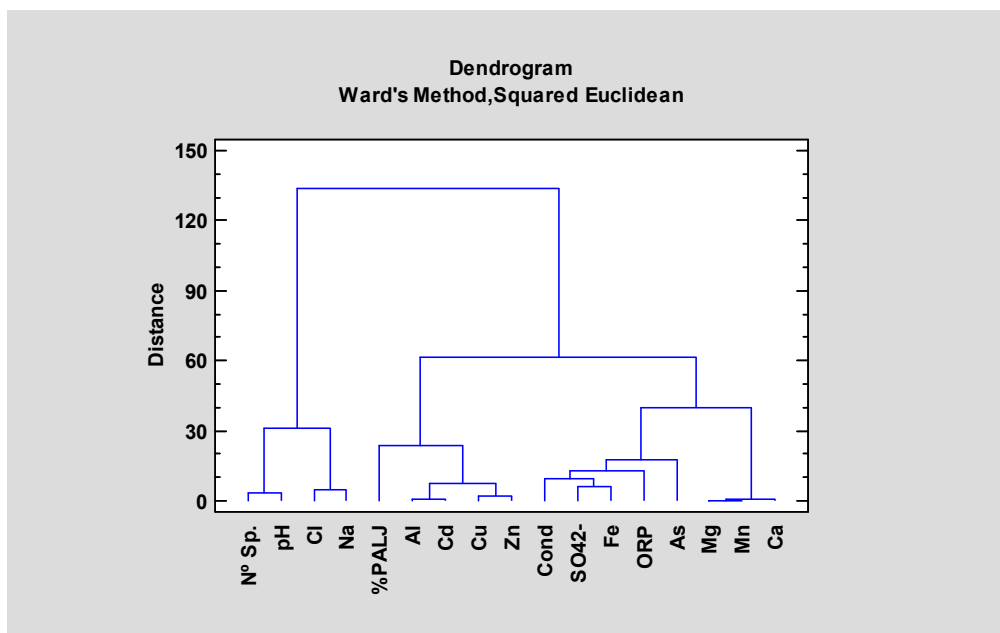


Figure 3. Dendrogram resulting from the cluster of the physicochemical and biological variables using the Ward, Euclidean Square Method.

The first cluster, at the far-left end, grouping together Cl, Na, pH and the N° Sp. revealing the close relationship between these variables, i.e., the association of Na and Cl, indicating the salts dissolution (halite) that occurs in the Cenozoic sediments of Sado Basin (Schermerhorn *et al.*, 1987, Luís *et al.*, 2019) in Aljustrel, with higher concentrations in the most alkaline waters. pH here indicates a close relationship with the diversity of diatom communities (>pH>N° species). This fact can indicate a dependent relationship between the high number of diatom species and the high chlorinity of the medium, classifying these waters as *Circumneutral-Na-Cl* type: waters not affected by mining activity with a circumneutral to alkaline pH and high electrical conductivity values.

The *Acid-metal-sulfate* waters on the second cluster is composed by the remaining parameters considered in this analysis, showing very high proximity ratios (distance close to zero in the

dendrogram—Figure 3). Basically, this cluster reflects the water contaminated by AMD, characterized by high metal(loid) and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> contents, and materialized by very high electrical conductivities, since sulfuric acid generation by oxidation of the existing sulfides in the mining tailings, causing the immediate decrease in pH to values close to 2, as well as the progressive dissolution of the minerals from the ore and the hosting rocks.

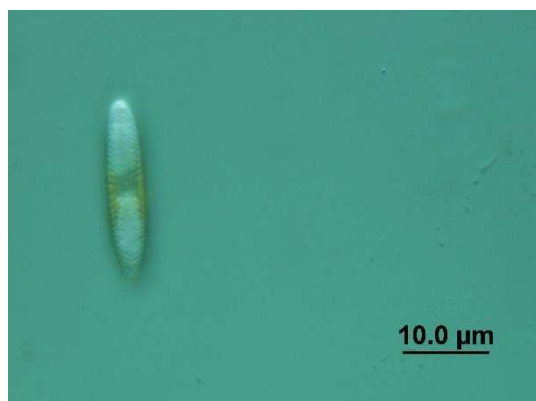
An important aspect of this cluster (left sub-cluster of this second cluster) is the association of metal(loid)s (specially Al, Cd, Cu, Zn) with *P. aljustrellica* (Figure 3), a well-adapted species to this type of contaminated waters. The great success of *P. aljustrellica* to survive in this type of environments can be due to a reinforcement of its siliceous frustule, as hypothesized previously by Luís *et al.* (2016).

Conductivity and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> are grouped together (right sub-cluster of this second



cluster) because in acid-metal contaminated waters this anion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) is the main contributor to the high ionic content (high conductivity) (Nordstrom and Alpers, 1999; Grande *et al.*, 2010).

On the other hand, the main sources of Mn and Mg are rocks from the VSC, particularly the Mn-Fe jaspers and the tuffs for Mn and the ferromagnesian minerals of the volcanic rocks.



**Figure 4.** Light microphotograph of an alive *Pinnularia aljustrellica* Luís, Almeida et Ector (Luís *et al.*, 2012).

#### 4. Conclusions

In sulfidic mining areas, the geological system is greatly disturbed, due to AMD generation. The extremely low pH of mine waters increases the dissolution ability of minerals in a short period. Additionally, dry and rainy season cycles have a great influence in the water geochemistry due to the evaporation–concentration–precipitation processes during dry periods and to the dissolution–

concentration after rainfall events. Multivariate analysis, i.e. cluster analysis, has been confirmed as a useful tool for characterizing AMD processes by grouping physicochemical variables, according to influence of each element on the others and detecting the hardish AMD influence on them. The results obtained allowed to confirm and validate previous considerations (Luís *et al.*, 2009, 2011, 2016, 2019), as for example that spatial variation is more important than seasonal one.

#### References

- Álvarez-Valero, A.M., Perez-Lopez, R., Matos, J.X., Capitan, M.A., Nieto, J.M., Saez, R., Delgado, J., Caraballo, M. (2008). Potential environmental impact at S. Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*, 55, 1797–1809.
- Barriga, F.J.A.S., Carvalho, D., Ribeiro, A. (1997). Introduction to the Iberian Pyrite Belt. SEG Neves Corvo Field Conference 1997. Guidebook Series, Vol. 27, Society of Economic Geologists. Neves Corvo, Portugal, páginas 1-20.
- Bisquerra, R. (1989). Introducción conceptual al análisis multivariable. Barcelona: Promociones y Publicaciones Universitarias. Barcelona, España, páginas 20-40.
- Grande, J.A., Borrego, J., de la Torre, M.L., Sáinz, A. (2003). Application of cluster analysis to the geochemistry zonation of the estuary waters in the Tinto and Odiel Rivers (Huelva, Spain). *Environmental Geochemistry and Health*, 25, 233–246.



Grande, J.A., Jiménez, A., Borrego, J., de la Torre, M.L., Gómez, T. (2010). Relationships between Conductivity and pH in Channels Exposed to Acid Mine Drainage Processes: Study of a Large Mass of Data Using Classical Statistics. *Water Resources Management*, 24, 4579–4587.

Grande, J.A., Pérez-Ostale, E., de la Torre, M.L., Valente, T., Borrego, J., Perez, J.A., Santisteban, M., Garrido, R., Romero, E. (2016). *Drenaje ácido de mina en la faja pirítica ibérica: técnicas de estudio e inventario de explotaciones*. University of Huelva, España. ISBN: 978-84-16061-54-9.

Grande, J.A. (2016). *Drenaje Ácido de Mina en la Faja Pirítica Ibérica: Técnicas de estudio e inventario de explotaciones*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva, España, 345 páginas.

Grande, J.A., Luís, A.T., Santisteban, M., Dávila, J.M., Sarmiento, A.M., Fortes, J.C., Ferreira da Silva, E., Córdoba F. (2022). A common paragenesis and two A.M.D. pollution sources in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain): proposal of a natural attenuation model in the affected fluvial network. *Journal of Iberian Geology*. doi.org/10.1007/s41513-022-00188-1.

Gustavson, K., Wängberg, S.Å. (1995). Tolerance induction and succession in microalgae communities exposed to copper and atrazine. *Aquatic Toxicology*, 32, 283–302.

Krammer K, Lange-Bertalot, H (1985–1991), *Bacillariophyceae*. (1) Naviculaceae. pp 876; (2). Bacillariaceae, Epithemiaceae, Surirellaceae. página 596; (3) Centrales, Fragilariaceae, Eunotiaceae. página 576; (4) Achnantheaceae. página 437. 2(1). H. Ettl, J. Gerloff, H. Heynig and D. Mollenhauer, Stuttgart, Germany.

Kwandrans, J. (2007). Diversity and ecology of benthic diatom communities in relation to acidity, acidification and recovery of lakes and rivers, página 169. Liechtenstein: A.R. G. Gantner Verlag K.G.

Leitão, J. (1998). Geologia dos depósitos de sulfuretos maciços de Aljustrel. Livro-Guia das excursões do V Congresso Nacional de Geologia, IGM, páginas 91–100.

Leland, H.V., Carter, J.L. (1984). Effects of copper on species composition of periphyton in a Sierra Nevada, California stream. *Freshwater Biology*, 14, 281–296.

Luís, A.T., Teixeira P., Almeida, S.F.P., Ector, L., Matos, J.X., Ferreira da Silva, E.A. (2009). Impact of acid mine drainage (AMD) on water quality, stream sediments and periphytic diatom communities in the surrounding streams of Aljustrel mining area (Portugal). *Water, Air and Soil Pollution*, 200, 147–167.

Luís, A.T., Teixeira P., Almeida, S.F.P., Matos, J.X., Ferreira da Silva, E. (2011). Environmental impact of mining activities in the Lousal area (Portugal): chemical and diatom characterization of metal-contaminated stream sediments and surface water of Corona stream. *Science of the Total Environment*, 409, 4312–4325.

Luís, A.T., Novais, M.H., Van de Vijver, B., Almeida, S.F.P., Ferreira da Silva, E.A., Hoffmann, L., Ector, L. (2012). *Pinnularia aljustrellica* sp. nov. (Bacillariophyceae), a new diatom species found in acidic waters in the Aljustrel mining area (Portugal), and further observations on the taxonomy, morphology and ecology of *P. acidophila* HOFMANN et KRAMMER and *P. acoricola* HUSTEDT. *Fottea*, 12 (1), 27–40.

Luís, A.T., Durães, N., Almeida, S.F.P., Ferreira da Silva, E. (2016). Integrating geochemical (surface waters, stream sediments) and biological (diatoms) approaches to assess environmental impact in a pyritic mining area: Aljustrel (Alentejo, Portugal). *Journal of Environmental Sciences*, 42, 215–226.

Luís A.T., Grande J.A., Durães N., Dávila J.M., Santisteban, M., Almeida S.F.P., Sarmiento A.M., de la Torre M.L., Fortes J.C., Ferreira da Silva, E. (2019). Biogeochemical characterization of surface waters in the Aljustrel mining area (South Portugal). *Environmental Geochemistry and Health*, 211, 736-744.

Matos, J.X., Martins, L. (2003). Itinerários geo-eco-educacionais como factor de desenvolvimento sustentado do turismo temático associado à Faixa Piritosa Ibérica. IV Cong. Int. Património Geológico y Minero, SEDPGYM, Utrillas (Teruel, Espanha), páginas 539–557.

Matos, J., Martins, L. (2006). Reabilitação ambiental de áreas mineiras do sector português da Faixa Piritosa Ibérica: estado da arte e perspectivas futuras. IGME. Bol. Geológico y Minero España, 117,289–304.

Mulholland, P.J., Elwood, J.W., Palumbo, A.V., Stevenson, R.J. (1986). Effects of stream acidification on periphyton composition, chlorophyll and productivity. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 43, 1846–1858.



Nordstrom, D.K., Alpers, C.N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. In: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (Eds.). The environmental geochemistry of mineral deposits, part A: Processes, methods, and health issues (Vol. 6A, páginas 133–160). Rev Econ Geol Littleton: Society of Economic Geology. Littleton, Colorado, U.S.A.

Pinedo Vara, I. (1963). Piratas de Huelva. Su historia, Minería y Aprovechamiento; Summa: Madrid, España, 1003 páginas.

Prygiel, J., Coste, M. (2000). Guide Méthodologique pour la mise en oeuvre de l'Indice Biologique Diatomées. NF T 90-354, France, pp. 134. Sarmiento A.M., Grande J.A., Luis, A.T., Dávila J.M., Fortes J.C., Santisteban, M., Curiel, J., de la Torre M.L., Ferreira da Silva, E. (2018). Negative pH values in an open-air radical environment affected by acid mine drainage. Characterization and proposal of a hydrogeochemical model. Science of the Total Environment, 644, 1244-1253.

Schermerhorn, L. (1971). An Outline Stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. Boletín Geológico y Minero, 82 (3-4), 239-268.

Schermerhorn, L., Zbyzewski, G., Ferreira, V. (1987). C. Geol. Portugal 1:50000, Notícia Explicativa da Folha 42 D: Aljustrel. Serviços Geológicos de Portugal, páginas 55.

Skousen, J., Sextone, A., Garbutt, K., Sencindiver, J. (1994). Acid mine drainage treatment with wetlands and anoxic limestone drains. In: Kent, D.M. (Ed.). Applied wetland science and technology, páginas 263–282. Boca Raton, FL, USA.

Verb, R.G., Vis, M.L. (2000). Comparison of benthic diatom assemblages from streams draining abandoned and reclaimed coal mines and nonimpacted sites. Journal of the North American Benthological Society, 19, 274-288.





## Geoquímica de los feldespatos: las arcillas o materia prima crítica y de interés industrial, activadas térmicamente, para aminorar bastante los derechos de emisión de CO<sub>2</sub> de las cementeras y su contribución al calentamiento global.

*Geochemistry of feldspars: clays or critical raw material of industrial interest, thermally activated, to significantly reduce the CO<sub>2</sub> emission rights of cement plants and their contribution to global warming.*

Pedrajas, C.<sup>1</sup>, Arámburo, C.<sup>2</sup>, de Pinho, L.F.<sup>3</sup>, Talero, R.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Cementos ARGOS S.A., cpedrajas@argos.com.co

<sup>2</sup> Consultor Independiente – Cali – Colombia, carambuov@gmail.com

<sup>3</sup> DYNAMIS S.L. – Brasil, luiz.pinho@dynamis-br.com

<sup>4</sup> SACAH S.L., C/ Santa Susana, 32, 28033-Madrid, España, rtalero@sacach.com

**Resumen:** La activación térmica de arcillas para producir a gran escala puzolanas artificiales de elevada reactividad es una de las tecnologías más importantes que se acaban de desarrollar y poner a punto a escala industrial para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en la fabricación del cemento. Este trabajo pretende dar el fundamento científico y técnico de la activación térmica de arcillas para producir un material cementicio suplementario (MCS) de extraordinaria calidad basada en los contenidos de sus factores hidráulicos, sílice reactiva (SiO<sub>2</sub><sup>r-</sup>) y alúmina reactiva (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r-</sup>) muy especialmente y, sobre todo, su proceso de producción, control de calidad y optimización de su uso en los nuevos cementos caracterizados por su mejor desempeño, prestaciones y durabilidad.

**Palabras clave:** arcillas activadas térmicamente, cementos bajos en carbono, materiales cementicios suplementarios, puzolanas artificiales.

**Abstract:** The thermal activation of clays to produce highly reactive artificial pozzolans on a large scale is one of the most important technologies that have just been developed and perfected on an industrial scale to reduce CO<sub>2</sub> emission manufacturing cement. This technical document aims to provide the scientific and technical basis for the thermal activation of clays to produce a supplementary cementitious material (SCM) of extraordinary quality based on the contents of its hydraulic factors, reactive silica (SiO<sub>2</sub><sup>r-</sup>) and reactive alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r-</sup>) very especially and, above all, its production process, quality control and optimization of its use in new cements characterized by their best performance, developments, and durability.

**Keywords:** artificial pozzolans, low-carbon cements, supplementary cementing materials, thermally activated clays.

### 1. Introducción.

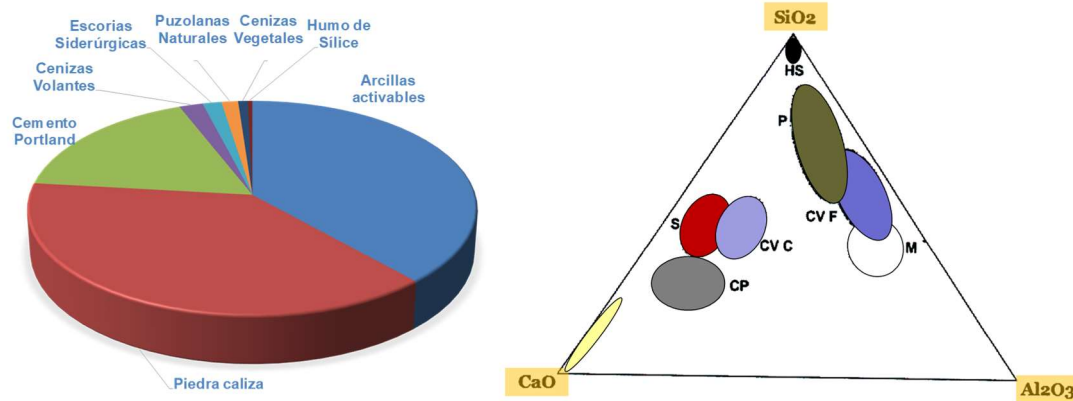
Actualmente, la industria del cemento está trabajando en la búsqueda y utilización de nuevos materiales cementicios suplementarios (MCSs) que permitan aminorar bastante el factor clínker/cemento. Los tradicionalmente utilizados en España

son las escorias siderúrgicas, las puzolanas naturales y las cenizas volantes, sobre todo. Para el caso de estas últimas y ante la obligatoriedad de reducir las emisiones de gases de “Efecto Invernadero” y los compromisos adquiridos del COP21, se ha iniciado ya el cierre paulatino de las plantas de generación eléctrica con base en carbón, por lo que su disponibilidad va a verse



muy afectada y seriamente comprometida

en el próximo futuro.



**Figura 1.** Disponibilidad de MCSs a nivel mundial. Su variabilidad en función de su composición.

En la Figura 1, se puede observar la escasa disponibilidad de MCSs convencionales en relación con la existencia de arcillas activables y de piedra caliza cuya obtención en el globo terráqueo es bastante grande lo que convierte a las primeras en el MCS de mayor potencial para la industria del cemento, teniendo en cuenta, además, su muy elevada reactividad puzolánica, lo que no impide que el fabricante de cemento tenga también el control de su capacidad de producción industrial y de su calidad. Pero, antes de todo, urge la necesidad de darle claridad y precisión a los términos y diferenciar «arcilla calcinada» de «arcilla activada» térmicamente, pues el primer término, que es el que más está apareciendo ahora en artículos (Arámburo *et al.*, 2019 y 2020) y en otras publicaciones, incluye también a las arcillas calcinadas de la industria cerámica y ladrillera cuya actividad puzolánica es muy baja (Talero y Martín-Luengo, 1992), mientras que el segundo término no las incluye siendo, además, su actividad puzolánica mucho mayor (Talero, 1986, 2011 y 2012; Talero *et*

*al.*, 1999; Arámburo *et al.*, 2019 y 2020; Trusilewicz *et al.*, 2021; Talero y Rahhal, 2009; Arámburo, 2019; Mejía *et al.*, 2000 y 2003), por cuya razón, en lo sucesivo se denominará siempre «arcilla activada» térmicamente (AA) y no «arcilla calcinada».

De este modo, el sector cementero podrá avanzar hacia una mayor sostenibilidad mediante el desarrollo industrial de esta nueva tecnología para producir AA en cada una de sus fábricas. Ya que este proceso de producción puede llegar a tener incluso una reducción de niveles de emisiones de CO<sub>2</sub> muy considerable: cerca del 70% comparado con el de la fabricación de clínker Portland. Sin menoscabo tampoco y, por otra parte, de una reducción muy importante también en el consumo de energía por causa de que el proceso de activación térmica de la arcilla requiere temperaturas menores que las de clinkerización.

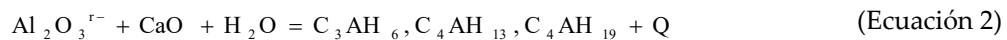
## 2. Clasificación de las adiciones puzolánicas por su carácter químico.



Clasificar y catalogar las puzolanas por su origen, o por sus contenidos totales de óxidos, es decir, en función de su composición química (Talero, 2012; ASTM C 618-19; Instrucción para la Recepción de Cementos, 2016), es insuficiente y en nada significativo para la caracterización de su reactividad. Por ello, Rafael Talero propuso una clasificación muy diferente basándose para ello en los resultados y conclusiones de sus investigaciones, la cual está fundamentada en su carácter químico fruto de sus correspondientes contenidos de sílice reactiva,  $\text{SiO}_2^{\text{r}}$ (%), y alúmina reactiva,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r}}$ (%) (Trusilewicz *et al.*, 2012), muy especialmente y, sobre todo. Es decir, por las prestaciones que, en igualdad de circunstancias, es capaz de proporcionar, más pronto o más tarde (según sea el

estado físico de la puzolana, *amorfo* o *vítreo*, respectivamente, además de la forma y el tamaño medio de sus partículas), cada adición puzolánica natural o artificial formando parte de los cementos y/o de sus productos derivados: hormigones, morteros, pastas y prefabricados.

A continuación, se detallan las reacciones químicas en las que se encuentran involucrados los factores hidráulicos (sílice reactiva,  $\text{SiO}_2^{\text{r}}$ , y alúmina reactiva,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r}}$ ) de las puzolanas cuando reaccionan químicamente con la cal apagada en medio acuoso y a temperatura ambiente, cuanto mucho más rápido, lógicamente, con la portlandita que se origina de la hidratación del cemento Portland con el que se hayan mezclado:



En este sentido, es de vital importancia poder conocer, por tanto, el carácter químico de una puzolana a través del contenido de sus factores hidráulicos:  $\text{SiO}_2^{\text{r}}$ (%) y  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{r}}$ (%) y su rápida determinación (UNE-EN 197-1, 2011; UNE 80225, 2012, respectivamente. Puesto que, en función de su carácter químico, la puzolana va a tener una influencia muy distinta en todas las propiedades, desempeños y comportamientos de los materiales de base cemento Portland de los que forme parte. Desde su estado fresco al recién endurecido y al endurecido del todo: comportamiento reológico de sus pastas frescas (Talero, 2014; Arámburo *et al.*, 2019), calor de hidratación (Talero y Rahhal, 2019), desempeño mecánico-resistente (Talero *et al.*, 1999; Mejía *et al.*, 2003) y durabilidad frente al ataque, por separado y en exclusiva, de sulfatos (Talero, 1986; Arámburo *et al.*, 2020) y cloruros (Mejía *et*

*al.*, 2000 y 2003; Talero, 2012) y de los demás ataques químicos agresivos naturales a los que se tengan que enfrentar.

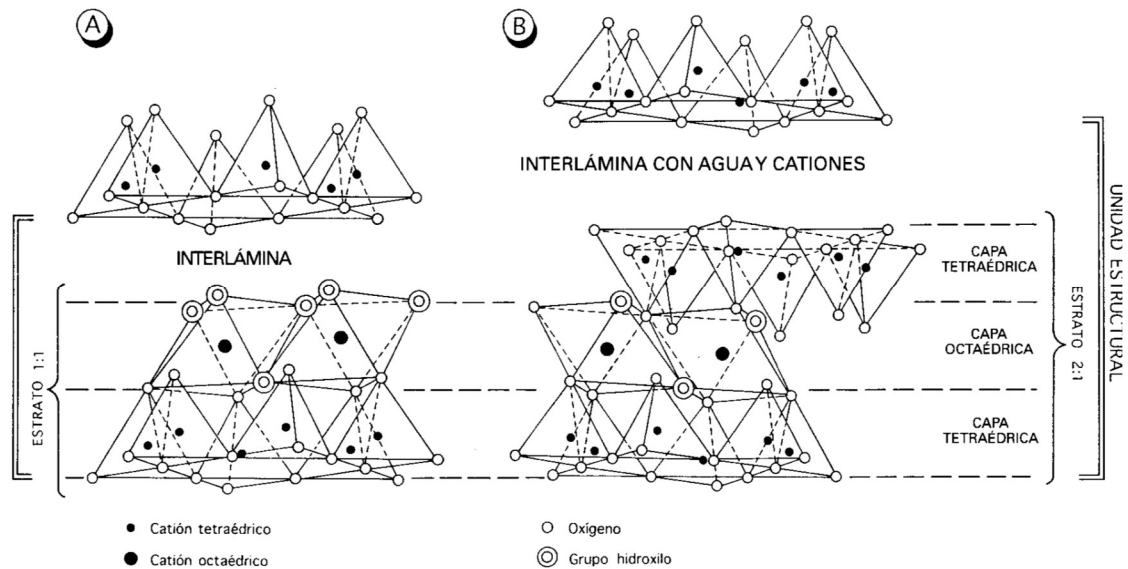
### 2.1. Las arcillas. Su activación térmica y propiedades puzolánicas.

El término «arcilla» se refiere tanto a un grupo de filosilicatos como a una división granulométrica de las rocas detríticas. Dicho término designa también, de forma poco precisa, un sedimento o una roca constituidos, en gran parte, por minerales de la arcilla (Pedrajas, 2016). Desde el punto de vista granulométrico, la arcilla es toda fracción  $<1/125$  mm ( $\approx 4\mu\text{m}$ ) de una roca detrítica, independientemente de cuál sea su composición y aunque no existe un límite de tamaño preciso para los minerales de la arcilla, la mayoría no superan las 2  $\mu\text{m}$ , siendo, en definitiva, de tamaño micrométrico y de hábito laminar o fibroso.



Desde un punto de vista químico son aluminosilicatos hidratados, procedentes de la alteración química de rocas ígneas y metamórficas y se incorporan a las rocas sedimentarias como minerales detríticos. Dichas rocas ígneas y metamórficas de las

que provienen son los minerales más abundantes de la corteza terrestre – silicatos– en la que ocupan del 60 al 65% de su volumen total, con una estructura cristalina que permite una gran capacidad de intercambio y retención de agua.



**Figura 2.** Estructura de los minerales de la arcilla. A) Capa del tipo 1:1. B) Capa del tipo 2:1.

Dicha estructura cristalina está constituida esencialmente por dos tipos de capas: las tetraédricas y las octaédricas (Pedrajas, 2016). La capa tetraédrica tiene el grupo  $\text{Si}_2\text{O}_5$  como unidad básica, con el silicio en coordinación tetraédrica y tres oxígenos de cada tetraedro compartidos con los adyacentes formando una estructura hexagonal (Figura 2). Una parte de los átomos de silicio pueden ser sustituidos por átomos de aluminio y, ocasionalmente, por Fe (III).

La capa octaédrica, en cambio, está constituida por un catión, generalmente, Al, Mg, Fe (II) o Fe (III), en coordinación octaédrica con iones oxígeno o hidroxilo. La unidad estructural más pequeña de la capa octaédrica consta de tres octaedros y según el grado de ocupación de las posiciones octaédricas, las capas pueden ser dioctaédricas o trioctaédricas. Los minerales dioctaédricos son aquellos en los

que sólo dos de los tres octaedros de la unidad estructural presentan un catión en el centro. Cuando todas las posiciones octaédricas están ocupadas, los minerales se denominan trioctaédricos, y, en tal caso, los cationes que ocupan las posiciones octaédricas son divalentes (Mg, Fe (II)), mientras que, en los minerales dioctaédricos, las posiciones octaédricas están ocupadas por cationes trivalentes (Al, Fe (III)).

Según el apilamiento de las capas se dividen en dos grandes grupos: los constituidos por una capa tetraédrica y otra capa octaédrica, las cuales comparten átomos de oxígeno (filosilicatos tipo 1:1) y los formados por dos capas tetraédricas separadas por una octaédrica (filosilicatos tipo 2:1). Cada una de estas unidades recibe el nombre de «capa». El espacio entre dos capas se llama «espacio interlaminar» (Figura 2). Cuando las capas son



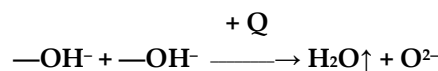
eléctricamente neutras, es decir, cuando los cationes estructurales están compensados por oxígeno o hidroxilos, los espacios interlaminares se hallan vacíos. Sin embargo, las láminas presentan a menudo una carga negativa debido a las sustituciones catiónicas/aniónicas y, en estos casos, se unen mediante cationes y cationes hidratados que compensan esta carga. Los cationes interlaminares más frecuentes son el K, el Mg, el Ca y el Na. El conjunto de una lámina más la capa interlaminares constituyen una unidad estructural que sirve de base para establecer la clasificación de los minerales de la arcilla en los grupos siguientes: 1. Grupo de la kaolinita (*caolinita*). 2. Grupo de la illita. 3. Grupo de las esmectitas (*montmorillonita*). 4. Grupo de la vermiculita. 5. Grupo de la paligorskita.

De los cinco grupos, las más susceptibles de ser activadas térmicamente son las de los tres primeros. Entre sus componentes restantes se pueden encontrar, entre otros,

los óxidos de hierro en forma de hematita; entre los carbonatos, calcita y dolomita, y entre los sulfatos, yeso.

Macroscópicamente, las rocas arcillosas son blandas, terrosas, finamente divididas y pulverulentas pudiendo deshacerse con la mano y teniendo un tacto oloroso y suave. Son muy variables en su color: gris, verde, rojo, marrón (estos dos últimos colores suelen estar justificados por la menor o mayor presencia de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )), etc. Las variedades negras son muy ricas en sustancias carbonosas, aunque suelen ser, en cambio, de color blanco cuando son muy puras (Melgarejo, 1997).

Tanto la caolinita, como la montmorillonita y la illita, sometidas a un calentamiento adecuado, pueden activarse como resultado de un proceso de deshidroxilación que sufren o pérdida de grupos  $\text{OH}^-$  de su red cristalina, mediante la reacción química siguiente:



La temperatura óptima con la que se alcanza este propósito suele oscilar entre  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ , dependiendo de su composición en minerales arcillosos. En síntesis, la descomposición térmica de la arcilla empieza a  $120^\circ\text{C}$  con la pérdida de humedad (el agua higroscópica, coloidal y de hidratación, y la físicamente adsorbida, o absorbida en poros del material). Después, y a medida que se incrementa la temperatura del proceso, los grupos hidroxilo integrantes de la red cristalina de la arcilla empiezan a separarse de la misma (etapa de deshidroxilación), debido al aumento de la energía de vibración que se les confiere, alcanzando el valor o grado de agitación térmica suficiente para poderse

unir con un protón cercano y formar una molécula de agua que se va a la atmósfera para finalmente separarse de la estructura cristalina dejándola, además, en estado *amorfo*. A temperaturas superiores a  $920^\circ\text{C}$ , la arcilla activada se vuelve muy inestable y se posibilita la formación de espinela, pseudo-mullita o pre-mullita y mullita, incluso si el calentamiento es suficientemente prolongado (Maresch y Medenbach, 1987). En la Figura 3 se muestra el comportamiento térmico de las arcillas más comunes. Los valores de temperatura aquí mencionados corresponden a arcillas caoliníticas (Grimshaw, 1971).

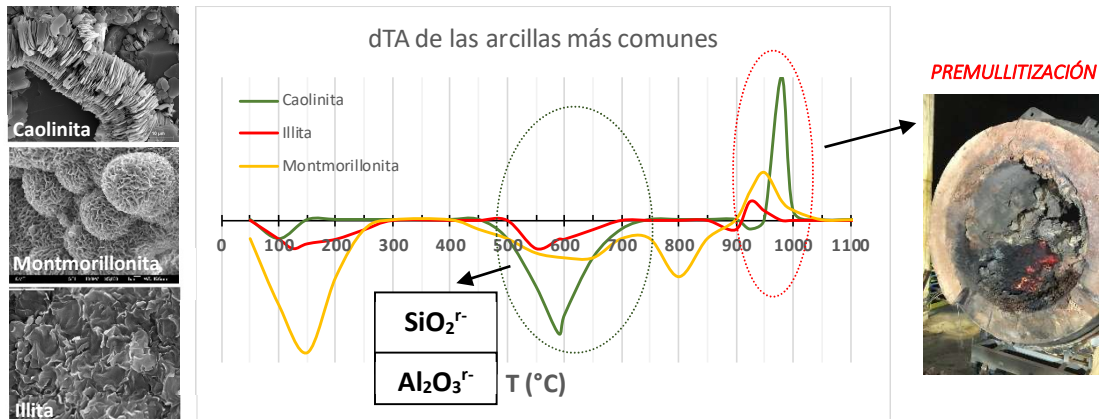


Figura 3. Comportamiento térmico de las arcillas más comunes y sus consecuencias para su puzolanicidad final resultante a cada temperatura.

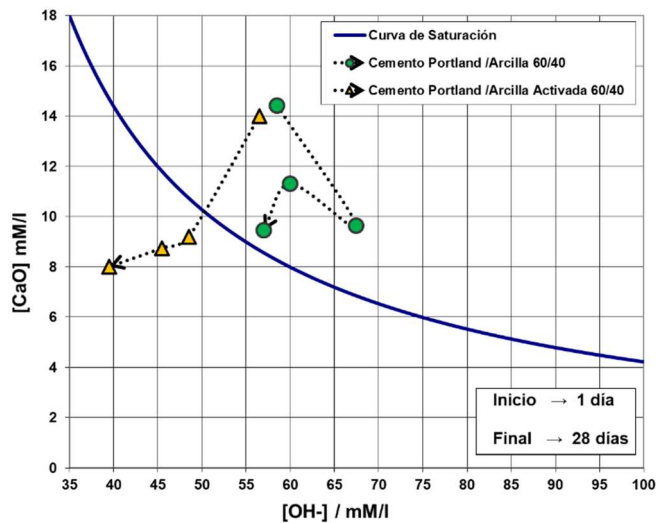


Figura 4. Aumento de las propiedades puzolánicas de la arcilla tras su activación térmica. Ensayo de Frattini. Edades: 1, 8, 15 y 28 días.

Mediante el proceso de activación térmica de las arcillas se está produciendo una puzolana artificial con carácter químico *aluminico*, puesto que al liberar a la atmósfera el agua químicamente combinada de la arcilla se está actuando sobre el índice de coordinación del aluminio que era 6 (Maresch y Medenbach, 1987) encontrándose, tras este proceso térmico, en condiciones óptimas, en

coordinación 4 o 5 (Trusilewicz *et al.*, 2012) para reaccionar químicamente y con suma rapidez a temperatura ambiente, con la portlandita de la fase líquida del cemento Portland desde las primerísimas edades de su hidratación (y con la cal apagada en medio acuoso también). Pues no en vano y, como se acaba de decir, su estado físico es *amorfo*, que no *vítreo* como el de las cenizas volantes, lo que justifica, por otra parte, que



la reacción puzolánica de estas últimas tenga que ser y sea de hecho, en las mismas circunstancias y a igualdad de todo lo demás, muchísimo más lenta, necesariamente.

Por ello y aunque las arcillas caoliníticas son las que poseen un mayor contenido de aluminio, a priori, no debe de existir una restricción taxativa respecto a qué arcilla es aprovechable para producir una puzolana

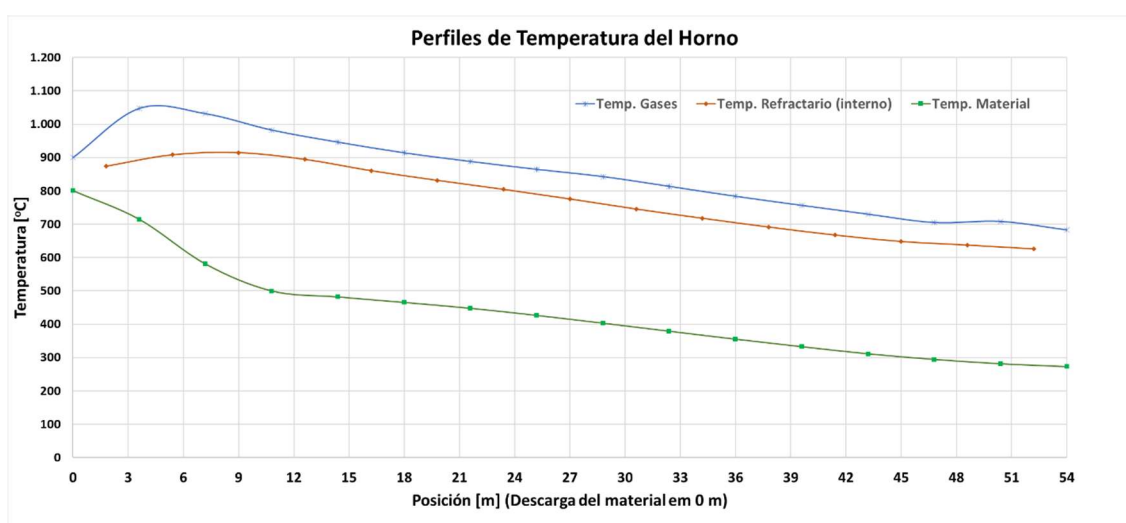
## 2.2. Tecnologías del Piroproceso.

En primer lugar, la arcilla debe pasar por los procesos de secado, activación y enfriamiento. Además, y en el caso de que la arcilla a activar posea un contenido elevado de hierro (> 4%), es importante garantizar, además, el cambio de color de la arcilla al gris durante su activación térmica, para generar características puzolánicas a la par que favorecer así su mezcla y homogeneización de su color gris final con el del cemento Portland.

Los principales parámetros para obtener AA y garantizar su cambio de color son el

artificial mediante su activación térmica y qué otra no lo es. Aunque finalmente y, en cualquier caso, su aptitud debe de ser evaluada, de acuerdo con el contenido de  $\text{SiO}_2^{r-}$  (%) y  $\text{Al}_2\text{O}_3^{r-}$  (%) que contiene cada mezcla de arcillas una vez activadas térmicamente. En la Figura 4 se puede observar la actividad puzolánica de una arcilla caolinítica, determinada mediante la norma EN 196-5 (Mackenzie, 1957), antes y después de su óptima activación térmica. control preciso de la temperatura adecuada de calcinación y de la concentración de oxígeno en los gases en los equipos de secado, activación, y enfriamiento pudiéndose utilizar combustible sólido para los dos primeros.

El secado y la ulterior activación térmica de las arcillas se pueden realizar mediante hornos rotatorios o con «tecnología flash». En el caso del uso de hornos rotatorios, es posible reutilizar hornos existentes en fábricas de cemento que estén ya fuera de servicio o aún no, para adaptarlos, en cualquier caso, a su nueva condición de calentamiento adecuado de las arcillas para su activación.



*Figura 5. Perfiles de temperatura de los gases, del lecho de material arcilloso y del refractario.*



La Figura 5 muestra los perfiles de temperatura de los gases, del lecho de material arcilloso y del revestimiento refractario obtenidos mediante un modelo matemático desarrollado para la simulación de hornos rotatorios para activar arcillas. En este caso, el material arcilloso alimentando al horno se había secado antes a  $\approx 250^{\circ}\text{C}$  al objeto de no restarle rendimiento alguno a su activación. La experiencia en hornos rotatorios a nivel industrial es amplia en Brasil con hornos de hasta 1.100 Tm/día. Y ahora en Colombia con un horno de una capacidad de 1.500 Tm/día.

Por último y tras haber logrado la activación térmica del material arcilloso se necesita enfriarlo. Una tecnología que se adecua perfectamente a este objetivo, además de mantener también el color gris cuando su contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (%) sea elevado, es también el enfriador rotatorio.

### 2.3. Variables de Control de Proceso y Verificación.

Uno de los aspectos que cobra una importancia extraordinaria en el proceso de activación térmica de las arcillas, es cómo asegurar la calidad de éstas tras haberlas activado térmicamente porque todavía no existe un método analítico o un ensayo mecánico que determine la actividad puzolánica de manera inmediata tan pronto la AA ha salido del horno rotatorio o del flash calciner y se haya enfriado. Por lo que, si la activación térmica de la arcilla ha sido correcta o no, se ha de determinar necesariamente de manera directa para, en este último caso, ajustar el proceso de activación térmica del horno de forma rápida tal que se logre finalmente que posea los mayores contenidos posibles de  $\text{SiO}_2^{\text{f-}}$  (%) (UNE-EN 197-1, 2011) y de  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{f-}}$  (%) muy especialmente y sobre todo UNE 80225 (2012), tras haber sido activada. Lo

que, sin duda alguna, se traducirá en una mayor actividad puzolánica de la misma. Durante esta etapa y por el mismo motivo verificador, es muy recomendable determinarle además a la AA obtenida, parámetros tales como la PF, su referida actividad puzolánica (Mackenzie, 1957) y su índice de actividad resistente (IAR) (UNE-EN 196-5, 2006; Talero, 2012; ASTM C 618-19). Sin menoscabo tampoco y, por otra parte, de haberle determinado a la arcilla matriz, antes de su activación térmica, el porcentaje de minerales arcillosos que la constituían, además, de sus contenidos totales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (%) y  $\text{SiO}_2$  (%) para, a través de su determinación, estimar la temperatura precisa de mayor activación de cada tipo y partida de arcilla del yacimiento y su velocidad de tránsito en el horno.

En ese sentido, la temperatura de activación a la cual se obtenga el mayor contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{f-}}$  (%) (UNE 80225, 2012) en la AA será la temperatura óptima. Sin menoscabo tampoco de poderle determinar además los rangos superior e inferior de activación, los cuales indican que si se sobrepasa en medida cierta dicha temperatura óptima de activación térmica se produce una recristalización de la estructura totalmente *amorfa* de la AA obtenida perdiendo su nivel de activación y, por tanto, actividad puzolánica. Pero si, por lo contrario, la temperatura no se sobrepasa, sino que es más baja que la óptima no se logra la deshidroxilación suficiente ni necesaria, siendo muy pobre también entonces su actividad puzolánica porque aún le quedan restos considerables de arcilla sin activar térmicamente, lo que no es bueno para el cemento (UNE-EN 196-5, 2006) y, sin duda alguna, se traducirá y traduce, de hecho, en un menor grado de reemplazo de clínker Portland en el cemento a diseñar, dosificar y producir finalmente.

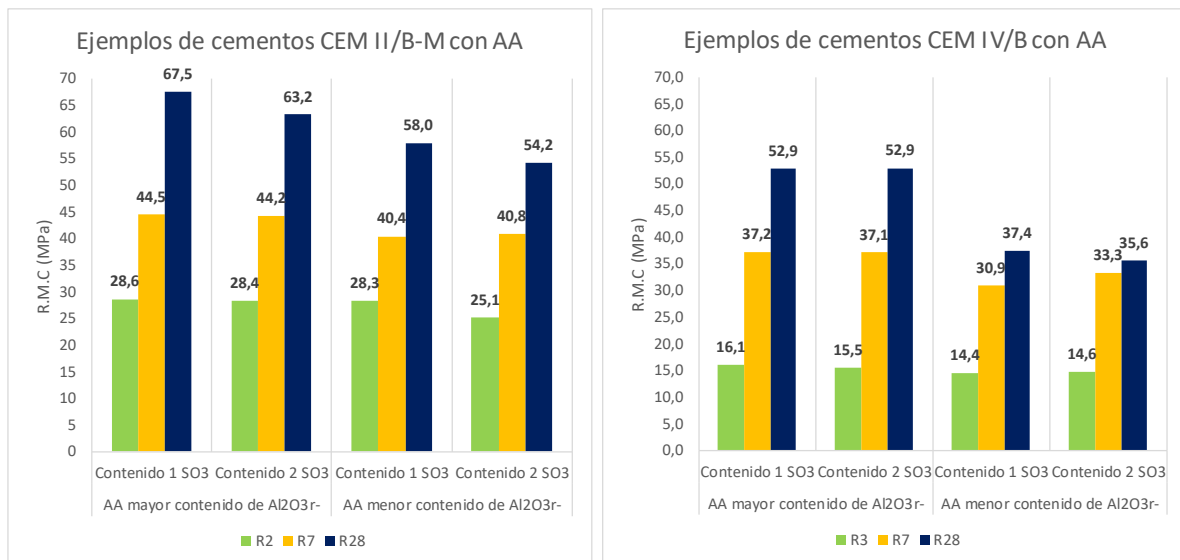




**2.4. Molienda conjunta vs. Molienda separada y estaciones de Blending.**

La operación más común en las fábricas de cemento es la molienda conjunta en un solo molino: del clínker Portland, su regulador de fraguado (piedra de yeso natural) y las adiciones minerales activas y/o no-activas que se le incorporen en cada caso. Por este motivo, es muy importante conocer los índices de dureza de los diferentes materiales a moler, su humedad, proporciones y granulometría de alimentación, para diseñar la carga de cuerpos moledores que debe llevar cada cámara de molienda, de acuerdo también con la tipología y calidad física del cemento a producir.

En cuanto a la dosificación de los cementos con AA, se ha de decir que cada dosificación debe ser estudiada y analizada por separado y en exclusiva, en función de las siguientes premisas o condiciones: la composición mineralógica del clínker Portland, la reactividad de la AA producida (sus contenidos de  $Al_2O_3^{r-}$  (%) y  $SiO_2^{r-}$  (%)) y el contenido óptimo de  $SO_3$  (Talero, 1986), entre otros. A modo de ejemplo, la Figura 6 muestra los desempeños mecánicos obtenidos con dos tipos de cementos distintos en dosificación de clínker Portland, AA y filler calizo, aunque, con la misma finura de molido. En este ensayo se utilizaron dos AA con distinto contenido de  $Al_2O_3^{r-}$  (%) y distinta proporción de yeso adicionado como regulador de fraguado.



**Figura 6.** Desempeños obtenidos en la dosificación de distintos cementos de acuerdo con la reglamentación española en vigor.

Por último, es importante tener en cuenta también en los sistemas de transporte, tolvas y dosificadores, que por la muy baja granulometría de las AA y su comportamiento reológico estando tan secas, se pueden producir avalanchas en las tolvas y el control en la dosificación hacerse difícil, en cambio, en la molienda por separado no. Por otra parte, en una

molienda conjunta la molienda es conducida por el material más duro por lo que los materiales más blandos serán «sobre molidos» y estos afectarán en demasía a la distribución granulométrica final del producto.

En cambio, la molienda por separado presenta grandes ventajas: especializa los



molinos y, por tanto, su eficiencia de molienda mejora en términos de producción y energía consumida y, lo que es más importante, elimina los tiempos de preparación al cambiar de un tipo de cemento a otro (en términos de contenido de AA). Otra gran ventaja en determinar las moliendas es que los operadores de Sala no tendrán que estar cambiando condiciones a los molinos y su conducción será más fácil de realizar y llevar a cabo.

### 3. Conclusiones

Sin duda alguna, las AA están comenzando a asentarse como el MCS de mayor potencial de reemplazo del cemento Portland siendo controlables, además, en su fabricación y sostenible con el medio ambiente al poder reducir hasta un 75% las emisiones de CO<sub>2</sub> en su producción, comparadas con el clínker Portland.

Las arcillas susceptibles de ser activables térmicamente no son únicamente las caoliníticas sino también las illíticas y montmorilloníticas. Pero, en cualquier caso, su viabilidad de uso y porcentaje de reemplazo por cemento Portland, depende fundamentalmente del contenido de SiO<sub>2</sub><sup>r-</sup> (%) y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r-</sup> (%) que seamos capaces de generarles durante su activación térmica a escala industrial y determinárselos con rapidez para controlarle mejor su fabricación y calidad. Dicha determinación rápida es de vital importancia, además, para la tecnología del piroproceso.

La molienda por separado y la estación de Blending es la mejor opción de molienda en términos de calidad, distribución granulométrica, eficiencia de molienda y coste económico global.

### Referencias

- Arámburo, C., Pedrajas, C., Rahhal, V., González, M., Talero, R. (2019). Calcined clays for low carbon cement: Rheological behavior in fresh Portland cement pastes. *Materials Letters*, 239, 24–28.
- Arámburo, C., Pedrajas, C., Talero, R. (2020). Portland cements with high contents of calcined clay. Mechanical strength and sulfatic attack behaviors. *Materials*, 13, 4206.
- Arámburo, C., Pedrajas, C., de Pinho, L.F., Talero, R. (2020). Las arcillas activadas y su potencial en la industria del cemento. *Cemento & Concreto de Iberoamérica y el Caribe. FICEM*, 7, 118-126.
- Arámburo, C. (2019). Comportamiento sulfático y mecánico-resistente de cementos portland con elevados contenidos de puzolanas (> 40%): su fundamento químico-físico y justificación. Ph. D. ETS de Ingeniería de la Edificación – UPM.
- ASTM C 618-19 Standard. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.
- Grimshaw, R.W. (1971). *The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials*, 4th Edition Revised, Ernest Benn Limited, London, UK.
- Instrucción de Hormigón Estructural. EHE-08. (2008). Comisión Permanente del Hormigón. 2ª Ed. – Madrid. Ministerio de Fomento. R.D. 1247/2008 de 18 de julio.
- Instrucción para la Recepción de Cementos (2016). RC-16. R.D. 256/2016 de 10 de junio.
- Mackenzie, R.C. (1957). *The differential thermal investigation of clays*. Mackenzie, R.C. (ed.). Mineralogical society, Londres, U.K.
- Maresch, W., Medenbach, O. (1990). *Rocas. GESTEINE*. Universidad de Barcelona, España.
- Mejía, R., Delvasto, S., Talero, R. (2000). A new pozzolan high performance cementitious material. *Materiales de Construcción*, 50 (260), 5-13.
- Mejía, R., Delvasto, S., Talero, R. (2003). Chloride diffusion measured by a modified permeability test in normal and blended cements. *Advanced Cement Research*, 15 (3), 113-18.
- Melgarejo, J.C. (Ed.). (1997). *Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada*. Vol. I, Caps. 12 (Ingles, M. Los minerales de la arcilla) y 29 (Álvarez-Pérez A, Prada-Pérez, J.L Asociaciones minerales en procesos cerámicos) Fundación Folch. Universidad de Barcelona, España. 1ª Edición.



Norma UNE-EN 196-5 (2006). Ensayo de puzolanidad para cementos puzolánicos, AENOR.

Norma UNE-EN 197-1 (2011). Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes". AENOR. Madrid. España.

Norma UNE 80225 (2012). Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes. AENOR.

Pedrajas, C. (2016). Contribución al análisis y estudio del *comportamiento reológico* de pastas frescas de cemento Portland con adiciones minerales *activas*, tipo puzolanas, y *no-activas*, tipo filler. Ph. D, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense Madrid, España.

Talero, R. (1986). Contribución al Estudio Analítico y Físicoquímico del Sistema: Cementos Puzolánicos-Yeso-Agua (a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Ph D. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

Talero, R., Martín-Luengo, M.P. (1992). Behaviour of grinded brick used as mineral admixture to Portland cements against gypsum attack. II Jornada sobre Aplicaciones Arquitectónicas de los Materiales Compuestos y Aditivados, ACTAS, ETS Arquitectura de Madrid, Universidad Politécnica, España, páginas 83-102.

Talero, R, Bollati, M.R., Hernández-Olivares, F. (1999). Manufacturing non-traditional mortars and concretes by OPC, metakaolin and gypsum (15,05%). *Materiales de Construcción*, 49 (256), 29-41.

Talero, R., Rahhal, V. (2009). Calorimetric comparison of Portland cement containing silica fume and metakaolin: Is silica fume, like metakaolin, characterized by pozzolanic activity that is more specific than generic?. *Journal Thermal Analytical Calorimetry*, 96 (2), 383-93.

Talero, R. (2011). Expansive synergic effect of ettringite from pozzolan (metakaolin) and from OPC, co-precipitating in a common plaster-bearing solution, Part II: Fundamentals, explanation and justification. *Construction and Building Materials*, 25, 1139-1158.

Talero, R. (2012). Synergic effect of Friedel's salt from pozzolan and from OPC co-precipitating in a chloride solution. *Construction and Building Materials*, 33, 164-80.

Talero, R. (2014). Nuevo método de análisis químico por vía húmeda para determinar el contenido de alúmina reactiva de las puzolanas naturales y artificiales. Documento privado.

Talero, R., Arámburo, C., Sánchez, M.I., Río, O., González, M., Blázquez, A., Frías, M., Pedrajas, C. (2014). OPC and SRPC containing calcined paper sludge waste. Performance in front of sulfate attack: Ettringite and/or thaumasite formation. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 040162222-1 – 04016222-15.

Trusilewicz, L., Fernández-Martínez, F., Rahhal, V., Talero, R. (2012). TEM and SAED Characterization of Metakaolin, Pozzolanic Activity. *Journal of American Ceramic Society*, 95 (9), 2989-2996.



## **Biomarcadores y contaminación por metales en el registro del Holoceno de la Bahía de Cartagena (SE de España).**

*Biomarkers and metal pollution in the Holocene record of Cartagena Bay (SE Spain).*

**Ortiz, J.E.<sup>1</sup>, Torres, T.<sup>1</sup>, Sánchez-Palencia, Y.<sup>1</sup>, Ros, M.<sup>2</sup>, Ramallo, S.<sup>2</sup>, López-Cilla, I.<sup>1</sup>, Galán, L.A.<sup>3</sup>, Manteca, I.<sup>4</sup>, Rodríguez-Estrella, T.<sup>4</sup>, Blázquez, A.<sup>5</sup>, Gómez-Borrego, A.<sup>6</sup>, Ruiz-Zapata, B.<sup>7</sup>, Gil, M.J.<sup>7</sup>, Martín, D.<sup>1</sup>, Arribas, I.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas y Energía de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid. C/ Ríos Rosas 21. 28003-Madrid. joseeugenio.ortiz@upm.es, trinidad.torres@upm.es, yolanda.sanchezpalencia@upm.es, i.lopezcilla@upm.es, domingoalfonso.martin@upm.es, isabelkitina.arribas@upm.es

<sup>2</sup> Departamento de Prehistoria, Arqueología, Historia Antigua, Historia Medieval y Ciencias y Técnicas Historiográficas, Universidad de Murcia. C/ Santo Cristo, 1. 30001-Murcia. milaros@um.es, s fra@um.es.

<sup>3</sup> Laboratorios Generales, CN IGME-CSIC. C/Ríos Rosas 23. 28003-Madrid. l.galan@igme.es.

<sup>4</sup> Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Universidad Politécnica de Cartagena. Paseo Alfonso XIII, 52. 30203-Cartagena. nacho.manteca@upct.es, tomasrestrella@hotmail.com.

<sup>5</sup> Institute of Environment and Marine Science Research (IMEDMAR). Universidad Católica de Valencia. C/ Guillem de Castro, 94. 46003-Valencia. ana.m.blazquez@uv.es

<sup>6</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR- CSIC), Francisco Pintado Fe 26, 33011-Oviedo. angeles.g.borrego@csic.es.

<sup>7</sup> Facultad de Ciencias. Universidad de Alcalá de Henares. 28805-Alcalá de Henares. blanca.ruiz@uah.es, mjose.gil@uah.es.

**Resumen:** Se reconstruyeron las condiciones ambientales y procesos antrópicos que se dieron en el borde sur de la Bahía de Cartagena durante el Holoceno a partir de un estudio multidisciplinar. Las oscilaciones de los índices de *n*-alcanos y el contenido paleobiológico permitieron definir dos escenarios diferentes. El primero (6.650–5.750 años cal BP) estuvo marcado por el desarrollo de condiciones marinas euhalinas con fuertes aportes de macrofitas acuáticas y una gran biodiversidad. El segundo (3.600–300 años cal BP) se caracterizó por un ambiente de marisma salobre con aportes crecientes de plantas terrestres, con posibles episodios de emersión. Los análisis confirmaron que la minería y la metalurgia comenzaron durante la Edad del Bronce, con aportes de metales pesados a la atmósfera durante las épocas fenicia, púnica y particularmente romana, siendo menores durante la Edad Media. La presencia en los sedimentos de estanoles fecales, como el coprostanol y el 24-etilcoprostanol, indica una presencia humana continua desde 3.600 años cal. BP.

**Palabras clave:** biomarcadores, estanoles fecales, elementos traza, paleoambiente

**Abstract:** We reconstructed the palaeoenvironmental conditions of Cartagena Bay during the Holocene after a multidisciplinary study to identify natural variations and the anthropic processes of this coastal area. Two scenarios were identified from the oscillations of *n*-alkane indices and palaeobiological content. The first period (6,650–5,750 yr cal BP) was marked by the development of euhaline marine conditions with strong inputs from aquatic macrophytes and high biodiversity. The second period (3,600–300 cal yr BP) was characterised by a brackish marsh environment with increasing inputs from land plants, with possible episodes of emersion. Findings confirmed that mining and metallurgy began during the Bronze Age, with considerable inputs of this heavy metal into the atmosphere during Phoenician, Punic and particularly Roman times compared to the Middle Ages. In addition, faecal stanols, such as coprostanol and 24-ethylcoprostanol were present, thereby indicating a continuous presence of human populations since 3,600 yr cal BP.



**Key-words:** biomarkers, faecal stanols, trace elements, palaeoenvironment

## 1. Introducción.

Las zonas costeras son sistemas dinámicos que contienen información valiosa sobre las condiciones paleoambientales a escala regional y global (Pavlopoulos *et al.*, 2006; Triantaphyllou *et al.*, 2010). Además, estas áreas son altamente sensibles a las fuentes de contaminación directa. Por lo tanto, sus sedimentos son registros útiles del cambio paleoambiental y la actividad humana (Véron *et al.*, 2006; Delile *et al.*, 2014).

Desde tiempos prehistóricos, las actividades humanas han jugado un papel creciente en la evolución de los ecosistemas terrestres y costeros, generando impactos tales como cambios en el paisaje, comunidades bióticas y contaminación atmosférica/agua. Las señales antropogénicas de estas actividades se conservan en archivos naturales, como los costeros, en forma de variaciones en la acumulación de elementos y compuestos químicos.

Los cambios en la composición de lípidos reflejan variaciones ambientales ya que, en la mayoría de los casos, la MO es una mezcla de componentes de múltiples fuentes (algas, macrófitas acuáticas, plantas terrestres) con grados variables de conservación (Meyers, 2003). Además, los compuestos lipídicos 5 $\beta$ -estanoles suelen estar presentes en las heces de los animales, lo que permite identificar la contaminación fecal (Leeming *et al.*, 1984, 1996; Bethell *et al.*, 1994) y la identificación de la influencia antrópica en los registros sedimentarios.

La minería de metales y la metalurgia han jugado un papel clave en la historia mundial desde el Calcolítico. En este sentido, la Península Ibérica tiene una larga historia de minería de metales y metalurgia. De hecho, fue

una de las principales fuentes de metales en la Edad del Bronce (Hunt-Ortiz, 2003) y durante el Imperio Romano (Nriagu, 1983), la parte sureste de España, específicamente alrededor de Cartagena, siendo considerada una de las zonas donde se desarrolló la minería por primera vez. En este sentido, esta zona cuenta con un rico patrimonio cultural antiguo, como lo demuestran varios sitios arqueológicos que contienen reliquias que representan el surgimiento y la decadencia de sociedades avanzadas y altamente pobladas.

En este trabajo el objetivo principal fue obtener nueva información para reconstruir la evolución paleoambiental de la parte sureste de la Península Ibérica mediante la interpretación de los biomarcadores de los sedimentos recuperados de la Bahía de Cartagena. Además, también evaluamos la influencia y las características de las actividades antropogénicas usando contenido de estanoles y elementos traza.

Debe destacarse que el sondeo estudiado (SFT) contiene un registro bien conservado que cubre los últimos 3.600 años (que representan 7,5 m). Por tanto, nuestro estudio, que combina la medición de elementos traza de interés ambiental (Pb, Zn y Cu), la distribución de lípidos y el contenido paleontológico en el registro costero de la Bahía de Cartagena, proporciona un enfoque novedoso y detallado para mejorar el conocimiento de las huellas químicas de los procesos naturales y el crecimiento de Cartagena, la ciudad más importante del Mediterráneo occidental desde la Edad del Bronce, y actividades protohistóricas e históricas cercanas. De hecho, los mayores yacimientos de Pb-Zn y Cu del Mediterráneo occidental, que han sido explotados desde la antigüedad, se encuentran cerca de Cartagena.



## 2. Marco geográfico y geológico.

La ciudad de Cartagena está ubicada en el extremo sureste de la Cordillera Bética, en la denominada Zona Interna. Más concretamente, se sitúa en el límite entre dos grandes unidades geológicas y geomorfológicas, al sur, la Sierra de Cartagena, cadena montañosa litoral, y al norte, la llanura neógeno-cuaternaria del Campo de Cartagena, delimitada por la Falla Cartagena-La Unión (Figura 1) (Rodríguez-Estrella *et al.*, 2011).

Hacia el norte se encuentra El Almarjal, una depresión somera endorreica pantanosa de 2 m sobre el nivel del mar local, que tuvo breves fases de conexión con el mar hacia el este.

También recibió agua y sedimentos de los arroyos Benipila, El Hondón y Saladillo.

La bahía se abre desde la desembocadura del arroyo Benipila —Mar de Mandarache— hacia el sur. En su extremo norte, la bahía se asienta sobre los cerros de Cartagena, en los que se encuentran los restos de las antiguas ciudades (cartaginesas y romanas) y que habrían formado el "frente marítimo" durante el Holoceno. El Mar de Mandarache, en la parte interior del entorno estuarino, era un fondeadero de galeras, que estaba separado por una pequeña barra de arena de la amplia planicie pantanosa situada al norte, El Almarjal.

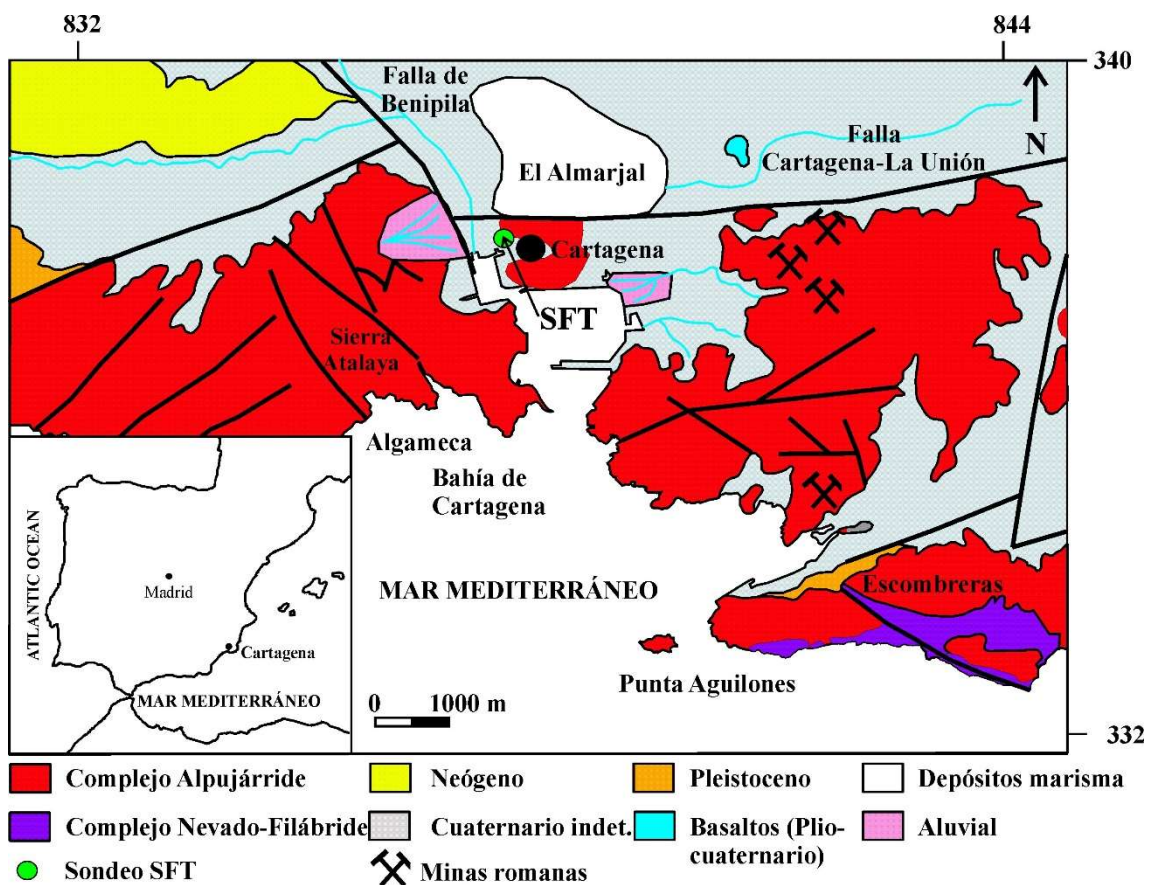


Figura 1. Situación geográfica y geológica de la zona de Cartagena.



### 3. Metodología.

Se perforó un sondeo con recuperación continua de 15 m de profundidad, denominado SFT. El sondeo se describió visualmente y se anotó la litología, las estructuras sedimentarias, el contenido de fauna y el color. La cronología se estableció mediante dataciones por racemización de aminoácidos y carbono-14 (Ortiz *et al.*, 2022).

Se tomaron 80 muestras a intervalos regulares (aprox. 10 cm) para el estudio de los biomarcadores y fluorescencia de rayos X.

#### 3.1 Extracción y análisis de lípidos (análisis de biomarcadores)

Se molieron aproximadamente 5 g de muestra en seco (50°C, 24 horas). Los biomarcadores se extrajeron con un extractor de disolventes acelerado (Dionex ASE 200) empleando diclorometano/metanol (2:1) a 1500 psi y 175°C.

Los extractos se concentraron utilizando un evaporador rotatorio. Previo al análisis mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), las muestras se metilaron con trimetilsilildiazometano y se sililaron con una mezcla de N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) y piridina a 70 °C durante 2 h. Para cuantificar los compuestos se añadió a los extractos un patrón interno (decafluorobifenilo) con una concentración de 1µg/l. Las muestras se inyectaron en un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con un detector de masas selectivo (HP 5973) y una columna ATM-5 (250 x 0,25 mm; 0,20 µm).

#### 3.2 Análisis de elementos múltiples

Las muestras se secaron a 40°C para minimizar la pérdida de elementos volátiles, y luego se

molieron suavemente a mano y se homogeneizaron con un mortero de ágata. Los análisis XRF se realizaron en un escáner GEOTEK XRF equipado con una fuente de rayos X PANalytical Epsilon 3 Rhodium (15W/50kV) en el Instituto Geológico y Minero de España. La radiación fluorescente se midió con un detector de silicio de dispersión de energía (SDD) Canberra X-PIPS, con una ventana Be de 12,7µm conectada a un analizador multicanal (MCA) Canberra DSA1000.

### 4. Resultados.

#### 4.. Reconstrucción paleoambiental

Usando la cadena predominante de *n*-alcanos, el índice ACL, los valores de Paq, la relación TAR<sub>HC</sub>, junto con el contenido fósil, se definieron dos escenarios paleoambientales en el registro de Cartagena.

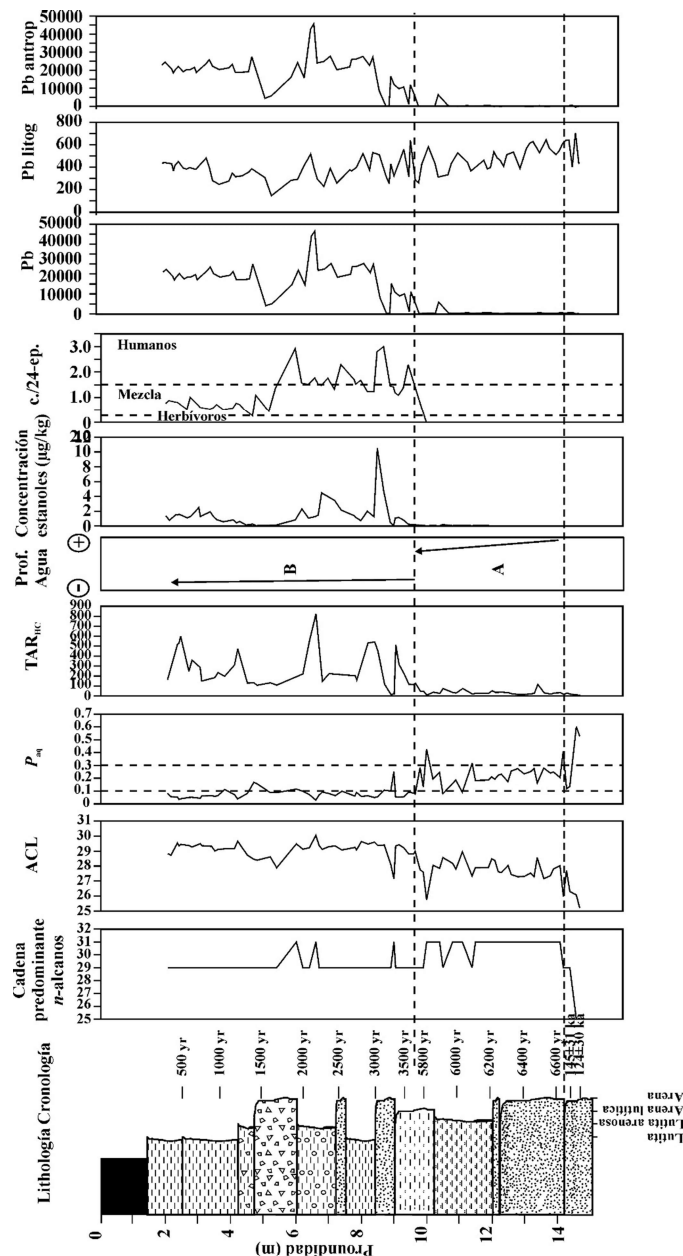
**Escenario A** (14,2–9,5 m; (ca. 6.650–5.750 años cal BP); Figura 2). El *n*-alcano predominante correspondió a C<sub>29</sub>, seguido de C<sub>31</sub>, lo que indica un mayor aporte de plantas terrestres. Los valores de ACL (promedio 27,5) y el índice TAR<sub>HC</sub> (19-114) corroboraron esta interpretación, aunque los valores de Paq (0,1–0,4) también indicaron una entrada significativa de macrofitas acuáticas (Ficken *et al.*, 2000). Estas observaciones, junto con el predominio de lodos arenosos y arenas fangosas, indicaron condiciones de baja energía y el desarrollo de una masa de agua relativamente inundada con cierta influencia marina (Ortiz *et al.*, 2020). Además, las condiciones de marisma euhalina se interpretaron por la presencia de una rica biodiversidad de ostrácodos y especies de moluscos (Richards, 1985; Torres *et al.*, 2020).

**Escenario B:** Esta unidad se identificó entre 9,5 m y 2,0 m (ca. 3.600–300 años cal AP; Figura 2) por encima de un hiato. Los *n*-alcanos predominantes fueron C<sub>29</sub> y C<sub>31</sub>, que están



ligados a las plantas terrestres. Los altos valores del índice ACL (mayoritariamente entre 28 y 30) y  $TAR_{HC}$  ( $> 100$ ) y el índice  $P_{aq}$  marcadamente bajo ( $< 0,1$ ) confirmaron esta interpretación, con un aporte decreciente de macrófitas acuáticas y algas con respecto a las

plantas terrestres. De acuerdo con esta interpretación, hubo un predominio de lodos grises/oscuros y lodos arenosos, lo que apunta a un menor aporte de escorrentía y condiciones de baja energía.



**Figura 2.** Cadena predominante de *n*-alcanos, índices ACL,  $TAR_{HC}$  y  $P_{aq}$ , concentración de estanoles ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), índice coprostanol/24-etilcoprostanol ratio [c/24-ec] y abundancia total, antropogénica y litogénica del Pb, junto con la escala cronológica y la identificación de los episodios paleoambientales.





Asimismo, hubo una presencia limitada de restos de moluscos, lo que indica una distribución de especies poco profunda, salobre y pauciespecífica (Richards, 1985). Además, los ostrácodos estuvieron representados por la presencia monoespecífica de *C. torosa*. La aparición de esta asociación de ostrácodos y moluscos revela el desarrollo de una marisma salobre con cierta influencia de agua dulce en la parte superior.

Cabe destacar que entre los 6,0 y los 4,8 m se produjo un lecho de grava formado por clastos calcáreos angulosos, vinculado a un episodio de crecida repentina, probablemente asociado a la actividad del arroyo Benipila, cuya cuenca se encuentra sobre calizas mesozoicas.

#### 4.2. Contaminación orgánica por estanoles

Los 5 $\beta$ -estanoles se forman comúnmente como productos de reducción del colesterol y sus equivalentes de mayor peso molecular (campesterol, sitosterol y estigmasterol) en el tracto intestinal de la mayoría de los mamíferos (Bull *et al.*, 2002), y pueden acumularse en los sedimentos. El colesterol se convierte en 5 $\beta$ -coprostanol en el tracto digestivo humano (Leeming *et al.*, 1984; Bethell *et al.*, 1994). Sin embargo, este compuesto es relativamente menos abundante en las heces de otros animales (Leeming *et al.*, 1996). Por el contrario, los herbívoros tienden a producir 24-etilcoprostanol a partir de  $\beta$ -sitosterol (abundante en las plantas). Por lo tanto, el contenido de estanoles, concretamente el tipo de coprostanol, se puede usar para distinguir el aporte humano del de los herbívoros (Leeming y Nichols, 1996; Leeming *et al.*, 1996).

Los principales estanoles identificados en el sondeo fueron 24-etil-5 $\beta$ -colestano-3 $\beta$ -ol (24-etilcoprostanol), 5 $\beta$ -colestano-3 $\beta$ -ol (coprostanol), 5 $\alpha$ -colestano-3 $\beta$ -ol (colestanol), 24-etil-5 $\beta$ -colestano-3 $\alpha$ -ol (24-

etilepicoprostanol) y 24-etil-5 $\alpha$ -colestano-22E-en-3 $\beta$ -ol (5 $\alpha$ -estigmasterol).

Cabe señalar que los 9,5 m superiores del sondeo mostraron la mayor abundancia de estanoles (entre 0,82 y 4,27 mg/kg), con un máximo a 8,5 m (10,48 mg/kg), mientras que su concentración fue muy baja por debajo de esta profundidad (< 0,05 mg/kg) (Figura 2). Asimismo, entre 6,0 y 4,8 m, la concentración de estos compuestos fue baja (0,04-0,82 mg/kg).

Por consiguiente, la concentración de estos compuestos fue marcadamente baja por debajo de los 9,5 m (> 5.750 años cal BP), cuando aún no se había fundado Cartagena. En contraste, se observa una presencia continua de 5 $\beta$ -estanoles en los 9,5 m superiores del sondeo, que corresponden con los últimos ca. 3.600 años cal BP, corroborando así la presencia de poblaciones humanas y actividad ganadera desde finales de la Edad del Bronce. Entre estos compuestos, cabe destacar la presencia de 24-etilcoprostanol y coprostanol, considerados biomarcadores de contaminación fecal de herbívoros y humanos, respectivamente.

Bethell *et al.* (1994) y Evershed y Bethell (1996) propusieron el uso de la relación coprostanol/24-etilcoprostanol (Figura 2) como indicador indirecto para distinguir el aporte fecal humano frente al de herbívoros, con valores > 1,5 considerados indicativos de contaminación humana y < 0,25 de predominio de heces de herbívoros. Entre 9,5 y 6,0 m del sondeo SFT (3.600–1.700 años cal BP), los valores de esta relación fueron superiores a 1,5, lo que indica una fuente continua de contaminación orgánica derivada principalmente de los humanos y, por lo tanto, apunta a una gran población en la antigua ciudad de Cartagena. Por el contrario, en los niveles superiores (6,0–2,0 m) del sondeo (últimos 1700 años), la concentración de 24-etilcoprostanol fue marcadamente más alta que



en el resto del registro (Figura 2). Esta observación se atribuye a que las heces del ganado llegaron al cuerpo de agua a través de la escorrentía superficial, lo que se vincula con una disminución de la población.

#### 4.3. Contaminación por metales (Pb)

Se estudió la variación en la abundancia de Pb en el registro del sondeo SFT para establecer la influencia antropogénica. Para ello, se normalizó la abundancia del Pb respecto a un elemento conservativo (litogénico), calculando la relación  $[Pb]/[Ti]$ . En este trabajo se normalizó la abundancia respecto al Ti ya que otros elementos típicos utilizados para este propósito, como V y Sc, no se analizaron, y la abundancia de Zr fue baja en la mayoría de las muestras.

A continuación, la relación  $[Pb]/[Ti]$  de las muestras se normalizó nuevamente respecto a la relación  $[Pb]/[Ti]$  medida en muestras de tiempos pre-antropogénicos (Kylander et al., 2005). Los valores de referencia para Me/Ti se tomaron como el promedio de muestras por debajo de los 10,5 m, que se ubicaron claramente en tiempos pre-antropogénicos. Así, el factor de enriquecimiento (EF) se calculó como:

$$PbEFTi = \frac{([Pb]/[Ti])_{muestra}}{([Pb]/[Ti])_{referencia}}$$

Para distinguir entre aportes antropogénicos y litogénicos del Pb, se siguió el enfoque propuesto por Shotyk et al. (2000). Por lo tanto, se calculó la abundancia de Pb de la siguiente manera:

$$[Pb]_{litogénico} = [Ti]_{muestra} \times ([Pb]/[Ti])_{litogénico}$$

Una vez estimado el componente litogénico del Pb, se calculó fácilmente la concentración antropogénica:

$$[Pb]_{antropogénico} = [Pb]_{total} - [Pb]_{litogénico}$$

En la parte inferior del registro (> 9,5 m, > 5.750 años cal BP - Figura 2), los valores de PbEFTi fueron bajos, lo que indica que no hubo un aporte considerable de Pb a la Bahía de Cartagena, que en su mayoría era de origen

litogénico. Sin embargo, en la parte alta del registro, los valores aumentaron significativamente, especialmente entre 9,5 y 6,2 m. Así, en los últimos 3.600 años cal BP, se interpreta que la evolución del PbEFTi estuvo mayoritariamente ligada a la contaminación atmosférica provocada por procesos mineros y metalúrgicos a finales de la Edad del Bronce y durante las épocas fenicia, púnica y romana, la Edad Media y la Edad Moderna más que a variaciones naturales o sedimentológicas características.

Es de destacar que la entrada máxima de Pb antropogénico se produjo durante la época romana. Estos resultados coinciden con los de Manteca et al. (2017) y Ortiz et al. (2021), quienes observaron que la contaminación atmosférica por Pb comenzó ca. 4.250 años, con valores altos entre la época fenicia y romana. Este patrón también se ha observado en otras regiones de España (Martínez Cortizas et al., 2002; Fábregas et al., 2003) y Europa (Weiss et al., 1997; Shotyk et al., 2001). De hecho, se estima que el 60% de la producción antigua de Pb en España se produjo durante la época romana (Nriagu, 1983).

El Pb antropogénico disminuyó significativamente desde el final del Imperio Romano hasta principios de la Antigüedad tardía, hallazgo que también se refleja en otros proxies, coincidiendo con el nivel de gravas (brecha) vinculado a un episodio de inundación repentina. Esta disminución también podría ser atribuible a los años finales del Imperio Romano y al declive de la minería y la metalurgia en Cartagena. La concentración de Pb aumentó de ca. 1.400 años cal BP pero nunca recuperó los valores anteriores.

## 5. Conclusiones.

El estudio multidisciplinar que combina el estudio de los biomarcadores presentes en el sedimento con la litología y contenido fósil permitió distinguir dos escenarios



paleoambientales principales en el registro del Holoceno: 1) entre ca. 6.650 y 5.750 años cal BP, el principal aporte de materia orgánica procedió de macrófitas acuáticas y algas en una zona costera euhalina con alta biodiversidad, y 2) entre ca. 3.600 y 300 años cal BP, el principal aporte fue de plantas terrestres, lo que indica un cuerpo de agua menos profundo (marisma), con condiciones salobres, como lo refleja la fauna pauciespecífica, con condiciones de baja energía, aunque ocurrieron episodios de inundaciones repentinas.

Los biomarcadores y elementos traza también revelaron que la influencia de los aportes antropogénicos fue considerable en los últimos tres milenios. Los estanoles fecales y los elementos traza se usaron conjuntamente por primera vez para reconstruir la aparición (3600-1700 años cal BP) y la disminución de población (< 1.700 años ) de la antigua ciudad

de Cartagena, el asentamiento más importante del suroeste del Mediterráneo desde la Edad del Bronce. En este sentido, cabe señalar que para la Península Ibérica se documentan escasos registros que abarquen los últimos 3.000 años. La explotación y la metalurgia del Pb se producen, al menos, desde la Edad del Bronce, con un aumento significativo durante las épocas fenicia, púnica y sobre todo, romana. En cambio, la contaminación por Pb durante la Edad Media disminuyó, aunque el aporte fue considerable en esta época, algo que no estaba documentado previamente.

**Agradecimientos:** Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del proyecto HAR2017-85726-C2-2-P por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y del Proyecto HAR2017-85726-C2-1-P por MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

## Referencias

- Bethell, P.H., Goad, L.J., Evershed, R.P., Ottaway, J. (1994). The study of molecular markers of human activity: the use of coprostanol in the soil as an indicator of human faecal material. *Journal of Archaeological Science*, 21, 619–632.
- Bull, I.D., Lockheart, M.J., Elhmmali, M.M., Roberts, D.J., Evershed, R.P. (2002). The origin of faeces by means of biomarker detection. *Environmental International*, 27, 647–654.
- Delile, H., Mazzini, I., Blichert-Toft, J., Goiran, J.P., Arnaud-Godet, F., Salomon, F., Albarede, F. (2014). Geochemical investigation of a sediment core from the Trajan basin at Portus, the harbor of ancient Rome. *Quaternary Science Reviews*, 87, 34–45.
- Evershed, R.P., Bethell, P.H. (1996). Application of multimolecular biomarker techniques to the identification of fecal material in archaeological soils and sediments. *Archaeological Chemistry*, 625, 157-172.
- Fábregas Valcarce, R., Martínez Cortizas, A., Blanco Chao, R., Chesworth, W. (2003). Environmental change and social dynamics in the second–third millennium BC in NW Iberia. *Journal of Archaeological Science*, 30, 859-871.
- Ficken K.J., Li, B., Swain, D. L. Eglinton G. (2000). An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 31, 745–749.
- Hunt-Ortiz, M.A. (2003). Prehistoric mining and metallurgy in south-west Iberian Peninsula. BAR International Series 1188. Archaeopress, Oxford.
- Kylander, M.E., Weiss, D.J., Martínez Cortizas, A., Spiro, B., García-Sánchez, R., Coles, B.J. (2005). Refining the pre-industrial atmospheric Pb isotope evolution curve in Europe using an 8000 year old peat core from NW Spain. *Earth and Planetary Science Letters*, 240, 467-485.
- Leeming, R., Ball, A., Ashbold, G.N., Jones, P. Nichols, J.P. (1984). Distinguishing between human and animal sources of faecal pollution. *Australian Journal of Chemistry*, 61, 434–435.
- Leeming, R., Ball, A., Ashbolt, N., Nichols, P. (1996). Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Water Research*, 30, 2893-2900.



- Manteca, J.I., Ros, M., Ramallo, S., Navarro, F., Rodríguez-Estrella, T., Cerezo, F., Ortiz, J.E., Torres, T. (2017). Early metal pollution in Southwestern Europe: the former littoral lagoon of el Almarjal (Cartagena mining district S.E. Spain) A sedimentary archive more than 8000 years old. *Environmental Science Pollution*, 24, 10584-10603.
- Martínez Cortizas, A., García-Rodeja, E., Pontevedra Pombal, X., Nóvoa Muñoz, J.C., Weiss, D., Cheburkin, A. (2002). Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. *Science of the Total Environment*, 292, 33-44.
- Martínez-García, B., Pascual, A., Rodríguez-Lázaro, J., Martín-Rubio, M., Rofes, J. (2013). The Ostracoda (Crustacea) of the Tina Menor estuary (Cantabria, southern Bay of Biscay): Distribution and ecology. *Journal of Sea Research*, 83, 111-122.
- Meyers, P. (2003). Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34, 261-289.
- Nriagu, J.O. (1983). *Lead and Lead Poisoning in the Antiquity*. Wiley, New York.
- Ortiz, J.E., Torres, T., Sánchez-Palencia, Y., Ros, M., Navarro, F., López-Cilla, I., Galán, L.A., Ramallo, S., Rodríguez-Estrella, T., Blázquez, A. (2020). Biomarkers in coastal marshlands: environmental characteristics of the Mazarrón Basin during the Middle Pleistocene (MIS 7) and Holocene (MIS 1). *Organic Geochemistry*, 149, <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2020.104117>
- Ortiz, J.E., Torres, T., López-Cilla, I., Galán, L.A., Sánchez-Palencia, Y., Ros, M., Manteca, I., Ramallo, S., Navarro, F., Rodríguez-Estrella, T., Blázquez, A., Gómez-Borrego, A., Ruiz-Zapata, B., Gil, M.J., Heine, E. (2021). Keys to discern the Phoenician, Punic and Roman mining in a typical coastal environment through the multivariate study of trace element distribution. *Science of the Total Environment*, 790, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147986>.
- Ortiz, J.E., Torres, T., Sánchez-Palencia, Y., Ros, M., Ramallo, S., López-Cilla, I., Galán, L.A., Manteca, I., Rodríguez-Estrella, T., Blázquez, A., Gómez-Borrego, A., Ruiz-Zapata, B., Gil, M.J. (2022). Lipid biomarkers and metal pollution in the Holocene record of Cartagena Bay (SE Spain): Coupled natural and human induced environmental history in Punic and Roman times. *Environmental Pollution*, 297, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118775>
- Pavlopoulos, K., Karkanias, P., Triantaphyllou, M., Karymbalis, E., Tsourou, T., Palyvos, K. (2006). Paleoenvironmental evolution of the coastal plain of Marathon, Greece, during the Late Holocene: depositional environment, climate, and sea level changes. *Journal of Coastal Research*, 22, 424-438.
- Richards, G.W. (1985). Fossil Mediterranean molluscs as sea-level indicators. *Geological Magazine*, 122, 373-381.
- Rodríguez-Estrella, T., Navarro, F., Ros, M., Carrión, J., Atenza, J. (2011). Holocene morphogenesis along a tectonically unstable coastline in the Western Mediterranean (SE Spain). *Quaternary International*, 243, 231-248.
- Shotyk, W., Weiss, D., Kramersm J.D., Freim R., Cherbukinm A.K., Gloor M., Reesem S. (2001). Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Zr, and REE) since 12.370 <sup>14</sup>C yr BP. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 2337-2360.
- Torres, T., Ortiz, J.E., Sánchez-Palencia, Y., Ros, M., Navarro, F., López-Cilla, I., Galán, L.A., Ramallo, S., Rodríguez-Estrella, T., Blázquez, A. (2020). The Pleistocene and Holocene records of the Mazarrón Basin (SE Spain). *Quaternary International*, 566-567, 256-270.
- Triantaphyllou, M., Kouli, K., Tsourou, Th., Koukousioura, O., Pavlopoulos, K., Dermitzakis, M. (2010). Paleoenvironmental changes since 3000 BC in the coastal marsh of Vravron (Attica, SE Greece). *Quaternary International*, 216, 14-22.
- Véron, A., Goiran, J.P., Morhange, C., Marriner, N., Empereur, J.Y. (2006). Pollutant lead reveals the pre-Hellenistic occupation and ancient growth of Alexandria, Egypt. *Geophysical Research Letters*, <https://doi.org/10.1029/2006GL025824>.
- Weiss, D., Shotyk, W., Cheburkin, A.K., Gloor, M., Reese, S. (1997). Atmospheric lead deposition from 12,400 to ca. 2,000 yrs BP in a peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Water Air and Soil Pollution*, 100, 311-324.

