

SERIE PONENCIAS



MINISTERIO
DE CIENCIA, INNOVACIÓN
Y UNIVERSIDADES

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas Medioambientales
y Tecnológicas

JORNADA CIENTÍFICA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE ARCILLAS (2019)

Coordinadores:

**Ana María Fernández Díaz
Marta Pelayo Bayón
Manuel Rodríguez Rastrero
María Victoria Villar Galicia**

Publicación disponible en el [Catálogo general de publicaciones oficiales](#).

© CIEMAT, 2019
Depósito Legal: M-33977-2019
ISBN:978-84-7834-817-6
NIPO: 693-19-025-8

Maquetación y Publicación:
Editorial CIEMAT
Avda. Complutense, 40 28040-MADRID
Correo: editorial@ciemat.es
[Novedades editoriales CIEMAT](#)

El CIEMAT no comparte necesariamente las opiniones y los juicios expuestos en este documento, cuya responsabilidad corresponde únicamente a los autores.

Reservados todos los derechos por la legislación en materia de Propiedad Intelectual. Queda prohibida la reproducción total o parcial de cualquier parte de este libro por cualquier medio electrónico o mecánico, actual o futuro, sin autorización por escrito de la editorial.

2019 Jornada Científica de la Sociedad Española de Arcillas en memoria del Profesor José Antonio Rausell Colom

Comité Organizador

Ana María Fernández Díaz (CIEMAT)
Marta Pelayo Bayón (CIEMAT)
Manuel Rodríguez Rastrero (CIEMAT)
María Victoria Villar Galicia (CIEMAT)
Jaime Cuevas Rodríguez (UAM)
Junta Directiva de la SEA

Comité Científico

Blanca Bauluz (Universidad de Zaragoza)
María José Bentabol (Universidad de Málaga)
Jaime Cuevas Rodríguez (Universidad Autónoma de Madrid)
Ana María Fernández Díaz (CIEMAT)
Marta Pelayo Bayón (CIEMAT)
Manuel Rodríguez Rastrero (CIEMAT)
María Victoria Villar Galicia (CIEMAT)

Junta Directiva de la Sociedad Española de Arcillas ([SEA](#))

Fernando Nieto García (Presidente). Universidad de Granada
Jaime Cuevas Rodríguez (Vicepresidente). Universidad Autónoma de Madrid
África Yebra Rodríguez (Secretaria). Universidad de Jaén
Francisco Javier Huertas Puerta (Presidente anterior). CSIC-Universidad de Granada
Alberto López Galindo (Secretario). CSIC-Universidad de Granada
Margarita Darder Colom (Vocal). Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC
Alfonso Yuste Oliete (Vocal). Universidad de Zaragoza
Xabier Arroyo Rey (Vocal). Universidad Complutense de Madrid
Ana María Fernández Díaz (Vocal). CIEMAT.
María José Bentabol Manzanares (Vocal). Universidad de Málaga
Adolfo Miras Ruiz (Vocal). Universidad de Sevilla
Manuel Pozo Rodríguez (Vocal). Universidad Autónoma de Madrid
Cristina Villanova de Benavent (Vocal). University of Brighton

Lugar de Celebración

SALÓN DE ACTOS DEL [CIEMAT](#)
Avda./ Complutense 40
28040 Madrid

Agradecimientos: Al Profesor José Antonio Rausell Colom por su enorme aportación a la ciencia de los minerales de la arcilla. A su familia por su generosidad a la hora de participar en este homenaje. Al Dr. Jesús Sanz Lázaro ([CSIC-ICMM](#), Madrid) y al Dr. Eduardo Ruiz-Hitzky ([CSIC-ICMM](#), Madrid) por aceptar el impartir la conferencia invitada y honrar la memoria del Profesor Rausell Colom.

ÍNDICE

PRESENTACIÓN	1
PROGRAMA DE ACTIVIDADES	4
EN MEMORIA DEL PROFESOR RAUSELL COLOM	5
CONFERENCIA INVITADA.....	19
COMUNICACIONES CIENTÍFICAS.....	24
ÍNDICE DE AUTORES.....	92
PARTICIPANTES EN LA JORNADA.....	94
PARTICIPANTES EN EL PREMIO A JOVEN INVESTIGADOR.....	97

PRESENTACIÓN



En este año de 2019, la [Sociedad Española de Arcillas](#) (SEA) celebra su Jornada Científica con un doble objetivo. Por una parte, como es habitual, cubrir el periodo entre dos reuniones de mayor duración (la Reunión Científica y la International Clay Conference), dando soporte a la posibilidad de que los socios puedan reunirse para mantener el contacto y celebrar la asamblea anual. Pero, además, en esta ocasión, la Jornada es fundamentalmente un homenaje al Profesor Rausell Colom.

Como todo acontecimiento de este tipo, la Jornada tiene un carácter agridulce, ya que permite recordar y celebrar la importancia científica y el valor personal de una figura tan valorada y una persona tan querida y apreciada como José Antonio Rausell Colom. No me voy a extender más sobre su figura, pues este libro contiene las semblanzas que personas mucho más autorizadas que yo han realizado: el Profesor Eduardo Ruiz Hitzky, desde el punto de vista científico, y sus hijas, desde el personal. La SEA agradece sincera y calurosamente ambas aportaciones. Como presidente sólo me queda añadir que para la Sociedad ha sido un honor haber contado con su presencia como miembro destacado, y poder organizar este homenaje.

La Jornada se celebra en momentos críticos para la ciencia, si es que alguno no lo es. No es la primera nota introductoria, entre las escritas por quienes me han precedido como presidentes, que se refiere a este aspecto, pero lo más grave es que no será la última. La [COSCE](#), con más representatividad y audiencia, dado su carácter como sociedad de sociedades, ha insistido en sus análisis en que las actividades científicas tienen una enorme inercia, en el sentido físico de la palabra; es decir, un trabajo científico necesita varios años desde su concepción hasta su difusión y un investigador varias décadas para formarse y toda la vida para madurar. Por tanto, las constantes aceleraciones y frenadas a la que la someten los vaivenes y modas políticas no sólo le hacen un daño incalculable sino que son, en sí mismos, incompatibles con su naturaleza.

Esto se ha reflejado, tras la denominada “crisis económica”, sobre todo en la injusta y negligente pérdida de la mejor generación de científicos que la ciencia española ha generado. Ha sido injusto con ellos, con quienes los hemos formado y con la sociedad que lo ha costeado. Ha sido negligente porque ese gasto no servirá para nada si no se remedia en un plazo muy corto.

Aún estamos a tiempo, pero queda poca prórroga antes de que esas personas tan brillantes cambien definitivamente su idea sobre “de donde se sienten”. Por eso, la Sociedad Española de Arcillas quiere aprovechar una vez más esta ocasión para hacer un llamamiento urgente a la cordura, que permita adoptar las medidas necesarias para su recuperación. Déseles una oportunidad y nos mostrarán el significado auténtico de lo que es sentirse español y el valor de la Ciencia en España.

No por evidente, se puede dejar de expresar nuestro agradecimiento a los compañeros del CIEMAT y de la UAM que, con su trabajo e ilusión han hecho posible esta reunión y, especialmente, a Ana María Fernández Díaz, por llevar el timón de forma tan constante y eficaz.

Cerrando por donde hemos empezado, la Jornada es fiel al homenaje al Profesor José Antonio Rausell Colom, con un número muy importante de comunicaciones a las que él se sentiría muy cercano, reflejando que su impulso inercial está muy vivo. No son exclusivas, por supuesto. Como a él le hubiera gustado, las múltiples caras de las arcillas, en el sentido de orientaciones, están bien representadas como reflejo del carácter interdisciplinar de su ciencia y por ende de su Sociedad.

Dr. Fernando Nieto García
Presidente de la [SEA](#)

PROGRAMA DE ACTIVIDADES

- 10:30-11:00 Recepción y entrega de documentación
- 11:00-11:15 Café
- 11:15-11:30 Acto de Apertura, presidido por:
- Dr. Federico Morán Abad, Director de la Fundación para el Conocimiento madri+d
- Dr. Carlos Alejaldre Losilla, Director del CIEMAT
- Dra. Yolanda Benito Moreno, Directora del Departamento de Medio Ambiente (CIEMAT)
- Dr. Fernando Nieto García, Presidente de la Sociedad Española de Arcillas
- 11:30-12:15 Conferencia Invitada
- TÍTULO: Substituciones isomórficas e hidratación de filosilicatos de alta carga estudiadas con resonancia magnética nuclear
- Profesor Jesús Sanz Lázaro (CSIC-ICMM, Madrid)
- 12:15-12:45 Acto en Memoria del Profesor Rausell Colom
- SEMBLANZA: Profesor Eduardo Ruiz Hitzky (CSIC-ICMM, Madrid)
- FIGURA HUMANA Y CIENTÍFICA:
- Dra. Tannia Rausell Tamayo (Cc. Químicas, Dra. en ADE)
- Dra. Estrella Rausell Tamayo (Facultad de Medicina, UAM)
- Dra. Victoria Rausell Tamayo (Fundación Madri+d)
- 12:45-13:30 Sesión de Carteles-I
- 13:30-15:00 Comida
- 15:00-16:00 Sesión de Carteles-II y café
- 16:00-17:00 Asamblea de la SEA
- Entrega de Premios a Jóvenes Investigadores por mejor Póster de Trabajo de Investigación
- 17:00-17:30 Clausura de la Jornada Científica

**EN MEMORIA DEL PROFESOR
RAUSELL COLOM**

SEMBLANZA



José Antonio Rausell (1932-2018)

José Antonio Rausell-Colom (Valencia 1932 - Madrid 2018), Licenciado y Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Valencia (1954) y por la Universidad Complutense de Madrid (1958), respectivamente, comenzó sus actividades de investigación científica con la Tesis Doctoral dirigida por el Profesor J. L. Martín-Vivaldi en Madrid, aunque desarrolló parte de su actividad en la Estación Experimental de Zaidín del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (EEZ-CSIC), bajo la tutela del Dr. D.M.C. MacEwan. Inició así una larga carrera investigadora centrada en la Físico-Química de Arcillas, estudiando ya en esa etapa inicial los factores que controlan el hinchamiento de la montmorillonita en relación con sus propiedades de hidratación, labor que como es sabido tuvo una gran repercusión en la comunidad científica internacional. Realizó seguidamente (1958-1963) una estancia postdoctoral en la División de Suelos del CSIRO, en Adelaida (Australia), donde durante esos cinco años tuvo oportunidad de colaborar con expertos en arcillas tan prestigiosos como los Dres. K. Norrish, E.W. Radoslovich y R.E. Taylor, centrandose su trabajo en cristalografía de filosilicatos en su relación con la estabilidad coloidal de las arcillas y con los mecanismos de intercambio iónico en micas y vermiculitas. Fue pionero en la aplicación de la difracción de Rayos X a bajos ángulos para estudiar el hinchamiento de los minerales de la arcilla y sentar las bases de los mecanismos de formación de esmectitas en suelos mediante simulación de los procesos de alteración de micas en el laboratorio.

De regreso a España en 1963 prosiguió su carrera investigadora en el CSIC, trabajando inicialmente en el Instituto de Química Física Rocasolano y prosiguiendo en el Instituto de Edafología y Biología Vegetal. Trabajó aquí, como Profesor de Investigación del CSIC en la Sección de Físico-Química Mineral dirigida por el profesor José María Serratosa, en cuyo Grupo se fueron integrando investigadores como los Dres. Teófilo Fernández-Álvarez, Covadonga Rodríguez-Pascual, Amparo Mifsud, Vicente Fornés, Martín Fernández, Teresita González, Carlos Serna, Eduardo Ruíz-Hitzky, Jesús Sanz, Miguel Gregorkiewitz, Blanca Casal y Eugenio Iglesias, entre otros. Con el desarrollo de este Grupo se creó el Instituto de Físico-Química Mineral que en 1986 se unió a otros grupos del CSIC para dar lugar al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), uno de los Centros más prestigioso del CSIC.

En este periodo, tuvo oportunidad de proseguir su investigación en los mecanismos y control de la expansión de filosilicatos laminares, relacionando presiones de hinchamiento con medidas muy precisas del aumento de las distancias basales, así como en el estudio de procesos de intercalación de compuestos orgánicos en vermiculitas y otros minerales de la arcilla. En relación con estas temáticas, fue Investigador Responsable de diversos Proyectos de Investigación competitivos, dirigió varias Tesis

Doctorales (Pedro Salvador, Vicente Fornés, Amparo Mifsud, Martín Fernández, Jean-François Alcover, Jesús Sáez Auñón), y recibió en su Laboratorio a científicos extranjeros como los Dres. Charles Pons y Antonio Pozzuoli, que atraídos por su investigación de alto impacto realizaron estancias sabáticas bajo su dirección.

Fuimos testigos de la dedicación extraordinaria del Profesor Rausell Colom quien día tras día permanecía hasta muy tarde trabajando de manera incansable en su despacho de la Calle Serrano en Madrid, a veces sin calefacción en pleno invierno, tratando de ayudar especialmente a los estudiantes de doctorado con quienes departía y discutía con gran pasión los resultados alcanzados.

Tras ocupar cargos de gran responsabilidad como Coordinador del Área Científica de la CAICYT y Director del Programa Científico de la OTAN (Collaborative Research Grants) (1990-1998), se reincorporó al CSIC ubicándose en el Laboratorio de Física de Sistemas Pequeños y Nanotecnología hasta su jubilación en 2010.

Aparte de su contribución como autor de artículos y capítulos de libro que pueden considerarse como “de referencia” (véase por ejemplo “Reactions of clays with organic substances” en el afamado libro “Chemistry of Clays and Clay Minerals” editado por A.C.D. Newman y publicado por la Mineralogical Society, Londres), fue un excelente profesor y conferenciante, participando en numerosos congresos de arcillas nacionales e internacionales. Desempeñó igualmente actividades destacadas como miembro del Comité Editorial de la Revista “Clay Minerals”, así como del Comité de Nomenclatura de la Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas (AIPEA).

Sus méritos científicos han sido reconocidos con distinciones como el Premio Alonso de Herrera en dos ocasiones (1964 y 1973), así como con la Encomienda de la Orden del Mérito Civil en 1998.

El Profesor Rausell Colom fue Presidente electo de la Sociedad Española de Arcillas (SEA) de 1979 a 1984 y recibió el nombramiento de Socio de Honor de esta Sociedad (1991). En apoyo a la correspondiente propuesta de este último nombramiento, la Asamblea General de la SEA, hizo constar “su destacada contribución al desarrollo en España de la investigación de arcillas, su proyección y prestigio internacionales en este campo, y su dedicación a la Sociedad, especialmente durante su etapa como Presidente” (*sic*), que sigue hoy día vigente para resumir la trascendencia de la contribución y dedicación de José Antonio Rausell al mundo de los minerales de la arcilla.

Quisiera finalmente destacar la calidad humana de nuestro compañero José Antonio Rausell, el cual siempre mantuvo una actitud muy positiva en su amigable y enriquecedora conversación del día a día, en el laboratorio, en los viajes que realizaba a congresos o cuando nos reuníamos con cualquier otro motivo. Con gran frecuencia, en su conversación traslucía el sentimiento hacia su esposa María Rosa, fallecida cuatro años antes que él, así como a sus cuatro hijos, Estrella, Vicky, Tannia y José Antonio, que hasta el presente le han dado varios nietos: Gustavo, Laura, Natalia, Álvaro y Alejandro.

Todos los que tuvimos ocasión de conocer y convivir con José Antonio Rausell Colom le recordaremos siempre con gran cariño como el excelente compañero que fue.

Que en paz descanse.

Dr. Eduardo Ruiz Hitzky
Profesor de Investigación *Ad Honorem*
[Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC](#)

FIGURA HUMANA Y CIENTÍFICA

Las contribuciones a la ciencia de mi padre, Jose Antonio Rausell Colom, son conocidas por todos los asistentes a esta jornada y ya han sido reseñadas por el Profesor Eduardo Ruiz Hitzki. Menos conocido es el proceso que forjó la curiosidad científica y la personalidad amable, coherente, sólida y positiva de mi padre, y he creído interesante contarle aquí para recuerdo de los que lo conocían y para ejemplo de los que no.

El nació en Valencia en 1932, el mayor de cinco hermanos muy seguidos (Figura 1), hijo de una brillante mallorquina descendiente de capitanes y navegantes a cuyo padre habían destinado a Valencia encomendándole la Administración Principal de la Jefatura de Correos, y de un orgulloso y honesto alto funcionario de CAMPSA. Su abuelo, consciente de esa inteligencia infantil que ya apuntaba, le llevaba todos los días, desde que pudo andar, a su oficina del edificio de Correos y le enseñaba geografía e historia con los sellos, maravillando a todos por la prematuridad de lectura y escritura de ese niño y por el extenso discurso sobre países, reyes, presidentes y banderas que adquirió pese a su cortísima edad. Esa época dejó sin duda una impronta en mi padre, pues toda su vida mantuvo la costumbre de guardar sellos, no como un coleccionista organizado, sino por el gusto de apreciar los diseños y mensajes de las estampas. A la par, su madre inculcaba historias, leyendas, poemas, las cuentas y las tablas de multiplicar a ese niño de tres años que parecía disfrutar aprendiendo al calor del fogón mientras se trajinaba en la cocina. Él quiso siempre hacer lo mismo con nosotros, sus hijos, y esa semilla se ha hecho eterna.

El 17 de julio de 1936 toda la familia embarcó hacia Mallorca para disfrutar las acostumbradas vacaciones, inexplicablemente (¿o quizá no?) ajenos a los acontecimientos que se precipitarían al día siguiente. Pasaron por tanto la mitad de la guerra civil en Palma, y la otra mitad en Sevilla hasta que se “liberó” Valencia en abril de 1939. Entre unas cosas y otras, mi padre ya tenía 8 años cuando pudo empezar a ir al colegio en Valencia, en los Hermanos Maristas. Pasó brillantemente el procedimiento de evaluación y accedió directamente a “ingreso de bachiller”, el año previo al bachillerato antiguo que entonces constaba de siete años. El Hermano Benjamín ya se fijó en él y le instruyó en matemáticas y ciencias a base de riguroso esfuerzo y disciplina, en tiempos en los que estudiar era complicado en una familia de siete, contexto de postguerra, racionamientos y extrema precariedad en la castigada Valencia. Muchas veces mi padre y sus hermanos pasaban noches enteras en cola para conseguir un par de zapatos, cupones para leche, harina, comida, velas, Y mi abuela, lejos de lamentar su pérdida de estatus, confeccionaba ropa por la noche con este o aquel retal, y allí estaba mi padre con ella haciendo sus deberes y estudiando, los dos al calor del brasero de la mesa camilla y de la complicidad de compartir tiempo de esfuerzo. Tenía muchos amigos en el colegio, y cultivó la amistad con ellos hasta el final.

También fue un adolescente intrépido y aventurero. Los cinco hermanos eran conocidos en el barrio por sus “hazañas”, como cuando sin haber cumplido él diez años se erigió en capitán de diez niños y desaparecieron todo el día en una barquilla que cogieron en el puerto intentando llegar remando a Mallorca, o cuando intentaban probar la ley de la gravedad tirándose con paraguas desde el quinto piso de la calle Císcar 9, o cuando con la escamoteada escopeta de balines de mi abuelo y desde la terraza no dejaron ni un cristal sano en el convento de la finca de enfrente. Le gustaba ir a la playa, moverse en bicicleta, y las celebraciones y reuniones familiares. Y ya siempre fue así, incluso de octogenario, le gustaba celebrar y nunca lo pasaba mejor que compartiendo una buena ocasión con aquellos a los que quería.

Sus notas y dedicación le llevaron a pasar el duro examen de estado brillantemente, y eligió las ciencias para sus estudios universitarios (Figura 2). Entró en la universidad con 16 años, y limpiamente se convirtió en un gran químico a quien sus profesores recomendaron firmemente dedicarse a la investigación. Cumplió con sus obligaciones militares graduándose como alférez de IMEC, y las penurias que pasó en esa circunstancia no dejaron rastro de amargura en su ya sólido carácter resiliente, positivo y optimista. En las anécdotas que como todos los que han pasado las milicias él también contaba, vertía reflejos de la actitud voluntariosa, luchadora y divertida que, según él, había que tener siempre en la vida.

Y llegó el momento. Aconsejado por sus mentores se trasladó a Madrid con 21 años y concursó a la plaza de Ayudante de Investigación en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, empezando su tesis en el Instituto Rocasolano, bajo la dirección del Profesor Jose María Albareda (Figura 3). Estaba tan orgulloso de pertenecer al Consejo que hasta el último día de su vida se le llenaba la boca pronunciando despacio el nombre completo de la institución, y nunca, nunca, lo hizo con sus siglas. Su sueldo inicial de ayudante le permitía pagarse la pensión y poco más, pero el confesaba que esa época disfrutó mucho de largos paseos por el centro de Madrid y profundas conversaciones sobre arte e historia con su prima María Mercedes Heras y con Eduardo Marco, su marido, ambos excelentes ejemplos de humanistas consolidados. Tras dos años se trasladó unos meses a Granada, a la estación experimental del Zaidín del CSIC, para realizar unos últimos experimentos de la tesis con el prestigioso Profesor Douglas MC MacEwan (1917-2000), un científico escocés bohemio y brillante, polifacético y multiculturalista, físico y especialista en cristalografía de Rayos X en suelos y arcillas, que vino a España en 1954 a trabajar con el Dr. Juan Martín Vivaldi. Granada era en aquel momento crisol de universidad y ciencia. Ligaron a la perfección. Disfrutaron trabajando codo con codo sobrepasando las dificultades, como cuando se tuvieron que fabricar su propio aparato de rayos X porque no había fondos, o cuando mi padre rompió por accidente el cristal de cuarzo del difractómetro, otra vez sin fondos, parando el trabajo en un tenso periodo ya a contra reloj. Durante ese tiempo mi padre también hizo grandes amigos en el Colegio Mayor Isabel La Católica, entre ellos, a D. Federico Mayor Zaragoza, y, cosas de la vida, al que luego sería mi profesor y maestro D. Fernando Reinoso Suárez.

Un ya aguerrido y sólido científico, de alegre, noble y confiada personalidad estaba a punto de conocer, allí en Granada, a la que después sería su Rosita, nuestra madre. Ella, destelleante flor de joven belleza e inteligencia y habilidades múltiples apreciadas, enamoró a mi padre hasta los huesos. La vio pocas veces, pero gastó todo lo que tenía en comprarle rosas e invitarla a champán en la feria.

Pero había que volver a Madrid, a defender la tesis, y a sacar la oposición a colaborador científico. Ya por entonces, con sus 24 años, obtuvo con el Nº 1 una plaza en el Consejo de Seguridad Nuclear, que le presionaba para que empezara a trabajar incluso antes de terminar la Tesis. Mi padre negoció un tiempo de espera y defendió su trabajo de doctorado. Pero mientras tanto, apareció una oferta de trabajo de la división de suelos de la organización de Investigación Científica e Industrial del Commonwealth (CSIRO) australiano en un tablón del instituto, buscando un científico del perfil de mi padre. Sacando el carácter aventurero de sus antepasados navegantes, quiso saber más. Eso le costó el puesto del CSN, pero levantó la mirada hacia el hemisferio sur, y se fue, en 1957. Esa época fue dorada para él, atraído por la novedad que significaba estar en libertad democrática, sin penurias económicas, rodeado de la élite intelectual y de mentes como la suya, compartiendo culturas, dando rienda suelta a su inagotable espíritu científico y publicando trabajos pioneros que aún se citan hoy en día. Allí trabajó con los Profesores R. Taylor, E.W. Radoslovich y K. Norrish (Figura 4 a Figura 7). Su presencia dejó huella profunda, tanto que aún hoy le recuerdan.

Solo faltaba una cosa... su Rosita. Ni corto ni perezoso, le escribió, y se escribieron, y en una de estas se pidieron en matrimonio y se casaron por poderes en diciembre de 1959 (Figura 8). Otra valiente, que en esos tiempos y con 22 años, se lanzó al océano para encontrarse con su amor. Vinimos al mundo, primero yo, luego Vicky... Y los lazos familiares españoles empezaron a emitir señales de regreso. Mi abuelo materno murió, y mi alto y fornido abuelo paterno sufrió un ictus quedando hemipléjico. Leal a su familia y a su país, y obviando increíbles ofertas de permanencia en Australia, la familia volvió a España en 1963, a una España que nada tenía que ver con su país anfitrión de las antípodas, y muy poco que ofrecer todavía en términos de apoyo a la ciencia. Volvió a Madrid, instaló a la familia, y nacieron Tannia y más tarde el único hijo varón, José Antonio. Sacó su plaza de investigador, y más tarde de profesor de investigación. Recibió dos veces el Premio Nacional de Investigación Alonso de Herrera.

En el Instituto de Edafología y Biología Vegetal, se unió al grupo de Físico-Química Mineral. Para entonces ya le conocisteis sus compañeros, Jose María Serratosa, Teófilo Fernández, Covadonga Rodríguez, Tere y Martín, Eduardo Ruiz-Hitzky, Eugenio Iglesias, Amparo Mifsud, Vicente Fornés, Jesús Sanz, Miguel Gregorkiewicz, Carlos Serna, ... (Figura 9 y Figura 10). Todos tuvisteis ocasión de comprobar su extrema y enérgica generosidad y disponibilidad en el trabajo, sin escatimar tiempo ni esfuerzos.

Que compartiera con nosotros, sus hijos, su afinidad por todos vosotros y su entorno de trabajo, es algo que siempre le agradeceré, pues nos abrió los ojos a la ciencia y sus procedimientos. En 1980 acudió a la llamada del Ministerio, en su afán de contribuir a mejorar la situación de la ciencia en España fue coordinador del Programa de Ciencias de la Tierra y del Espacio en la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica, en muy buena sintonía con D. Luis Oro Giral con quien mantuvo buena amistad cuando éste era Secretario General del Plan Nacional de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico.

Y después, en 1989, vino la llamada de Bruselas. Se unió a la División de Scientific Affairs de la OTAN ocupando el puesto de Director del Programa Científico de Collaborative Research Grants, ahora Science for Peace and Security Grants, que ocupó durante 8 años. Allí se codeó con dignatarios, diplomáticos, científicos y Premios Nobeles de todo el mundo (Figura 11). Fue alto responsable de misiones entonces prioritarias como, entre otras, eliminar las barreras y favorecer las relaciones científicas con los países del este a través de intercambios y ayudas para proyectos de colaboración, muchas veces reinstalando científicos huérfanos de las antiguas instituciones soviéticas. Organizó decenas de cursos de alto nivel, como los Advance Study Institutes (ASIs), para mezclar científicos de todo el mundo con el espíritu de diseminar el conocimiento y crear la ocasión de hacer contactos. Ayudó y asesoró todos los proyectos de colaboración españoles de calidad que pasaban por sus manos. Era un trabajador infatigable y muy querido. No acababa de gustarle el clima de Bruselas, y viajaba a España en cuanto podía, muchas veces en el avión estafeta si no había billete, o si decidía venir habiendo salido tarde del trabajo. En 1996 fue Secretario General Adjunto del Secretario General de la OTAN, D. Javier Solana de Madariaga. Trabajó con tal dedicación que recibió la Encomienda de la Orden del Mérito civil cuando se jubiló de allí a los 65 años, en octubre de 1997 (Figura 12). Uno de sus mejores amigos en Bruselas fue el Profesor Luigi Sertorio (1933-2018), un prestigioso físico teórico experto en termodinámica de sistemas complejos, quien también trabajaba en el comité científico de la OTAN. Con él compartió largas conversaciones, y entabló una gran amistad hasta el final. Luigi escribió de mi padre sobre aquellos días:

“...La notizia della morte di Jose Rausell ha suscitato in me tanti pensieri e ricordi. Durante i tre anni, dal 1991 al 1993, della mia permanenza alla NATO l'amicizia con Jose è stata una bellissima esperienza di cultura e di umanità. Jose era già alla Divisione scientifica della NATO quando io sono arrivato, e ha capito subito che ero a disagio in quel mondo politico molto

lontano dalla mia formazione scientifica. Posso dire con gioia e riconoscenza che la sua amicizia ha trasformato quella esperienza in conoscenza e saggezza. Non erano poche le difficoltà che incontravo nell'interazione coi problemi giornalieri. Jose aveva una saggezza superiore che mi comunicava con umorismo, ma anche con cautela, quando necessario.

Avevamo in comune la sofferenza per la lontananza dalla famiglia e quindi il desiderio di conoscere tutti gli aspetti positivi della vita nella comunità internazionale, così lontana dai valori del pensiero.

Cara Estrella con tuo papà non parlavamo mai del nostro lavoro burocratico. Cercavamo nei nostri incontri la vita vera, i valori umani. Lui era più esperto di me nella conoscenza dei giochi di potere, di ricatto, e di inganno tipici della dinamica politica. Il potere nucleare della NATO e il potere finanziario della EU. Gli orari di lavoro erano dalle 9 alle 18 e noi quasi tutti i giorni ci incontravamo alla caffetteria per il pranzo. Mi dava talora consigli di prudenza; è successo due o tre volte quando mi son trovato ad affrontare problemi gravi. E lo ricordo con gratitudine.

Il mio ricordo di Jose è di gioia e di pensiero.”

Y volvió al CSIC. Su antiguo laboratorio ahora era parte del Instituto de Materiales, pero él se reincorporó al Instituto Torres Quevedo, al Laboratorio de Sistemas Pequeños, con Nicolás García. Aún ya jubilado, atrajo al Premio Nobel Heinrich Röhler (1933-2013) al laboratorio (Figura 13), disponiendo su trabajo al servicio del Consejo. Asesoró y dirigió algunas tesis doctorales más, y generó más proyectos de investigación y más publicaciones. Siguió trabajando hasta casi los 80 años. Siempre se implicaba en nuestras vidas y le interesaba todo lo que hacíamos. Ningún problema era irresoluble, todo lo volvía fácil con su maravillosa practicidad. Como ejemplo os cuento que solo dos años antes de morir fue el inspirador de un trabajo que firmé como co-autora en Nanoscale, aprovechando precisamente sus indicaciones sobre las propiedades de las micas blancas para crear un modelo de anclaje para complejos de RNA y nanopartículas en el microscopio de fuerzas.

Conocerle era amarle. Siempre tenía algo que decir, que siempre era alegría o consuelo. Cualquiera que aprendió de él lo diría. Todos aquí tenemos motivos para ovacionarle. Yo podría hablar horas y nunca agradecería bastante el impulso y energía que nos comunicó (Figura 14 a Figura 16). Pero para hacerlo, prefiero usar unas palabras que no son mías, sino de mi querido primo Asensio Lidón, y me gustaría inmortalizarlas aquí, porque no podrían haber sido escritas con más amor.

“Recuerdo su fuerte avidez de tejer lazos familiares, celebrar fiestas de cumpleaños, relatar confidencias de posguerra, del valor de la familia en una época difícil. De Almendros, de Cullera, del Perelló, de Madrid... nuestras singladuras a vela vespertinas con el levante crecido, tardes de conversaciones sobre el futuro durante los paseos de Serra. José Antonio fue un hombre extraordinario y su recuerdo evoca una mezcla de amor y admiración. Admiraba su valentía al haberse ido a Australia, y su defensa de la sensatez en cada encuentro con el sistema español a su vuelta. Abandonó todo para irse al otro lado del mundo y allí obtuvo todos los reconocimientos. ¡¡Un Quijote químico español!! Pero luego un romántico que renunció a los ofrecimientos anglosajones para volver a una complejidad Española. Un científico a nivel estratosférico, que tenía que explicar pacientemente el significado de la palabra edafología para que se entendiera lo que hacía para vivir. Inculcó en sus hijos el amor por la historia de la tierra. Hacía corros con los sobrinos para explicarles la Ley de la Relatividad con una sencillez y con unos términos tan claros que todavía se me pone la piel de gallina.

Maravillaba su ausencia de soberbia cuando compartía el tesoro de su conocimiento. Era un guía enamorado del mundo. Pero no quedó ahí su labor de español de bien. Puso su montaña de arena en servicio de Occidente, siendo el asesor científico del comité civil de la OTAN. Un cargo desde el que estaba en comunicación con los científicos más relevantes del mundo ayudando a definir las posibilidades que la ciencia podía aportar para mantener la paz. Hablaba de nanotecnología e inteligencia artificial en tiempos de la movida madrileña. Y ahora, que ya no está, revivo en la mente las cosas extraordinarias que me contaba y me acuerdo de esa escena final magnífica del replicante Roy Batty en Blade Runner, “Yo he visto cosas que vosotros no creeríais. Atacar naves en llamas más allá de Orion. He visto Rayos C brillar en la oscuridad cerca de la Puerta de Tanhauser. Todos esos momentos se perderán en el tiempo, como lágrimas en la lluvia.”

Dra. Estrella Rausell Tamayo (y hermanos)
Catedrática Anatomía, Histología y Neurociencias
[Facultad de Medicina](#)
[Universidad Autónoma de Madrid](#)



Figura 1: Fotografías de la infancia y adolescencia



Figura 2: Fotografía con sus compañeros de la Facultad de Ciencias de Valencia



Figura 3: Fotografía en tiempo de su Tesis Doctoral junto con el Profesor Jose María Albareda (dcha), fundador del Instituto de Edafología, Ecología y Biología Vegetal del CSIC en 1942 (actual Instituto de Ciencias Agrarias, ICA), y Presidente de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo en 1947



Figura 4: Fotografía en Australia junto con el Dr. Keith Norrish (CSIRO Division of Soils, Clay Mineralogy Section Head, Australia)



Figura 5: Fotografía en Australia junto con el Dr. R.W. Radoslowich (Australian mineralogist, CSIRO Land and Waste Laboratory, Adelaide, Australia)



Figura 6: Fotografía en el laboratorio con el Dr. Reg Taylor (Division of Soils, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, CSIRO, Adelaide, South Australia)



Figura 7: Fotografía en Adelaide (Australia), en casa del Dr. Reg Taylor



Figura 8: Fotografía de su boda con Rosita (Maria Rosa Tamayo) en 1959; y de sus bodas de oro



Figura 9: Fotografía durante una presentación en Salamanca



Figura 10: Fotografía con los Profesores Jose María Serratos (fundador y primer Director del Instituto de Ciencia de Materiales del CSIC de Madrid en 1986), y Angel Hoyos de Castro (Catedrático de Geología Aplicada de la Universidad de Granada (1944), Director de la Estación Experimental del Zaidín de Granada; Decano de la Facultad de Farmacia de la UCM, Director del Instituto de Edafología del CSIC)



Figura 11: Fotografías durante su estancia en Bruselas en la OTAN: a) el Profesor Rausell Colom, b) junto con el Dr. Luigi Sertorio, Físico Teórico y Director del Programa Workshop de la División Científica de la OTAN (1994-2005)



Figura 12: Encomienda de la Orden del Mérito Civil otorgado al Profesor Jose Antonio Rausell Colom en 1998



Figura 13: Fotografías junto con el Dr. Heinrich Rohrer (Premio Nobel de Física en 1986 por el descubrimiento del microscopio de exploración del efecto túnel) y el Dr. Nicolás García (Físico Teórico del Laboratorio de Física de Sistemas Pequeños y Nanotechnology, LFSPyN, del CSIC)



Figura 14: Fotografía con su familia en la celebración de un cumpleaños



Figura 15: Fotografía con su familia y nietos en 2009



Figura 16: Fotografía con sus últimas aficiones

CONFERENCIA INVITADA

SUBSTITUCIONES ISOMÓRFICAS E HIDRATACIÓN DE FILOSILICATOS DE ALTA CARGA ESTUDIADAS CON RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

PROFESOR JESÚS SANZ LÁZARO

Instituto Ciencia de Materiales, CSIC (CSIC-ICMM), C. Sor Juana Inés de la Cruz 6, Cantoblanco, 28049, Madrid, jsanz@icmm.csic.es

En este trabajo se discute la localización y distribución de la carga en filosilicatos 2:1 de alta carga, analizando después la disposición de los cationes compensadores en el espaciado inter-laminar de vermiculitas. De un modo más concreto se discutirán los resultados RMN obtenidos en muestras naturales o en series de filosilicatos preparadas sintéticamente. Los estudios reportados describen colaboraciones mantenidas con los Profesores W.E.E. Stone, J.L. Robert, J.A. Rausell-Colom y J.M. Serratosa. Parte de estos resultados han sido objeto de un capítulo en Handbook of Clay Science (Sanz y Massiot, 2013).

FASES ANHIDRAS

En filosilicatos, el apilamiento ordenado de las láminas no es frecuente, estando recomendado el uso de la espectroscopia RMN multi-nuclear en el estudio local de la estructura de filosilicatos. En el caso de flogopitas y biotitas, el apilamiento ordenado de capas contiguas permitió estudiar la distribución de Mg y Fe respecto a los aniones OH⁻ y F⁻ en muestras mono-cristalinas. En este estudio se mostró la formación de dominios fluoro-magnésicos en la capa octaédrica de micas (Sanz y Stone, 1977; 1979; Rausell-Colom et al., 1979). En este caso, los cationes y aniones tenían la misma carga.

El estudio RMN-MAS de la distribución de Si y Al en muestras poli-cristalinas permitió abordar la distribución de aluminio (carga) en las capas tetra y octaédrica de filosilicatos 2:1. De un modo general, se pudo concluir que la regla de Loewenstein se cumple (ausencia de Al en tetraedros vecinos) (Sanz y Serratosa, 1984), y que la carga tetraédrica está dispersada de un modo homogéneo (modelo HDC) en la capa tetraédrica de micas y saponitas (Herrero et al., 1987). La dispersión de Al permitió detectar la formación de igual número de huecos hexagonales, con uno y dos Al en micas y vermiculitas de cociente Si:Al ~ 3. En el caso de clintonitas con cocientes Al:Si ~ 3, la distribución resultó ser del tipo especular, estando excluidos en este caso asociaciones de 2 tetraedros de Si contiguos (Sanz et al., 2003).

En los filosilicatos analizados, el ajuste de capas tetra y octaédricas produce la distorsión di-trigonal de los huecos hexagonales (ángulo α), lo que fuerza a cationes compensadores a adoptar coordinaciones más bajas en el espacio inter-laminar. En ciertos casos, el tamaño del catión inter-laminar puede limitar la distorsión tetraédrica (Sanz y Robert, 1992). En el caso de vermiculitas anhidras la coordinación del catión sodio es por lo general seis, pero en el caso de bario es doce.

El estudio del desplazamiento químico de los átomos de silicio, mostró cómo este disminuye de un modo discreto con el número de tetraedros ocupados por aluminio, pero lo hace de un modo continuo con el grado de distorsión (ángulo α) tetraédrico (Figura 1a, b). El aumento de la carga inter-laminar también produce una variación lineal en el desplazamiento químico de la señal de silicio (Sanz et al., 2006b).

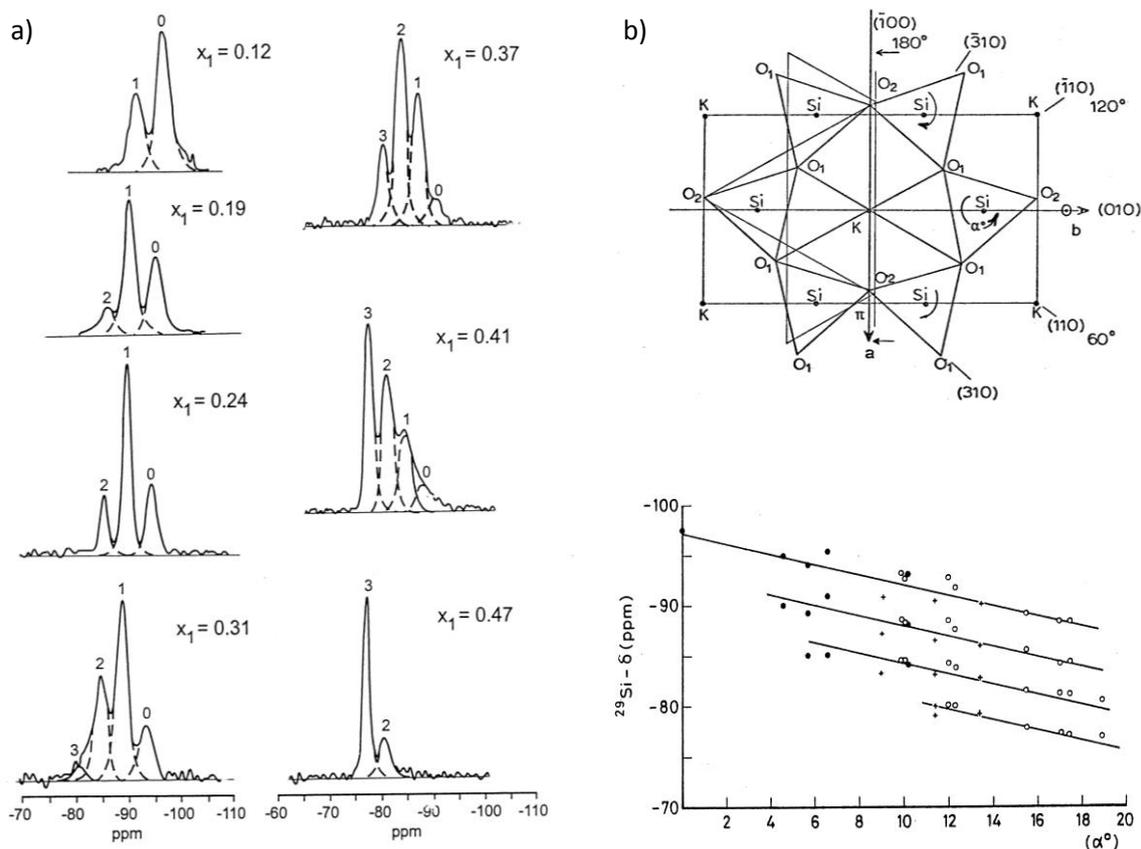


Figura 1: a) Espectro ^{29}Si MAS-NMR de filosilicatos $\text{Na}_x\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{Mg}_3\text{O}_{10}\text{OH}_2$ con diferentes contenidos en Al tetraédrico (x_1), b) Variación de las posiciones de los cuatro componentes $\text{Si}(\text{OSi})_{3-x}\text{OAl}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) con la distorsión tetraédrica (ángulo α)

FASES HIDRATADAS

La adsorción de moléculas de agua entorno de los cationes inter-laminares modifica la disposición relativa de capas de silicato vecinas, generando nuevos sitios para los cationes compensadores (de la calle y Souquet, 1988; Rausell-Colom et al., 1980).

El estudio de las fases mono y bicapa de vermiculitas de Na ha mostrado que la movilidad y localización de los cationes interlaminares depende de la carga y de su localización en el filosilicato, del tipo de catión compensador y de la humedad relativa. Según sea la disposición adoptada por los cationes compensadores, la orientación de las moléculas de agua coordinadas a estos cationes es diferente. En todos los casos estudiados, la movilidad del agua es anisotrópica y el tiempo de permanencia en cada orientación depende de los factores estructurales mencionados (Figura 2a) (Hougardy et al., 1976; Sanz et al., 2006a). Sin embargo, dado su confinamiento entre capas contiguas cargadas negativamente, existen dos orientaciones preferenciales para la molécula de agua: una con la vector catión-oxígeno dispuesto perpendicularmente y otra orientado $\sim 60^\circ$ con respecto a la normal de las láminas de silicato (Sanz et al., 2006). En el caso de fases mono- y bi-capas, la disposición de las moléculas de agua cambia, al interactuar esta con una o dos capas de oxígenos del espacio inter-laminar. En el caso de cationes divalentes, la coordinación de los cationes calcio puede ser cúbica u octaédrica, pero en el caso de los cationes magnesio, la coordinación es octaédrica, y ocupan sitios localizados entre las bases de

tetraedros de capas contiguas (desplazamiento de capas contiguas $\pm b/3$). El estudio de la disposición de cationes y moléculas en el espacio inter-laminar puede ser también llevado a cabo con espectroscopia infrarroja (IR) y con técnicas de simulación (Hougardy et al., 1977; 1970).

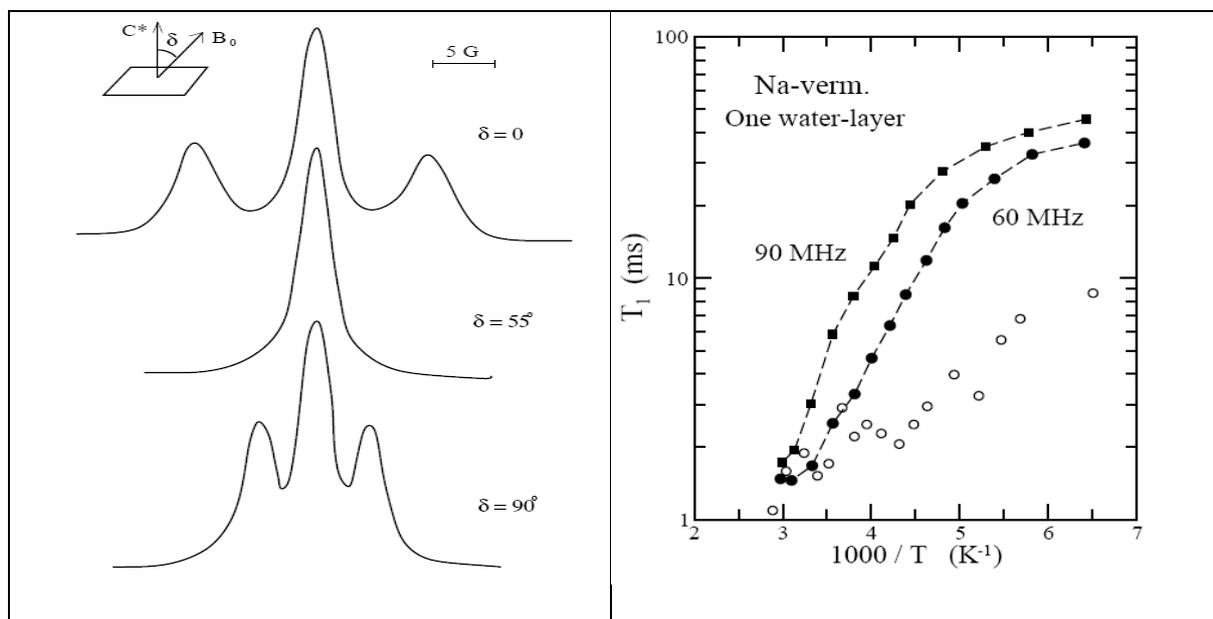


Figura 2: a) Espectros RMN de protón de la vermiculita de sodio (estado de mono-capa) en función de la orientación de las capas de vermiculita respecto al campo magnético externo. La línea central corresponde a grupos OH^- y el doblete a moléculas de agua; b) Variación del tiempo de relajación T_1 (spin-red) del agua con la inversa de la temperatura en fases mono- (símbolos llenos) y bi-capa (símbolos vacíos).

En las fases hidratadas, la movilidad de las moléculas de agua puede ser de tipo rotacional o difusivo, dependiendo del tiempo de residencia de las moléculas en la esfera de hidratación del catión. En la Figura 2b se muestra como en el estado mono-capa la movilidad es de tipo difusivo, pero en el estado bi-capa la movilidad es rotacional a baja temperatura y difusiva por encima de temperatura ambiente. De un modo general, la orientación de las moléculas de agua depende de la fuerza del enlace catión-agua y de los puentes de hidrógeno establecidos con los oxígenos superficiales (Hougardy et al., 1976). En fases hidratadas, una medida del coeficiente de difusión puede ser llevada a cabo con la técnica RMN-PFG (Porion et al., 2003). Un estudio paralelo de disposición y movilidad de las moléculas de agua puede ser completado con técnicas de simulación DFT (Teoría del Funcional de la Densidad) y MD (Dinámica Molecular).

El estudio de la adsorción de cationes orgánicos en el espacio interlaminar mostró igualmente que su disposición depende de la carga del silicato y del tamaño y forma de los cationes. La disposición específica del aminoácido l-ornitina en el espacio inter-laminar favorece la formación de configuraciones específicas de péptidos en arcillas (Serratosa et al., 1984).

REFERENCIAS

De la Calle, C., Souquet, H. 1988. Vermiculite in "Hydrous phyllosilicates" v19 Rev. Mineralogy, SW. Bailey (Ed.), Mineralogical Society of America.

Herrero, C.P. Gregorkiewitz, M., Sanz J., Serratosa, J.M. 1987.²⁹Si MAS-NMR spectroscopy of mica type silicates: Observed and predicted distribution of tetrahedral Al-Si. Physical Chemistry Minerals, 15, 84-90.

- Hougardy, J., Tougne, P., Bonnin, D., Legrand, A.P. 1977. Study of adsorbed water: Electrical potential calculation and molecular orientation in the two layer hydrate of a Mg vermiculite, *J. Chemical Physics*, 67, 5252-5257.
- Hougardy, J., Stone, W. E. E., Fripiat, J.J. 1976. NMR study of adsorbed water. I. Molecular orientation and proton motions in the two-layer hydrate of a Na vermiculite, *J. Chemical Physics* 64, 3840-3851.
- Hougardy, J., Serratosa, J.M., Stone, W., van Olphen, H. 1970. Interlayer water in vermiculite: Thermodynamic properties, packing density, nuclear magnetic resonance and infrared absorption, *Special Discuss. Faraday Society*. 1, 187-193.
- Porion, P., Al Mukhtar, M. Faugère, A.M., Pellenq, R.J.M., Meyer, S., Delville, A. 2003. Water self-diffusion within nematic dispersions of nano-composites: a multiscale analysis of ^1H pulsed gradient spin-echo NMR measurements, *J. Physical. Chemistry B*, 107, 4012-4023.
- Sanz, J., Massiot, D. 2013. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Cap. 2.8. In: "Developments in Clay Science, Techniques and Applications, Handbook of Clay Science", Second Edition, F. Bergaya and G. Lagaly (Ed.). Elsevier, Amsterdam.
- Sanz, J., Robert, J.L. 1992. Influence of structural factors on ^{29}Si and ^{27}Al NMR chemical shifts of phyllosilicates 2:1, *Physical Chemistry Minerals*, 19, 39-45.
- Sanz J., Serratosa J.M. 1984. ^{29}Si and ^{27}Al high resolution MAS-NMR spectra of phyllosilicates. *J. American Chemical Society*, 196, 1790-1793.
- Sanz, J., Stone, W.E.E. 1979. NMR study of micas. II. Distribution of Fe^{2+} , F^- and OH^- in the octahedral sheet of phlogopites. *American Mineralogist*, 64, 119-126.
- Sanz, J., Stone, W.E.E. 1977. NMR study of micas. I. Distribution of Fe^{2+} ions on the octahedral sites. *J. Chemical Physics*, 67, 3739-3743.
- Sanz, J., Herrero, C.P., Serratosa, J.M. 2006a. Arrangement and mobility of water in vermiculite hydrates followed by ^1H NMR spectroscopy, *J. Physical Chemistry*, 110, 7813-7819.
- Sanz, J., Robert, J.L, Diaz, M. Sobrados, I. 2006b. Influence of charge location on ^{29}Si NMR chemical shift of 2:1 phyllosilicates, *American Mineralogist*, 91, 544-550.
- Sanz, J., Herrero, C.P., Robert, J.L. 2003. Distribution of Si and Al in Clintonites: A Combined NMR and Monte Carlo study, *J. Physical Chemistry B*, 107, 8337-8342.
- Serratosa, J.M., Rausell-Colom J.A., Sanz. J. 1984. Charge density and its distribution in phyllosilicates: Its effect on the arrangement and reactivity of adsorbed species". U.S. Western Europe regional seminar in "Metal Catalyzed Reaction in Intracrystalline environments", Brugge, *J. Molecular Catalysis*, 27, 225-234.
- Rausell-Colom J.A., Fernandez, M., Serratosa, J.M., Alcover, J.F., Gatineau, L. 1980, Organization de l'espace interlamellaire dans les vermiculites monocouches et anhydres, *Clay Minerals*, 15, 37-58.
- Rausell-Colom, J.A., Sanz, J., Fernández, M., Serratosa, J.M. 1979. Distribution of octahedral ions in phlogopites and biotites. Proc. 6th International Clay Conference, In: "Developments in Sedimentology", pp 27-36. M.M. Mortland and V.C. Farmer (Ed.). Elsevier, Amsterdam.

**COMUNICACIONES
CIENTÍFICAS**

LISTADO DE RESÚMENES

SUSTITUCIONES ISOMÓRFICAS E HIDRATACIÓN DE FILOSILICATOS DE ALTA CARGA ESTUDIADAS CON RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR <i>PROFESOR JESÚS SANZ LÁZARO</i>	20
HIDROTALCITAS: PROPIEDADES EXCEPCIONALES PARA SU USO COMO CATALIZADORES Y ADSORBENTES. DESARROLLOS REALIZADOS EN CIEMAT <i>MAROÑO BUJÁN, M.</i>	28
MODIFICACIÓN DEL MEDIO DE PRECIPITACIÓN EN LA SINTESIS DE LDHS CON POSTERIOR APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS <i>MISOL, A., LABAJOS, F. M., MORATO, A., RIVES, V.</i>	30
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES DE ZN-AL-FE-TI CON ALUMINIO PROCEDENTE DE ESCORIAS SALINAS <i>SANTAMARÍA, L., VICENTE, M.A., KORILI, S., GIL, A.</i>	32
USO DE BIRNESITAS POTÁSICAS EN LA FOTOOXIDACIÓN DE 4-NITROFENOL <i>VICENTE, M.A., GONZÁLEZ-MORÁN, S., TRUJILLANO, R., RIVES, V., GONZÁLEZ, B., KORILI, S., GIL A.</i>	34
ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES DE MATERIALES HÍBRIDOS CAOLINITA-PROLINA CON IONES EUROPIO (III) <i>DE ARAUJO, D. T., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., VICENTE, M. A., TRUJILLANO, R., RIVES, V., BERNAL, E. P., DE FARIA, E. H.</i>	36
TRATAMIENTO TÉRMICO DE ESTEVENSITAS USADAS EN COLUMNAS-FILTRO PARA ESTUDIAR EL TRANSPORTE Y RETENCIÓN DE TETRACICLINA <i>DÍEZ, L., CUEVAS, J., ORTEGA, A., RUIZ, A.I., MOTA-HEREDIA, C., GONZÁLEZ-SANTAMARÍA D.E., FERNÁNDEZ, R.</i>	38
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS DE PALIGORSKITA/MAGNETITA Y SU APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO Y ACEITE <i>FIGUEIREDO, V. V., GARCÍA-VILLÉN, F., VIANNA, E.L.F., BERTOLINO, L. C., SPINELLI, L.S., LÓPEZ-GALINDO, A., VISERAS, C.</i>	40
ESTUDIO DE LA EROSIÓN Y FORMACIÓN DE COLOIDES EN BARRERAS GEOQUÍMICAS DE RETENCIÓN DE CONTAMINANTES <i>FERNÁNDEZ, P., ALONSO, U., MINGARRO, M., FERNÁNDEZ, A.M., MISSANA, T., CUEVAS, J.</i>	42
DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE ALTERACIÓN HIDROTHERMAL DE BENTONITA EN CONTACTO CON ACERO <i>MOTA-HEREDIA, C., GONZÁLEZ-SANTAMARÍA, D.E., RUIZ, A.I., CUEVAS, J., TORRES, E., TURRERO, M.J., FERNÁNDEZ, R.</i>	44

INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE ARCILLA EN LAS PROPIEDADES TÉCNICAS DE NANOCOMPOSITES MONTMORILLONITA/ÁCIDO POLILÁCTICO GÓMEZ-GÁMEZ, A.B., YEBRA-RODRÍGUEZ, A., PEÑAS SANJUÁN, A., SORIANO-CUADRADO, B., JIMÉNEZ-MILLÁN, J.	46
COMPARACIÓN DE LA REACTIVIDAD ENTRE MORTEROS DE CEMENTO DE ALTO Y BAJO pH Y BENTONITA FEBEX GONZÁLEZ-SANTAMARÍA, D.E., FERNÁNDEZ, R., RUIZ, A.I., MOTA, C., CUEVAS, J.	48
CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES DE PALEOSUELOS ARCILLOSOS DE LA SUBCUENCA DE OLIETE (TERUEL) LAITA, E., BAULUZ, B., YUSTE, A., AURELL, M., BÁDENAS, B., CANUDO, J.I.	50
EXPANSIÓN LIBRE DE UNA BENTONITA BAJO FLUJO CONTROLADO GUTIÉRREZ-ÁLVAREZ, C., VILLAR, M.V., IGLESIAS, R.J.	52
CAMBIOS EN EL COMPLEJO DE CAMBIO DE LA BENTONITA EN ENSAYOS EDOMÉTRICOS VILLAR, M.V., IGLESIAS, R.J., MELÓN, A.M., GONZÁLEZ, A.E.	54
ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VNIR-SWIR DE BENTONITAS ESPAÑOLAS LORENZO, A., MORALES, J. GARCÍA-VICENTE, A., GARCÍA-ROMERO, E., SUÁREZ, M.	56
ESTUDIO MINERALÓGICO MEDIANTE ESPECTRORRADIOMETRÍA DE CAMPO DEL YACIMIENTO DE ARCILLAS ESPECIALES DE TAMAME DE SAYAGO (ZAMORA) GARCÍA-VICENTE, A., LORENZO, A., MORALES, J., GARCÍA-MELÉNDEZ, E., GARCÍA-ROMERO, E., SUÁREZ, M.	58
COMPOSICIÓN Y MINERALOGÍA DE SUELOS SALINOS EN CLUJ (RUMANÍA) GARCÍA-ESPAÑA, L., SORIANO, M.D., PONS, V.	60
ENSAMBLADO MEDIANTE PROCESOS SOL-GEL DE PARTÍCULAS DE ARCILLAS LAMINARES Y FIBROSAS ARANDA, P., GÓMEZ-AVILÉS, A., RUIZ-HITZKY, E.	62
DETERMINACIÓN DEL FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ EN POSICIONES OCTAÉDRICAS DE MONTMORILLONITA Y CAOLINITA MEDIANTE DIFRACCIÓN DE NEUTRONES LOSA-ADAMS, E., GIL-LOZANO, C., HOSER, A., FAIRÉN, A.G., GAGO-DUPORT. L.	64
ANÁLISIS MEDIANTE EL PROGRAMA <i>FAULTS</i> DEL DESORDEN EN LAS ARCILLAS DE LA FORMACION MURRAY. CRATER GALE. MARTE LOSA-ADAMS, E., GIL-LOZANO, C., FAIRÉN, A.G., GAGO-DUPORT. L.	66
AGREGACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO PROCEDENTES DE TRATAMIENTOS AGRÍCOLAS EN SEDIMENTOS DEL HUMEDAL SALINO DE LAGUNA HONDA (JAÉN) MEDINA RUIZ, A., JIMÉNEZ-MILLÁN, J., ABAD, I., JIMÉNEZ-ESPINOSA, R.	68

CARBONATACIÓN MINERAL DE MEZCLAS DE WOLLASTONITA Y PORTLANDITA <i>MARTÍN, D., APARICIO, P., FERRER, J.</i>	70
AUTIGÉNESIS DE MINERALES DE LA ARCILLA EN LAGUNAS ALCALINAS DEL INTERIOR PENINSULAR (CUENCA DEL DUERO): FACTORES GEOQUÍMICOS Y BIÓTICOS <i>DEL BUEY, P., CABESTRERO, Ó., SANZ MONTERO, M.E.</i>	72
CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS EN SUELOS DE LA PENINSULA FILDES (ISLA REY JORGE, ANTÁRTIDA) <i>PELAYO, M, SCHMID, T, DÍAZ-PUENTE, J, LÓPEZ-MARTÍNEZ, J.....</i>	74
INVESTIGACIÓN TEÓRICO-EXPERIMENTAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA SUPERVIVENCIA DE LOS AMINOÁCIDOS GLICINA Y ALANINA ADSORBIDOS EN BENTONITA IRRADIADOS CON RADIACIÓN UV <i>TIMÓN, V., MORENO ALBA, M. A., COLMENERO, F.</i>	76
PARTICIPACIÓN DEL CIEMAT EN EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO DENTRO DEL PROYECTO GD (GEOCHEMICAL DATA) DE MONT TERRI <i>FERNÁNDEZ, A.M., CARDONA, A., RUCANDIO, I., SÁNCHEZ, M., SÁNCHEZ-LEDESMA, D.M.....</i>	78
CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS COLOIDALES GENERADAS POR DIFERENTES ESMECTITAS Y ESTUDIO DE SU ESTABILIDAD <i>MISSANA, T., ALONSO, U., FERNÁNDEZ, A.M., GARCÍA-GUTIÉRREZ, M.....</i>	80
EFFECTO DE LA CALCINACIÓN DE HIDRÓXIDO DOBLE LAMINAR PARA LA ELIMINACIÓN DE SELENITO EN SOLUCIÓN ACUOSA <i>JIMÉNEZ LÓPEZ, B.A., LEYVA RAMOS, R.....</i>	82
DETERMINACIÓN DE FE(II) EN MINERALES DE LA ARCILLA MEDIANTE VIA HÚMEDA: UN RETO O UNA REALIDAD <i>FERNÁNDEZ, A.M., SÁNCHEZ-LEDESMA, D.M., ROBREDO, L.M., REY, J.J., ALONSO, U., MISSANA, T.....</i>	84
COMPORTAMIENTO DE EROSION DE MEZCLAS DE ARCILLA <i>ALONSO, U., MISSANA, T., MOREJON, J., MINGARRO, M., GARCIA-GUTIÉRREZ, M.</i>	86
SILICATOS TUBULARES AUTOENSAMBLADOS A PARTIR DE SULFATO CÚPRICO <i>ESCAMILLA-ROA E., SAINZ-DÍAZ, C. I., CARTWRIGHT, J. H. E.</i>	88
TRANSPORTE DE RADIONUCLEIDOS POR DIFUSIÓN EN UNA BARRERA DE BENTONITA COMPACTADA <i>MINGARRO, M., GARCÍA-GUTIÉRREZ, M., MISSANA, T., MOREJÓN, J., GIL, P.</i>	90

HIDROTALCITAS: PROPIEDADES EXCEPCIONALES PARA SU USO COMO CATALIZADORES Y ADSORBENTES. DESARROLLOS REALIZADOS EN CIEMAT

MAROÑO BUJÁN, M.

CIEMAT, Departamento de Energía, Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible, CIEMAT, Av. Complutense 40, Madrid, 28040, marta.marono@ciemat.es

Las hidrotalcitas son minerales naturales que se representan mediante la fórmula general: $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2](A^-)_{n/x} \cdot mH_2O$, donde $M(II) = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$, etc., $M(III) = Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}$, etc. y $A^- = (CO_3)^{2-}, Cl^-, (NO_3)^-, (SO_4)^{2-}$, iso y heteropolianiones, carboxilatos, etc (Figura 1). Son de color blanco y pertenecen a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas, que, cuando son sintéticos, se llaman hidróxidos dobles laminares. La estructura de una hidrotalcita es similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$, en la cual el magnesio, coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo, es sustituido por cationes Al^{3+} , generándose una carga residual positiva y causando que en la región interlaminares se depositen aniones que compensen la carga y moléculas de agua que estabilizan la estructura.

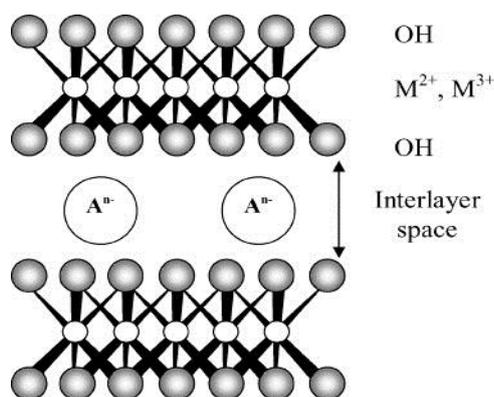


Figura 1: Estructura de una hidrotalcita

Las hidrotalcitas se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio y actualmente constituyen un mercado estable y creciente (2018-2023 Global Hydrotalcite). Una de sus propiedades más destacadas es el llamado “efecto memoria” que permite a las hidrotalcitas recuperar su estructura original después de haber sido calcinadas, cuando se encuentran en presencia de los aniones originales y humedad. Las aplicaciones de estos materiales son muy numerosas incluyendo: catálisis básica, intercambiadores aniónicos, estabilizadores en la producción de polímeros, medicina (por ejemplo como antiácido) y como adsorbentes (Cavani et al., 1991).

[La Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible del CIEMAT](#) lleva más de 10 años investigando este tipo de materiales para su aplicación como adsorbentes para la captura de CO_2 en pre-combustión (Maroño et al., 2014), y ha participado en proyectos de ámbito nacional (CAPHIGAS) e internacional (FLEXGAS, FECUNDUS). Se ha estudiado además su uso en sistemas híbridos adsorción-catálisis (Maroño et al., 2015), y más recientemente se han utilizado para preparar materiales bifuncionales (Torreiro et al., 2017), modificando las hidrotalcitas con cationes específicos para diversas reacciones.

La Figura 2 muestra una foto de cinco materiales recientemente desarrollados a partir de alúmina e hidrotalcitas y que actualmente están siendo estudiados para dos reacciones específicas: hidrogenación de CO₂ y WGS (conversión de CO a Hidrógeno). La Tabla 1 resume las principales características de cada uno de estos materiales.



Figura 2: Catalizadores de base hidrotalcita y alúmina preparados recientemente en el CIEMAT

Catalizador ID	Material base	Fases activas	Reacción
CatHT61205	Hidrotalcita HT61	Cu, Zn	WGS
CatHT63510	Hidrotalcita HT63	Cu, Zn	WGS
CatHT63520	Hidrotalcita HT63	Cu, Zn	WGS
CatHT30520	Hidrotalcita HT30-K ₂ CO ₃	Cu, Zn, K	WGS
CatAl510	Al ₂ O ₃	Cu, Zn	WGS/hidrogenación CO ₂
CatAl520	Al ₂ O ₃ -Na ₂ CO ₃	Na, Cu, Zn	Hidrogenación CO ₂

Tabla 1: Resumen de las características de los materiales desarrollados

Los ensayos de la actividad de los catalizadores preparados recientemente están siendo llevados a cabo.

REFERENCIAS

2018-2023 [Global Hydrotalcite](#) (CAS 11097-59-9) consumption market report

Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11(2), 173-301.

Maroño, M., Torreiro, Y., Montenegro, L., Sánchez, JM. 2014. Lab-scale tests of different materials for the selection of suitable sorbents for CO₂ capture with H₂ production in IGCC processes. *Fuel*, 116, 861-870.

Maroño, M., Torreiro, Y., Cillero, D., Sánchez, JM. 2015. Experimental studies of CO₂ capture by a hybrid catalyst/adsorbent system applicable to IGCC processes. *Applied Thermal Engineering*, 74, 28-35.

Torreiro, Y., Maroño, M., Sánchez, JM. 2017. Study of sour water gas shift using hydrotalcite based sorbents. *Fuel*, 187, 58-67.

MODIFICACIÓN DEL MEDIO DE PRECIPITACIÓN EN LA SÍNTESIS DE LDHs CON POSTERIOR APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS

MISOL, A., LABAJOS, F. M., MORATO, A., RIVES, V.

GIR-QUESCAT, Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca, 37008,
alex_aspa6@usal.es

Los Hidróxidos Dobles laminares (LDHs) son sólidos de carácter laminar que destacan por su versatilidad composicional, así como por su propiedad de exfoliación. Estos sólidos también se denominan “arcillas aniónicas” por su analogía con las arcillas convencionales, ya que mientras que éstas contienen cationes en los espacios interlaminares, los LDHs albergan aniones que pueden ser tanto de carácter inorgánico como orgánico, con una gran variedad de tamaño y carga (Rives, 2001). Esto último, unido a la gran variedad de cationes que pueden entrar a formar parte de sus láminas ocupando posiciones octaédricas, pone de manifiesto su variedad composicional. Así, tanto el espaciado interlaminar como la secuencia de apilamiento determinarán las propiedades de los sólidos resultantes y, por consiguiente, su aplicación en diversos campos (catálisis heterogénea, adsorción, remediación de aguas, relleno de composites, precursores de pigmentos cerámicos, soporte de medicamentos para su liberación controlada, etc.). Entre los métodos de síntesis para preparar este tipo de sólidos, el método de coprecipitación es el más ampliamente empleado, donde la naturaleza del medio de precipitación junto con la velocidad de precipitación juegan un papel esencial en la cristalinidad del sólido. Controlando estos factores durante su síntesis es posible influir en el apilamiento de las láminas y en sus propiedades finales.

En otros estudios se había evaluado la obtención de LDHs con Zn^{2+} y Al^{3+} en relación molar 2:1 (muestras ZA2), mediante el método de coprecipitación modificando el medio de precipitación con distintas aminas (Misol, 2018): metilamina (MMA), dimetilamina (DMA) y trimetilamina (TMA). En el presente trabajo se ha evaluado la aplicación de un tratamiento hidrotermal sobre el crudo de síntesis empleando distintas fuentes de energía. Así, se evalúa el comportamiento de los sólidos finales cuando se aplica un calentamiento asistido por microondas (MW), y cuando se aplica un calentamiento convencional (HT). Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante DRX, FT-IR, TG/DTA, el estudio de la distribución de tamaño de partículas y sus propiedades superficiales.

A partir de los difractogramas de rayos X se comprueba que todos los sólidos obtenidos poseen una estructura tipo hidrotalcita, obteniéndose sólidos más cristalinos cuando se emplean las aminas secundaria y terciaria. Cuando el crudo de síntesis se somete a un tratamiento térmico asistido por microondas (MW), en todos los casos se consigue mejorar levemente la cristalinidad, así como aumentar el tamaño de cristal. Sin embargo, este efecto es mucho más acusado cuando se aplica un tratamiento térmico con calentamiento convencional (HT). Aplicando la ecuación de Scherrer (Rives, 2001) al pico de difracción correspondiente a los planos cristalográficos 003, se ha estimado el tamaño medio de cristal de los sólidos obtenidos. En la Figura 1 se representa la evolución de los tamaños medios de cristal empleando ambos tratamientos hidrotermales.

Junto con la mejora en la cristalinidad que produce la aplicación de un tratamiento HT, también se consiguen obtener menores tamaños de partícula. Los mejores resultados se obtienen cuando se

emplea DMA como modificador del medio de reacción acoplado a un post-tratamiento térmico por calentamiento convencional (HT).

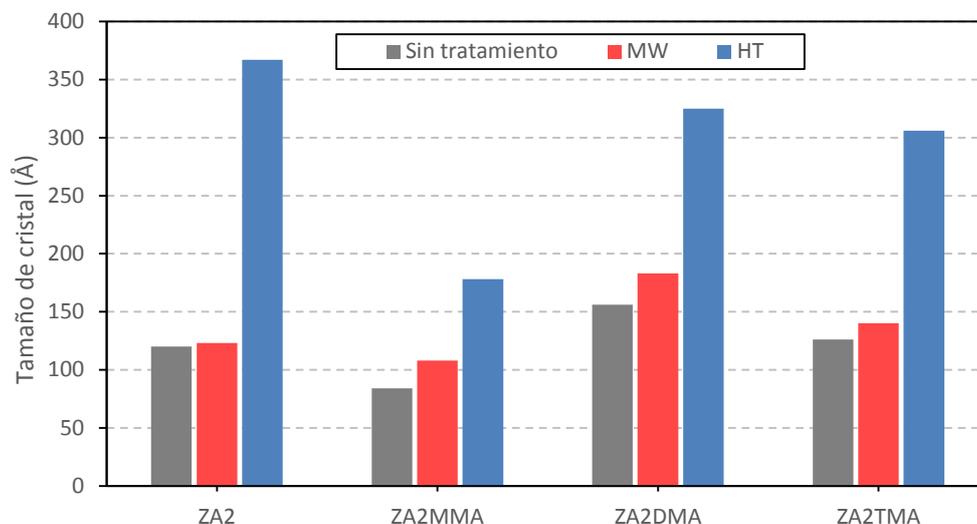


Figura 1: Evolución del tamaño de cristal aplicando distintos métodos hidrotermales

AGRADECIMIENTOS

A.M. agradece un contrato predoctoral a la Junta de Castilla y León y al Fondo Social Europeo.

REFERENCIAS

Misol, A., Labajos, F.M., Morato, A., Trujillano, R., Rives, V. 2018. Influencia del pH en el apilamiento de las láminas de compuestos tipo hidrotalcita. Avances en minerales de arcilla. Libro de resúmenes de la XXV Reunión de la Sociedad Española de Arcillas. Suárez Barrios y Morales Sánchez-Migallón (editores). Sociedad Española de Arcillas.

Rives, V. (Ed.). 2001. Layered Double Hydroxides: Present and Future. Nova Sci. Pub., Inc., New York.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES DE Zn-Al-Fe-Ti CON ALUMINIO PROCEDENTE DE ESCORIAS SALINAS

SANTAMARÍA, L.¹, VICENTE, M.A.², KORILI, S.¹, GIL, A.¹

¹ INAMAT-Departamento de Ciencias, Edificio de los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, Pamplona, 31006, leticia.santamaria@unavarra.es, sofia.korili@unavarra.es, andoni@unavarra.es

² GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica – Universidad de Salamanca, Salamanca, 37008, mavicente@usal.es

Las escorias salinas de aluminio están catalogadas como residuos peligrosos y se generan durante el proceso de fusión térmica de reciclaje del aluminio (Gil, 2005, 2007). Estos residuos, de composición variable, poseen una parte de productos no metálicos que pueden valorizarse por extracción básica y utilizarse para la síntesis de materiales con diversas aplicaciones como adsorbentes y catalizadores (Gil et al., 2014; Gil y Korili, 2016; Gil et al., 2018).

En este trabajo se sintetizaron hidróxidos dobles laminares, $Zn_6(AlTi)_2$, con varias proporciones de Al/Ti y con una razón molar Zn^{2+}/Me^{3+} de 3:1, por el método de co-precipitación a un pH constante de 10. Para la síntesis, 200 cm³ de disolución con 0,75 mol/dm³ de Zn^{2+} y 0,25 mol/dm³ de $(Al^{3+} + Ti^{3+})$ fueron añadidos gota a gota a una disolución 0,2 mol/dm³ de Na_2CO_3 en agitación constante. Los sólidos resultantes fueron filtrados y lavados con agua purificada para retirar las sustancias no reactivas. La torta obtenida se secó durante 16 h a 333 K y se calcinó posteriormente durante 4 h a 673 K para retirar los aniones de la interlámina. Otra serie que contiene $Zn_6(AlFe)_2$ en varias proporciones de Al/Fe también fue sintetizada por el mismo método y comparada con la anterior.

La caracterización estructural y comparación de las dos series se hizo mediante difracción de rayos X (PXRD, véase Figura 1), fisiorción de nitrógeno a 77 K, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS, véase Tabla 1), reducción en temperatura programada (TPR) y análisis termogravimétricos. El análisis de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica muestra una estructura típica de hidrotalcita que va perdiendo cristalinidad y estructura laminar a medida que aumenta la proporción de titanio (Figura 1) y hierro. Al calentar las muestras a 673 K, la estructura de hidrotalcita se pierde dando lugar a la formación de zincita. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras son del tipo II, con un ciclo de histéresis H3 según la clasificación de la IUPAC.

Muestra	Zn	Al	O	Ti	Fórmula propuesta
Zn_6Al_2	25,6	10,4	55,9	--	$Zn_6Al_{2,4}$
$Zn_6Al_{1,5}Ti_{0,5}$	25	8,6	56	1,5	$Zn_6Al_{2,1}Ti_{0,4}$
Zn_6AlTi	25,8	5,2	56,5	4,4	$Zn_6Al_{1,2}Ti_{1,0}$
$Zn_6Al_{0,5}Ti_{1,5}$	26,8	3,1	55,1	5,9	$Zn_6Al_{0,7}Ti_{1,3}$
Zn_6Ti_2	26,5	--	56,1	9	$Zn_6Ti_{2,0}$

Tabla 1: Concentración en superficie (% atómica) obtenida mediante XPS y fórmula elemental propuesta de las muestras de la serie Zn-Al-Ti calcinadas

El análisis de los resultados de la caracterización de los hidróxidos dobles laminares muestra que es posible obtener este tipo de materiales a partir del aluminio extraído de un residuo peligroso.

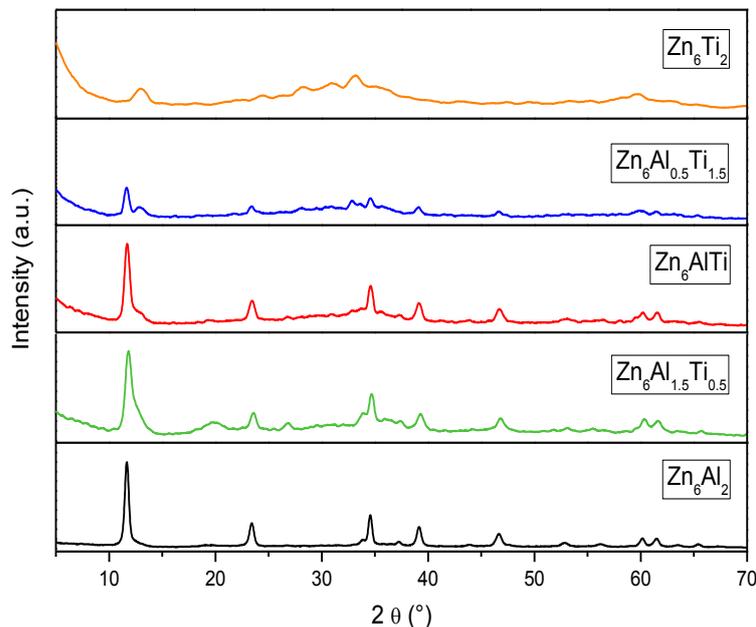


Figura 1: Difractogramas de rayos X de las muestras no calcinadas de la serie Zn-Al-Ti

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al MINECO y FEDER mediante el proyecto MAT2016-78863-C2-R. AG agradece al Banco Santander por la financiación a través del Programa de Intensificación de la Investigación. LS agradece un contrato predoctoral de la Universidad Pública de Navarra.

REFERENCIAS

- Gil, A. 2005. Management of the salt cake from secondary aluminum fusion processes. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 44, 8852-8857.
- Gil, A. 2007. Management of salt cake generated at secondary aluminum melting plants by disposal in a controlled landfill: characteristics of the controlled landfill and a study of environmental impacts. *Environmental Engineering Science*, 24, 1234-1244.
- Gil, A., Albeniz, S., Korili, S.A. 2014. Valorization of the saline slags generated during secondary aluminium melting processes as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 251, 43-50.
- Gil, A., Korili, S.A. 2016. Management and valorization of aluminum saline slags: current status and future trends. *Chemical Engineering Journal*, 289, 74-84.
- Gil, A., Arrieta, E., Vicente, M.A., Korili, S.A. 2018. Synthesis and CO₂ adsorption properties of hydrocalcite-like compounds prepared from aluminum saline slag wastes. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1341-1350.

USO DE BIRNESITAS POTÁSICAS EN LA FOTOOXIDACIÓN DE 4-NITROFENOL

VICENTE, M.A.¹, GONZÁLEZ-MORÁN, S.¹, TRUJILLANO, R.¹, RIVES, V.¹, GONZÁLEZ, B.¹, KORILI, S.², GIL, A.²

¹ GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca, 37008, mavciente@usal.es, gmoransa@gmail.com, rakel@usal.es, vrivies@usal.es, bei@usal.es

² INAMAT-Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 31006, sofia.korili@unavarra.es, andoni@unavarra.es

Las birnesitas pertenecen a la familia de los óxidos de manganeso laminares, encontrándose en la naturaleza y siendo posible su preparación en el laboratorio. Químicamente, derivan del MnO₂, con la reducción de algunos cations Mn⁴⁺ a Mn³⁺ e incluso Mn²⁺, compensando la carga mediante cationes interlaminares. Así, su fórmula general es A_xMnO_{2+y} • nH₂O. Como se ha indicado, se pueden encontrar cationes Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺, cambiando fácilmente su estado de oxidación. En el caso del Mn³⁺, su configuración electrónica 3d⁴ conlleva distorsión Jahn-Teller, que debilita y alarga el enlace Mn³⁺-O. La mezcla de estados de oxidación, estas peculiaridades en el enlace y la presencia de vacantes confieren capacidad catalítica y fotocatalítica a estos sólidos (Deibert et al., 2015).

Como es bien sabido, la actividad humana genera un alto número de contaminantes, muchos de ellos vertidos a cursos de agua. Con esto, el agua puede resultar contaminada con un alto número de agentes químicos, que pueden alterar notablemente la vida de especies vegetales y animales. La eliminación de dichos contaminantes es por tanto prioritaria, siendo la adsorción y la (foto)-catálisis las técnicas más ampliamente utilizadas. El 4-nitrofenol (4-NP) es un contaminante antropogénico, no existe en la naturaleza. Se utiliza, por ejemplo, en la preparación de paracetamol y de acetofenetidina, y se produce en la degradación de algunos pesticidas, como el paratión (actualmente prohibido en los países más desarrollados). El 4-NP está clasificado como contaminante prioritario por la USEPA (Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos); su eliminación por métodos biológicos no es efectiva, utilizándose principalmente la adsorción. Por ello, en este trabajo se evalúa su fotodegradación utilizando birnesitas como catalizadores.

Las birnesitas utilizadas se prepararon por dos métodos: i) Sol-gel, mediante reacción de KMnO₄ y glucosa (sólido SG), y ii) Oxidación, mediante reacción de nitrato de manganeso y H₂O₂ en medio básico con KOH (sólido OH). En el primer caso, el sólido fue calcinado a 400°C durante dos horas para eliminar los restos de materia orgánica. En ambos casos, el cation interlaminar fue K⁺ (Prieto et al. 2003a, 2003b). Ambos sólidos presentaron espaciados basales de 7,0-7,2 Å, y baja superficie específica. En el sólido SG se observó la presencia de Mn₂O₃, formado en la etapa de calcinación necesaria para eliminar los restos de glucosa y de los productos de su oxidación. La birnesita OH fotocatalizó de manera efectiva la degradación del 4-NP, que desapareció totalmente tras 150 minutos de tratamiento (Figura 1). La molécula se degradó formando diferentes fragmentos, algunos de ellos identificados mediante espectrometría de masas (Figura 2).

Aunque su síntesis debería ser mejorada para aumentar la superficie específica y minimizar la formación de impurezas, especialmente en la etapa de calcinación necesaria en el procedimiento sol-gel, las birnesitas son fotocatalizadores prometedores para este tipo de reacciones de eliminación de contaminantes acuosos.

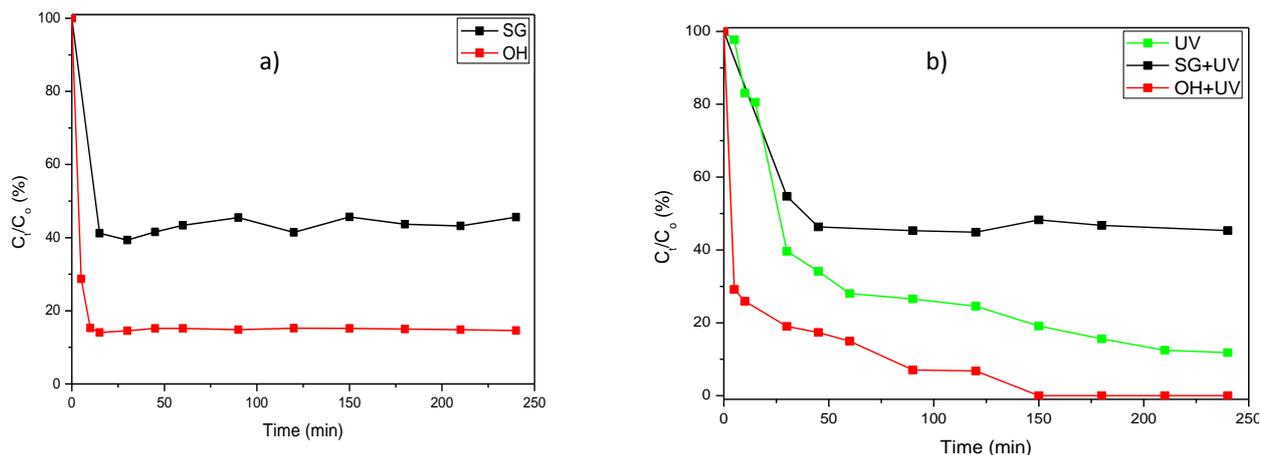


Figura 1: Eliminación de 4-NP por las birnesitas SG y OH en la oscuridad (a) y bajo luz UV (b). UV: resultados de fotólisis

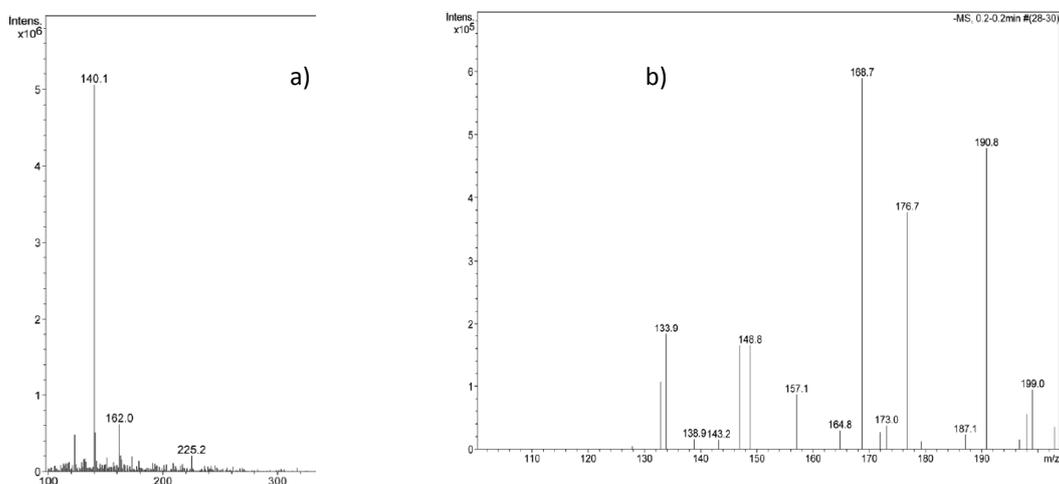


Figura 2: Espectro de masas de 4-NP (a) y de la disolución resultante tras la fotodegradación usando la birnesita OH durante 240 minutos (b).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación por parte de MINECO y FEDER, mediante el proyecto MAT2016-78863-C2-R.

REFERENCIAS

- Deibert, B.J., Zhang, J., Smith, P.F., Chapman, K.W., Rangan, S, Banerjee, D., Tan, K., Wang, H., Pasquale, N., Chen, F., Lee, K.B., Dismukes, G.C., Chabal Y.J., Li, J. 2015. Surface and structural investigation of a MnOx birnessite-type water oxidation catalyst formed under photocatalytic conditions. *Chemistry: A European Journal*, 21, 14218–14228.
- Prieto, O., del Arco, M., Rives, V. 2003a. Structural evolution upon heating of sol-gel prepared birnessites. *Thermochimica Acta*, 401, 95–109.
- Prieto, O., del Arco, M., Rives, V. 2003b. Characterisation of K, Na, and Li birnessites prepared by oxidation with H₂O₂ in a basic medium. Ion exchange properties and study of the calcined products. *Journal of Materials Science*, 38, 2815–2824.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES DE MATERIALES HÍBRIDOS CAOLINITA-PROLINA CON IONES EUROPIO (III)

DE ARAUJO, D. T.^{1,2}, CIUFFI, K. J.¹, NASSAR, E. J.¹, VICENTE, M. A.², TRUJILLANO, R.², RIVES, V.²,
BERNAL, E. P.², DE FARIA, E. H.²

¹ Universidade de Franca, UNIFRAN. Grupo de Pesquisas em Materiais Lamelares Híbridos (GPMatLAM)
– Av. Dr. Armando Salles de Oliveira, Parque Universitário, 201, 14404-600 Franca, SP (Brazil),
i_denista@usal.es

² GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca, 37008,
mavicente@usal.es

Las características espectroscópicas de los iones lantánidos han atraído a investigadores de Química de Materiales a estudiar sus propiedades con el objeto de encontrar las más variadas aplicaciones, como en sensores, LED, OLED, láser, entre otros (Beltrán-Leiva et al., 2017). Dichas propiedades se deben a la configuración electrónica $4f^n$ donde los electrones de estos orbitales están protegidos, lo que resulta en bandas espectroscópicas de emisión fina, aumentando su selectividad. En este contexto, los complejos de iones lantánidos en matrices híbridas orgánico-inorgánicas no solo pueden eludir la baja capacidad de absorción molar de estos iones aislados y mejorar sus propiedades, sino que también agregan nuevas características que hacen que su investigación sea atractiva (de Araujo, et al., 2017). En este trabajo, se ha activado el funcional del aminoácido L-prolina con una caolinita natural, de bajo coste y no perjudicial para el medio ambiente. La funcionalización de la caolinita con prolina tiene como objetivo mejorar su estabilidad térmica y aumentar la dispersión de la fase orgánica para mejorar la eficiencia de emisión del complejo con el ion europio (III).

La caolinita se intercaló previamente con dimetilsulfóxido para expandir su espacio interlamilar. Luego se funcionalizó por tres rutas distintas: 1) por desplazamiento del dimetilsulfóxido con la inserción de prolina por enlaces covalentes en el espacio interlamilar (síntesis 1, Dezdo y Detellier, 2015); 2) a través de la pre-funcionalización del alcóxido de 3-aminopropiltriétoxosilano y su modificación con prolina por reacción de amidación catalizada por ácido bórico (síntesis 2), y 3) por modificación de alcóxido con prolina por reacción de amidación catalizada por ácido bórico para su posterior inserción en la caolinita (síntesis 3, Arce, et al., 2015). Los materiales obtenidos se complejaron con europio (III), y más tarde se añadió el ligando secundario tenoiltrifluoroacetato. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, análisis térmico, análisis elemental, adsorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de luminiscencia. Esta última técnica permitió evaluar la eficiencia de luminiscencia, el tiempo de vida y la cantidad de moléculas de agua complejadas en la primera esfera de coordinación.

La caolinita mostró un aumento en el espaciado basal hasta 1,21 nm, 0,85 nm y 1,14 nm para las síntesis 1, 2 y 3, respectivamente. Todas las muestras presentaron deslaminación, disminuyendo así su cristalinidad, y la síntesis 3 presentó una tasa de intercalación más alta (77,1 %). A través de la espectroscopía infrarroja fue posible identificar hidroxilos interlaminares por sus bandas entre 3600 - 3700 cm^{-1} ; y grupos carboxílicos por bandas a 1628 y 1400 cm^{-1} , que indican la presencia de aminoácidos y su interacción en el espacio interlamilar. El análisis térmico indica que el sólido preparado mediante la síntesis 1 contiene más materia orgánica, sugiriendo que esta ruta favorece la agrupación del aminoácido en el espacio interlamilar.

Se observaron las bandas de emisión de europio en las muestras y, a través de los espectros de excitación (Figura 1), se observó una sola banda de transferencia de carga, que indica la transferencia de energía desde el aglutinante al europio (III). La transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ mostró una única banda ancha (2 nm) en todas las muestras, que indica la presencia de moléculas distribuidas en varios sitios diferentes o en compuestos de estructura polimérica.

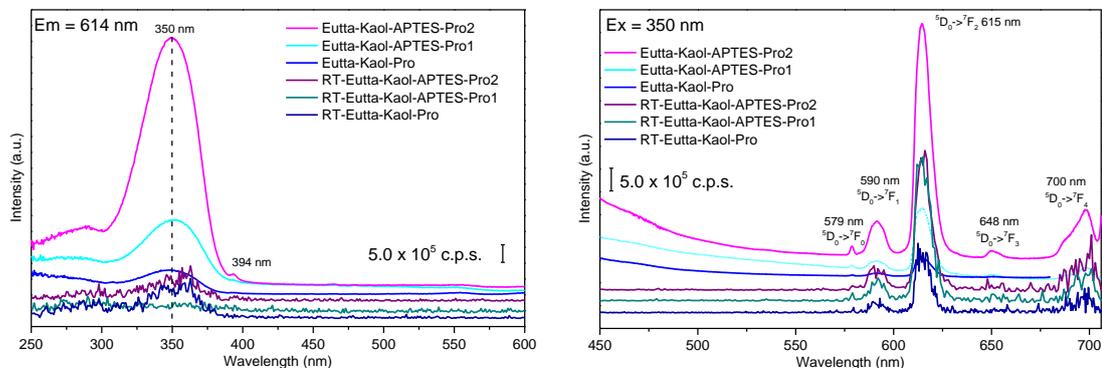


Figura 1: Espectros de excitación (Em = 614 nm) y emisión (Ex = 350 nm) de materiales híbridos en luz continua y tiempo resuelto

El sólido preparado mediante la síntesis 3 presentó una vida útil más larga y una mayor eficiencia de emisión de radiación, con menor número de moléculas de agua en la primera esfera de coordinación, siendo así el más adecuado para aplicaciones luminiscentes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al FAPESP mediante los proyectos 2017/15482-1, 2017/01719-0 y 2018/26569-3, y a MINECO y FEDER (MAT2016-78863-C2-R).

REFERENCIAS

- Beltrán-Leiva, M.J., Cantero-López, P., Zúñiga, C., Bulhões-Figueira, A., Páez-Hernández, D., Arratia-Pérez, R. 2017. Theoretical Method for an Accurate Elucidation of Energy Transfer Pathways in Europium(III) Complexes with Dipyrrophenazine (dppz) Ligand: One More Step in the Study of the Molecular Antenna Effect. *Inorganic Chemistry*, 56, 9200-9208.
- De Araujo, D.T., Ciuffi, K.J., Nassar, E.J., Vicente, M.A., Trujillano, R. Calefi, P.S., Rives, V., de Faria, E.H. 2017. Eu^{3+} - and Tb^{3+} -Dipicolinate Complexes Covalently Grafted into Kaolinite as Luminescence-Functionalized Clay Hybrid Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 5081-5088.
- Dezdo, G.K., Detellier, C. 2016. Functional nanohybrid materials derived from kaolinite. *Applied Clay Science*, 130, 33-39.
- Arce, G., Carrau, G., Bellomo A., Gonzalez, D. 2015. Greener Synthesis of an Amide by Direct Reaction of an Acid and Amine under Catalytic Conditions. *World Journal of Chemical Education*, 3, 27-29.

TRATAMIENTO TÉRMICO DE ESTEVENSITAS USADAS EN COLUMNAS-FILTRO PARA ESTUDIAR EL TRANSPORTE Y RETENCIÓN DE TETRACICLINA

DÍEZ, L., CUEVAS, J., ORTEGA, A., RUIZ, A.I., MOTA-HEREDIA, C., GONZÁLEZ-SANTAMARÍA D.E., FERNÁNDEZ, R.

Facultad de Ciencias, UAM. Calle Tomás y Valiente 7, Madrid, 28049, Jaime.cuevas@uam.es

Los antibióticos son fármacos consumidos en exceso, tanto en el ámbito médico como en el veterinario. Se excretan y disuelven en el medio acuático para concentrarse finalmente en el suelo. Este hecho, aparte de favorecer la resistencia de los microorganismos, provoca la transferencia suelo-planta y su presencia en los alimentos que consumimos, y supone un problema de seguridad alimentaria. En el caso de la tetraciclina (TC) y sus derivados se conoce su persistencia frente a la biodegradación. Entre el 50-80% del compuesto bruto se encuentra en las estaciones depuradoras, que no pueden conseguir su eliminación. Los minerales de la arcilla se han propuesto como materiales económicamente viables para retenerlos. Se han estudiado con buenos resultados las esmectitas, la paligorskita y la illita. Además, se ha comprobado su eficacia en filtros fabricados con mezclas de arena y arcilla (Fernández et al., 2018). Sin embargo, la facilidad con la que se dispersan estos materiales, puede provocar su transporte en forma coloidal y su dispersión en el medio acuoso con los contaminantes que se retienen. Este trabajo ha consistido en acondicionar un material rico en esmectita magnésica de carácter estevensítico (MINCLEAR100™; Tolsa S.A.), de forma que no produzca fases dispersas. Tras moldearse húmedo, se ha extruido en cilindros milimétricos, fragmentado y secado al aire. Después se ha tratado en reactores de teflón herméticos a 200, 300 y 400°C durante 24 h. Los productos tratados a 300 y 400°C no producen coloides; pero a 200°C la desagregación de los fragmentos produce una mínima turbidez. No obstante, se mantiene la capacidad de intercambio catiónico del material (60 cmol(+)/kg), principal mecanismo de retención asociado a la TC.

Para comprobar el comportamiento de estos materiales para la retención de TC, se han realizado experimentos de transporte en columna utilizando mezclas al 10% de arcilla mezclada con arena fina (0,5 mm-50 μm), compactada a una densidad seca de 1,6 g/cm³. Las columnas fueron de 1,8 cm de altura y 2 cm de diámetro, contenidas en una camisa de metacrilato y confinadas por filtros de acero poroso y un cuerpo ajustable de acero. Como trazador de las propiedades de la columna se empleó NaNO₃ 0,1 M que también fue el medio de disolución de TC, preparada con una concentración de 1 g/L. El pH de la columna se reguló por el propio material arcilloso ente 7 y 8. Las disoluciones se impulsaron a través de la celda con una bomba peristáltica, con un flujo próximo a 0,02 cm³/s ± 0,005. Las concentraciones de los efluentes a la salida de la celda se midieron mediante espectrofotometría ultravioleta a 265 nm (TC) y cromatografía iónica (NO₃⁻).

Las curvas efluentes, representadas como concentración relativa a la que se introduce frente al tiempo se muestran en la Figura 1. Las curvas se analizaron mediante modelización inversa utilizando en el software STANMOD (Van Genuchten et al., 2012) con la ecuación de dispersión-convección (CDE) con un modelo de dos sitios de sorción en modo no-equilibrio. La disolución de trazado sirvió para ajustar los parámetros de velocidad de transporte de solutos sin retención. El modelo se usó para ajustar la dispersión (D), el factor de retardo (R) y la fracción de soluto que se retrasa en la fase sorbente (β, adimensional) (Tabla 1). No fue necesario ajustar los términos de degradación dada la corta duración de los experimentos.

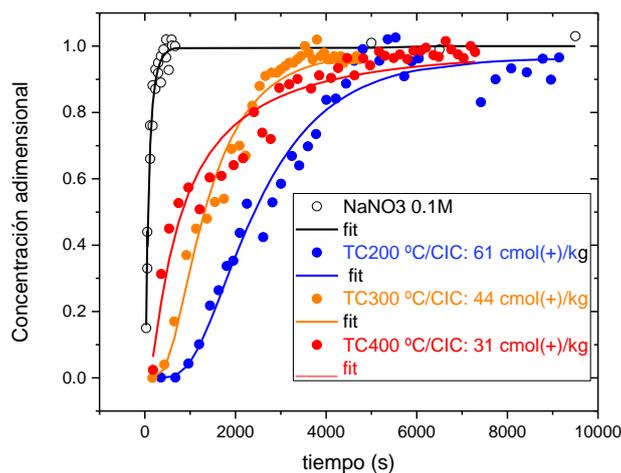


Figura 1: Curvas efluentes o de breakthrough (BTC) para las columnas de transporte arcilla/arena 10 %.

La columna con material tratado a 200°C muestra un alto factor de retardo en relación al mantenimiento de la CIC. Entre 300 y 400°C la CIC se reduce a la mitad y el retardo a 1/5 del valor a 200°C. El ajuste de β a 1 implica que la TC interactúa por un mecanismo simple de sorción en equilibrio, distinto del que opera en la interacción TC-esmectita. En estudios futuros se valorará la importancia de la dispersión en la arcilla estabilizada a 200°C y las ventajas de usar materiales mejor estabilizados con valores algo más bajos en su capacidad de retención.

Material	D (cm ² /s)	R ($v_{\text{agua}}/v_{\text{soluta}}$)	B (adimensional)
200°C	0,006	100	0,3
300°C	0,007	17	1
400°C	0,04	18	1

Tabla 1: Parámetros de transporte (STANMOD) de TC ajustados en los experimentos con NaNO₃ 0,1 M con MINCLEAR100 tratada a distintas temperaturas

AGRADECIMIENTOS

Este estudio se financió mediante el proyecto MINECO AGL2016-78490-R.

REFERENCIAS

- Fernández, R., Ruiz, A.I., García-Delgado, C., González-Santamaría, D.E., Antón-Herrero, R., Yunta, F., Poyo, C., Hernández, A., Eymar, E., Cuevas, J. 2018. Stevensite-based geofilter for the retention of tetracycline from water. *Science of the Total Environment*, 645, 146-155.
- Van Genuchten, M.T., Šimunek, J., Leij, F.J., Toride, N., Šejna, M. 2012. STANMOD: model use, calibration, and validation. *Trans. ASABE* 55, 1353–1366.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS DE PALIGORSKITA/MAGNETITA Y SU APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO Y ACEITE

FIGUEIREDO, V. V.¹, GARCÍA-VILLÉN, F.², VIANNA, E.L.F.³, BERTOLINO, L. C.⁴, SPINELLI, L.S.⁵, LÓPEZ-GALINDO, A.⁶, VISERAS, C.⁶

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, (PENT/COPPE/UFRJ), Av. Horácio Macedo 2030, CT, Bloco G, sala 103-A, Rio de Janeiro, Brasil, vlademir_figueiredo@hotmail.com

² Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Avda. de las Palmeras 4, Armilla (Granada), 18100, fatimagarciavillen@correo.ugr.es

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro. (PENT/COPPE/UFRJ), Av. Horácio Macedo 2030, CT, Bloco G, sala 103-A, Rio de Janeiro, Brasil, x_erick_x@hotmail.com

⁴ CETEM- Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900 -Rio de Janeiro - Brasil - CEP: 21941-908, lcbertolino@cetem.gov.br

⁵ Universidade Federal do Rio de Janeiro, (IMA/UFRJ y PENT/COPPE/UFRJ), Rua Moniz Aragão 360, CT2, Bl. 8G, Rio de Janeiro, Brasil, spinelli@ima.ufrj.br, luspinnelliferr@gmail.com

⁶ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Avda. de las Palmeras 4, Armilla (Granada), 18100, cviseras@correo.ugr.es

Con el continuo crecimiento de la demanda de colorantes, las aguas residuales de esta industria se han convertido en un motivo de preocupación. Entre las muchas tecnologías de eliminación de contaminantes en el medio ambiente, el uso de arcillas para la adsorción y fijación de contaminantes es muy interesante debido a su facilidad de procesamiento y al bajo coste involucrado (Youcef et al., 2019). Su elevada superficie específica les hace especialmente útiles en procesos de adsorción, y además, su aplicación produce poco o ningún impacto en el medio ambiente. Debido a su abundancia y bajo coste, los minerales arcillosos a menudo se usan como adsorbentes para la eliminación de contaminantes en soluciones acuosas como tintes, metales pesados y surfactantes (Zhang et al, 2015). La paligorskita es un mineral de la arcilla cuya aplicación ha sido estudiada en la adsorción de varias especies, principalmente colorantes. Particularmente, en aplicaciones ambientales, existen muchos estudios que implican el uso de nanocompuestos magnéticos con alta capacidad sorcitiva (Ahribesh et al., 2017). La principal ventaja de estos sistemas es que, además de retirar los contaminantes grasos del medio ambiente (aceites), también facilitan la retirada del producto final compuesto inorgánico/aceite mediante la simple aplicación de un campo magnético.

En este trabajo se presenta un estudio sobre el uso de nanocompuestos magnéticos a base de paligorskita para potencial adsorción de colorantes y grasas de la industria del petróleo. En este trabajo se estudió una muestra brasileña de paligorskita, proporcionada por la empresa Geomil y procedente del estado de Piauí, Noreste de Brasil. Particularmente, el análisis se centró en la evaluación de la magnetización de la muestra de paligorskita y su capacidad de adsorción. La magnetización de la paligorskita se produjo a través de la adsorción previa de iones Fe^{3+} , que posteriormente sufren reacción de coprecipitación neoformándose magnetita en medio alcalino gracias a la adición de hidróxido de amonio. Los materiales producidos se caracterizaron por difracción de rayos X, adsorción de N_2 a 77 K y microscopía electrónica de transmisión. El análisis de los difractogramas de rayos X permitió caracterizar la paligorskita como una de las fases mineralógicas principales, junto con mica y cuarzo como minerales mayoritarios. Combinando estos datos con la información obtenida con fluorescencia de rayos X, fue posible estimar el porcentaje de cada fase cristalina en la muestra. El 40% de la muestra

se identificó como paligorskita, acompañada por otras fases como mica y esmectitas. El área de superficie específica de la muestra se determinó mediante el método BET y su valor fue de 120 m²/g. Las micrografías electrónicas de transmisión demostraron la presencia de la magnetita en la superficie de la paligorskita, indicando el éxito de la síntesis del nanocompuesto magnético.

Inicialmente se evaluó la capacidad de adsorción de las muestras mediante el uso del colorante azul de metileno. La concentración de colorante fue de 300 mg/L, el tiempo de contacto 2 horas y la agitación de 175 rpm en baño termostatzado a 25 °C y las medidas se hicieron por triplicado. Este análisis se realizó tanto para la muestra original (sin magnetita) como para el nanocompuesto magnético. La capacidad de adsorción de azul de metileno por parte de la paligorskita no modificada fue de 69 mg/g ± 1,43 mg/g. Tras la magnetización, se observó una ligera disminución de este valor, obteniéndose un valor de 55 mg/g ± 2,49 mg/g.

El proceso de adsorción de grasas se desarrolló en las mismas condiciones anteriormente especificadas, obteniendo un resultado análogo. La arcilla no modificada adsorbió el 99.8% m/m del aceite de una emulsión de 125 ppm, mientras que el nanocompuesto magnético adsorbió el 86.9% m/m. Estos resultados indican que la síntesis de magnetita conduce a una disminución en el rendimiento de adsorción, que puede estar relacionado con una mayor agregación de partículas con la consiguiente disminución en el área específica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a FAPERJ y CAPES por financiar las becas de investigación. El trabajo ha sido financiado con fondos del proyecto GCL2016-80833R.

REFERENCIAS

- Youcef, L. D., Belaroui, L., S., López-Gallindo, A. 2019. Adsorption of a cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite. *Applied Clay Science*, 179, 105-145.
- Zhang, Y., Wang, W., Zhang, J., Liu, P., Wang, A. 2015. A comparative study about adsorption of natural palygorskite for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 262, 390–398.
- Ahribesh, A. A., Lazarevic, S., Jankovic-Castvan, I., Jokic, B., Spasojevic, V., Radetic, T., Janackovic, D., Petrovic, R. 2017. Influence of the synthesis parameters on the properties of the sepiolite-based magnetic adsorbents. *Power technology*, 305, 260-269.

ESTUDIO DE LA EROSIÓN Y FORMACIÓN DE COLOIDES EN BARRERAS GEOQUÍMICAS DE RETENCIÓN DE CONTAMINANTES

FERNÁNDEZ, P.¹, ALONSO, U.², MINGARRO, M.², FERNÁNDEZ, A.M.², MISSANA, T.², CUEVAS, J.¹

¹Universidad Autónoma de Madrid, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, Calle Francisco Tomás y Valiente, 7, Madrid, 28049, pilar.fernandezs@estudiante.uam.es, jaime.cuevas@uam.es

²Unidad de Físico-química de Actínidos y Productos de Fisión, CIEMAT, Av. Complutense 40, Madrid, 28040, ursula.alonso@ciemat.es, m.mingarro@ciemat.es, anamaria.fernandez@ciemat.es, tiziana.missana@ciemat.es

Las bentonitas compactadas se emplean como barreras geoquímicas (BG) en los almacenamientos geológicos profundos (AGPs) de residuos radiactivos de alta actividad (Sellin y Leupin, 2013). Las bentonitas son arcillas con un alto contenido en esmectita, que son seleccionadas por su capacidad de hinchamiento, su habilidad para sellar las fracturas de la roca huésped y su elevada capacidad de retención de contaminantes (Kaufhold y Dohrmann, 2008). Para garantizar la seguridad de un AGP, se deben analizar todos los procesos que pudieran comprometer su seguridad a largo plazo. En particular, se considera que la erosión de la barrera y la formación de coloides (partículas < 1 µm) podría comprometer su seguridad (Alonso et al., 2018).

El objetivo principal del estudio fue evaluar la potencial erosión y formación de coloides (partículas < 1 µm) de una bentonita (FEBEX, ENRESA, 2000), valorando el efecto de la presencia de minerales accesorios y sales solubles.

Para llevar a cabo el estudio, se obtuvieron tres muestras distintas de la arcilla FEBEX: (1) FEBEX natural, sin tratamiento previo, (2) FEBEX sin sales solubles (*FEBEX-ss*), obtenida mediante lavados y centrifugación y (3) FEBEX sin sales y sin minerales accesorios (*FEBEX-ssm*), obtenida mediante lavado y decantación.

El trabajo experimental se dividió en dos fases. La primera fase se dedicó a la extracción y caracterización de la fracción coloidal de las tres fracciones de arcilla en condiciones diluidas, utilizando material dispersado y agua desionizada y al estudio de la estabilidad de los coloides obtenidos frente a variaciones de pH y fuerza iónica, mediante la medida del tamaño de partícula y la movilidad electroforética. En la segunda fase, se analizó la erosión de las distintas arcillas compactadas y la movilización de coloides, en fracturas artificiales diseñadas específicamente para simular las condiciones reales. Las fracturas artificiales están conformadas por dos láminas de metacrilato planas lisas de 17x17 cm y 0,2 mm de espesor, en cuyo centro se coloca una pastilla de arcilla compactada de 1,95 cm de diámetro y 1 cm de altura. La fractura se rellena con agua de baja fuerza iónica y ausencia de cationes bivalentes, condiciones químicas favorables a la erosión y la estabilidad de coloides. Los experimentos de erosión se dividieron en (a) régimen estático, para estudiar la expansión de la arcilla en la fractura, y (b) régimen dinámico, aplicando un flujo de agua, para estudiar la movilización de partículas coloidales.

Los resultados demuestran que las propiedades intrínsecas de la fracción coloidal (concentración, tamaño de partícula y potencial zeta (Tabla 1)) obtenidas de las tres muestras de arcilla son equivalentes y por tanto relacionadas con su contenido en esmectita. Los coloides obtenidos son estables en un rango de pH entre 4 – 10 en agua desionizada. No obstante, la presencia de iones (aniones y cationes) que aumentan la fuerza iónica de la solución puede desestabilizar los coloides provocando que coagulen

a partir de la Concentración Crítica de Coagulación (CCC). Esta es característica de cada ion, siendo mayor el efecto de Ca^{2+} y de los sulfatos (Tabla 2). En los ensayos de erosión, se comprobó que la arcilla FEBEX natural que contiene sales y minerales presenta una menor expansión, que la misma arcilla sin sales y la misma arcilla sin sales ni minerales. Igualmente, la movilización de coloides de la arcilla, en condiciones de flujo, fue ligeramente superior desde la arcilla sin sales solubles ni minerales accesorios.

En conjunto, los resultados indican que la presencia de sales solubles y minerales juega un papel relevante frente a la erosión, especialmente porque condiciona el equilibrio químico.

Arcilla	CEC (meq/100g)	Fracción coloidal				
		pH	Cond ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	ppm	Tamaño (nm)	Potencial zeta (mV)
FEBEX	112,7 ± 0,4	8,17	22,4	124 ± 1	382 ± 10	-36,8 ± 7,4
FEBEX-ssm	116,7 ± 0,2	8,13	11,02	101 ± 2	402 ± 10	-38,9 ± 0,7
FEBEX-ss	114,4 ± 0,4	8,45	11,93	129 ± 4	441 ± 39	-37,9 ± 1,8

Tabla 1: Propiedades de las fracciones de arcilla (FEBEX, FEBEX-ss y FEBEX-ssm): CEC por el método del Cu-Trien y principales parámetros de la fracción coloidal obtenida

Ion	Na^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}
CCC (mM)	9	0,3	2,0-8,0

Tabla 2: Valores obtenidos de CCC para los iones evaluados

REFERENCIAS

- Alonso, U., Missana, T., Fernández, A. M., García-Gutiérrez, M. 2018. Erosion behaviour of raw bentonites under compacted and confined conditions: Relevance of smectite content and clay/water interactions. *Applied Geochemistry*, 94, 11-20.
- ENRESA. 2000. Full-scale Engineered Barriers Experiment for a Deep Geological Repository for High-active Waste in Crystalline Host Rock. EUR 19147
- Kaufhold, S., Dohrmann, R. 2008. Detachment of colloidal particles from bentonites in water. *Applied Clay Science*, 39, 50-59.
- Sellin, P., Leupin, O. X. 2013. The Use of Clay as an Engineered Barrier in Radioactive-Waste Management – A Review. *Clays and Clay Minerals*, 61, 477-498.

DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE ALTERACIÓN HIDROTHERMAL DE BENTONITA EN CONTACTO CON ACERO

MOTA-HEREDIA, C.¹, GONZÁLEZ-SANTAMARÍA, D.E.¹, RUIZ, A.I.¹, CUEVAS, J.¹, TORRES, E.², TURRERO, M.J.², FERNÁNDEZ, R.¹

¹Departamento de geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, Campus de Cantoblanco, Madrid, 28049, carlos.mota@uam.es

²CIEMAT, Av. Complutense 40, Madrid, 28040,

El concepto de almacenamiento geológico profundo (AGP) para gestionar los residuos radiactivos de alta actividad (RRAA) a largo plazo se basa en sistemas de barreras de ingeniería y naturales. El sistema considera al residuo como primera barrera debido a su estado sólido y poco soluble, la segunda barrera la conforma la cápsula metálica que confina el residuo, a su vez la cápsula es confinada por una capa de bentonita, y ésta finalmente puede estar en contacto con un recubrimiento o tapón de hormigón. Las formaciones geológicas que consideran adecuadas para emplazamientos de AGP son salinas, graníticas y arcillosas según sean las posibilidades del territorio donde deban alojarse los residuos.

Durante el periodo de funcionamiento del AGP, se esperan temperaturas de hasta 100°C durante los primeros 50-100 años en el contacto cápsula-bentonita y el consumo de oxígeno dando lugar a condiciones anaerobias. Además, se producirá un gradiente hidráulico desde la roca encajante hacia el interior del sistema.

El presente trabajo muestra el diseño experimental que se está realizando para estudiar el sistema acero/bentonita/solución salina (representativa de una formación arcillosa) en condiciones hidrotermales. En estudios previos se ha visto afectada la distribución del agua de poro en la bentonita y las propiedades asociadas como el intercambio catiónico y la porosidad. Por ello, en el presente trabajo se pretende abordar tres aspectos clave:

La alteración de la bentonita bajo las condiciones de alteración hidrotermal, incidiendo en sus propiedades mineralógicas (transformaciones minerales y procesos de disolución/precipitación en las interfases de hidratación y contacto con el acero al carbono), físico-químicas (redistribución de humedad y transporte de iones en el agua de poro y su relación directa con la distribución de cationes intercambiables), y la evolución de la porosidad (estudio de procesos de transporte y alteración mineral modificadora de la porosidad mediante técnicas poco convencionales).

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DEL ACERO.

Se realizará un modelo geoquímico de interacción a largo plazo, relevante para la evaluación de seguridad en el caso real, aplicando software disponible de transporte reactivo.

Para realizar el proyecto de investigación se desarrollarán experimentos de laboratorio que simularán a pequeña escala los procesos derivados de la interacción cápsula metálica-bentonita en las condiciones de transición desde los primeros años de almacenamiento hasta la etapa de saturación de la arcilla (cientos de años). Para realizar este estudio se está modificando y poniendo a punto un sistema experimental utilizado anteriormente (Torres, 2011; Cuevas *et al.*, 2016). Las celdas hidrotermales están provistas de un sistema calentador en un extremo y en el extremo opuesto un sistema de intrusión de

soluciones y refrigeración. Esto permitirá simular a pequeña escala las condiciones a las que se someterá la bentonita en contacto con el cánister metálico en un AGP.

El sistema de intrusión de soluciones se utilizará para simular la hidratación exterior de la arcilla por intrusión desde la roca encajante. Para este estudio se ha escogido una disolución salina tipo Na-Cl-SO₄, sintetizada en el laboratorio a partir de las aguas de poro en arcillas de referencia estudiadas en distintos países europeos: España, Francia, Suiza y Bélgica. En la Figura 1 se muestra el diagrama de Piper con las composiciones de aguas estudiadas y la utilizada en este trabajo.

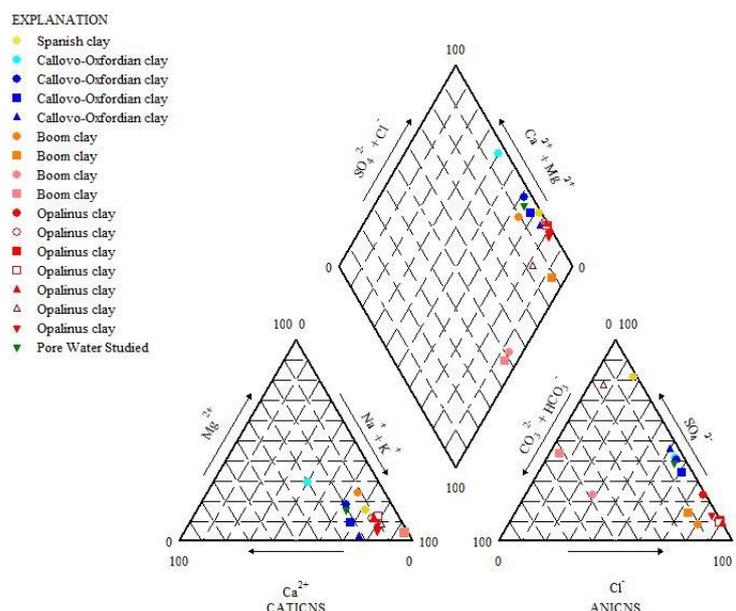


Figura 1: Diagrama de Piper con tipos de aguas de formaciones arcillosas y el agua sintetizada

Se estudiará un acero al carbono no aleado TstE355 (EN 10028-3), escogido por ENRESA para el diseño del AGP. Se utilizarán tres bentonitas diferentes con el fin de determinar la distinta reactividad en base a su composición: bentonita FEBEX, Mg-FEBEX y MX-80. Los tiempos experimentales de interacción planificados están comprendidos en el intervalo 6 – 18 meses.

REFERENCIAS

- Cuevas, J., Ruiz, A. I., Fernández, R., Torres, E., Escribano, A., Regadío, M. y Turrero, M. J. 2016. Lime mortar-compacted bentonite–magnetite interfaces: An experimental study focused on the understanding of the EBS long-term performance for high-level nuclear waste isolation DGR concept. *Applied Clay Science*, 124–125, 79-93.
- Torres, E. 2011. Procesos geoquímicos en la interfase acero al carbono/bentonita en un Almacenamiento Geológico Profundo: desarrollo experimental y modelización. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Unidad de Barreras de Ingeniería y Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. 445 pp.

INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE ARCILLA EN LAS PROPIEDADES TÉCNICAS DE NANOCOMPOSITES MONTMORILLONITA/ÁCIDO POLILÁCTICO

GÓMEZ-GÁMEZ, A.B.¹, YEBRA-RODRÍGUEZ, A.¹, PEÑAS SANJUÁN, A.², SORIANO-CUADRADO, B.², JIMÉNEZ-MILLÁN, J.¹

¹ Departamento de Geología y CEACTierra, Facultad de Ciencias Experimentales, Campus Las Lagunillas s/n, Jaén, 23071, abgg0009@red.ujaen.es, ayebra@ujaen.es

² Centro Tecnológico del Plástico ANDALTEC, Ampliación Polígono Cañada de la Fuente, C/Vílchez s/n, Martos (Jaén), 23600

Los nanocomposites arcilla/polímero (CPN de acuerdo con la nomenclatura de la Association Internationale pour l'Etude des Argiles – AIPEA) son materiales híbridos en los que una pequeña cantidad de arcilla (no más del 10% en peso, habitualmente) se dispersa homogéneamente a escala nanométrica en la matriz polimérica (Okada y Usuki, 2006), de manera que las propiedades técnicas del CPN (barrera, mecánicas, térmicas, entre otras) son netamente superiores a las de los componentes por separado (Fernandez-Barranco et al., 2015; Yebra-Rodríguez et al., 2011). Entre los plásticos utilizados en la industria, el ácido poliláctico (PLA) ha mostrado interesantes propiedades técnicas (Arjmandi et al., 2017), comparables con las de los plásticos que provienen del petróleo, pero con un ciclo de vida más sostenible por ser un biopolímero biodegradable-compostable (BioCom, UNE EN 13432, AENOR, 2001), cuya naturaleza está basada en recursos renovables. Sin embargo, el PLA muestra algunos inconvenientes (e.g. baja estabilidad térmica) con respecto a los principales termoplásticos comerciales. La adición de minerales de la arcilla como refuerzo podría mejorar sus propiedades técnicas en determinados usos industriales. El objetivo de este trabajo es el estudio de las características técnicas (térmicas y mecánicas) de CPN fabricados con distintos porcentajes de montmorillonita (Mt) en una matriz de PLA, con el fin de evaluar una posible mejora de las mismas y estimar la influencia del porcentaje de Mt en las características técnicas del material.

Los CPN han sido fabricados, vía intercalación en fundido, utilizando PLA comercial (PLA HM1011 Hycail Oy, Finlandia) y montmorillonita organofilizada (Nanomer[®], Nanocor Corporation), que contiene 25-30% de trimetilestearil amonio. El proceso de fabricación de los CPN conteniendo 0, 1, 3, 5 y 7% en peso de montmorillonita organofilizada se realizó simulando procesos industriales en una mezcladora (Internal Mixer, Scamex, motor Banbury, rango de temperaturas de 165°C, 170°C y 175°C en las zonas 1, 2 y 3, respectivamente, tiempo de residencia 12 minutos y 60 rpm). La granza de los distintos CPN se inyectó en un molde UNE EN ISO 527-2 (AENOR, 2012) utilizando una inyectora Engel Victory 218 (1,11 s para la inyección, 12,00 s para la postpresión y 20,00 s para el enfriamiento de la pieza) en un rango de temperaturas de 170-190°C. La caracterización de las probetas inyectadas se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, en un equipo Mettler-Toledo DSC 822e, atmósfera de aire, flujo de 70 mL/min, variación de 10°C/min, entre 25 y 180°C), análisis termogravimétrico (TGA, en un equipo Mettler-Toledo TGA/DSC1, atmósfera de aire, incremento de 10°C/min, entre 25 y 500°C), difracción de rayos X de polvo (XRD, en un difractorómetro Empyrean Diffractometer, PANanalytical, The Netherlands, con detector Pixcel-3D, radiación CuK α , 40kV y 30mA, entre 3 y 35 °2 θ , tamaño de paso 0,01 °2 θ y tiempo de integración de 60 s), ensayo de tracción (en un equipo Tinius Olsen, H10KS, a velocidad de 1 mm/min) bajo la norma UNE-EN ISO 527-2 (AENOR, 2012) y microscopio electrónico de barrido (SEM, en un equipo VP SEM Leo 1430, Carl Zeiss, Alemania, con una resolución espacial de 3,5 nm en un rango de aumento entre 100 y 1500X).

Los análisis de DSC realizados en las muestras de nanocomposite Mt-PLA han permitido comprobar que el PLA presenta la estructura cristalina del polimorfo α' , y sugieren algunas diferencias entre las muestras en función de la cantidad de Mt utilizada como agente de refuerzo. En general, la temperatura de fusión (T_m) aumenta con mayores porcentajes de Mt utilizada, al igual que el índice de cristalinidad (X_m). El incremento de T_m , sin cambiar su estructura original α' (corroborada por los análisis de XRD), se debe a un mejor empaquetamiento y organización del PLA provocado por la Mt. Además, la Mt no solo ordena las cadenas de polímero a escala de celdilla unidad, sino que este efecto se reproduce a una escala superior, del orden de lamelas poliméricas. Este ordenamiento implicaría mayor cantidad de energía para romper la unión arcilla-polímero cuando el porcentaje de montmorillonita es alto. Los análisis mecánicos prueban que la deformación en fluencia (la deformación irreversible de la probeta) disminuye con contenidos mayores de Mt como consecuencia del aumento en la cristalinidad inducido por la arcilla y, probablemente, por el mayor ordenamiento estructural entre las partículas de Mt y las lamelas de PLA. Este mayor ordenamiento implica, además, que el material se vuelva más frágil.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el Grupo de Investigación RNM-325 “Procesos y Recursos Geológicos” (Junta de Andalucía). Los autores agradecen al Centro de Instrumentación Científico-Técnica (CICT) de la Universidad de Jaén y a ANDALTEC por el uso de los equipos analíticos.

REFERENCIAS

- AENOR. 2001. Envases y embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación. Programa de ensayo y criterios de evaluación para la aceptación final del envase o embalaje. UNE EN 13432:2001. Madrid: AENOR.
- AENOR. 2012. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión. UNE-EN ISO 527-2:2012. Madrid: AENOR.
- Arjmandi, R., Hassan, A., Zakaria, Z. 2017. Polylactic acid green nanocomposites for automotive applications. En: Green biocomposites: design and applications. Jawaid, Salit, Alothman (Eds.). Springer.
- Fernandez-Barranco, C., Yebra-Rodríguez, A., La Rubia-García, M.D., Navas-Martos, F.J., Alvarez-Lloret, P. 2015. Mechanical and crystallographic properties of injection-molded polyamide 66/sepiolite nanocomposites with different clay loading. *Polymer Composites*, 36(12), 2326-2333.
- Okada, A., Usuki, A. 2006. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(12), 1449-1476.
- Yebra-Rodríguez, A., Alvarez-Lloret, P., Yebra, A., Cardell, C., Rodríguez-Navarro, A.B. 2011. Influence of processing conditions on the optical and crystallographic properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 51(4), 414-418.

COMPARACIÓN DE LA REACTIVIDAD ENTRE MORTEROS DE CEMENTO DE ALTO Y BAJO pH Y BENTONITA FEBEX

GONZÁLEZ-SANTAMARÍA, D.E., FERNÁNDEZ, R., RUIZ, A.I., MOTA, C., CUEVAS, J.

Universidad Autónoma de Madrid. C/Francisco Tomás y Valiente 7, Madrid, 28049,
daniel.gonzalezs@estudiante.uam.es

El presente trabajo compara la reactividad desarrollada por tres tipos de morteros de cemento y bentonita FEBEX. Los materiales de cemento se basan en cemento ordinario Portland (OPC) tipo CEM-I mezclado con un 40% de humo de sílice (bajo pH: <11), CEM-I (OPC sin adiciones) y CEM-II (OPC con un 10% de caliza). Estos dos últimos para elaborar morteros de cemento de alto pH (>11,5).

Para estudiar la reactividad generada se diseñaron celdas de transporte conteniendo una columna compuesta por un disco de $0,57 \text{ cm}^3$ de bentonita FEBEX compactada ($1,6 \text{ g/cm}^3$ densidad seca) en contacto con $0,57 \text{ cm}^3$ de mortero de cemento (Figura 1). El sistema permite la infiltración de agua por el extremo del mortero con una presión de 1 MPa, recogiendo el efluente por el extremo de la bentonita. Los experimentos se han mantenido activos durante 6 y 18 meses y cada experimento se ha realizado por duplicado. El agua infiltrada pertenece al entorno granítico de Grimsel (Suiza), lugar donde se ha desarrollado durante 18 años un experimento de simulación *in situ* a escala real (experimento FEBEX) del sistema de barreras de ingeniería según el concepto español de AGP (e.g., Alonso et al., 2017). Una vez finalizados los experimentos, la bentonita y los morteros de cemento fueron analizados mediante MEB-EDX, técnicas de DRX (de incidencia rasante y convencional), análisis de superficie específica (SSA) y espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Por otro lado, el efluente fue caracterizado para la determinación de la alcalinidad, pH, sílice acuosa e iones mayoritarios.

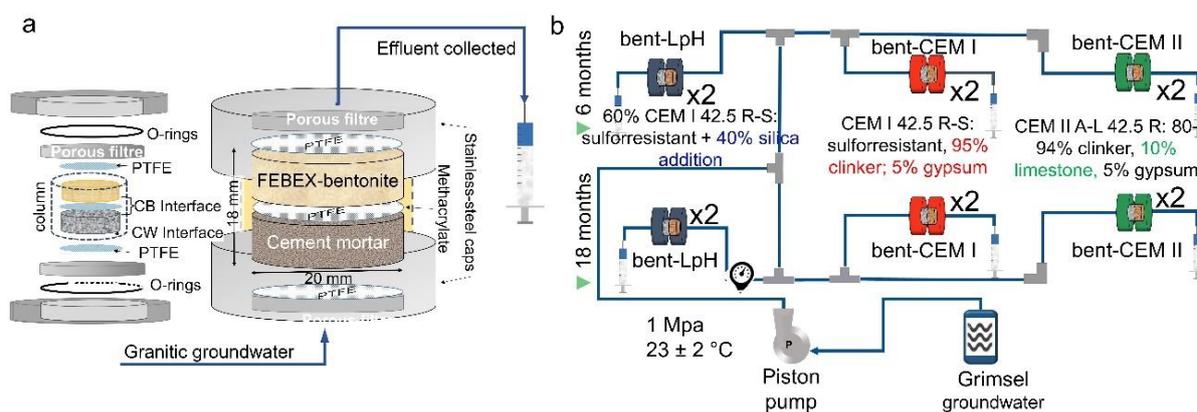


Figura 1: a) Celdas de transporte confinando la bentonita y el mortero de cemento. b) Esquema de los experimentos realizados por duplicado. PTFE: membrana porosa de politetrafluoretileno, bent: bentonita-FEBEX, LpH: mortero de cemento de bajo pH

El seguimiento de la evolución del volumen del efluente ha determinado un decrecimiento y posterior estabilización en tres meses de la conductividad hidráulica, hasta alcanzar valores de $2,3 \pm 0,8 \cdot 10^{-13} \text{ m/s}$; mientras que el pH ($8,2 \pm 0,2$) y la sílice ($13,6 \pm 2,6 \text{ mg/L}$) permanecieron en rangos característicos del equilibrio con la cristobalita contenida en la bentonita.

La caracterización de las interfases entre los materiales confinados muestra distinta reactividad y evolución en función del tipo de mortero de cemento empleado. En relación al mortero de bajo pH se formaron cristales de brucita en las superficies expuestas al mortero de cemento tras 6 meses de reacción, los cuales evolucionaron mezclándose con fases de silicatos de calcio (tipo C-A-S-H) y silicatos de magnesio al cabo de 18 meses. Dicha alteración está más favorecida en los experimentos con bajo pH probablemente debido a una mayor recepción de Mg procedente de la bentonita en comparación con los experimentos de alto pH. Por otro lado, los morteros de cemento de alto pH mostraron precipitación de calcita en lugar de hidróxidos o silicatos en la interfase de mortero de cemento. En cuanto a la bentonita, en todos los casos se produjo una acumulación de fases con Mg con alcance de 500 μm desde la interfase. Estas interfases expuestas a los morteros de cemento de alto pH se caracterizaron por tener reflexiones en DRX en torno a los 7,5 Å al cabo de 18 meses, ya visibles a 6 meses en los experimentos con CEM II. Por el contrario, esta alteración no fue observada en las bentonitas expuestas a los morteros de cemento de bajo pH. Este resultado, junto con el mantenimiento de las reflexiones correspondientes a la montmorillonita y los resultados de FTIR sugieren la presencia de brucita intercalada con montmorillonita formando una estructura de pseudo-clorita.

Los resultados obtenidos para las perturbaciones geoquímicas en la interfase mortero de cemento-bentonita en el presente estudio afectan a pequeños espesores entre 100 y 500 μm . Sus características son similares a las observadas en los experimentos de mayor escala espacio-temporal (> 10 años, > 10 m^3 bentonita) en los que, sin embargo, no se encuentran componentes brucíticos y sí filosilicatos tri-octaédricos 2:1 dispersos en espesores < de 2 mm. La reactividad de los morteros de alto pH es mayor aunque no existen diferencias en cuanto al espesor afectado en comparación con el mortero de bajo pH. Este estudio pretende ayudar a ganar confianza en el conocimiento completo y necesario del comportamiento de los materiales que aislarán los residuos nucleares. En este sentido, se ha comprobado cómo la perturbación geoquímica en esta interfase tiende a reducir su impacto con el tiempo. Mientras el tiempo se multiplica 10 veces, el espesor afectado no llega a ser 5 veces mayor dentro de una región que constituye < 1‰ de volumen de bentonita colocada como material de barrera.

AGRADECIMIENTOS

(H2020-NFRP-2014/2015) bajo el acuerdo de subvención nº 662147 (CEBAMA).

REFERENCIAS

Alonso M.C., García Calvo, J.L., Cuevas, J., Turrero, M.J., Fernández, R., Torres, E., Ruiz, A.I., 2017. Interaction processes at the concrete-bentonite interface after 13 years of FEBEX-Plug operation. Part I: Concrete alteration. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 99, 38, <https://doi.org/10.1016/j.pce.2017.03.008>.

CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y TEXTURALES DE PALEOSUELOS ARCILLOSOS DE LA SUBCUENCA DE OLIETE (TERUEL)

LAITA, E., BAULUZ, B., YUSTE, A., AURELL, M., BÁDENAS, B., CANUDO, J.I.

IUCA, Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12, Zaragoza, 50009, laita@unizar.es

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del trabajo de campo y del estudio mineralógico y textural de varios afloramientos de paleosuelos arcillosos localizados en torno a las localidades de Alacón, Josa y Esteruel (Teruel). El objetivo del estudio es determinar la génesis de los paleosuelos y deducir posibles implicaciones paleoclimáticas y paleoambientales.

Los paleosuelos estudiados se desarrollaron en la base de la Formación Blesa (Barremiense, Cretácico Inferior), que es la primera unidad synrift de la subcuenca de Oliete (NE España). Esta formación se compone de sedimentos continentales siliciclásticos y carbonatados que se disponen de manera discordante sobre distintas unidades del Jurásico que presentan evidencias de karstificación (Aurell et al., 2018). En los afloramientos de paleosuelos se diferencian varios niveles arcillosos-margosos de 2 a 10 m de espesor que presentan tonos rojizos, ocreos y violáceos y que contienen abundantes pisoides ferruginosos (1 mm-2 cm).

Se realizó un estudio cualitativo por difracción de rayos X (DRX) tanto de la muestra total como de la fracción inferior a 2 μm y se calcularon las proporciones relativas de las fases presentes utilizando valores de poderes reflectantes de la literatura (Schultz, 1964; Biscaye, 1965). Además, se midió el parámetro FWHM de las reflexiones 001 y 002 de la caolinita en los agregados orientados. Posteriormente, láminas delgadas-pulidas y fragmentos de las muestras fueron estudiadas por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) utilizando imágenes de electrones retrodispersados (BSE) y electrones secundarios (SE) con el objetivo de caracterizar su textura a una mayor resolución y se realizaron análisis puntuales de tipo EDS para poder determinar la composición química de las fases.

Los resultados indican que los paleosuelos están formados principalmente por cuarzo, arcillas, hematites, goethita, anatasa, rutilo, ilmenita, diásporo y cemento carbonatado calcítico. En lo referente a las arcillas, en la fracción inferior a 2 μm se han identificado caolinita, illita, esmectita y de modo ocasional interestratificados I/S. El cuarzo se presenta en forma de fragmentos detríticos de diverso tamaño (10-300 μm) y el cemento calcítico, que es microesparítico, se encuentra cementando la matriz de los paleosuelos y rellenando cavidades.

La caolinita es el único mineral de la arcilla detectado en los niveles inferiores de los paleosuelos, donde su contenido supera el 50% de la muestra total. Se presenta con morfologías planiformes y sin orientación preferente, así como formando agregados de tipo "book" (Figura 1a), lo que indicaría un origen autigénico. El contenido en caolinita, junto con el de óxidos e hidróxidos disminuye hacia el techo de los afloramientos, mientras que el contenido en cuarzo aumenta. Esto coincide con un aumento en la variedad de minerales de la arcilla presentes ya que, en los niveles superiores se reconoce en lugar de caolinita, morfologías más típicas de illita y esmectita (Figura 1b) que tendrían un origen detrítico.

Los pisoides presentan un núcleo y una corteza formada por envueltas concéntricas, ambos compuestos por hematites/goethita, contenidos variables de caolinita y proporciones menores de ilmenita. Al igual

que en la matriz de los paleosuelos, la caolinita se presenta con morfologías platiformes o formando “books” dentro de los pisoides.

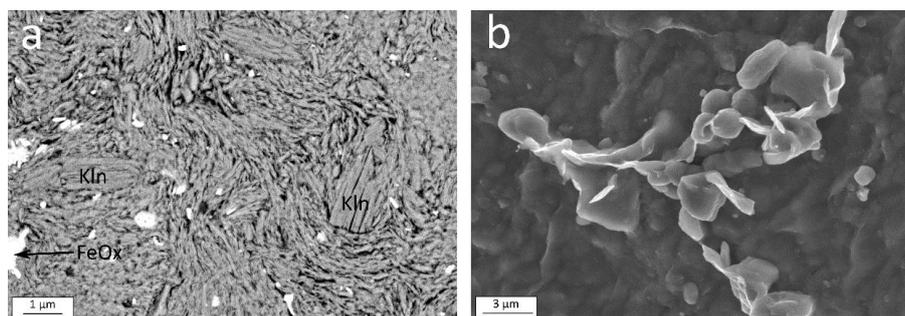


Figura 1: Imágenes de BSE y SE: a) caolinita (kln) en los niveles inferiores y b) illita y/o esmectita en los niveles superiores

La composición mineral de los paleosuelos indica que se trata de suelos lateríticos ricos en caolinita y óxidos que se habrían formado en condiciones climáticas cálidas y húmedas. El mayor contenido en estas fases en los niveles inferiores indica una mayor intensidad de la meteorización química durante su formación, favoreciendo el desarrollo de los procesos edáficos. Sin embargo, el descenso en el contenido en arcillas y óxidos hacia el techo de los afloramientos, junto con el aumento en la variedad de arcillas, indicaría una meteorización química menos intensa. Esto podría estar relacionado con un cambio hacia condiciones de menor humedad y/o temperatura, quizás en relación con un cambio en las condiciones climáticas. Dicho cambio se produciría a nivel regional, ya que en todos los afloramientos de paleosuelos estudiados se registran las mismas variaciones de base a techo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación para el estudio al Fondo Europeo de Desarrollo Regional y el Gobierno de Aragón (Grupo Aragosaurus: Recursos Geológicos y Paleoambientes), número de concesión CGL2017-85038-P, así como al proyecto RTI2018-093419-B-100 (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades).

REFERENCIAS

- Aurell, M., Soria, A.R., Bádenas, B., Liesa, C.L., Canudo, J.I., Gasca, J.M., Moreno-Azanza, M., Medrano-Aguado, E., Meléndez, A. 2018. Barremian synrift sedimentation in the Oliete sub-basin (Iberian Basin, Spain): palaeogeographical evolution and distribution of vertebrate remains. *Journal of Iberian Geology*, 44, 285-308.
- Biscaye, P.E. 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and ocean. *Geological Society of American Bulletin*, 76, 803-832.
- Schultz, L.G. 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre shale. *USGS Professional Paper*, 391-C, 31.

EXPANSIÓN LIBRE DE UNA BENTONITA BAJO FLUJO CONTROLADO

GUTIÉRREZ-ÁLVAREZ, C., VILLAR, M.V., IGLESIAS, R.J.

CIEMAT, Av. Complutense 40, Madrid, 28040, carlos.Gutierrez@ciemat.es

La bentonita compactada se ha propuesto como material de barrera para garantizar la seguridad de almacenamientos geológicos de residuos radiactivos. Al ser un material expansivo se deforma sustancialmente con los cambios de humedad, lo que da lugar a importantes cambios en su densidad, especialmente cuando su expansión rellena huecos en la barrera. Para comprender este comportamiento hidro-mecánico se ha realizado una serie de ensayos, en los que se compacta una muestra de bentonita en una celda y se deja un pequeño hueco en la parte superior, mientras que se hidrata por la parte inferior mediante un flujo de $0,07 \text{ cm}^3/\text{h}$ de agua desionizada (Figura 1). La bentonita usada es la FEBEX, procedente de la región de Cabo de Gata. Las muestras, de 50 mm de diámetro y 26 mm de altura, se compactaron a densidad seca de $1,7 \text{ g/cm}^3$ con humedad higroscópica ($\sim 14\%$). El hueco de 9 mm de altura en la parte superior de la celda permite que la muestra hinche al hidratarse.

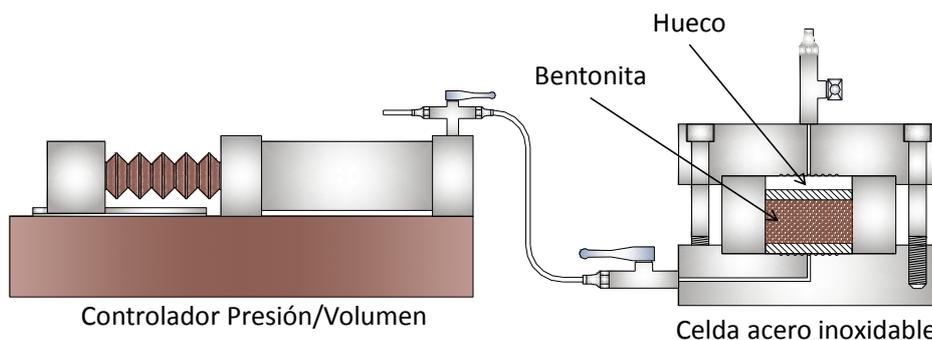


Figura 1: Representación esquemática del ensayo GAP-liquid

Al finalizar el ensayo la muestra se midió y cortó en secciones transversales en las que se determinó la humedad, la densidad seca y la distribución del tamaño de poros mediante intrusión de mercurio. Se realizaron cinco ensayos, desmontados tras diferentes periodos de tiempo. Esto permitió comprobar la evolución de la altura del hueco y del grado de saturación de la muestra (Figura 2). Después de alrededor de 30 días el hueco se cerró totalmente, con lo que la densidad de la bentonita disminuyó hasta $1,23 \text{ g/cm}^3$, y su grado de saturación alcanzó el 100 % (humedad de 44,9%).

La humedad y la densidad seca determinadas al desmontar el ensayo en las diferentes secciones de la muestra se pueden ver en la Figura 3. Lógicamente la humedad aumentó con el tiempo de ensayo, siendo siempre mayor en la zona de hidratación, es decir, la base de la muestra. La densidad seca global disminuyó a medida que la muestra hinchaba y se reducía el hueco en la parte superior, siendo la densidad menor hacia la zona de hidratación.

Estos cambios de humedad y densidad se reflejaron también en la distribución del tamaño de poros. Aunque el volumen de poros menores que 200 nm era mayor inicialmente (Figura 4, izq.), el índice de poros correspondiente a poros mayores de 200 nm (macroporos, e_M) aumentó con el tiempo respecto al de poros menores (e_m) (Figura 4, dcha).

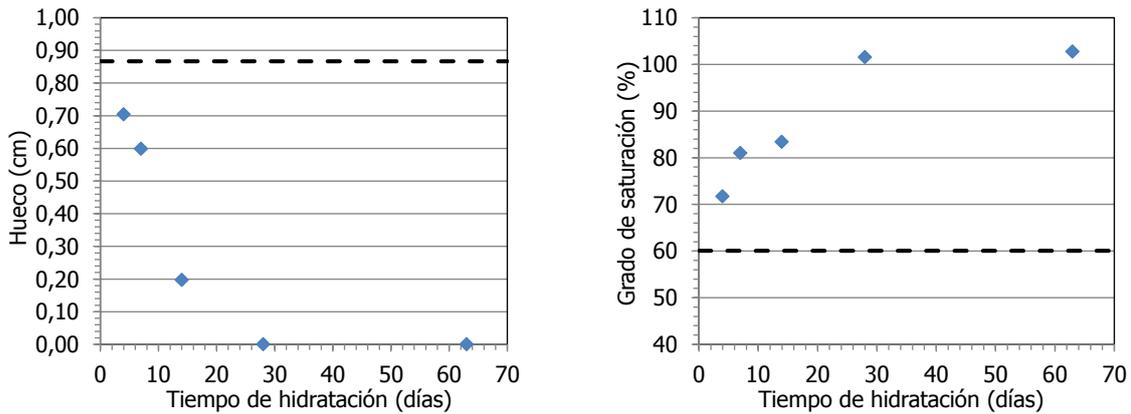


Figura 2: Evolución de la altura del hueco superior y el grado de saturación de la bentonita durante la infiltración. Las líneas discontinuas indican los valores iniciales

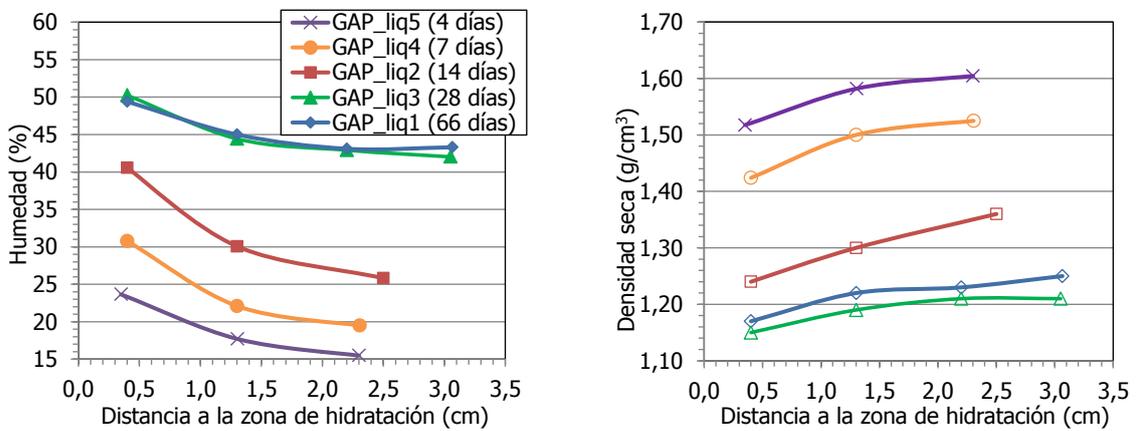


Figura 3: Humedad y densidad seca final en diferentes secciones de las muestras

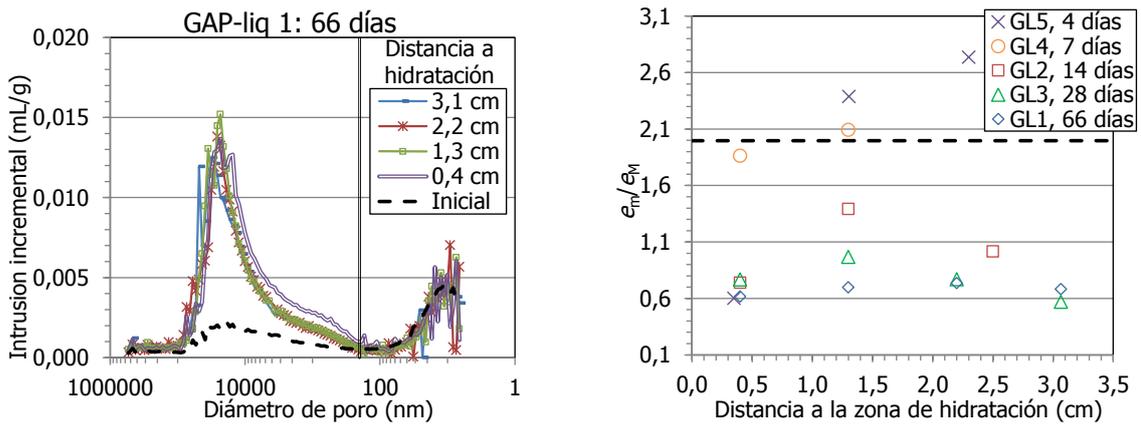


Figura 4: Ejemplo de curvas de intrusión incremental de mercurio (izq). Relación entre índice de poros correspondiente a poros menores (e_m) y mayores (e_M) de 200 nm (dcha)

AGRADECIMIENTOS

Financiado a través del proyecto BEACON (Euratom research and training programme 2014–2018, grant agreement number 745942).

CAMBIOS EN EL COMPLEJO DE CAMBIO DE LA BENTONITA EN ENSAYOS EDOMÉTRICOS

VILLAR, M.V., IGLESIAS, R.J., MELÓN, A.M., GONZÁLEZ, A.E.

CIEMAT. Av. Complutense 40, Madrid, 28040, mv.villar@ciemat.es, rubenjavier.iglesias@ciemat.es,
ana.melon@ciemat.es, ester.gonzalez@ciemat.es

La salinidad del agua de saturación afecta a la capacidad de hinchamiento de los materiales expansivos. En el contexto de las barreras de bentonita previstas en el almacenamiento geológico de residuos radiactivos, esta cuestión es relevante, puesto que la salinidad del agua subterránea puede cambiar durante la operación de la instalación, con lo que podría modificarse una de las funciones de seguridad de la barrera, su capacidad de hinchamiento y sellado. Para evaluar este efecto en laboratorio se suelen realizar ensayos de hinchamiento en edómetro en los que se varía la concentración y el catión predominante de las disoluciones utilizadas para saturar la muestra. Este tipo de ensayos de laboratorio revela sistemáticamente una disminución de la capacidad de hinchamiento del material con el aumento de la salinidad, que es menos importante cuando la densidad de la bentonita es alta y la carga a la que está sometida elevada. El grado de disminución depende también del tipo de catión predominante en la solución. Estas observaciones suelen explicarse por los cambios de espesor de la doble capa difusa y los procesos de intercambio catiónico entre la solución y la bentonita, aunque estos últimos raramente se comprueban.

El objeto de este trabajo ha sido cuantificar, mediante ensayos en edómetro, las modificaciones en el complejo de cambio que se producen al saturar dos tipos de bentonita (FEBEX y MX-80), compactada a densidad seca de $1,6 \text{ g/cm}^3$ y saturada con disoluciones de diferente concentración. La bentonita FEBEX, con ~92% de montmorillonita, contiene predominantemente cationes divalentes en el complejo de cambio (Ca^{2+} : 33, Mg^{2+} : 33, Na^+ : 28 meq/100 g) y la bentonita MX-80, con un contenido de montmorillonita entre 65 y 82%, mayoritariamente sodio (Ca^{2+} : 29, Mg^{2+} : 8, Na^+ : 49 meq/100 g). Por tanto, para potenciar las reacciones de intercambio, las muestras de FEBEX se saturaron con disoluciones de NaCl y las de MX-80 con disoluciones de CaCl_2 . Se realizaron ensayos en los que se saturaron las muestras manteniendo volumen constante (presión de hinchamiento) y otros sometiéndola a una pequeña carga vertical (0,1 MPa), y su duración estuvo comprendida entre 4 y 125 días, para comprobar también la cinética de los procesos. Al final de los ensayos, además de comprobar la humedad de la bentonita, se determinaron las sales solubles, el espaciado basal y la composición del complejo de cambio. Para esta última determinación se utilizó una solución 0,5 M de CsNO_3 a pH 8,2 (Sawhney, 1970).

Como era de esperar, tanto la deformación por hinchamiento como la presión de hinchamiento disminuyeron al aumentar la concentración de la disolución, más notablemente para la bentonita MX-80 (Figura 1). El complejo de cambio de ambas bentonitas se modificó durante las determinaciones. El sodio intercambiable de la MX-80 quedó finalmente reemplazado casi completamente por calcio, incluso cuando se usó la concentración más baja (0,1 M). La carga aplicada en el edómetro no tuvo un efecto claro sobre este intercambio. Sin embargo, el tiempo de ensayo sí lo tuvo, puesto que hasta los 80 días no se alcanzó una composición estable del complejo de cambio (Figura 2, izquierda). En el caso de la bentonita FEBEX, la incorporación de sodio al complejo de cambio fue también mayor cuanto mayor fue la concentración de la disolución y de la misma manera, el efecto de la carga aplicada no resultó claro (Figura 2, derecha). A diferencia de lo observado para MX-80, incluso en los ensayos más

largos realizados (60 días) los cationes divalentes mantuvieron concentraciones relevantes en el complejo de cambio, sobre todo para las disoluciones de concentraciones más bajas.

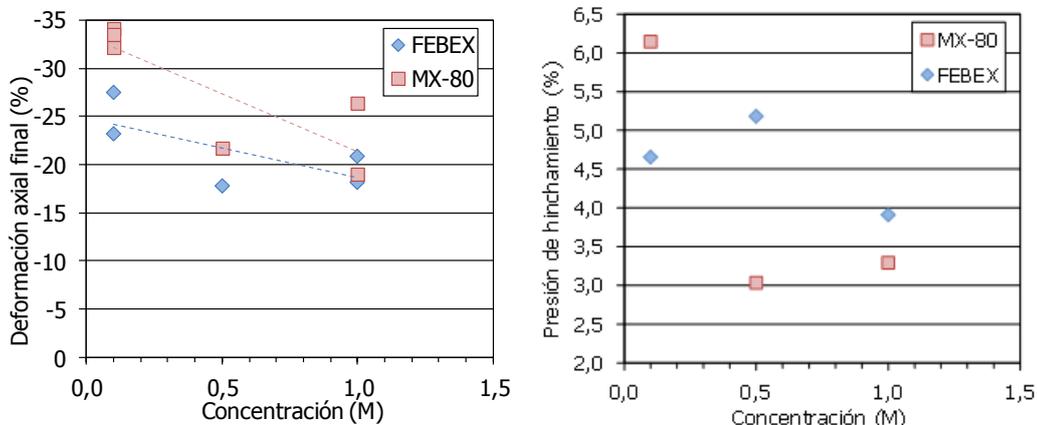


Figura 1: Resultados de los ensayos de hinchamiento bajo carga (izquierda) y presión de hinchamiento (derecha)

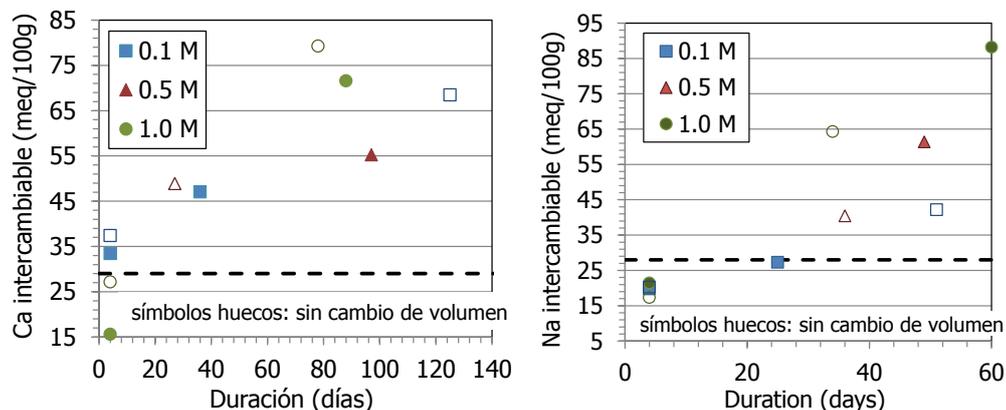


Figura 2: Principales cationes intercambiables al final de los ensayos de hinchamiento con MX-80 (izquierda) y FEBEX (derecha). Las líneas discontinuas indican la concentración inicial

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se ha financiado a través del Anexo XLII del Acuerdo Marco ENRESA-CIEMAT.

REFERENCIAS

Sawhney, B.L. 1970. Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral microstructure. *Clays and Clay Minerals*, 18, 47-52.

ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VNIR-SWIR DE BENTONITAS ESPAÑOLAS

LORENZO, A.¹, MORALES, J.¹, GARCÍA-VICENTE, A.¹, GARCÍA-ROMERO, E.²⁻³, SUÁREZ, M.¹

¹ Departamento de Geología, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, S/N, 37008 Salamanca.

adrianlorenzo@usal.es

² Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid. Av. José Antonio Novais, Madrid, 28014.

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

La espectroscopia VNIR-SWIR es una técnica de identificación mineral, rápida, sencilla, y de bajo coste económico, que no requiere preparación previa de la muestra y que se puede aplicar directamente en el campo. En este trabajo se estudian materiales representativos de los principales yacimientos de bentonitas de España mediante esta técnica con el fin de conocer su composición mineralógica.

Los materiales han sido previamente caracterizados mediante DRX y análisis químico. Se han analizado un total de 10 muestras utilizando un espectrorradiómetro de campo ASD FieldSpec 4 Standard-Res correspondientes a tres áreas geográficas diferentes: 1) Cabo de Gata: CAR1 y CAR2 (yacimiento de Cortijo de Archidona), LTBB y LTBV (yacimiento de Los Trancos) y MM (yacimiento de Morrón de Mateo); 2) Cuenca del Duero: NAV5 (yacimiento de Tamame de Sayago); y 3) Cuenca del Tajo: ESB6 y ESB2 (yacimiento de Esquivias) y ROS y VER (yacimiento del Cerro del Águila).

Los espectros obtenidos en el intervalo NIR-SWIR se encuentran en la Figura 1. En ella se observan bandas de absorción características de las esmectitas a diferentes longitudes de onda, indicando la alta pureza de las muestras. Los espectros de las muestras ESB6 y VER presentan menor profundidad de los rasgos de adsorción debido, entre otras causas, a la existencia de una cierta proporción de cuarzo e illita.

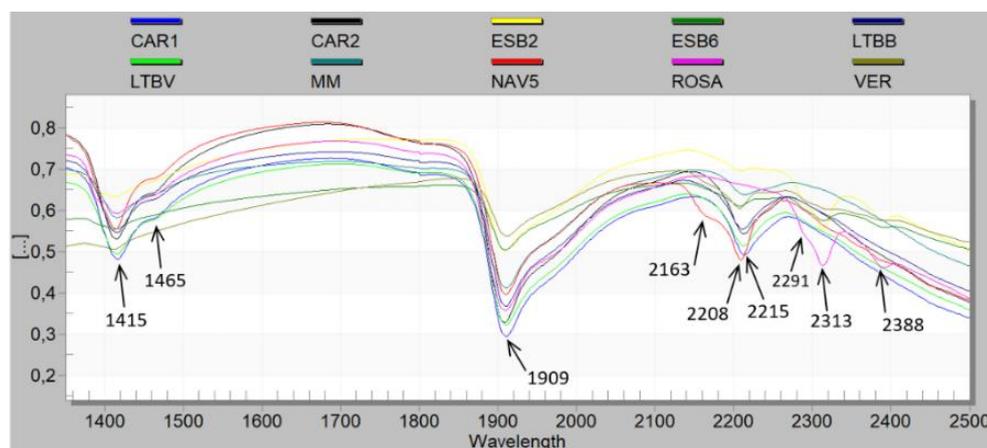


Figura 1: Espectros en el intervalo NIR-SWIR con las indicación de los principales rasgos de absorción, (λ en nm)

Los rasgos o bandas de adsorción característicos de las esmectitas están principalmente relacionados con las vibraciones de los grupos OH^- debidos al agua interlaminar y a los enlaces M-OH^- de la capa octaédrica. Hunt y Salisbury, (1970); Hunt, (1977); Hunt y Ashley (1979); Clarck *et al.*, (1990); Bishop *et al.*, (2008); y García-Rivas, (2018) asocian las bandas de 1415 nm, 1465 nm y 1909 al H_2O de los cationes interlaminares hidratados; las bandas de 2208 nm y 2215 nm a la vibración del enlace Al-OH^- de la capa

octaédrica (indicando carácter dioctaédrico); y las bandas de 2291 y 2388 nm a la vibración del enlace Mg-OH⁻ de la capa octaédrica (indicando carácter trioctaédrico). Con esta técnica se observan las diferencias entre las muestras dioctaédricas del Cabo de Gata y de Tamame de Sayago de la Cuenca del Duero y las muestras trioctaédricas de la Cuenca del Tajo.

Esta asignación de bandas realizada en base a datos bibliográficos ha sido confirmada mediante análisis estadístico relacionando los datos de intensidad de la segunda derivada de los espectros con los parámetros cristaloquímicos obtenidos mediante AEM. Se han encontrado altos coeficientes de correlación positivos entre las intensidades de las bandas de 2208 nm y 2215 nm y el contenido de Al^{IV} y negativos con el número de cationes octaédricos (> 0.8). Del mismo modo los coeficientes de correlación entre las intensidades de las bandas de 2291 nm, 2313 nm y 2388 nm y el contenido de Mg^{IV} y la suma de cationes octaédricos son también muy elevados (> 0.9), validando la asignación de bandas anteriormente mencionada. De acuerdo a este análisis estadístico, el origen estructural del rasgo de absorción a 2163 nm, especialmente intenso en la muestra NAV5, podría estar relacionado con la presencia de sustituciones de Si por Al en la capa tetraédrica. Esto se deduce porque se observa cómo la banda de 2163 nm tiene una elevada Correlación de Pearson (0.84), con muy baja significación bilateral (0.002) negativa con el Si, y por tanto, con la carga tetraédrica; y positiva con el Al^{IV}, lo que nos indica que el origen de este rasgo de absorción estaría relacionado de alguna manera con los enlaces Al-O de la capa tetraédrica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación al MINECO mediante el proyecto CGL2016-77005-R.

REFERENCIAS

- Bishop, J.L., Janice L., Pieters, Carlé M., Edwards, John O. 1994. Infrared Spectroscopic analyses on the nature of water on Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 42(6), 702-716.
- Clark, R.N., King, T.V.V., Klejwa, M., Swayze, G.A., Vergo, N. 1990. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *Journal of Geophysical Research*, 95, 12653–12680.
- García-Rivas, J. 2018. *Cristaloquímica y Génesis de Arcillas Magnésicas*. Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca, 408 pp.
- Hunt, G.R. 1977. Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. *Geophysics*, 42, pp 501–513.
- Hunt, G.R. y Ashley, R.P. 1979. Spectra of altered rocks in the visible and near infrared. *Economic Geology*, 74, pp 1613–1629.
- Hunt, G.R. y Salisbury, J.W. 1970. Visible and Near-Infrared Spectra of Minerals and Rocks: I. Silicate Minerals. *Modern Geology*, 1, 283–300.

ESTUDIO MINERALÓGICO MEDIANTE ESPECTRORADIOMETRÍA DE CAMPO DEL YACIMIENTO DE ARCILLAS ESPECIALES DE TAMAME DE SAYAGO (ZAMORA)

GARCÍA-VICENTE, A.¹, LORENZO, A.¹, MORALES, J.¹, GARCÍA-MELÉNDEZ, E.², GARCÍA-ROMERO, E.³⁻⁴, SUÁREZ, M.¹

¹ Departamento de Geología, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, S/N, 37008 Salamanca.
andrea_gar@usal.es

² Departamento de Geografía y Geología. Universidad de León. Facultad de Ciencias Ambientales.
Campus de Vegazana s/n, León, 24071.

³ Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid. Av. José Antonio Novais, Madrid, 28014.

⁴ Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), Madrid, 28040

En este trabajo se estudia la aplicación de la espectroradiometría de campo a la semicuantificación de los minerales arcillosos presentes en el yacimiento de arcillas especiales de Tamame de Sayago (Zamora) con el fin de realizar una clasificación inmediata de los materiales en el frente de cantera. La técnica utilizada es la espectroradiometría de campo. La espectroscopía VNIR-SWIR permite la identificación mineralógica de los materiales del yacimiento, así como la adquisición y el tratamiento de un elevado número de datos de manera rápida y sencilla. Puesto que caolinita y esmectita presentan rasgos de absorción característicos y diferenciadores en el intervalo de longitudes de onda estudiado, los espectros ayudan a la clasificación de los materiales en el frente de cantera y en la planta de tratamiento. Los materiales del yacimiento de arcillas especiales de Tamame de Sayago presentan esmectitas y caolinita como minerales mayoritarios, pudiendo encontrarse estos en todas las proporciones posibles (Manchado et al., 2007). La distinta proporción de estos minerales arcillosos da lugar a la clasificación en la planta de tratamiento en cinco categorías con diferentes usos industriales.

El estudio espectroscópico VNIR-SWIR en muestras de campo se realizó obteniendo los espectros 1) directamente sobre el frente de cantera, 2) en laboratorio sobre las muestras recogidas en el punto de medida y granuladas y 3) en laboratorio sobre las muestras recogidas en el punto de medida y pulverizadas. La diferencia entre los dos últimos tipos de espectros es la reflectancia global, que es superior para las muestras molidas. Todos los espectros están marcados por las bandas de absorción debidas a los modos de vibración del agua de las esmectitas y los grupos OH⁻ enlazados a cationes octaédricos de esmectitas y caolinita, presentando tres importantes bandas de absorción centradas a 1400 nm, 1900 nm y 2200 nm (Figura 1 y Figura 2). El estado de hidratación homogéneo de las muestras pulverizadas facilitó el análisis comparativo de los espectros ya que la presencia de agua adsorbida depende en el frente de cantera no sólo del tipo de mineral mayoritario sino también de la posición en el mismo. Como puede observarse en las Figuras 1 y 2 hay una clara diferencia entre los materiales ricos en esmectita y los ricos en caolinita. En los espectros de muestras ricas en esmectitas las bandas relacionadas con la vibración de los grupos OH⁻ en las moléculas de agua (a ~1400 nm y 1900 nm) tiene mucha mayor intensidad, como es lógico debido a la presencia de agua interlaminar. Los materiales ricos en caolinita muestran menor intensidad de estas bandas y se caracterizan por la presencia de pequeños rasgos de absorción a mayor longitud de onda (2222 nm, 2294 nm y 2382nm). La normalización de los espectros mediante la segunda derivada de los mismos permite la semicuantificación de los minerales arcillosos en los espectros de laboratorio utilizando las intensidades de los rasgos de absorción característicos así como realizar la clasificación de los materiales en los cinco tipos industriales en los espectros de campo. La limitación del método a la hora de cuantificar los

minerales en campo es la variabilidad del contenido de agua absorbida de los materiales en campo, ya que no puede controlarse el estado de hidratación del yacimiento.

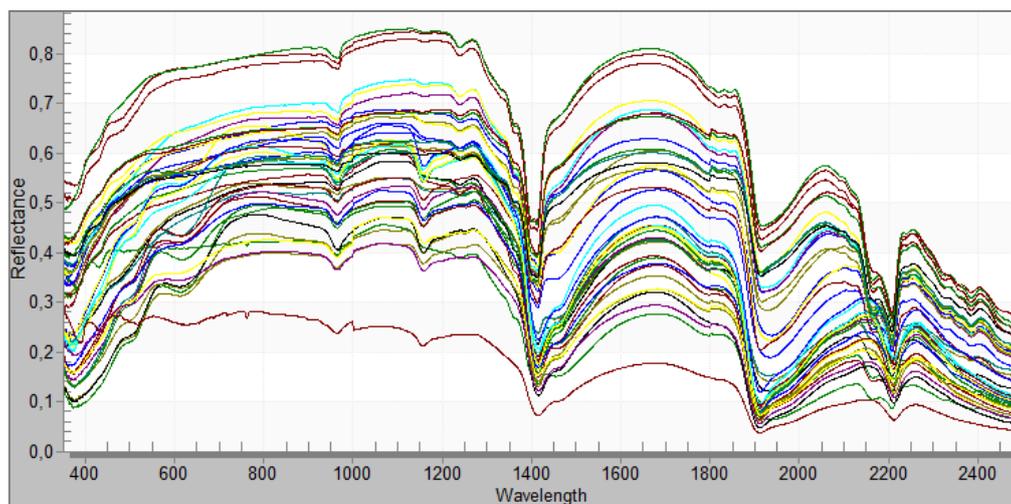


Figura 1: Espectros de campo

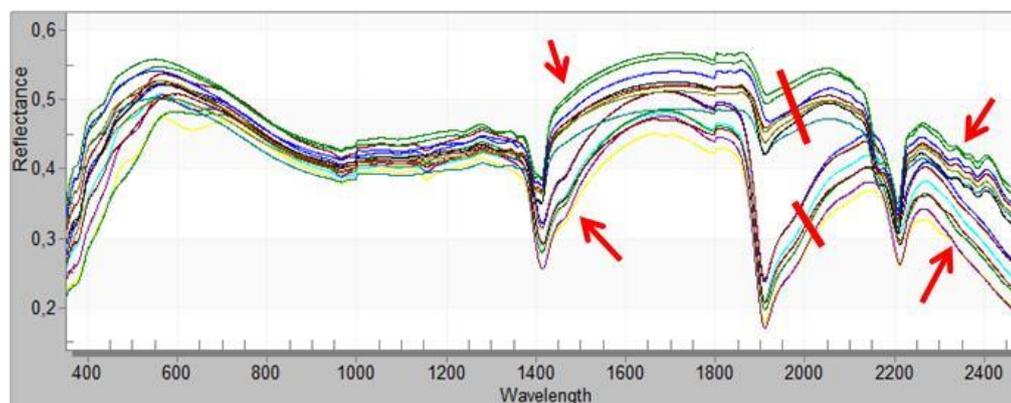


Figura 2: Espectros de las muestras de campo. Fracción de “roca pulverizada”. Flechas y líneas rojas: vibraciones grupos OH⁻

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al MINECO mediante los proyectos CGL2016-77005-R y ESP2017-89045-R, y proyecto LE169G18 de la Junta de Castilla y León.

REFERENCIAS

Manchado, E.M., García-Romero, E., Suárez, M. 2007. Mineralogical study of the kaolinite deposit from Tamame de Sayago (Zamora, Spain). Abstract book, Euroclay.

COMPOSICIÓN Y MINERALOGÍA DE SUELOS SALINOS EN CLUJ (RUMANÍA)

GARCÍA-ESPAÑA, L.¹, SORIANO, M.D.², PONS, V.¹

¹ Facultad de Farmacia, Universitat de València, Vicente Andrés Estellés s/n, València, 46100,

Laugar@uv.es

² Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural, Cami de Vera s/n. Universitat

Politécnica de València, València, 46021, asoriano@prv.upv.es

La salina de Turda (Cluj, Rumania) se localiza en la cuenca tectónica de Transilvania, superpuesta a la zona tectónica salina del este de Transilvania, representada por las formaciones localizadas en las áreas de las poblaciones de Praid y Sovata, el Anticlinal de las poblaciones de Corund y Turda y el Sinclinal del municipio de Cojocna. Cubre un área de aproximadamente 45 km² y tiene un espesor de unos 250 m. Con topografía suave y ondulada con alternancia de margas, areniscas y conglomerados, cretácicos, paleógenos y neógenos, esta reserva geológica se estima en 38.750 millones de toneladas y la mina de sal Turda se conoce desde la época romana y su explotación fue entre 1075 y 1992.

La explotación sistemática del yacimiento se inició en la minería a cielo abierto y posteriormente subterránea. Las altitudes en el área de la aldea de Praid están entre 460 m y 1062m (picos de Salt Hill y de Sălao-Firtu). Es el depósito de sal más grande del país entre 2,7 a 3 km de profundidad. Según el modelo lagunar propuesto por Paučă (1967), la formación de evaporitas en la cuenca tectónica de Transilvania fue debida a la llegada de aguas cargadas de NaCl y sales complejas de K y Mg menos solubles que se depositaron en forma de dolomitas. El origen de las sales en la laguna de Transilvania fue debido a la llegada de aguas cargadas de cloruro sódico y sales complejas de potasio y magnesio con temperaturas de 70°C, que al entrar en la laguna de Transilvania se enfriaron y depositaron mayoritariamente como halita. La deposición de sal fue desigual, a lo largo de la cuenca de Transilvania, dependiendo de las variaciones del grado de saturación de sales del agua, la entrada de material terrígeno y la variación estacional de las condiciones climáticas, lo cual se manifiesta por su aspecto con alternancia de niveles de sal blancas puras junto a niveles de sal gris. La sal blanca corresponde a una sedimentación en clima cálido, mientras que los niveles grises corresponden a estaciones de fuertes lluvias y a la intensa entrada de material terrígeno. Según Paučă (1967), el diapirismo depende del contenido y del espesor de los depósitos con una etapa de diapirismo proximal. En la zona de Turda los fenómenos de hundimiento asociados a la disolución de las evaporitas, generan un paisaje kárstico característico. La alternancia de capas de marga y arcilla, con arena e intercalación de capas más resistentes a la erosión dieron lugar a equilibrios frágiles que se manifiesta en el Pleistoceno, a través de los deslizamientos (Mac, 1970; Tovissi, et al., 1970).

Con objeto de evaluar la influencia del material parental salino en las propiedades de los suelos, se procedió al muestreo y descripción de dos perfiles de suelo representativos complementados con 8 muestras de suelos compuestas distribuidas por la cuenca; éstas se tomaron con una barrena manual de 6.5 cm de diámetro a una profundidad de 20 cm. Las muestras de suelo se prepararon para el análisis de laboratorio mediante secado a 105°C y se tamizaron con un tamiz de 2 mm. Para el extracto de saturación se preparó una pasta de 400 g de suelo y agua destilada, realizando la succión con un embudo Buchner. Se determinó la textura mediante la Pipeta de Robinson, así como retención de agua, pH y CE, ESP (MAPA, 1988). La extracción de arcillas se llevó a cabo mediante sifonado de los 10 cm superiores tras 8 horas de sedimentación. Mineralogía arcilla por difracción de rayos-X, en láminas orientadas, saturadas con Mg, Mg glicerol y K. Se identifican las señales de caolinita a 7Å que desaparecen con potasio calentadas a 550°C durante dos horas (estimación semicuantitativa, Martín, 2004), es frecuente la presencia de illita, pero no se aprecian arcillas expandibles. Los depósitos evaporíticos muestran suelos con yeso, anhidrita, sal de potasio y celestina. Los análisis espectrales muestran contenido en calcio, cloruro, y hierro y el cinc.



Figura 1: Panorámica del área de estudio. Precipitación de sal. Aspecto macroscópico

Encontramos por una parte suelos jóvenes de tipo Solonchak (*WRB-FAO*, 1998), con composición similar al material de origen y mezcla de sedimentos finos limos y arcillas. El perfil de suelo con escasa diferenciación edáfica posee una secuencia de horizontes ($A/C_1/C_2$), texturas limosas o limo arcillosas y estructura degradada, moderado contenido en CaCO_3 y NaHCO_3 , el pH ligeramente elevado (7,5 - 8,5) debido posiblemente a la abundancia en sales y moderado contenido en materia orgánica. moderada salinidad (valores puntuales de 15 dS m^{-1} y medios entre 2 y $8 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$). Por otra parte, en las zonas deprimidas con acumulación de sales elevada se localizan horizontes Bna debidos a la acumulación de sodio, con valores altos de pH y conductividad eléctrica. El horizonte Ck posee una textura con fracciones finas, (40-60% de limo). El perfil es de tipo A/Btn/Ck con horizonte superficial pardo-oscuro, y un horizonte nátrico con una estructura columnar alterada. Bajo el horizonte nátrico aparece un horizonte cálcico, por lo que el pH supera el valor de 8,5 lo que indica la presencia de carbonato sódico. Los altos niveles de sodio cambiante han afectado a la capa arable del suelo, tanto directamente con la toxicidad del elemento y una vegetación especializada, o de forma indirecta al generar una estructura muy deteriorada. Estos materiales salino-sódicos poseen en las bases de cambio el sodio como catión dominante y valores de ESP entre 10-26%, causante de la dispersión de las arcillas y de la escasa estabilidad estructural (8 y 15%). Estos suelos se identifican como Solonetz cálcicos, suelos típicos de depresiones, con una capa freática de aguas salinas y con elevada concentración de sales solubles que ascienden por capilaridad acumulándose en la superficie del suelo (Batlle-Sales, et al., 2016).

REFERENCIAS

- Batlle-Sales, J., Peris, J., Ferrandis, M. 2016. Multi-Temporal Soil Salinity Assessment at a Detailed Scale for Discriminating Halophytes Distribution. *Halophytes for Food Security in Dry Lands*, 2016, 17-35, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801854-5.00002-9>.
- Beutekspacher, H., Van Der Marel, H. W. 1968. *Atlas of electron microscopy and their admixtures*. Elsevier Publ. Co. Amsterdam. 333p.
- FAO: World Reference Base for Soil Resources, by ISSS–ISRIC–FAO. *World Soil Resources Reports 84*. FAO, Rome 1998.
- Mac, I. 1972. Suprafețele de nivelare din Subcarpații transilvăneni dintre Mureș și Olt, St. Univ. "Babeș-Bolyai", Ser. Geogr., XVI, fasc. 2.
- MAPA, 1988. *Métodos Oficiales de Análisis*. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.
- Martín, D. 2004. [X-Ray diffraction analysis](#)
- Pauca, M. 1967. *Zăcămintele de evaporite din România*, Edit. Academiei, București.
- Tovissi, I. 1970. Contribuții la problema analizei dinamicii versanților, *Studia Univ. "Babeș-Bolyai"*, Ser. Geogr., 1, 23.

ENSAMBLADO MEDIANTE PROCESOS SOL-GEL DE PARTÍCULAS DE ARCILLAS LAMINARES Y FIBROSAS

ARANDA, P., GÓMEZ-AVILÉS, A., RUIZ-HITZKY, E.

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. Calle Sor Juana Inés de la Cruz 3, Madrid, 28049,
pilar.aranda@csic.es

En los últimos años, las arcillas microfibrosas (sepiolita y paligorskita) están atrayendo un interés creciente como nanoplataformas prometedoras para la inmovilización de diversos tipos de nanopartículas (NPs), dando lugar a materiales nanoestructurados de interés en numerosas aplicaciones avanzadas que incluyen desde adsorbentes y catalizadores para la remediación ambiental, a materiales fotoactivos, componentes en dispositivos electroquímicos o en sistemas para dispensación controlada de medicamentos, entre otros (Aranda y Ruiz-Hitzky, 2018). Entre las metodologías para producir el ensamblado de NPs de diversa naturaleza (SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Fe_3O_4 ,...) a estos silicatos, se incluyen entre otras el uso de procesos sol-gel los cuales permiten la generación *in situ* de NPs de sílice y óxidos metálicos a partir de sus alcóxidos correspondientes (Aranda y col., 2008; Gómez-Avilés y col., 2013; Belver y col., 2013; Pérez-Carvajal y col., 2016). El uso de organoarcillas derivadas de arcillas fibrosas favorece igualmente que las NPs de óxido formado *in situ* permanezcan unidas a la superficie externa del silicato a través de sus grupos silanoles estructurales (Gómez-Avilés y col., 2013).

En esta comunicación mostraremos cómo las metodologías basadas en sol-gel en combinación con el uso de organoarcillas (Ruiz-Hitzky y Aranda, 2014) pueden aplicarse también para producir materiales nanoarquitecturados resultantes del ensamblaje directo entre arcillas de tipo laminar como las esmectitas y fibrosas como la sepiolita (Figura 1). Así, se ha comprobado la posibilidad de ensamblar una montmorillonita (Standard SWy-1, County Creek, Wyoming, USA, obtenida del Source Clay Repository de la Clay Minerals Society) y una sepiolita de Vallecas-Vicálvaro (Pangel®S9, producto de grado reológico comercializado por Tolsa SA), modificadas con varios tipos de cationes orgánicos, utilizando alcóxidos de silicio del tipo del tetrametilortosilicato y el tetraetilortosilicato, entre otros, como precursores de la matriz silícica. Las nanopartículas de sílice generadas *in situ* mediante el proceso sol-gel favorecen la exfoliación del silicato laminar y constituyen un elemento fundamental en la cohesión y consolidación entre las NPs de los dos tipos de arcillas involucrados, al actuar como componente de cementación entre sus partículas. Por esta razón, los sólidos resultantes muestran alta porosidad y área superficial (típicamente $>350 \text{ m}^2/\text{g}$), así como propiedades de intercambio catiónico. Se ha comprobado que los materiales resultantes se asemejan morfológica y estructuralmente a los denominados “cuero de montaña” encontrados en la Naturaleza (Esquivel y col., 2005). Este estudio constituye un primer paso hacia la producción de materiales nanoarquitecturados más sofisticados, ya que la metodología puede ampliarse utilizando otros alcóxidos metálicos (por ejemplo, Ti, Al, Zr...) de interés, por ejemplo, en catálisis.

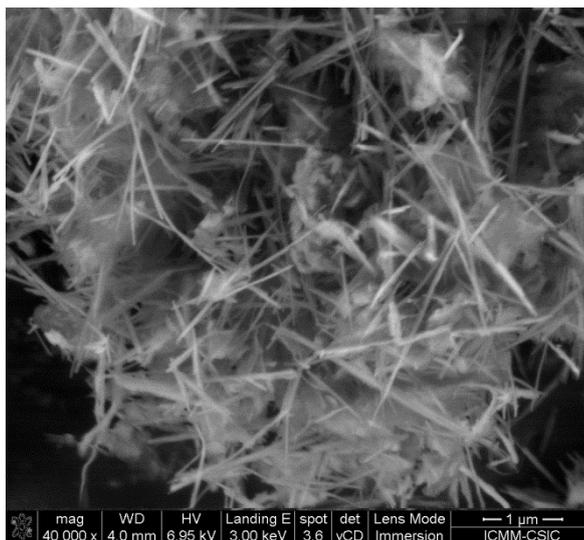


Figura 1: Imagen FE-SEM del material nanoarquitecturado montmorillonita-sepiolita/SiO₂ preparado vía sol-gel a partir de las organoarcillas que incorporan iones hexadeciltrimetilamonio y de tetrametoxiortosilicato como precursor de la sílice (proporciones: montmorillonita:sepiolita 1:2 y arcillas:sílice 1:1)

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al MINECO y la UE (proyecto MAT2015-71117-R) y al CSIC (Programa I3P).

REFERENCIAS

- Aranda, P., Kun, R., Martín-Luengo, M.A., Letaïef, S., Dékány, I., Ruiz-Hitzky, E. 2008. Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route. *Chemistry of Materials*, 20, 84–89.
- Aranda, A. Ruiz-Hitzky, E. 2018. Immobilization of nanoparticles on fibrous clay surfaces: towards promising nanoplatforms for advanced functional applications. *The Chemical Record*, 18, 1125–1137.
- Belver, C., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. 2013. Silica/alumina-sepiolite nanoarchitectures. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 7477–7467.
- Esquivel, E.V., Murra, L.E.T., Lopeza, M.I., Goodellb, P.C. 2005. TEM observations of a 30-million-year-old mountain leather nanofiber mineral composite. *Materials Characterization*, 54, 458–465.
- Gómez-Avilés, A., Aranda, P., Fernandes, F.M., Belver, C., Ruiz-Hitzky, E. 2013. Silica-sepiolite nanoarchitectures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, 2897-2907.
- Perez-Carvajal, J., Aranda, A., Obregón, S., Colón, G., Ruiz-Hitzky, E. 2016. TiO₂-clay based nanoarchitectures for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Microporous and Mesoporous Materials*, 222, 120–127.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P. 2014. Novel architectures in porous materials based on clays. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 70, 307–316.

DETERMINACIÓN DEL FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ EN POSICIONES OCTAÉDRICAS DE MONTMORILLONITA Y CAOLINITA MEDIANTE DIFRACCIÓN DE NEUTRONES

LOSA-ADAMS, E.¹, GIL-LOZANO, C.², HOSER, A.³, FAIRÉN², A.G., GAGO-DUPOURT. L.¹

¹ Universidad de Vigo, Campus as Lagoas, Vigo, 36200, elosa@uvigo.es

² Centro de Astrobiología (CSIC-INTA), Torrejón de Ardoz (Madrid), 28850, cgil@cab.inta-csic.es

³HZB.Hahn-Meitner-Platz, Berlín (Alemania), 114109, hoser@helmholtz-berlin.de

Desde hace décadas se viene estudiando el sistema isotópico formado por $^7\text{Li}/^6\text{Li}$, como un importante marcador de las condiciones de meteorización. La liberación del Li durante la disolución de los minerales primarios no implica fraccionamiento, sin embargo, su incorporación a determinados minerales secundarios –los minerales de arcilla en particular– es selectiva, favoreciéndose la adsorción del isótopo ligero, ^6Li , mediante el fraccionamiento de tipo Rayleigh. En la Tierra, habitualmente se determina la relación $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ en el agua de meteorización. Sin embargo, su aplicación al estudio de la meteorización en el pasado, como es caso de Marte, requiere medir el fraccionamiento en las fases sólidas. Por ello, es necesario determinar si el fraccionamiento, asociado a posiciones estructurales, es irreversible, ya que solo en ese caso el estudio de la firma isotópica del litio puede ser útil como indicador de condiciones de meteorización en el pasado (Fairén et al., 2011). Las técnicas de sustitución isotópica combinadas con las de difracción de neutrones, han sido clásicamente utilizadas para diferenciar la posición de un determinado átomo dentro de la estructura, siempre y cuando, las longitudes de dispersión coherentes de sus isótopos sean una positiva y otra negativa, como ocurre con los dos isótopos de Li. En arcillas, se ha determinado la sustitución isotópica del hidrógeno por deuterio. Sin embargo, los estudios de difracción de neutrones sobre la incorporación del Li a minerales de arcilla son escasos y ausentes con respecto a la incorporación preferencial de uno u otro isótopo.

En este trabajo se ha partido de montmorillonita (SWy-2) y caolinita (K-Ga1), ambas de la Clay Minerals Society. Se empleó el método Rietveld, incluyendo los valores de las longitudes de dispersión de cada isótopo, ^6Li y ^7Li . (NIST). Los experimentos se realizaron en el difractor E9 del HZB en Berlín. En primer lugar (Figura 1), se calculó el efecto de la sustitución isotópica.

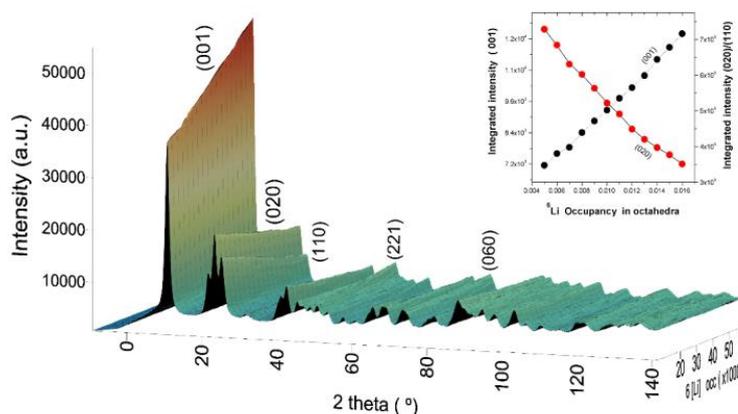


Figura 1: Secuencia 3D de espectros de difracción de neutrones calculados para la montmorillonita mostrando las variaciones en las intensidades de determinadas reflexiones asociadas a diferentes grados de sustitución isotópica de $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ en posiciones octaédricas

En segundo lugar, se llevaron a cabo una serie de experimentos de dispersión de neutrones con fases arcillosas. Se realizaron espectros, previamente y después de mantenerlas en contacto con una disolución dopada con Li (con firma isotópica conocida). Todos los experimentos se realizaron empleando una mezcla de agua deuterada y agua ligera desionizada (D_2O/H_2O) con el fin de minimizar la dispersión incoherente asociada a los hidrógenos de las moléculas de agua y a los grupos hidroxilo de la estructura. Se empleó el método de diferencia isotópica para comparar el espectro de la misma fase con y sin la presencia del isótopo. El análisis de las diferencias en la difracción difusa permite estimar la incorporación del litio al interlaminar. Las variaciones en la difracción de Bragg, permite analizar la incorporación de litio a posiciones cristalográficas con la presencia de picos residuales en la diferencia de espectros. (Figura 2).

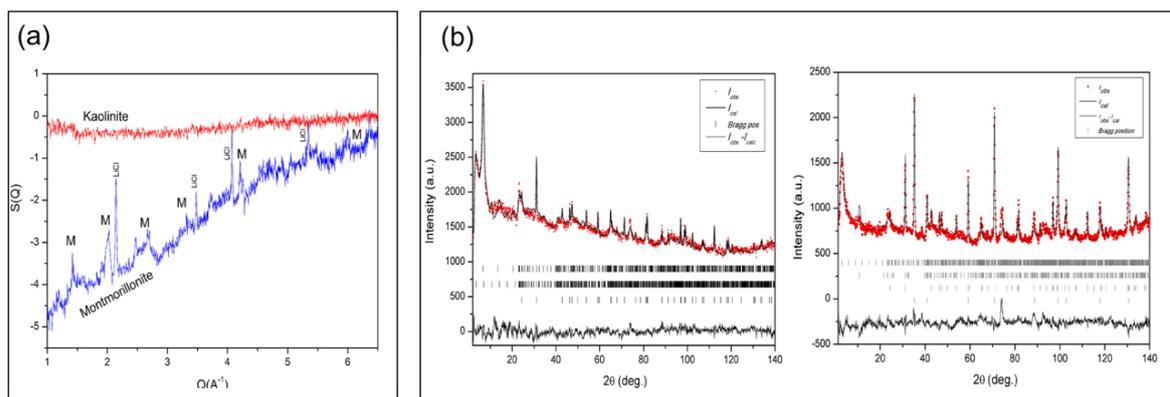


Figura 2: a) Espectros de las diferencias en la dispersión de neutrones entre las muestras naturales y las sometidas a intercambio isotópico de Li para caolinita y montmorillonita. En la caolinita no se aprecian variaciones pero sí en la montmorillonita; b) Refinamientos Rietveld de los diagramas de difracción de neutrones (instr.E9 HZB. Berlín) de montmorillonita antes y después del tratamiento con litio

Los cálculos preliminares de δ^7Li normalizados al estándar de litio L-SVEC se realizaron a partir de los factores de ocupación de obtenidos mediante Rietveld. Los valores de fraccionamiento resultantes fueron $\delta^7Li \approx -0.63$ para la posición octaédrica y $\delta^7Li \approx 0.02$, para la posición de interlaminar. Estos resultados son consistentes con una incorporación selectiva del isótopo de luz a los sitios octaédricos y, demuestran que el uso de isótopos de litio puede ser un buen indicador para comprender el grado y la extensión de la meteorización de basalto en el pasado a partir su incorporación y fraccionamiento permanente en la estructura de minerales secundarios y, en particular, para determinar las condiciones ambientales durante formación de cuerpos de agua en el pasado de Marte.

REFERENCIAS

- Fairén, A.G.; Losa-Adams, E.; Gil-Lozano, C.; Gago-Duport, L.; Uceda, E.R.; Squyres, S.W.; Rodríguez, J.A.P.; Davila, A.F.; McKay, C.P. 2015. Tracking the weathering of basalts on Mars using lithium isotope fractionation models. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16.4, 1172-1197.
- Losa-Adams, E. 2018. Meteorización de silicatos en Marte: el litio y sus isótopos como trazadores geoquímicos. Tesis Doctoral. Universidad de Vigo.

ANÁLISIS MEDIANTE EL PROGRAMA FAULTS DEL DESORDEN EN LAS ARCILLAS DE LA FORMACION MURRAY. CRATER GALE. MARTE

LOSA-ADAMS, E.¹, GIL-LOZANO, C.², FAIRÉN², A.G., GAGO-DUPORT. L.¹

¹ Universidad de Vigo, Campus as Lagoas, Vigo, 36200, elosa@uvigo.es

² Centro de Astrobiología (CSIC-INTA), Torrejón de Ardoz (Madrid), 28850, cgil@cab.inta-csic.es

Para entender el pasado de Marte y su climatología, resulta clave identificar las fases mineralógicas que se han formado y que se encuentran presentes en la superficie de Marte, ya que permiten evaluar las condiciones y ambientes en los que se han podido formar, depositar y/o alterar. Los minerales de la arcilla resultan especialmente relevantes por su diversidad asociada a determinadas condiciones ambientales (Bishop et al., 2018). En numerosos estudios la identificación de los minerales de la arcilla se ha realizado a partir de los espectros obtenidos por el CRISM y el OMEGA, a bordo de los orbitadores Mars Reconnaissance y Mars Express. Los filosilicatos han sido identificados principalmente en la región del Mawrth Vallis, Nili Fossae, al norte del Syrtis Major Volcanic Plateau y recientemente en el cráter Gale.

En este trabajo, se presenta un estudio, cualitativo y cuantitativo, de las fases mineralógicas de la formación Murray, dentro cráter Gale (Figura 1). Para ello, se han utilizado los datos obtenidos por el equipo de Difracción de Rayos-X, DRX, incorporado en la suite Chemistry and Mineralogy, CheMin, a bordo del Mars Science Laboratory, MSL. Estos datos permiten tanto identificar las fases minerales como refinar sus parámetros de celda y obtener sus abundancias relativas así como analizar el tipo de desorden estructural (Figura 1).

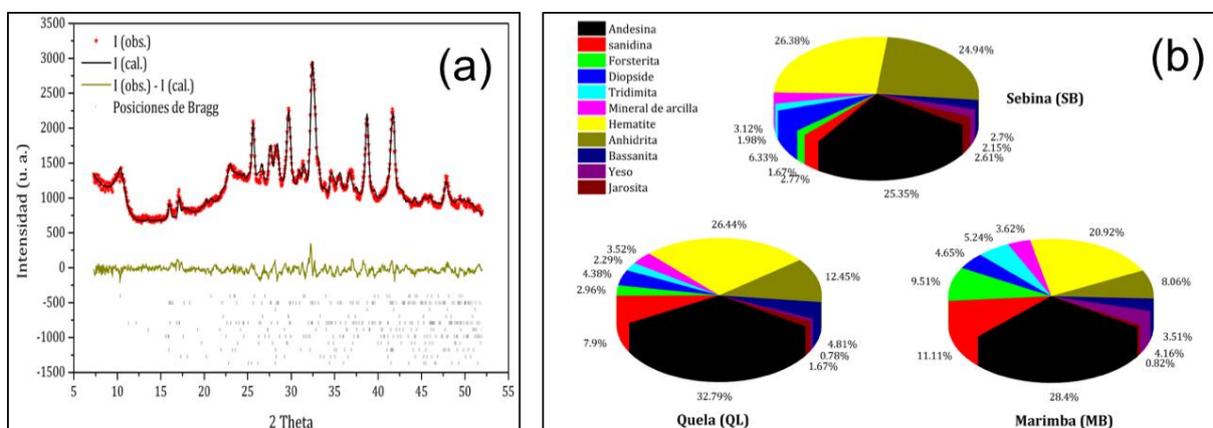


Figura 1: a) Ajuste Rietveld de la muestra Marimba; b) Representación de porcentual (% en peso) de las fases minerales presentes en las muestras analizadas de la formación Murray

Un segundo aspecto del trabajo ha consistido en obtener la contribución neta de los minerales de arcilla al diagrama de difracción obtenido por el difractómetro CheMin. Par ello se ha utilizado el método de Le Bail. La Figura 2 muestra las intensidades DRX para arcillas en las localizaciones de SB, QL y MB resultantes de la extracción realizada por el método de Le Bail. En el panel inferior también se muestran, por comparación, los perfiles XRD de una glauconita parcialmente desordenada y una nontronita, obtenidas en muestras terrestres (glauconita de la plataforma continental gallega y nontronita de la American Mineralogist Database).

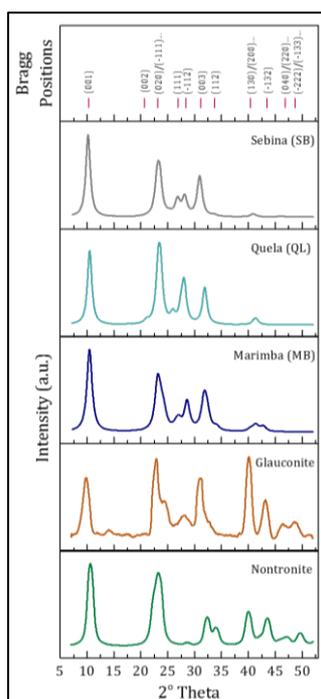


Figura 2: Intensidades de difracción de minerales de arcilla extraídos del espectro DRX completo obtenido por Chemin mediante el método de Le Bail. Los dos espectros inferiores se incluyen por comparación y corresponden a glauconita y nontronita terrestres (radiación $\text{CoK}\alpha$)

Como es observable, todos los espectros muestran la presencia de la reflexión de 10 Å, correspondiente a los planos basales. Además, hay algunas diferencias apreciables en las otras reflexiones que afectan tanto al espaciado d como las intensidades 2:1. Sin embargo, el significado de esta reflexión es diferente, en nontronita este espaciado de 10 Å es indicativo de una esmectita colapsada, mientras que en el caso de la glauconita, el pico amplio centrado en 10.1 Å es el resultado de diferentes cantidades de K^+ adsorbido en el capa intermedia y fijado en la cavidad ditrigonal, haciendo que la estructura sea solo ligeramente expandible. Las variaciones en las restantes intensidades son atribuibles a la interacción entre la ocupación química y el apilamiento de capas (stacking fault) así como a rotaciones ($n 120^\circ$) que puede seguir pautas específicos de orden (Reitcheite) o ocurrir en el límite, completamente al azar, como es el caso del desorden turbostrático de las esmectitas.

El análisis del desorden de apilamiento realizado mediante el programa FAULTS (Casas-Cabanas et al., 2006) a los filosilicatos presentes en los patrones DRX de Chemin indica que los minerales de arcilla presentes en los primeros metros del Monte Sharp son compatibles con minerales glauconíticos, cuyo significado sedimentológico es el de registrar la interfase entre los sedimentos y las aguas del fondo durante largos períodos con una muy baja tasa de sedimentación.

REFERENCIAS

- Bishop, J.L., Fairen, A.G., Michalski, J.R., Gago-Duport, L., Baker, L., Velbel, M.A., Gross, C., Rampe, E.B. 2018. Surface clay formation during short-term warmer and wetter conditions on a largely cold ancient Mars, *Nature Astronomy*. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41550-017-0377-9>.
- Casas-Cabanas, M., Rodríguez-Carvajal, J., Palacín, M.R. 2006. FAULTS, a new program for refinement of powder diffraction patterns from layered structures. *Z. Kristallogr. Suppl*, 243-248.

AGREGACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO PROCEDENTES DE TRATAMIENTOS AGRÍCOLAS EN SEDIMENTOS DEL HUMEDAL SALINO DE LAGUNA HONDA (JAÉN)

MEDINA RUIZ, A., JIMÉNEZ-MILLÁN, J., ABAD, I., JIMÉNEZ-ESPINOSA, R.

Departamento de Geología y CEACTierra, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas, Jaén, 23071,
medina@ujaen.es, jmillan@ujaen.es, miabad@ujaen.es, respino@ujaen.es

Las nanopartículas de oro (NP-Au) se han empleado a menudo en pesticidas agrícolas por su efectividad en los tratamientos y su baja reactividad en entornos acuáticos. Sin embargo, se ha demostrado que su estabilidad se ve afectada en medios complejos (biológicamente activos, con composiciones extremas, presencia de arcillas), debido a procesos de disolución y agregación que modifican su comportamiento y acumulación (Avellan et al., 2019). Los humedales salinos son sistemas complejos y dinámicos en los que los procesos físicos y biogeoquímicos controlan la evolución química de la lámina de agua del humedal, del agua subterránea, de sus sedimentos y de las comunidades de organismos del ecosistema. Muchos de los humedales salinos del extremo oriental de la Depresión del Guadalquivir se encuentran sometidos a la fuerte presión agrícola del cultivo del olivar. De este modo, sus sedimentos se convierten en receptores naturales de contaminantes. Determinadas alteraciones fisicoquímicas de las condiciones ambientales pueden incidir en el comportamiento del sedimento, promoviendo la captación, degradación y transformación de contaminantes disueltos en las aguas o, por contra, motivando la liberación de dichos contaminantes. La presente comunicación revela la presencia de nanopartículas y agregados de Au en los sedimentos de la Laguna Honda (provincia de Jaén) y analiza el papel regulador de la contaminación de los sedimentos ricos en materia orgánica de estos ambientes.

La Laguna Honda (Alcaudete, Jaén) es un sistema morfogenético kárstico formado por disolución de evaporitas, alimentación hídrica de aguas subterráneas y superficiales. La mineralización de sus aguas puede alcanzar concentraciones hipersalinas (29 g/L en estiaje). Medina Ruiz et al. (2019) mostraron la presencia de sedimentos microlaminados con abundantes restos vegetales, formados mayoritariamente por cuarzo, calcita, dolomita, illita y clorita, cantidades significativas de yeso, halita y feldspatos y menores de piritita, barita, hematites, zircón, rutilo e ilmenita.

Las imágenes de microscopio electrónico de transmisión (HRTEM) revelaron la presencia de nanopartículas de Au dispersas en el sedimento (Figura 1a), mayoritariamente adsorbidas en la superficie de las arcillas o sobre fragmentos de materia vegetal. Su tamaño más frecuente es ~2 nm, aunque forman pequeños nanoagregados de ~10 nm (Figura 1b). También se desarrollan agregados micrométricos alargados o esféricos (< 10 µm) visibles en las imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM). La estructura interna de los granos está formada por un mosaico de zonas con orientación preferente de NP-Au alargadas (Figura 1c). La superficie de los agregados tiende a ser redondeada con un recubrimiento de una película fina (Figuras 1c y d) y, en ocasiones, pequeñas perforaciones, probablemente asociadas a disolución (Figura 1e).

El pequeño tamaño de las NP-Au observado en HRTEM (10 veces inferior al de las empleadas frecuentemente en los productos agrícolas, Figuras 1a y b) y las evidencias de corrosión (Figura 1e) que aparecen en los agregados micrométricos en SEM sugieren que la estabilidad de las NP-Au se vio afectada por procesos de disolución que modificaron sus propiedades inertes originales y afectaron a su comportamiento. La interacción con el medio acuático, la materia orgánica y las partículas de arcillas debió favorecer la agregación de las nanopartículas, dando lugar a la coagulación de partículas más

pesadas y grandes. Su depósito y acumulación en los sedimentos evitaría la difusión y extensión de la contaminación a través del agua. No obstante, el desarrollo de películas (Figuras 1c y d), de origen probablemente biológico, podría indicar procesos de movilización del Au.

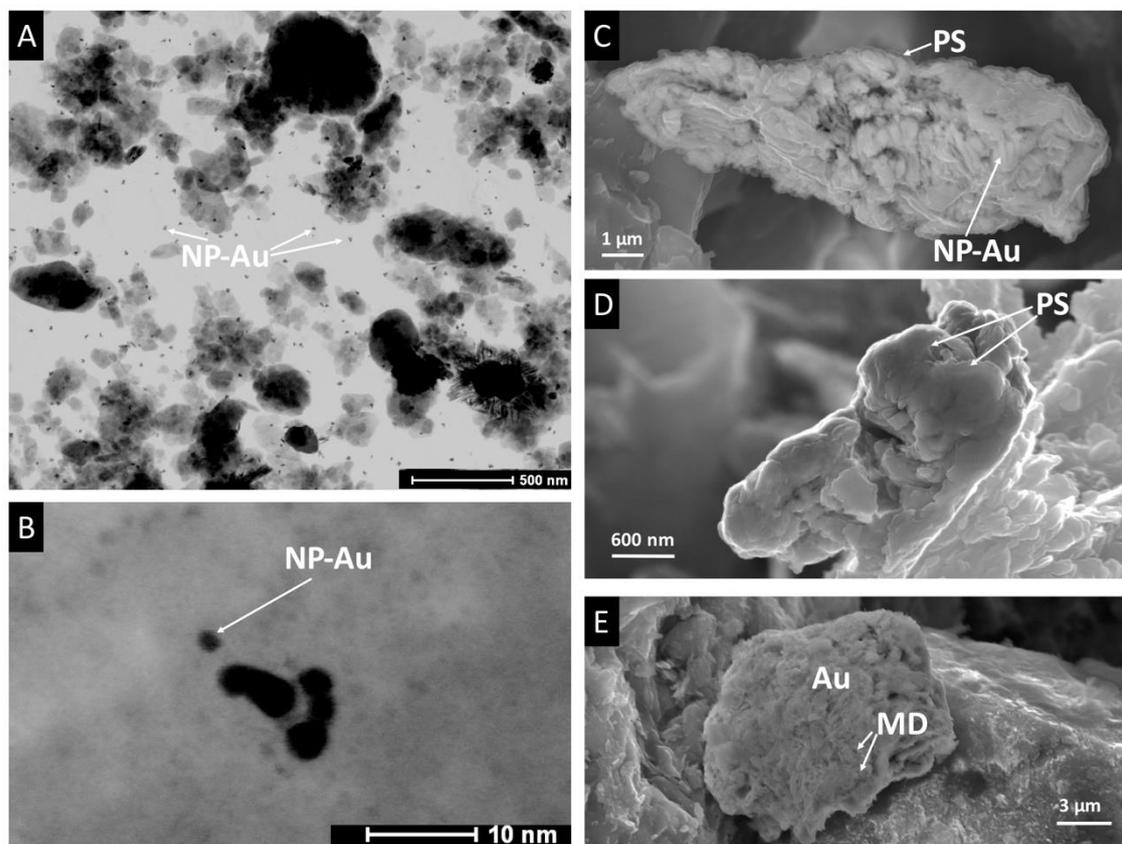


Figura 1: a) y b). Imágenes de HRTEM que muestran la presencia de NP-Au dispersas en la matriz arcillosa del sedimento (a) y un nanoagregado de partículas de Au (b). c), d) y e). Imágenes de SEM de agregados micrométricos de NP-Au. PS: Película superficial. MD: marcas de disolución

REFERENCIAS

- Avellan, A., Simonin, M., McGivney, E., Bossa, N., Spielman-Sun, E., Rocca, J.D., Bernhardt, E.S., Geitner, N.K., Unrine, J.M., Wiesner, M.R., Lowry, G.W. 2018. Gold nanoparticle biodissolution by a freshwater macrophyte and its associated microbiome. *Nature Nanotechnology*, 13, 1072–1077.
- Medina Ruiz, A., Jiménez-Millán, J., Abad, I., Jiménez-Espinosa, R. 2019. Registro de eventos contaminantes en los sedimentos del humedal salino de Laguna Honda (Jaén, España). *Macla*, 24.

CARBONATACIÓN MINERAL DE MEZCLAS DE WOLLASTONITA Y PORTLANDITA

MARTÍN, D., APARICIO, P., FERRER, J.

Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Facultad de Química, Universidad de Sevilla. Calle Profesor García González 1, Sevilla, 41012, dmartin5@us.es

El calentamiento global se ha convertido en unos de los grandes problemas de la Tierra que debe ser solucionado a corto o medio plazo. El principal gas de efecto invernadero derivado de estos procesos es el CO₂. Actualmente existen varias alternativas para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera, entre las que se encuentra la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) (Metz et al., 2005). Una de las opciones CAC es la carbonatación mineral, que es el procedimiento más seguro de almacenamiento de CO₂ a largo plazo. Sin embargo, un inconveniente que tiene esta tecnología es hacerlo económicamente rentable y con bajo costo energético.

Con este fin el objetivo de este trabajo es tratar de optimizar la cinética de la reacción de carbonatación de la wollastonita mediante el aprovechamiento de la energía liberada en el proceso de carbonatación de un residuo rico en portlandita. Para ello, se ha experimentado la carbonatación de mezclas de wollastonita natural y un residuo industrial rico en portlandita. Es bien conocido que la portlandita presenta una carbonatación mineral rápida y muy exotérmica frente a la wollastonita, que por vía húmeda presenta una cinética más lenta y menos energética (Huijgen y Comans, 2006).

La wollastonita de partida contiene 62% wollastonita, 16% labradorita, 16% cuarzo y 5% calcita; mientras que la composición del residuo es 87% portlandita, 7% calcita y 5% anhidrita. Se han preparado seis muestras con una proporción de wollastonita natural del 100, 80, 60, 40, 20 y 0% completada con residuo rico en portlandita, denotadas como M1, M2, M3, M4, M5 y R5, respectivamente. Los ensayos de carbonatación tuvieron lugar en un reactor estanco de la marca Paar de 0,3 L de volumen, en una proporción 2:1 sólido-agua (10 g de sólido seco y 5 g de agua), 20 bar de CO₂, temperatura ambiente y tiempos de reacción de 24 y 120 h. Las muestras originales y el proceso de carbonatación se siguieron mediante difracción de rayos X (DRX), C-elemental y Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría (ATD-TG).

Como principales resultados se obtuvo que la cantidad de calcita se ve afectada por el tiempo: a mayor tiempo de reacción mayor cantidad de calcita se produce. Los minerales que contribuyen a la aparición de calcita son la wollastonita, la portlandita y la labradorita. El calcio liberado en la destrucción de estas fases precipita en forma de calcita al combinarse con el (bi)- carbonato (Figura 1). Se observó la destrucción parcial de la labradorita presente en la muestra natural de wollastonita, y esta destrucción es mayor cuanto mayor es la cantidad de residuos.

Hay una competencia en la carbonatación de la wollastonita y portlandita, haciendo que esta última fase presente una carbonatación más lenta. Por otro lado, se consigue acelerar la carbonatación de la wollastonita cuando la proporción de residuo es menor. A mayor, tiempo de reacción aumentó muy ligeramente esa proporción en la aceleración de la carbonatación de esta fase.

En conclusión, se ha acelerado el proceso de carbonatación de la wollastonita con la presencia de portlandita en cantidades no superiores al 20%, mientras que la carbonatación de la portlandita es más lenta debido a la competencia entre las fases presentes. Las diferentes concentraciones en la mezcla pueden ser de utilidad para controlar la velocidad de la reacción.

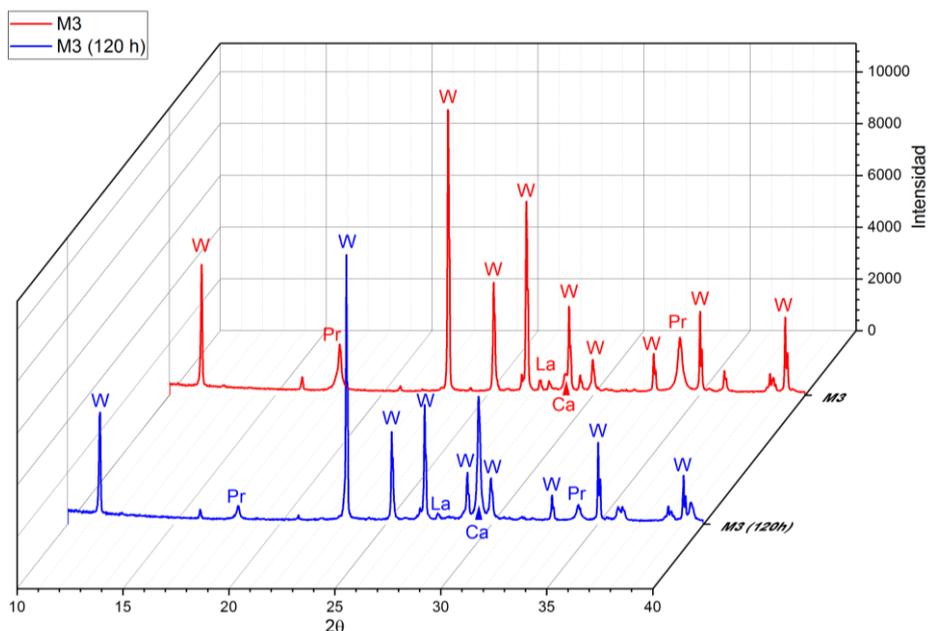


Figura 1. Evolución de la mineralogía de la mezcla M3 (60% wollastonita + 40% residuo) original y tras 120 horas de tratamiento de CO₂. Abrev.: W – wollastonita, Pr – portlandita, La – labradorita, Ca – calcita

AGRADECIMIENTOS

Al V Plan Propio de Investigación y Transferencia de la Universidad de Sevilla, por el contrato puente postdoctoral de Domingo Martín García. Los análisis por DRX y carbono elemental se han realizado en el Centro de Innovación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

REFERENCIAS

- Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M., Meyer, L. 2005. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva (Switzerland). Working Group III.
- Huijgen, W.J., Comans, R.N. 2006. Carbonation of steel slag of CO₂ sequestration: leaching of products and reactions mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 40(8), 2790-2796.

AUTIGÉNESIS DE MINERALES DE LA ARCILLA EN LAGUNAS ALCALINAS DEL INTERIOR PENINSULAR (CUENCA DEL DUERO): FACTORES GEOQUÍMICOS Y BIÓTICOS

DEL BUEY, P., CABESTRERO, Ó., SANZ MONTERO, M.E.

Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias Geológicas (UCM). Calle José Antonio Novais 12, Madrid, 28040, pablodelbuey@ucm.es

El presente estudio se ha llevado a cabo en el complejo lagunar situado entre las localidades de Coca (Segovia) y Olmedo (Valladolid). Las lagunas de “Bodón Blanco”, “Caballo Alba” y “Las Eras” son de carácter estacional y alcalino (Tabla 1), debido al aporte de aguas subterráneas. Los iones en disolución más abundantes son Cl^- , HCO_3^- y CO_3^{2-} con presencia de concentraciones variables de SO_4^{2-} (Cabestrero y Sanz Montero, 2018). Las concentraciones de Si en disolución son bajas siendo éstas ligeramente superiores en el agua intersticial ($1,57 - 2,19 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Por el contrario, las concentraciones de Mg^{2+} son superiores, tanto en el agua de las lagunas como en el agua intersticial ($111 - 328 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). La salinidad varía entre $3 - 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Estos factores ambientales tan extremos restringen la biodiversidad a microorganismos, que proliferan en el substrato como tapices microbianos (Sanz Montero et al., 2013). Por estas razones, estos lagos constituyen unos ambientes propicios para el estudio de los factores bióticos y/o abióticos en la autigénesis de minerales de la arcilla magnésicos: paligorskita (Pal), sepiolita (Sep) y esmectitas (Sm). Esta paragénesis de arcillas es común en ambientes lacustres, pero su formación todavía suscita interrogantes (Tosca y Materson, 2014). Las tres lagunas contienen las tres fases autigénicas, aunque la abundancia de esmectitas varía notablemente entre ellas (Tabla 1). En Las Eras no llegan al 5%, mientras que en el Caballo Alba alcanzan el 50% respecto al total de la paragénesis. La paligorskita varía en proporciones entre el 20% en el Caballo Alba hasta el 75% en Las Eras. Por último, la sepiolita también es ubicua, representando menos del 10% de la paragénesis, y en menor medida en Las Eras.

Laguna	pH	[Si] $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	[Mg] $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	% Minerales arcilla autigénicos
Bodón Blanco	9,6-9,8	0,27	80	Pal: 30-60 Sep: 5-10 Sm: 5-10
Caballo Alba	9,4 -10,3	0,51	100	Pal: 20-60 Sep: 0-10 Sm: 20-50
Las Eras	10,6-10,7	1,95	132	Pal: 35-75 Sep: 0-5 Sm: <5

Tabla 1: Valores medios de pH, concentraciones de Si, Mg y abundancia relativa de fases

Los minerales fibrosos de la arcilla se encuentran asociados con esmectitas magnésicas en ambientes lacustres fósiles salinos e hipersalinos, junto a carbonatos y sulfatos. Tradicionalmente, se ha asumido que las condiciones para la formación de esmectitas magnésicas son valores de pH superiores a 9,5 y elevada alcalinidad. En el caso de la paligorskita y la sepiolita, éstas se ven favorecidas por valores de pH ligeramente inferiores ($< 8,5 - 9,5$), alcalinidad moderada y elevadas actividades de Si, Al y Mg (Jones y Galán, 1988). Los resultados obtenidos en este trabajo apuntan a que otros factores además de los anteriores también intervienen en la formación de estos minerales. Las esmectitas están prácticamente ausentes en Las Eras, a pesar de presentar elevados valores medios de pH, elevada concentración de elementos alcalinos y concentración similar de cationes respecto al Bodón Blanco y al Caballo Alba. Además, la paligorskita está presente en las tres lagunas aunque presenten valores elevados de pH y

alcalinidad, que favorecerían su transformación en esmectitas (Golden y Dixon, 1990). Su abundancia y estabilidad a valores elevados de pH (> 9,5) puede deberse precisamente a la baja concentración de H_4SiO_4 y a la elevada concentración de Mg^{2+} (Singer y Norrish, 1974).

Evidencias texturales entre las diatomeas y otros microorganismos con las arcillas autigénicas, especialmente esmectitas en las lagunas estudiadas apuntan a que las diatomeas incrementan la concentración de Si disponible. Así se favorecería la nucleación heterogénea de las arcillas a expensas de Si biogénico (Badaut y Risacher, 1983). En este sentido, Del Buey et al. (2018) proponen que en el humedal de Lillo (Toledo) la cristalización de la palygorskita se produce en las sustancias exopoliméricas extracelulares excretadas por los microbios. Estas sustancias están enriquecidas en Si, Mg y Al, y cuando se deshidratan se enriquecen aún más. Los modelos genéticos de minerales de la arcilla prevalentes no se cumplen en ambientes lacustres actuales estudiados y, por ello, se propone que hay que considerar también los factores bióticos. La combinación de factores abióticos y bióticos debe de generar condiciones particulares en cada laguna que se ven reflejadas en las diferencias entre las paragénesis de los minerales de la arcilla.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al MINECO la Financiación a través del Proyecto (CGL2015-66455-R). P. del Buey agradece a la UCM el apoyo por su beca predoctoral (CT27/16-CT28/16UCM).

REFERENCIAS

- Badaut, D., Risacher, F. 1983. Authigenic smectite on diatom frustules in Bolivian saline lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 363-375.
- Cabestrero, O., Sanz-Montero, M.E. 2018. Brine evolution in two inland evaporative environments: influence of microbial mats in mineral precipitation. *Journal of Paleolimnology*, 59(2), 139-157.
- Del Buey, P., Cabestrero, O., Arroyo, X., Sanz-Montero, M.E. 2018. Microbially induced palygorskite-sepiolite authigenesis in modern hypersaline lakes (Central Spain). *Applied Clay Science*, 160, 9-21.
- Golden, D.C., Dixon, J.B. 1990. Low-temperature alteration of palygorskite to smectite. *Clays and Clay Minerals*, 38, 401-408.
- Jones, B.F., Galán, E. 1988. Sepiolite and Palygorskite. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 19, 631.
- Sanz Montero, M.E., Arroyo, X., Cabestrero, Ó., Calvo, J.P., Fernández – Escalante, E., Fidalgo, C., García del Cura, M.A., García –Avilés, J., González – Martín, J.A., Rodríguez- Aranda, J.P., Rovira, V. 2013. Procesos de sedimentación y biomineralización en la laguna alcalina de las Eras (Humedal Coca – Olmedo). *Geocaceta*, 53, 97 – 100.
- Singer, A., Norrish, K. 1974. Pedogenic palygorskite occurrences in Australia. *American Mineralogist*, 59, 508-517.
- Tosca, N.J., Masterson, A.L. 2014. Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25°C: Implications for early and late diagenesis. *Clay Minerals*, 49 (2), 165-194.

CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS EN SUELOS DE LA PENINSULA FILDES (ISLA REY JORGE, ANTÁRTIDA)

PELAYO, M¹, SCHMID, T¹, DÍAZ-PUENTE, J¹, LÓPEZ-MARTÍNEZ, J²

¹ CIEMAT. Av. Complutense 40, Madrid, 28040, m.pelayo@ciemat.es, thomas.schmid@ciemat.es,
fj.puente@ciemat.es

² Universidad Autónoma de Madrid. Carretera de Colmenar km 15, Madrid, 28049,
jeronimo.lopez@uam.es

La Península Fildes, situada en el extremo suroeste de la isla Rey Jorge, es una de las zonas más extensas libres de hielo en el archipiélago de las Shetland del Sur (región norte de la Península Antártica). La roca madre de los suelos corresponde a una amplia variedad de rocas volcánicas, incluyendo lavas basálticas, andesíticas y dacíticas, aglomerados, lapilli y tobas (Smellie et al., 1984). Las condiciones ambientales de la región, con temperaturas estivales relativamente suaves y húmedas, favorecen una cierta cobertura vegetal de líquenes y musgos, así como la meteorización bioquímica, lo que tiene como consecuencia un mayor grado de evolución de los suelos con respecto a los situados en las zonas antárticas continentales. Estos procesos deben reflejarse en la mineralogía de las arcillas. En este contexto, se han estudiado los minerales de la arcilla de muestras superficiales de suelos de la Península Fildes, con objeto de determinar posibles procesos de neoformación que puedan asociarse a una edafogénesis incipiente. Para ello, se ha realizado la caracterización textural y morfológica, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET); mineralógica, mediante difracción de rayos X; además del análisis cristaloquímico de las esmectitas a partir del microanálisis de partículas, mediante MET equipado con un sistema analítico por dispersión de Energía de rayos X (EDX). Se han estudiado 26 muestras procedentes del horizonte superficial de otros tantos puntos de muestreo de suelos.

Las muestras están compuestas por filosilicatos, plagioclasas, cuarzo y contenidos menores de zeolitas y piroxenos. El contenido en filosilicatos es muy variable, desde 20% a 62% en peso. Están constituidos por esmectita, clorita e illita. La esmectita está presente en todas las muestras y es el filosilicato mayoritario, excepto en seis muestras, que están compuestas mayoritariamente por clorita. Observaciones por MEB muestra la típica textura “cornflake” con láminas onduladas que, en ocasiones, presentan morfologías con bordes fibrosos, probablemente de origen neoformado. Además, se observa la presencia de esmectita como producto de reemplazamiento de feldespato y piroxeno. El análisis químico mediante EDX indica que es una esmectita rica en Fe y Mg.

El análisis químico de partículas de esmectitas en muestras seleccionadas permite distinguir dos grupos de esmectitas: el primero corresponde a esmectitas dioctaédricas del tipo beidellita rica en Fe; mientras que el otro se trata de esmectitas de composición intermedia entre di- y tri-octaédricas, del tipo beidellita-saponita rica en Fe. Spinola et al. (2017) sugirieron que las esmectitas trioctaédricas de suelos de la península Fildes son heredadas de la alteración hidrotermal de rocas piroclásticas, y fueron transformándose progresivamente en esmectitas dioctaédricas, debido a la mayor estabilidad de este tipo de esmectitas en los suelos.

Por otro lado, la representación de los cationes octaédricos de las partículas de esmectitas sobre el diagrama de Güven (1988) (Figura 1) muestra, por un lado, una mayor variabilidad en la composición de las esmectitas intermedias y, por otro, una variación química continua desde estas esmectitas hacia el

campo de las beidellitas. Este hecho podría sugerir que las esmectitas di-tri-octaédricas se fueron progresivamente transformándose en esmectitas del tipo beidellita rica en Fe en un ambiente edáfico, las cuales se consideran típicas de suelos (Wilson, 1999), ya que en dichos ambientes las esmectitas tienen mayor Al tetraédrico y Fe octaédrico que las montmorillonitas, generalmente asociadas a bentonitas. Estos resultados parecen indicar diferentes grados de evolución edáfica y sugieren que los minerales de la arcilla son neoformados, en algunos casos, lo que puede relacionarse con una estabilidad geomorfológica y unas condiciones ambientales suficientes para permitir una moderada evolución de los suelos.

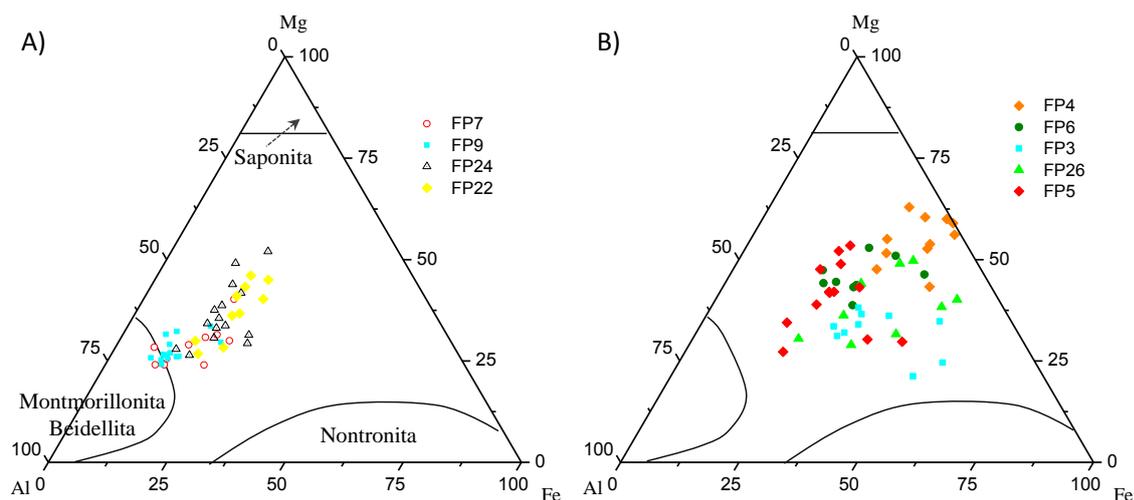


Figura 1. Representación de los cationes octaédricos de las esmectitas sobre el diagrama de Güven (1988): A) beidellitas ricas en Fe; B) esmectitas intermedias entre beidellita y saponita

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CTM2014-57119-R y RTI2018-098099-B-I00 del Plan Nacional de I+D+i.

REFERENCIAS

- Güven, N. 1988. Smectites. In: *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)*. Rev. Mineral, 19, 497-559.
- Smellie, J.L., Pankhurst, R.J., Thomson, M.R.A., Davies, R.E.S. 1984. The geology of the South Shetland Island: VI. Stratigraphy, geochemistry and evolution. British Antarctic Survey Scientific Reports 87. British Antarctic Survey, Cambridge, 85 pp.
- Spinola, D.N., Pi-Puig, T., Solleiro-Rebolledo, E., Egli, M., Sudo, M., Sedov, S., Kühn, P. 2017. Origin of clay minerals in early Eocene volcanic paleosols on King George Island, Maritime Antarctica. Scientific reports 7; article number 6368.
- Wilson, M. J. 1999. The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, 34, 7-25.

INVESTIGACIÓN TEÓRICO-EXPERIMENTAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA SUPERVIVENCIA DE LOS AMINOÁCIDOS GLICINA Y ALANINA ADSORBIDOS EN BENTONITA IRRADIADOS CON RADIACIÓN UV

TIMÓN, V., MORENO ALBA, M. A., COLMENERO, F.

Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC), C/Serrano 123, Madrid, 28006, vicente.timon@csic.es

Los filosilicatos son un subgrupo importante del grupo de los minerales de la arcilla, los cuales no solo se encuentran en el planeta Tierra sino en otros astros del sistema solar, tales como el planeta Marte, Ceres o la luna Europa de Júpiter. En la búsqueda de vida en estos entornos, se ha demostrado (Vettori *et al.*, 2000) que los minerales de la arcilla como la montmorillonita tienen una gran capacidad para proteger pequeñas formas de vida, como las bacterias, frente a la radiación ultravioleta (UV).

Para comprender la supervivencia de los componentes básicos de la vida, como los aminoácidos, en entornos espaciales, en este trabajo se ha realizado una investigación teórico-experimental, basada en espectroscopia infrarroja, de la adsorción de los aminoácidos glicina y alanina en una muestra de bentonita (Wyoming). Una vez adsorbidos por parte de la arcilla los aminoácidos, las diferentes muestras han sido sometidas a radiación UV, y se ha utilizado espectroscopia infrarroja (IR) para monitorizar los efectos del proceso. Este estudio no solo ha sido experimental, sino que ha tenido una componente teórica estructural y espectroscópica mediante el empleo de métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), con el objetivo de comprender mejor el proceso de adsorción y realizar una asignación precisa de los modos normales de vibración de las muestras antes y después de la irradiación con UV.

En la Figura 1, se muestran los modelos atómicos teóricos utilizados para simular la celda unidad de la bentonita con el aminoácido adsorbido.

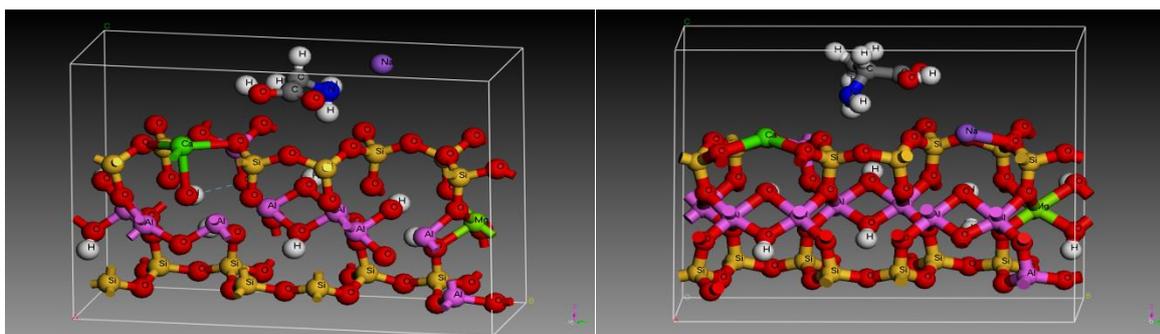


Figura 1: Modelos atómicos de los aminoácidos glicina (izquierda) y alanina (derecha) adsorbidos en bentonita Wyoming

El cálculo de la estructura electrónica ha sido realizado usando la aproximación del funcional de la densidad con la aproximación del gradiente generalizado (GGA), implementada en el software comercial CASTEP (Clark *et al.*, 2005), con una energía de corte del desarrollo de ondas planas, ϵ_{cutoff} , de 800 eV y empleando pseudopotenciales conservadores de la norma.

Usando las estructuras modelizadas teóricamente, anteriormente descritas, se predijeron sus espectros IR por medio de teoría de perturbaciones del funcional de la densidad (DFPT). Como se muestra en la

Figura 2, los espectros de absorción infrarroja de las muestras preparadas en el laboratorio con glicina y alanina adsorbida en bentonita (Montmorillonita Ca) son bastante similares a los espectros obtenidos teóricamente. Gracias al estudio teórico, se analizaron y asignaron en detalle los espectros experimentales, lo que demuestra la aplicabilidad del trabajo combinado teórico-experimental.

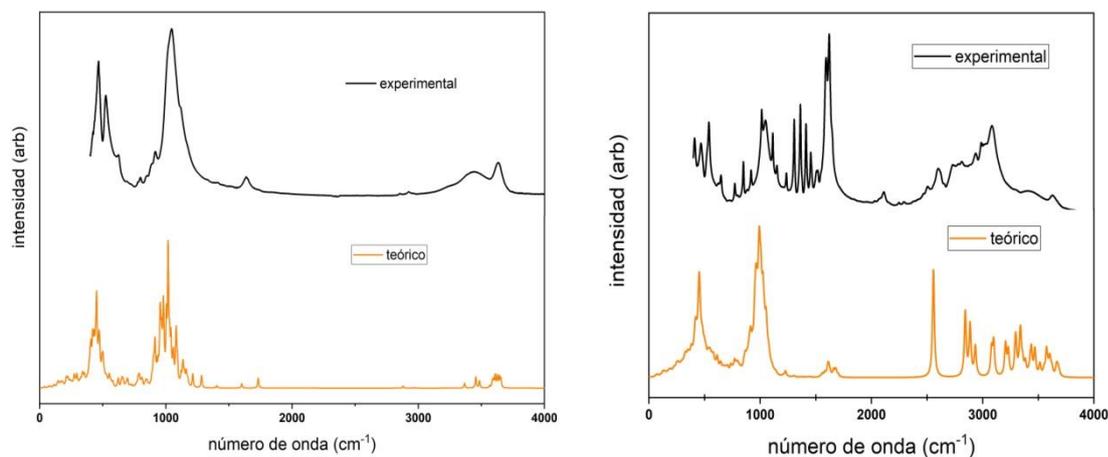


Figura 2: Espectros de IR experimentales y teóricos de los aminoácidos glicina (izquierda) y alanina (derecha) adsorbidos en bentonita

Posteriormente, se realizó la interacción de estas muestras con radiación UV alta. Las muestras fueron sometidas a irradiación entre 180 y 250 nm durante una semana, no detectándose diferencias significativas en los espectros. Por tanto, la bentonita protege a los aminoácidos de su posible descomposición inducida por la radiación UV.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al MINECO mediante el proyecto FIS2016-77726-C3-1-P. Además, los autores desean agradecer el tiempo de supercomputación empleado los centros CTI-CSIC y CESGA.

REFERENCIAS

- Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. J., Refson, K., Payne, M. C. 2005. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie* 220, 567–570.
- Vettori, C., Gallori, E., Stotzky, G. 2000. Clay minerals protect bacteriophage PBS1 of *Bacillus subtilis* against inactivation and loss of transducing ability by UV radiation. *Can. J. Microbiol.* 46, 770–773.

PARTICIPACIÓN DEL CIEMAT EN EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO DENTRO DEL PROYECTO GD (GEOCHEMICAL DATA) DE MONT TERRI

FERNÁNDEZ, A.M., CARDONA, A., RUCANDIO, I., SÁNCHEZ, M., SÁNCHEZ-LEDESMA, D.M.

CIEMAT. Av. Complutense 40, Madrid, 28040, anamaria.fernandez@ciemat.es

La selección de un almacenamiento de residuos de alta actividad en formaciones arcillosas como roca encajante involucra la determinación de las propiedades de intercambio catiónico en muchas muestras. Por lo tanto, es importante definir un método simple, rápido y fiable para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CEC).

En el contexto del Proyecto Mont Terri, donde se desarrollan distintos ensayos científicos en un Laboratorio Subterráneo de Investigación (St. Ursanne, Suiza), se ha desarrollado un ejercicio intercomparativo de métodos para determinar la CEC. En dicho ejercicio participaron un total de 5 laboratorios: Instituto de Geología de la Universidad de Berna (Suiza), Paul Scherer Institute (Suiza), SCK-CEN (Bélgica), BGR (Alemania) y CIEMAT (España). La muestra seleccionada para el ejercicio corresponde a una argilita de la formación arcillosa Opalinus Clay (edad Jurásica), con profundidad de 550-600 m, y que fue extraída del sondeo Lausen (BCI-21) perforado en 2016/2017. En cuanto a la composición mineralógica, dicha arcilla contiene principalmente un 68.5 % de minerales de la arcilla, 17.3% de cuarzo, 9% de carbonatos, 2.2 % de albita, 1% de microclina, 1.6% de piritita y 0.5% de siderita. Una vez realizado el sondeo y extraída la muestra, ésta se preservó en una bolsa doble de aluminio sellada al vacío para evitar su oxidación y pérdida de humedad (~6.6 % en peso).

La Universidad de Berna fue encargada de preparar la muestra en un ambiente anaeróbico (atmósfera de N₂:H₂ en una relación 95:5). Los 2 kg de muestra se abrieron en condiciones óxicas donde rápidamente (< 10 min.) se cortaron con una sierra de banda para obtener la parte central interna y luego se reempaquetó a vacío. Dicha muestra se introdujo en una cámara anóxica donde se eliminó la parte exterior (1 cm). El resto se pulverizó a mano y se homogeneizó, preparándose 1 kg de muestra, repartiéndose unos 100 g preservados del aire cada laboratorio.

Cada laboratorio podía emplear su método preferido para determinar la CEC. Sin embargo, se fijaron un mínimo de condiciones para realizar el ejercicio comparativo: a) la preparación de la solución de intercambio y el contacto con la muestra se deberían realizar en condiciones anóxicas, es decir, en un ambiente ausente de oxígeno. Sin embargo la separación sólido-líquido y la recogida del sobrenadante podría realizarse en condiciones ambientales; b) la relación sólido:líquido debería ser de 20 L·kg⁻¹; y 3) el tiempo de contacto debería ser de 2 horas.

En cuanto al procedimiento analítico también se requirieron unos requerimientos mínimos: 1) Debería darse información de los cationes (Na, K, Ca, Mg y Sr) y aniones (SO₄²⁻, Cl⁻) mayoritarios extraídos y de la alcalinidad; 2) Los participantes podrían utilizar sus métodos preferidos, pero deberían aportar datos de la concentración de los metales selectivos utilizados para el intercambio y/o de curvas de calibración en medidas espectrofotométricas; y 3) se debería medir el pH de los extractos. Los métodos usados por los distintos participantes fueron: a) UniBe: Ni(en)₃, Cu(trien) y CoHex, b) PSI-LES: Cs-Ex y Ni(en)₃, c) BGR: Cu(trien)_{5x,calcite} y CoHexcalcite, d) SCK•CEN: Cu(trien)_{5x,calcite} y Cu(trien); y e) CIEMAT: Cs-ex y Cu(trien).

Los resultados de la CEC se muestran en la Figura 1. Las conclusiones de este ejercicio intercomparativo son (Hadi et al., 2019a, 2019b): a) los métodos Ni(en)₃ y Cu(trien) son equivalentes, b) la relación L:S a emplear sería $10 \leq L:S \leq 20$, pero bajas relaciones L:S minimizan la disolución de carbonatos, c) es necesario un mínimo de 2 horas para permitir el intercambio total, pero hay que evitar tiempos de contactos mayores de 2 días para evitar la precipitación de Ca y Mg o la disolución de sulfatos, d) el pH de las disoluciones influye en los resultados, siendo un pH > 9.1 el que previene la disolución de carbonatos y la precipitación de Mg al mismo tiempo, y e) es necesario hacer correcciones de las concentraciones de cationes en el agua intersticial mediante el uso de la concentración de aniones. Sin embargo, siguen existiendo incertidumbres asociadas a los métodos de determinación de la CEC.

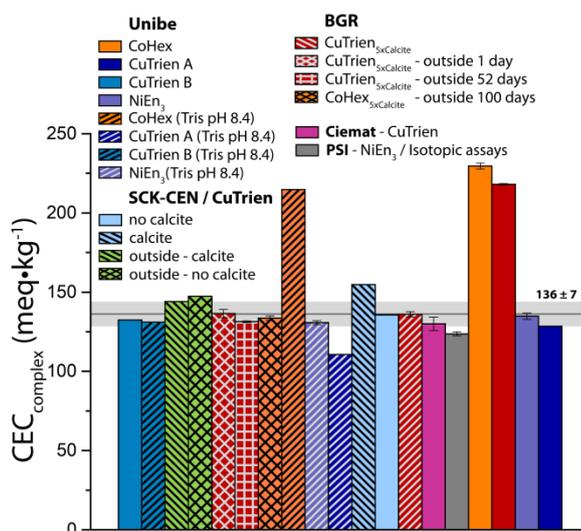


Figura 1: Valores de la CEC determinados por distintos laboratorios durante el ejercicio de comparación (Hadi et al., 2019b)

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al Proyecto Mont Terri y a ENRESA.

REFERENCIAS

- Hadi, J., Wersin, P., Waber, N., Mazurek, M. 2019a. Cation Exchange capacity (CEC) measurements of Opalinus Clay: comparison of operational conditions. EuroClay 2019. Book of Abstracts, pp. 292.
- Hadi, J., Wersin, P., Mazurek, M., Waber, H.N., Marques Fernandes, M., Baeyens, B., Honty, M., De Craen, M., Frederickx, L., Dorhmann, R., Fernández, A.M. 2019b. Intercomparison of CEC method within the GD Project. Mont Terri Technical Report TR 2017-06.

CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS COLOIDALES GENERADAS POR DIFERENTES ESMECTITAS Y ESTUDIO DE SU ESTABILIDAD

MISSANA, T., ALONSO, U., FERNÁNDEZ, A.M., GARCÍA-GUTIÉRREZ, M.

CIEMAT, Departamento de Medioambiente, Av. Complutense 40, 28040 Madrid (España).

tiziana.missana@ciemat.es

La bentonita compactada es un material idóneo como barrera de ingeniería en los almacenamientos de residuos radiactivos. En este contexto, se plantea la necesidad de analizar los procesos físicos y químicos que pueden producir la erosión de esta arcilla. La erosión de la bentonita puede ser crítica por dos razones: la primera porque una pérdida significativa de masa de arcilla podría comprometer su función como barrera y la segunda, porque las partículas de tamaño coloidal formadas, si fueran estables y móviles, podrían ser un vector para el transporte de los contaminantes radiactivos.

Las características coloidales de las arcillas son determinantes tanto para el mecanismo de la erosión, como para la posible migración de las partículas una vez que se hayan separado del resto del material. Los objetivos principales de este estudio son: 1) analizar los coloides provenientes de distintas arcillas ricas en esmectita, previamente caracterizadas en cuanto a contenido en esmectita, principal catión de cambio, carga total, distribución de carga entre la capa tetraédrica (T) y octaédrica (O); 2) relacionar las principales características coloidales (masa, carga superficial y tamaño de las partículas) con las características fisicoquímicas del material y 3) estudiar la estabilidad de los coloides obtenidos.

Para el estudio se han utilizado 15 arcillas distintas, naturales u homoionizadas en Ca o Na. Las fases coloidales se han obtenido dispersando las arcillas ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) en agua desionizada y dejando la suspensión agitando durante unos días. A continuación, se ha centrifugado la suspensión (3000 g, 10 min) y se ha recogido el sobrenadante, donde se encuentran las partículas coloidales ($< 1 \mu\text{m}$). La masa de las partículas generadas se ha determinado por gravimetría; el potencial eléctrico superficial (potencial- ζ) se ha analizado por electroforesis de efecto Doppler y el tamaño de las partículas se ha medido por espectrometría de correlación fotónica. El agua de equilibrio se ha analizado para detectar cambios significativos en la química, que pudieran afectar la estabilidad de las partículas.

El primer indicio sobre la erosionabilidad de las arcillas es la masa de la arcilla que se encuentra en forma coloidal. Los resultados indicaron que la presencia de Na como principal catión de cambio ($> 80\%$), favorece la dispersión de las partículas y la formación de coloides con el tamaño más pequeño y un potencial- ζ más elevado (en valor absoluto); lo contrario ocurre cuando prevalece el Ca (menos partículas, coloides de tamaño más grande y potencial- ζ más pequeño). Sin duda, la presencia de Ca es crítica para limitar la erosión de la arcilla (Missana et al., 2018 a,b). En la Figura 1 se muestra la variación del tamaño de partícula en función del contenido en Na en el complejo de cambio.

Aparte del contenido de Na y/o Ca en el complejo de cambio, la distribución de la carga entre las capas T y O, desempeña un papel relevante en las características de los coloides. Un aumento de la carga tetraédrica produce un aumento del tamaño de las partículas coloidales y una disminución del valor del potencial- ζ , independientemente del catión principal. El aumento de la carga tetraédrica puede provocar interacciones más fuertes entre las capas TOT de la esmectita y la formación de agregados más grandes con menos posibilidad de desprendimiento. Sin embargo, si la arcilla es totalmente sódica, la dispersión de la arcilla estará igualmente favorecida y una elevada carga tetraédrica dará lugar a una mayor pérdida de masa, debido al mayor tamaño de las partículas generadas.

Después de la caracterización inicial de los coloides, se estudió su estabilidad midiendo el tamaño y el potencial- ζ las partículas después de añadir cantidades crecientes de Na^+ o Ca^{2+} . Para cada arcilla se estimó la concentración de cationes necesaria para iniciar el proceso de coagulación (CCC, concentración crítica de coagulación).

A pesar de las diferencias observadas en las características iniciales de los coloides, su agregación debida al aumento de la fuerza iónica fue bastante similar. El poder de agregación del ion Ca es mucho más elevado que el del Na, siendo las respectivas CCC de 0.1-0.3 mM frente a 1-20 mM. La presencia del Ca en solución es el factor más importante para la estabilidad de los coloides. El rango de concentración de Na necesario para empezar la agregación de las partículas es más amplio que el de Ca, pero no se han podido establecer relaciones claras entre la CCC y las características de las arcillas. De todas formas, la arcillas más “resistentes” a la agregación fueron la arcilla NANOCOR[®] (esmectita sódica que presenta la menor carga tetraédrica) y la arcilla MX-80 que presenta la menor carga. Por otra parte, la beidelita homoionizada en sodio (Na-SBId-1) resultó la más fácil de agregar, a pesar de presentar el potencial- ζ más elevado en valor absoluto. Este resultado indica claramente que el potencial- ζ , por sí solo, no es un parámetro muy significativo para indicar o predecir la estabilidad coloidal de las arcillas.

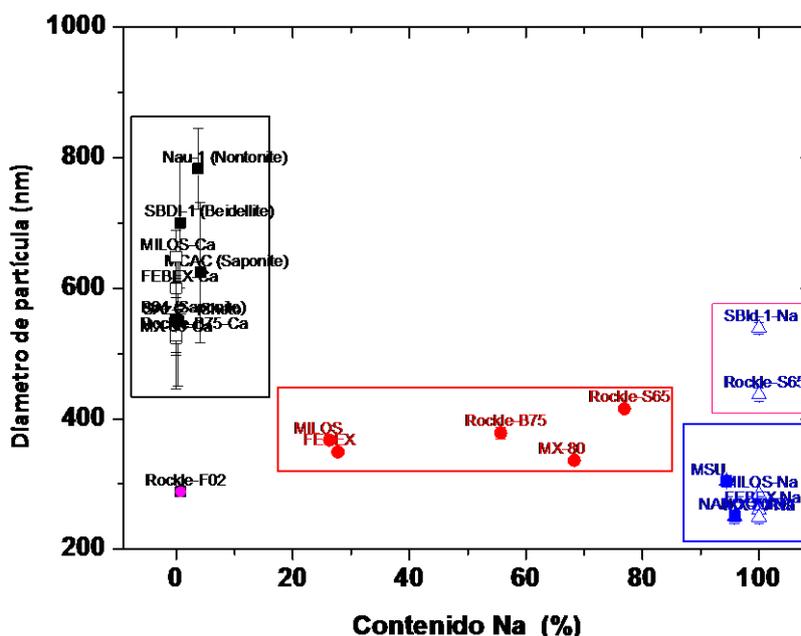


Figura 1: Resultados relativos a las medidas de tamaño de partícula para las distintas arcillas en función del contenido de sodio en el complejo de cambio. Los puntos abiertos se refieren a las arcillas homoiónicas

REFERENCIAS

- Missana, T., Alonso, U., Fernández, A.M., García-Gutiérrez, M. 2018a. Colloidal properties of different smectite clays: Significance for the bentonite barrier erosion and radionuclide transport in radioactive waste repositories. *Applied Geochemistry* 97, 157-166.
- Missana, T., Alonso, U., Fernández, A.M., García-Gutiérrez, M. 2018b. Analysis of the stability behaviour of colloids obtained from different smectite clays. *Applied Geochemistry*, Vol., 92, 180-187.

EFECTO DE LA CALCINACIÓN DE HIDRÓXIDO DOBLE LAMINAR PARA LA ELIMINACIÓN DE SELENITO EN SOLUCIÓN ACUOSA

JIMÉNEZ LÓPEZ, B.A., LEYVA RAMOS, R

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Av. Dr. M. Nava No. 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí, S.L.P., C.P. 78000, MÉXICO, rlr@uaslp.mx

El selenio (Se) es un micronutriente esencial para el ciclo vital de los organismos; sin embargo, si no se controla su ingesta, puede resultar altamente tóxico (Plant, et al., 2014). La ingesta de una dosis mayor a 0.4 mg/día puede provocar selenosis, la cual se caracteriza por la pérdida de cabello y uñas, funcionamiento anormal del sistema nervioso, alteraciones endocrinas y hasta parálisis y diabetes (Plant, et al., 2014). La Organización Mundial de la Salud establece un límite máximo permisible de selenio de 0.04 mg/L en agua para consumo humano (Plant, et al., 2014). Por otra parte, la adsorción es un proceso de separación sencillo y de fácil operación, ampliamente utilizado para la eliminación de compuestos inorgánicos presentes en agua superficial y de consumo humano (Mafu, et al., 2014).

Uno de los materiales sintéticos novedosos desarrollados en los últimos años son los Hidróxidos Dobles Laminares (HDL), conocidos también como arcillas aniónicas por su estructura laminar y aniones intercambiables. La calcinación del HDL provoca la formación de un óxido metálico mixto ($M^II M^III O$); sin embargo, es capaz de recuperar su estructura a través de un tratamiento con agua o solución acuosa con aniones (He, et al., 2006). Los carbonatos interlaminares pueden ser eliminados por calentamiento alrededor de 400°C, y el HDL calcinado puede ser utilizado para la remoción de aniones inorgánicos. Algunos autores han propuesto el uso de este tipo de materiales para la adsorción de selenio y han encontrado que el mecanismo de adsorción ocurre por intercambio iónico e interacciones electrostáticas (Tian, et al., 2017); sin embargo, no se ha demostrado experimentalmente. Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo fue investigar la capacidad del HDL calcinado a 550 °C (HDL550) para adsorber Se(IV) presente en solución acuosa y elucidar el mecanismo de adsorción del contaminante.

Los resultados revelaron que el HDL es un material mesoporoso y tiene estructura laminar. Las especies cristalinas presentes en las muestras de HDL fueron identificadas por difracción de rayos X, y se notó la desaparición de los picos que identifican a la hidrotalcita después de su calcinación, corroborando que la estructura laminar se transformó en una mezcla de óxidos metálicos. Los óxidos mixtos obtenidos durante la calcinación del HDL se rehidrataron con agua desionizada y con solución de Se(IV), y se observó la reconstrucción de la estructura laminar original del HDL. Esta propiedad de reconstrucción del HDL, se conoce como efecto memoria.

El efecto de la calcinación en la capacidad de adsorción del HDL se determinó obteniendo las isothermas de adsorción de Se(IV) en solución acuosa sobre HDL y HDL550. Las isothermas de adsorción de Se(IV) sobre los diversos materiales se presentan en la Figura 1, y se observa que la calcinación del HDL incrementó 5 veces la capacidad del HDL550 para adsorber Se(IV). Esta capacidad se atribuyó a la pérdida de la mayoría de los CO_3^{2-} del espacio interlaminar.

También se analizó el efecto del pH en la isoterma de adsorción de Se(IV) sobre HDL550 y se encontró que la capacidad del HDL550 para adsorber Se(IV) se redujo al aumentar el pH. Esto se debió a la atracción electrostática entre los aniones del Se(IV) y la carga positiva de la superficie del HDL550. Así mismo, la carga superficial positiva del HDL550 disminuyó con la cantidad de selenio adsorbido, lo que

corroboró la atracción electrostática entre los aniones selenito y las cargas positivas de las láminas. Se midió la cantidad adsorbida por intercambio aniónico de los CO_3^{2-} interlaminares y se concluyó que la atracción electrostática es el mecanismo predominante durante la adsorción de Se(IV) sobre HDL.

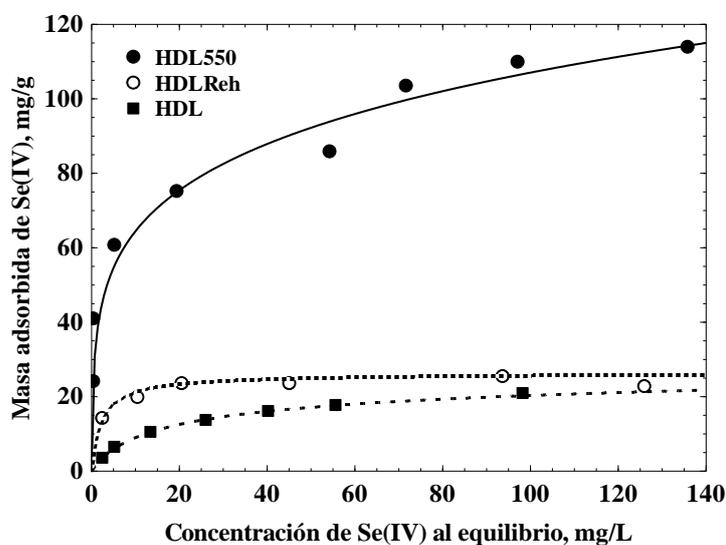


Figura 1: Isotermas de adsorción de Se(IV) sobre HDL, HDL550 y HDLReh, en solución acuosa a $\text{pH} = 5$ y $T = 25^\circ\text{C}$. Las líneas representan la isoterma de Prausnitz-Radke

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a CONACYT por el apoyo otorgado a B.A. Jiménez López (CVU No. 711678) a través de una Beca de Doctorado y una Beca de Movilidad Internacional.

REFERENCIAS

- Plant, J.A., Bone, J., Voulvoulis, N., Kinniburgh, D.G., Smedley, P.L., Fordyce, F.M., Klinck, B. 2014. Arsenic and Selenium. Elsevier Ltd, 9, 17-66.
- Mafu, L.D., Msagati, T.A.M., Mamba, B.B. 2014. Adsorption studies for the simultaneous removal of arsenic and selenium using naturally prepared adsorbent materials. *Int J. Environ. Sci. Technol.*, 11, 1723-1732.
- He, J., Wei, M., Li, B., Kang, Y., Evans, D.G., Duan, X. 2006. Preparation of Layered Double Hydroxides. *Struct. Bond.*, 119, 89-119.
- Tian, N., Zhou, Z., Tian, X., Yang, C., Li, Y. 2017. Superior capability of MgAl_2O_4 for selenite removal from contaminated groundwater during its reconstruction of layered double hydroxides. *Sep. Purif. Technol.*, 176, 66-72.

DETERMINACIÓN DE Fe(II) EN MINERALES DE LA ARCILLA MEDIANTE VIA HÚMEDA: UN RETO O UNA REALIDAD

FERNÁNDEZ, A.M., SÁNCHEZ-LEDESMA, D.M., ROBREDO, L.M., REY, J.J., ALONSO, U., MISSANA, T.

CIEMAT. Av. Complutense 40, Madrid, 28040, anamaria.fernandez@ciemat.es

La determinación de Fe(II) en la estructura cristalina de los minerales de la arcilla es fundamental, ya que cambios en el estado de oxidación del Fe en las capas octaédricas debido a la variación de las condiciones ambientales tienen unas profundas implicaciones en sus propiedades físicas y químicas: color, hinchamiento, carga laminar, área superficial, capacidad de intercambio catiónico y dimensiones de la celda unidad (Stucki et al., 2002). Además, el par redox Fe(II)/Fe(III) en las láminas juega un papel fundamental como donante/aceptor de electrones en muchas reacciones biogeoquímicas y en procesos de remediación de contaminantes.

Existen numerosos trabajos donde se estudian la reducción y oxidación de Fe en esmectitas. Sin embargo, aún existen incertidumbres tanto en los mecanismos de reducción de Fe(III) a Fe(II), como en la determinación de la concentración de especies Fe(II)/Fe(III) en la estructura cristalina. Esto es debido a distintos factores, siendo uno de ellos que los procesos redox en las superficies de los minerales de la arcilla dependen, entre otros factores, del pH, la $p\text{CO}_2$ y la temperatura del agua intersticial en contacto con la fase sólida. Esto produce la modificación de las concentraciones de Fe(II) en la fase acuosa, en la superficie de las láminas (complejación superficial), en la interlámina y en las posiciones octaédricas de la estructura con cualquier variación de estas variables.

La especiación de Fe(II) y Fe(III) en la estructura de los minerales se suele determinar por tres métodos fundamentalmente: vía húmeda, espectroscopía Mössbauer y espectroscopía XANES/EXAFS. Los métodos espectroscópicos citados son complejos y requieren instalaciones especiales. Los procedimientos usados por vía húmeda serían una buena alternativa, pero son múltiples, complejos y, algunos, de fiabilidad dudosa.

En el contexto del Proyecto europeo EURAD-FUTURE se estudian los procesos redox en minerales de la arcilla y su implicación en la adsorción de contaminantes radioactivos. Por ello, es fundamental encontrar un método que permita determinar la relación Fe(II)/Fe(III) en esmectitas, la evolución de su estado de oxidación durante distintos procesos y su localización en la estructura cristalina (estructural/adsorbido); con el fin de correlacionar las propiedades de la arcilla con el grado de retención de contaminantes.

En este trabajo se ha utilizado una modificación del método de Tarafder y Thakur (2012) y el método espectrofotométrico de la 1,10-fenantrolina para calcular la relación Fe(II)/Fe total en esmectitas. Este método se ha utilizado en muestras de referencia (un granito y una dunita) con contenidos de Fe(II) y Fe(III) conocidos. Posteriormente, el método se ha aplicado en el estudio de esmectitas de referencia. Estas esmectitas tienen composiciones cristalinoquímicas diferentes, variando su contenido total de Fe, la composición de cationes octaédricos, la localización de la carga negativa laminar y la configuración de los grupos hidroxilos octaédricos, tal como se comprobó por otras técnicas experimentales: FTIR, TG-DSC y TEM. Poner que es cada técnica y entre paréntesis su abreviatura.

Los resultados de Fe(II) y Fe(III) obtenidos se muestran en la Tabla 1. Se observa una buena correlación entre los valores obtenidos y reales (denotados por Ref.) de las muestras de referencia GRANITE y DUNITE. Este método no sólo nos ha permitido conocer la concentración de Fe(II)/Fe(III) en las esmectitas estudiadas, sino teorizar sobre su estructura cristaloquímica y propiedades a partir de su fórmula estructural, obtenida tras su análisis por TEM. De esta manera, en la Tabla 2 se muestra la fórmula estructural teórica obtenida en una clorita, en donde se puede diferenciar el par Fe(II)/Fe(III) en la estructura cristaloquímica, lo que permite su correcta clasificación.

Muestras	SARM1 GRANITE	SARM6 DUNITE	NAu-1	NAu-2	FEBEX	IBECO	MX-80	B75	S65
%Fe (II)	0.86 Ref. 1.01	11.0. Ref. 11.3	0,28 ±0,02	0,31 ±0,04	0,15	0,19	0,27	0,35	0,24
%Fe total	0.60 Ref. 0.70	5.21 Ref. 5.94	16,4 ±0,6	16,3 ±3,8	2,3	3,1	2,4	4,8	6,8

Tabla 1: Valores de Fe(II) y Fe total obtenidos en distintas muestras: granito SARM1, dunita SARM6 y distintos minerales de la arcilla (nontronitas: NAu-1, NAu-2; y montmorillonitas: FEBEX, IBECO, B75, S65)

Muestra	Fe(II) (%)	Fe(III) (%)	Fórmula estructural
P. Black (BB) <i>Chlorite Fe-rich</i>	92,7	7,3	$(\text{Si}_{2.95}\text{Al}_{1.05})^{\text{IV}} (\text{Fe}^{3+}_{0.38}\text{Fe}^{2+}_{1.90}\text{Mg}_{0.22}\text{Mn}^{2+}_{0.08}\square_{0.42})^{\text{VI}} \text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{K}_{0.01} [\text{Al}_{1.43}\text{Mg}_{1.57}(\text{OH})_6]$

Tabla 2: Valores de Fe(II) y Fe (III) obtenidos en una muestra de clorita (tipo chamosita) encontrada en el ensayo in situ FEBEX (Fernández et al., 2018), con los que se determinó su fórmula estructural

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio a los proyectos de la Unión Europea BELBAR y EURAD-FUTURE; y al Proyecto FEBEX-DP.

REFERENCIAS

- Fernández, A.M., Kaufhold, S., Sánchez-Ledesma, D.M., Rey, J.J., Melón, A., Robredo, L.M., Fernández, S., Labajo, M.A., Clavero, M.A., 2018. Evolution of the thermo-hydro-chemical (THC) conditions in the FEBEX in situ test after 18 years of experiment: Smectite crystallochemical modifications after interactions of the bentonite with a C-steel heater at 100 °C. *Applied Geochemistry* 98, pp. 152-171.
- Stucki, J.W., Kangwon, L., Zhang, L., Larson, R. 2002. Effects of iron oxidation state on the surface and structural properties of smectites. *Pure Appl. Chem.*, 74 (11), 2081-2094.
- Tarafder, P.K., Thakur, R., 2012. An optimised 1,10-Phenathroline method for the determination of ferrous and ferric oxides in silicate rocks, soils and minerals. *Geostand. Geoanal. Res.* 37, 155-168.

COMPORTAMIENTO DE EROSION DE MEZCLAS DE ARCILLA

ALONSO, U., MISSANA, T., MOREJON, J., MINGARRO, M., GARCIA-GUTIÉRREZ, M.

CIEMAT. Av. Complutense 40, Madrid, 28040,

ursula.alonso@ciemat.es, tiziana.missana@ciemat.es, jm.morejon@ciemat.es, m.mingarro@ciemat.es,
miguel.garcia@ciemat.es

Las arcillas tipo bentonita se emplean como barreras en almacenamientos geológicos de residuos radiactivos, para impedir la migración de los radionucleidos, por sus propiedades de hinchamiento, sellado y elevada capacidad de retención de contaminantes. Los estudios de seguridad estos almacenamientos, analizan todos los procesos que pudieran comprometer el correcto funcionamiento de las barreras. En particular, se considera necesario verificar y cuantificar la posible erosión de la bentonita (Sellin et al., 2013).

En el contexto de un almacenamiento de residuos radiactivos, la alteración de la barrera de bentonita se produciría por la llegada de agua subterránea a través de las fracturas de la roca. El agua promovería la hidratación de la arcilla, su hinchamiento y la extrusión de arcilla en las fracturas de la formación geológica donde se emplazase el almacenamiento (i.e. formación granítica). Se considera que la erosión en la superficie de la arcilla está ligada a la formación de partículas coloidales (Missana et al., 2018) y que, tanto la pérdida de masa y consecuente merma de las propiedades de confinamiento, como la posible implicación de los coloides en la migración de los radionucleidos, comprometerían la seguridad.

En estudios previos, se analizó el comportamiento de erosión de diferentes arcillas del grupo de la esmectita mediante diferentes metodologías. Se realizaron estudios con material dispersado para evaluar la formación de coloides, asociada al máximo potencial de erosión (Missana et al., 2018) y también estudios en condiciones físico-químicas representativas de un almacenamiento, con arcilla compactada y confinada (Alonso et al., 2018). El estudio permitió relacionar la erosión con las principales propiedades estructurales de las arcillas y puso de manifiesto la relevancia de las sales solubles presentes de forma natural en las arcillas en la erosión, ya que su disolución modifica las condiciones químicas (Alonso et al., 2018, Missana et al., 2018).

El objetivo de este trabajo es verificar si la presencia natural de otras arcillas, como la illita, la caolinita, saponita, zeolita y óxidos (γ -alúmina), afecta el comportamiento de erosión de la bentonita. El estudio se realizó, mezclando arcilla bentonita con alto contenido en esmectita (bentonita FEBEX) con cantidades conocidas de otras arcillas y/u óxidos (illita, zeolita, caolinita, saponita y γ -alúmina). Se empleó una celda experimental, en la que la arcilla está compactada a $1,65 \text{ g/cm}^3$ y confinada entre dos filtros porosos, a través de los que puede movilizarse la arcilla. La celda se sumerge en agua desionizada, para partir de condiciones favorables para la erosión y formación de coloides: agua de baja fuerza iónica y ausencia de cationes bivalentes.

La formación de coloides se analiza mediante muestreos periódicos empleando la técnica de espectrometría de correlación de fotones (PCS) para evaluar la concentración de coloides y el tamaño medio de partícula.

La Figura 1a presenta las masas erosionadas desde diferentes mezclas de arcilla FEBEX e illita. En estas condiciones, la erosión sufrida por la bentonita FEBEX compactada fue apreciable (máximo de 40 mg), mientras que la illita no sufrió prácticamente erosión. En las mezclas de arcilla analizadas, las masas

erosionadas están de acuerdo con la proporción de bentonita de cada caso, indicando que la presencia de illita no afectó a la erosión de la bentonita. Contrariamente, el estudio de las mezclas de arcilla demuestra que la presencia de caolinita (Figura 1b), zeolita, saponita y γ -alúmina sí que afectaba a la erosión de la bentonita, inhibiendo en todos los casos la masa erosionada esperada por la cantidad de bentonita disponible. Estudios complementarios que se realizaron con mezclas de coloides de bentonita y otras arcillas y óxidos permiten concluir que la presencia de aquellas arcillas y óxidos, que afectan la estabilidad de los coloides de bentonita favoreciendo su agregación, disminuyen su potencial erosión.

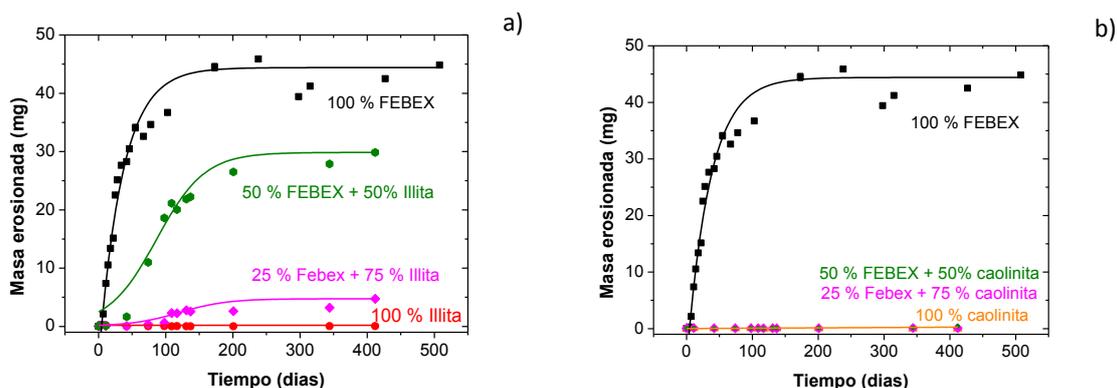


Figura 1: Masa erosionada en el tiempo desde mezclas de arcilla bentonita FEBEX con (a) illita du Puy y (b) caolinita a diferentes proporciones. Arcillas compactadas a 1.65 g/cm^3 , confinadas e inmersas en agua desionizada

REFERENCIAS

- Alonso, U., Missana, T., Fernández, A. M., and García-Gutiérrez, M. 2018. Erosion behaviour of raw bentonites under compacted and confined conditions: Relevance of smectite content and clay/water interactions. *Applied Geochemistry* 94, 11-20.
- Missana, T., Alonso, U., Fernández, A. M., and García-Gutiérrez, M. 2018. Colloidal properties of different smectitic clays: significance for the bentonite barrier erosion and radionuclide transport in radioactive waste repositories. *Applied Geochemistry* 97, 157-166.
- Sellin, P., and Leupin, O. X. 2013. The use of clays as an engineered barrier in radioactive-waste management: A review. *Clays and Clay Minerals* 61, 477-498.

SILICATOS TUBULARES AUTOENSAMBLADOS A PARTIR DE SULFATO CÚPRICO

ESCAMILLA-ROA E.^{1,2}, SAINZ-DÍAZ, C. I.², CARTWRIGHT, J. H. E.^{2,3}

¹ Department of Computer Science, Electrical and Space Engineering, Luleå University of Technology, 97187 Luleå, Sweden, eliesc@ltu.se

² Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR), Av. de las Palmeras 4, Armilla (Granada), 18100, ignacio.sainz@iact.ugr-csic.es

³ Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada, Granada, 18071, julyan.cartwright@csic.es

Los sulfatos y silicatos son minerales comunes en el sistema solar incluyendo Marte, la Tierra, otros planetas y satélites como la luna joviana Europa (Chou, et al., 2013). Las sales de sulfato son relativamente abundantes en los sedimentos salinos de Marte y la Tierra. Además, éstas tienen varias aplicaciones industriales, en la agricultura como fungicidas, pintura y en la industria farmacéutica. Estos minerales están constituidos por unidades SO_4^{2-} coordinadas a cationes, como Cu, Mg, Ca y Fe, que pueden coordinarse con diferentes cantidades de moléculas de agua. Por otro lado, los silicatos son minerales comunes en la Tierra y el espacio interplanetario. Los minerales de silicatos han sido ampliamente estudiados en varias áreas tecnológicas, debido a su versatilidad, capacidad de absorción y propiedades catalíticas. En la naturaleza, las estructuras tubulares de silicatos pueden formarse mediante procesos de reacción-precipitación, formando sistemas autoensamblados conocidos como jardines químicos. Estas estructuras tienen gran importancia en la formación de fibras a escala micrométrica, estructuras biomineralizadas, depósitos minerales en cavernas y respiraderos hidrotermales en el fondo del océano (Pagano et al., 2007). Además, los jardines químicos pueden formar estructuras biomiméticas, las cuales son una combinación de estructuras tridimensionales de diferentes tamaños y formas, que se asemejan a un jardín con plantas (Cartwright et al., 2011). Estas estructuras se forman con sales metálicas, las cuales se sumergen en una solución de silicato sódico, formando una membrana semipermeable que rodea la semilla de sal, evitando la salida de iones de la semilla y permitiendo la entrada de agua desde la disolución externa impulsada por ósmosis, actuando como una membrana biomimética. La parte interna se hincha y el agua disuelve la semilla de sal. La disolución interna aumenta de volumen presionando la membrana hasta que ésta se rompe. En este momento, la disolución interna fluye al exterior reaccionando con la disolución externa formando un tubo alrededor del flujo que crece por precipitación (Figura 1).

En este estudio exploramos dos métodos de crecimiento cristalino para la formación de estructuras tubulares autoensambladas a partir de reacciones con CuSO_4 y silicato sódico en condiciones alcalinas, para obtener cristales de CuO/Cu(OH)_2 y complejos de $\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_y \cdot \text{Cu(OH)}_2$. Las estructuras tubulares fueron obtenidas por dos métodos: en fase sólido-líquido (a partir de semillas y pastilla de la sal) y líquido-líquido (inyección de la sal diluida, 0.5 M). El crecimiento de los cristales en la superficie interior de las estructuras tubulares fue caracterizado por medio de microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), espectroscopía Micro-Raman y difracción de rayos X. Nuestros resultados muestran evidencias de la formación de CuO y Cu(OH)_2 y sulfato de Cu, tipo brochantita, en la superficie interna del tubo. Además, a nivel microscópico, en el interior de los tubos han crecido peculiares formas cristalinas que nos recuerdan morfologías de plantas en un jardín; es decir, flores que parecen crisantemos, abanicos y espigas de trigo (Figura 2). Los métodos analíticos indican que, dependiendo del método de crecimiento, la composición química es ligeramente diferente (Escamilla-Roa et al., 2019).

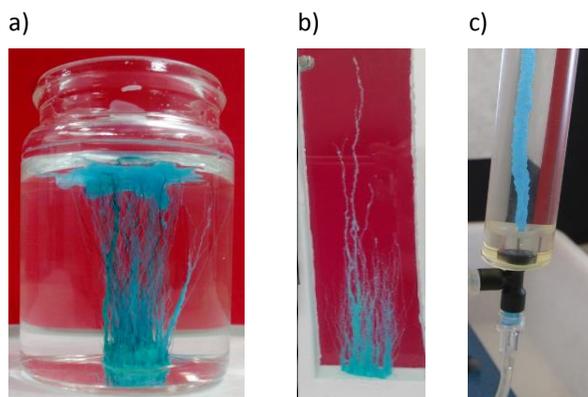


Figura 1: Estructuras tubulares formadas por los métodos de: a partir de pastilla (a y b) y por inyección de CuSO_4 0.5M en una disolución de silicato sódico 1M (c)

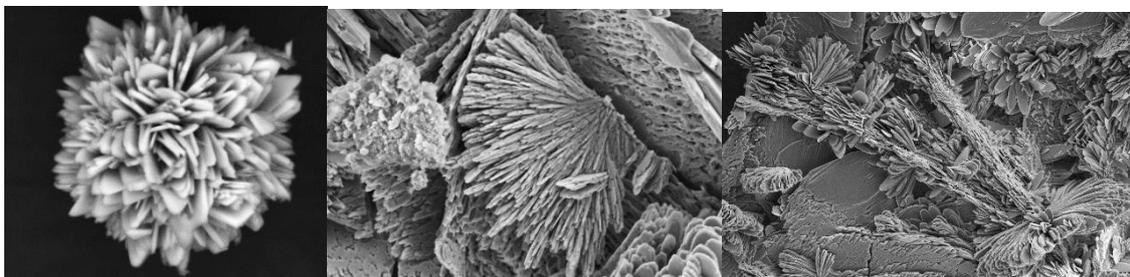


Figura 2: Microfotografías de ESEM del interior de las estructuras tubulares formadas a partir de CuSO_4 con silicato sódico 1M

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al MINECO mediante el proyecto FIS2016-77692-C2-2P, PCIN-2017-098. Proyecto Europeo COST Action CA17120.

REFERENCIAS

Chou, I. M.; Seal, R. R.; Wang, A. 2013. The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences. *Journal of Asian Earth Sciences*, 62, 734-758.

Pagano, J. J.; Bánsági, T.; Steinbock, O. 2007. Tube Formation in Reverse Silica Gardens. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 9324-9329.

Cartwright, J. H.; Escribano, B.; Sainz-Díaz, C. I. 2011. Chemical-garden formation, morphology, and composition. I. Effect of the nature of the cations. *Langmuir*, 27, 3286-3293.

Escamilla-Roa, E., Cartwright, J.H.E., Sainz-Díaz, C.I., 2019. Chemobronic Fabrication of Hierarchical Self-Assembling Nanostructures of Copper Oxide and Hydroxide. *ChemSystemsChem*, 1, e1900011.

TRANSPORTE DE RADIONUCLEIDOS POR DIFUSIÓN EN UNA BARRERA DE BENTONITA COMPACTADA

MINGARRO, M., GARCÍA-GUTIÉRREZ, M., MISSANA, T., MOREJÓN, J., GIL, P.

CIEMAT. Av. Complutense 40, Madrid, 28040, m.mingarro@ciemat.es

La barrera de ingeniería de un AGP (Almacenamiento Geológico Profundo) de residuos radiactivos está formada por bentonita compactada rodeando al contenedor de residuos (Astudillo, 2001). Una vez saturada, se creará una capa prácticamente impermeable y los radionucleidos, que pudieran liberarse del contenedor, y no sean adsorbidos, solo pueden transportarse mediante difusión. La bentonita de referencia en el sistema español es la denominada FEBEX (Huertas et al., 2000). En el presente trabajo recogemos un resumen de los experimentos de difusión realizados sobre este material.

Se han realizado experimentos, sobre probetas compactadas a diferentes densidades, con diferentes trazadores que incluyen especies neutras, aniónicas y catiónicas, con el objetivo de analizar los distintos comportamientos. En función de la capacidad de sorción del trazador se han utilizado diferentes métodos experimentales obteniéndose el coeficiente de difusión efectivo (D_e), el aparente (D_a), y la porosidad accesible (ϕ) (García-Gutiérrez et al., 2006). Los resultados se recogen en la Tabla 1.

Elemento	D_e (m^2/s)	Φ (%)	D_a (m^2/s)
HTO	$(5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$	$40,0 \pm 0,5$	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$
^{36}Cl	$(9,3 \pm 1,8) \cdot 10^{-13}$	$2,5 \pm 0,3$	$3,7 \cdot 10^{-11}$
I^-	$(8,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-13}$	$2,5 \pm 0,3$	$3,4 \cdot 10^{-10}$
$^{35}\text{SO}_4^{2-}$	$(1,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-13}$	$2,7 \pm 1,9$	$4,1 \cdot 10^{-10}$
^{137}Cs (I)	$(1,5 \pm 1,4) \cdot 10^{-11}$	-	$(2,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-13}$
^{233}U (VI)	$(1,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-12}$	-	$(2,0 \pm 1,9) \cdot 10^{-14}$
^{85}Sr (II)	$(2,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-10}$	-	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$
^{75}Se (IV)	$(7,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-12}$	-	$(2,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-13}$
^{99}Tc (VII)	$(3,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-13}$	-	-
Re (VII)	-	-	$(4,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-14}$
^{152}Eu (III)	-	-	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-14}$
^{60}Co (II)	-	-	$(1,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-13}$
^{22}Na (I)	$(4,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-10}$	-	-
^{45}Ca (II)	$(5,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-10}$	-	-

Tabla 1: Coeficientes de difusión efectiva (D_e), porosidad accesible (ϕ) y difusión aparente (D_a) de los trazadores estudiados en muestras de bentonita compactada a $1,65 \text{ g/cm}^3$

Los trazadores conservativos estudiados, que no se adsorben sobre la bentonita, HTO, cloro, yodo y sulfato, son representativos de las especies neutras y aniónicas. Es de especial interés su estudio porque los resultados de los cálculos de evaluación del comportamiento de un almacenamiento de residuos de alta actividad muestran que las dosis vienen controladas por este tipo de especies ($^{129}\text{I}^-$ y $^{36}\text{Cl}^-$). La porosidad accesible para la difusión del HTO coincide con la porosidad total de la arcilla, lo cual implica que todos los poros de la arcilla están disponibles para la difusión de especies neutras. Sin embargo, en el caso de los aniones estudiados, es significativamente menor que la porosidad total, incluso a las

menores densidades estudiadas. Estos resultados muestran claramente que la exclusión aniónica afecta al proceso de transporte de aniones a través de la arcilla. En la Figura 1 se puede apreciar el efecto del grado de compactación en los coeficientes de difusión efectivos, así como el efecto de la exclusión aniónica. El HTO presenta un coeficiente de difusión efectivo dos órdenes mayor que el de los demás elementos considerados. Para el HTO, los valores de D_e , D_a y ϕ , medidos independientemente, satisface la relación entre los coeficientes de difusión efectivos y aparentes para trazadores conservativos ($D_e = D_a \alpha$, siendo $\alpha = \epsilon + \rho K_d$ si $K_d = 0$ entonces: $\alpha = \epsilon$). Puesto que la porosidad total es fácil de estimar, para definir el transporte difusivo del HTO sólo hace falta medir uno de los coeficientes de difusión (D_a o D_e). Los cationes, como el cesio, sodio, estroncio y calcio, presentan coeficientes de difusión efectivos parecidos o ligeramente inferiores al del HTO.

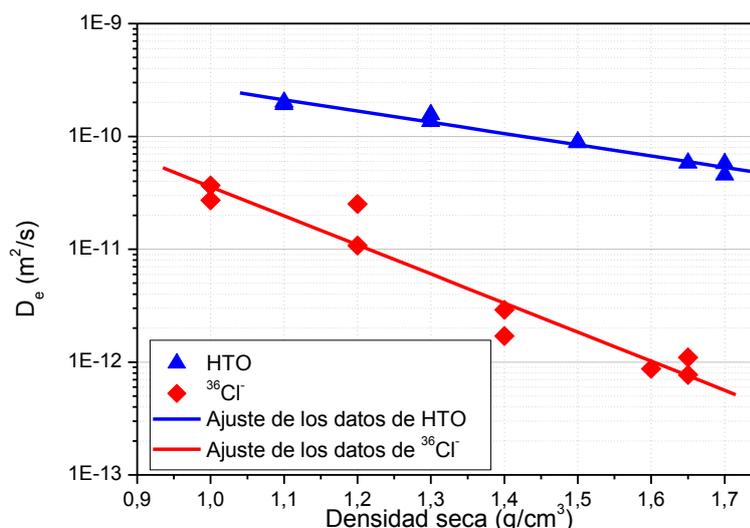


Figura 1: Coeficientes de difusión efectivo D_e (m²/s) en función de la densidad de compactación

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente financiado por el proyecto BelBar de la Comisión Europea.

REFERENCIAS

- Astudillo, J. 2001. El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. ENRESA.
- García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Mingarro, M., Molinero, J. 2006. Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. J. of Iberian Geology 32 (1), 37-53.
- Huertas, F., Fuentes-Cantillana, J.L., Jullien, F., Rivas, P., Linares, J., Fariña, P., Ghoreychi, M., Jockwer, N., Kickmaier, W., Martinez, M.A., Samper, J., Alonso, E., Elorza, F.J. 2000. Full scale engineered barriers experiment for a deep geological repository for high-level radioactive waste in crystalline host rock (FEBEX project) Nuclear Science and Technology, EUR 19147.

ÍNDICE DE AUTORES

A		F	
ABAD, I.	68	FAIRÉN, A.G.	64, 66
ALONSO, U.	42, 80, 84, 86	FERNÁNDEZ, A.M.	42, 78, 80, 84
APARICIO, P.	70	FERNÁNDEZ, P.	42
ARANDA, P.	62	FERNÁNDEZ, R.	38, 44, 48
AURELL, M.	50	FERRER, J.	70
B		FIGUEIREDO, V. V.	40
BÁDENAS, B.	50	G	
BAULUZ, B.	50	GAGO-DUPORT, L.	64, 66
BERNAL, E.P.	36	GARCÍA-ESPAÑA, L.	60
BERTOLINO, L.	40	GARCIA-GUTIERREZ, M.	80, 86
C		GARCÍA-ROMERO, E.	56, 58
CABESTRERO, Ó.	72	GARCÍA-VICENTE, A.	56, 58
CANUDO, J.I.	50	GARCÍA-VILLÉN, F.	40
CARDONA, A.	78	GIL, A.	32, 34
CARTWRIGHT J.H.E.	88	GIL, P.	90
CIUFFI, K. J.	36	GIL-LOZANO, C.	64, 66
COLMENERO, F.	76	GÓMEZ-AVILÉS, A.	62
CUEVAS, J.	38, 42, 44, 48	GÓMEZ-GÁMEZ, A.B.	46
D		GONZÁLEZ, A.E.	54
DE ARAUJO, D. T.	36	GONZÁLEZ, B.	64
DE FARIA, E. H.	36	GONZÁLEZ-MORÁN, S.	64
DEL BUEY, P.	72	GONZÁLEZ-SANTAMARÍA, D.	38, 44, 48
DÍAZ-PUENTE, J.	74	GUTIÉRREZ-ÁLVAREZ, C.	52
DÍEZ, L.	38	I	
E		IGLESIAS, R.J.	52, 54
ESCAMILLA-ROA, E.	88	J	
K		JIMÉNEZ LÓPEZ, B.A.	82
		JIMÉNEZ-ESPINOSA, R.	68
		JIMÉNEZ-MILLÁN, J.	46, 68
		K	
		KORILI, S.	32, 34

L		R	
LABAJOS, F. M.	30	RAUSELL TAMAYO, E.	11
LAITA, E.	50	REY, J.J.	84
LEYVA RAMOS, R.	82	RIVES, V.	30, 34, 36
LÓPEZ-MARTÍNEZ, J.	74	ROBREDO, L.M.	84
LORENZO, A.	56, 58	RUCANDIO, I.	78
LOSA-ADAMS, E.	64, 66	RUIZ, A.I.	38, 44, 48
		RUIZ-HITZKY, E.	62
M		S	
MAROÑO, M.	28	SAINZ-DÍAZ, C. I.	88
MARTÍN, D.	70	SÁNCHEZ, M.	78
MEDINA RUIZ, A.	68	SÁNCHEZ-LEDESMA, D.M.	78, 84
MELÓN, A. M.	54	SANTAMARÍA, L.	32
MINGARRO, M.	42, 86, 90	SANZ, J.	22
MISOL, A.	30	SANZ MONTERO, M.E.	72
MISSANA, T.	42, 80, 84, 86, 90	SCHMID, T.	74
MORALES, J.	56, 58	SORIANO, MD.	80
MORATO, A.	30	SORIANO-CUADRADO, B.	46
MOREJÓN, J.	86	SPINELLI, L.S.	40
MORENO ALBA, M. A.	76	SUÁREZ, M.	56, 58
MOTA, C	48	T	
MOTA-HEREDIA, C	38, 44	TIMÓN, V.	76
		TORRES, E.	44
		TRUJILLANO, R.	34, 36
		TURRERO, M.J.	44
N		V	
NASSAR, E. J.	36	VIANNA, E.L.F.	40
O		VICENTE, M. A.	32, 34, 36
ORTEGA, A.	38	VILLAR, M.V.	52, 54
P		VISERAS, C.	40
PELAYO, M.	74	Y	
PEÑAS SANJUÁN, A.	46	YEBRA-RODRÍGUEZ, A.	46
PONS, V.	60	YUSTE, A.	50

PARTICIPANTES EN LA JORNADA

NOMBRE	ORGANIZACIÓN	E-MAIL
Alonso de los Rios, Ursula	CIEMAT	ursula.alonso@ciemat.es
Aparicio Fernández, Patricia	Universidad de Sevilla	pparicio@us.es
Aranda Gallego, Pilar	CSIC-ICMM	pilar.aranda@csic.es
Arroyo Rey, Xabier	Universidad Complutense de Madrid	xarroyo@ucm.es
Bauluz Lázaro, Blanca	Universidad de Zaragoza	bauluz@unizar.es
Bentabol Manzanares, María José	Universidad de Málaga	bentabol@uma.es
Cardona García, Ana Isabel	CIEMAT	anaisabel.cardona@ciemat.es
Cuevas Rodríguez, Jaime	Universidad Autónoma de Madrid	jaime.cuevas@uam.es
Darder Colom, Margarita	CSIC-ICMM	darder@icmm.csic.es
del Buey Fernández, Pablo	Universidad Complutense de Madrid	pablodelbuey@ucm.es
Diez Sánchez, Laura	Universidad Autónoma de Madrid	laura.diezs@estudiante.uam.es
Escamilla Roa, Elisabeth	Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra CSIC - Univ. Granada	e.roa@csic.es
Fernández Díaz, Ana María	CIEMAT	anamaria.fernandez@ciemat.es
Fernández Martín, Raúl	Universidad Autónoma de Madrid	raul.fernandez@uam.es
Fernández Serifián, Pilar	Universidad Autónoma de Madrid	pilar.fernandezs@estudiante.uam.es
Figueiredo, Vlademir	Universidade Federal do Rio de Janeiro	vlademir_figueiredo@hotmail.com
Gago Duport, Luis	Universidad de Vigo	duport@uvigo.es
García Romero, Emilia	Universidad Complutense de Madrid	mromero@ucm.es
García Vicente, Andrea	Universidad de Salamanca	andrea_gar@usal.es
García-España Soriano, Laura	Universidad de Valencia	Laugar@uv.es
Gil Bravo, Antonio	Universidad Pública de Navarra	andoni@unavarra.es
Gómez Gámez, Ana Belén	Universidad de Jaén	abgg0009@red.ujaen.es
González Santamaria, Daniel	Universidad Autónoma de Madrid	daniel.gonzalezs@estudiante.uam.es

NOMBRE	ORGANIZACIÓN	E-MAIL
Gilaranz Sigüenza, Juan	CIEMAT	juan.gilaranz@ciemat.es
Gutiérrez Álvarez, Carlos	CIEMAT	carlos.gutierrez@ciemat.es
Herranz Luque, Juan E.	Universidad Autónoma de Madrid	juan.herranz@uam.es
Iglesias Martínez, Rubén	CIEMAT	rubenjavier.iglesias@ciemat.es
Jiménez López, Brenda Azharel	Universidad Autónoma de S. Luís Potosí	brennazharel@gmail.com
Jiménez Millán, Juan	Universidad de Jaén	jmillan@ujaen.es
Laita Florián, Elisa	Universidad de Zaragoza	laita@unizar.es
López Galindo, Alberto	Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra CSIC - Univ. Granada	alberto@ugr.es
Lorenzo Hernández, Adrián	Universidad de Salamanca	adrianlorenzo@usal.es
Losa Adams, Elisabeth	Universidad de Vigo	elosa@uvigo.es
Marcos Urgel, Belén	Sepiolsa	b.marcos@sepiolsa.com
Maroño Buján, Marta	CIEMAT	marta.marono@ciemat.es
Martínez Real, Carlos	CIEMAT	carlos.martinez@ciemat.es
Mingarro Sáinz-Ezquerro, Manuel	CIEMAT	m.mingarro@ciemat.es
Misol Gallego, Alexander	Universidad de Salamanca	alex_aspa6@usal.es
Missana, Tiziana	CIEMAT	tiziana.missana@ciemat.es
Morales Sánchez-Migallón, Juan	Universidad de Salamanca	juan.morales@usal.es
Morejón Rodríguez, Jesús	CIEMAT	jm.morejon@ciemat.es
Mota Heredia, Carlos	Universidad Autónoma de Madrid	carlos.mota@uam.es
Nieto García, Fernando	Universidad de Granada	nieto@ciemat.es
Ortega Martos, Almudena	Universidad Autónoma de Madrid	almudena.ortega@uam.es
Pelayo Bayón, Marta	CIEMAT	m.pelayo@ciemat.es
Pozo Rodríguez, Manuel	Universidad Autónoma de Madrid	manuel.pozo@uam.es
Rey Samper, Jesús Javier	Universidad Complutense de Madrid	jesusrey@ucm.es
Robredo Angulo, Luz María	CIEMAT	l.robredo@ciemat.es

NOMBRE	ORGANIZACIÓN	E-MAIL
Rodríguez Rastro, Manuel	CIEMAT	manuel.rodriguezrastreo@ciemat.es
Ruiz García, Ana Isabel	Universidad Autónoma de Madrid	anai.ruiz@uam.es
Ruiz Hitzky, Eduardo	CSIC-ICMM	eduardo@icmm.csic.es
Sánchez Cabrero, Benigno	CIEMAT	benigno.sanchez@ciemat.es
Sánchez-Ledesma, Dolores María	CIEMAT	dm.sanchez@ciemat.es
Santamaría Arana, Leticia	Universidad Pública de Navarra	leticia.santamaria@unavarra.es
Sanz Lázaro, Jesús	CSIC-ICMM	jsanz@icmm.csic.es
Soriano Soto, Amparo	Universidad politécnica de Valencia	asoriano@prv.upv.es
Suárez Barrios, Mercedes	Universidad de Salamanca	msuarez@usal.es
Suárez Gil, Silvia	CIEMAT	silvia.suarez@ciemat.es
Talarico de Araujo, Denis	Universidade de Franca / Universidad de Salamanca	i_denista@usal.es
Timón Salinero, Vicente	CSIC-IEM	vicente.timon@csic.es
Valls Jordán, Victor	Universidad de Alcalá de Henares	victor95.vj@gmail.com
Vicente Rodríguez, Miguel Angel	Universidad de Salamanca	mavicente@usal.es
Villar Galicia, María Victoria	CIEMAT	mv.villar@ciemat.es
Viseras Iborra, César	Universidad de Granada	cviseras@ugr.es
Yebra Rodríguez, África	Universidad de Jaen	ayebra@ujaen.es

PARTICIPANTES EN EL PREMIO A JOVEN INVESTIGADOR

NOMBRE	ORGANIZACIÓN	E-MAIL
Adrián Lorenzo Hernández	Universidad de Salamanca	adrianlorenzo@usal.es
Alexander Misol Gallego	Universidad de Salamanca	alex_aspa6@usal.es
Ana Belén Gómez Gámez	Universidad de Jaén	abgg0009@red.ujaen.es
Andrea García Vicente	Universidad de Salamanca	andrea_gar@usal.es
Brenda Azharel Jiménez López	Universidad Autónoma de S. Luís Potosí	brennazharel@gmail.com
Denis Talarico de Araujo	Universidad de Salamanca	i_denista@usal.es
Elisa Laita Florián	Universidad de Zaragoza	laita@unizar.es
Leticia Santamaría Arana	Universidad Pública de Navarra	leticia.santamaria@unavarra.es
Pablo del Buey Fernández	Universidad Complutense de Madrid	pablodelbuey@ucm.es
Pilar Fernández Serriñán	Universidad Autónoma de Madrid	pilar.fernandezs@estudiante.uam.es
Vladimir Figueiredo	Universidade Federal do Rio de Janeiro	vladimir_figueiredo@hotmail.com

