



Jornada Científica de la Sociedad Española de Arcillas

Madrid, 17 de noviembre de 2023

ICMM-CSIC y UAM



Comité Organizador:

Jaime Cuevas Rodríguez (UAM)

Pilar Aranda (ICMM-CSIC)

Ana Isabel Ruiz García (UAM)

Margarita Darder Colom (ICMM-CSIC)

Lourdes Boizas González (ICMM-CSIC)

Joab David Guerrero Proaño (ICMM-CSIC)

Alexander Misol Gallego (ICMM-CSIC)

María Tijero Martín (UAM)

Lucía Valdepeñas Polo (UAM)

María Vizquete Medrano (ICMM-CSIC)

Comité Científico:

Junta Directiva de la Sociedad Española de Arcillas

Programa de la Jornada:

11:00-11:30h Entrega de documentación y café

11:30-11:45h Acto de apertura en el Salón de Actos del ICMM-CSIC

11:45-12:45h Conferencia invitada impartida por el Presidente anterior de la SEA, Prof. Dr. Fernando Nieto García: "TEM y arcillas. La historia continúa"

13:00-14:45h Comida en El Goloso Campus

15:00-16:00h Sesión de posters

16:00-17:00h Asamblea de la Sociedad

17:00-17:15h Entrega de Premio a Jóvenes Investigadores por mejor Póster de Investigación y Ceremonia de Clausura

Listado de Conferencias y Trabajos Científicos:

Nº	Título y Autores
	Conferencia Invitada: TEM Y ARCILLAS. LA HISTORIA CONTINÚA. Fernando Nieto García
1	ANÁLISIS DEL FACTOR TEXTURAL EN LA DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN RESIDUOS MINERALÚRGICOS: GRUPO MINERO DE SAN QUINTIN (CIUDAD REAL) Alcorta, S., Crespo-Feo, E., Esbrí, J. M.
2	GENERATION AT RELATIVELY LOW TEMPERATURES OF GRAPHENE-LIKE MATERIALS SUPPORTED ON SEPIOLITE Barra, A., Ruiz-García, C., Lazăr, O., Mihai, G., Bratu, C., Darder, M., Aranda, P., Enăchescu, M., Nunes, C., Ferreira, P., Ruiz-Hitzky, E.
3	SÍNTESIS DE NANOARQUITECTURAS MOF/ARCILLA Y SU PROCESADO PARA APLICACIONES DE REMEDIACIÓN AMBIENTAL Boizas-González, L., Pérez-Carvajal, J., Aranda, P.
4	EXPANSION AND SEDIMENTATION BEHAVIOR OF COMPACTED BENTONITES IN ARTIFICIAL SMOOTH FRACTURES Dieguez, M., Morejon, J., Mingarro, M., García-Gutiérrez, M., Missana, T., Sellin, P., Alonso, U.
5	DISORDER IN KAOLINITE: XRD-IR SYSTEMATICS García-Vicente, A., Siranidi, E., García-Romero, E., Suárez, M., Chryssikos, G.D.
6	HINCHAMIENTO DE DOS BENTONITAS A ALTAS TEMPERATURAS Gimeno, N., Iglesias, R.J., Villar, M.V.
7	APLICACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE CaAlFe EN LA CAPTURA DE CO ₂ PREPARADOS VÍA HIDROCALUMITA A PARTIR DE ESCORIA SALINA DE ALUMINIO Jiménez, A., Trujillano, R., Rives, V., Soria, M., Madeira, L.M., Vicente M.A.
8	EL CONTROL DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA EN LA DISTRIBUCIÓN DE METALES CRÍTICOS EN PROCESOS DE METEORIZACIÓN QUÍMICA Laita, E., Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M.J.
9	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ESMECTITAS RICAS EN HIERRO Fe(II) Y Fe(III) PARA EL ESTUDIO DE PROCESOS REDOX EN EL MARCO DE UN AGP León, F.J., Fernández, A.M., Missana, T., Nieto, P.
10	VARIABILIDAD CRISTALOQUÍMICA Y FÓRMULAS ESTRUCTURALES DE ESMECTITAS DIOCTAÉDRICAS Lorenzo, A., García-Romero, E., Suárez, M.
11	CARACTERIZACIÓN DE MINERALES SECUNDARIOS FLUORURADOS ADSORBIDOS EN LA SUPERFICIE DE CENIZA VOLCÁNICA (TAJOGAITE, ESPAÑA): POSIBILIDAD DE REMEDIACIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS CON ZEOLITAS Martínez-del-Pozo, I., Arroyo, X., Esbrí J. M., López-Andrés, S.
12	EXPLORACIÓN DE LA INCORPORACIÓN DE ANFOTERICINA B EN ARCILLAS E HIDRÓXIDOS LAMINARES Misol, A., Martínez-Pacheco, A., Darder, M., Aranda, P.
13	SÍNTESIS DE ÁRIDOS LIGEROS ZEOLITIZADOS A PARTIR DE CAOLÍN Y RESIDUOS DE CAUCHO Moreno-Maroto, J.M., Rodríguez-Ortega, A.M., Cuevas, J., Regadío, M., Alonso-Azcárate, J.
14	DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DE BIOBARRERAS APLICADAS A VERTEDEROS Morita, A. K.M., Cuevas, J., Regadio, M.
15	EFFECTOS DE LA ADICIÓN DE FeCl ₂ EN BENTONITAS SOMETIDAS A UN GRADIENTE HIDROTHERMAL Mota-Heredia, C., Cuevas, J., Fernández, R.
16	EVOLUCIÓN QUÍMICA DEL AGUA INTERSTICIAL EN LAS UNIDADES INFERIORES DE LA FORMACIÓN OPALINUS CLAY EN EL LABORATORIO SUBTERRÁNEO DE MONT TERRI (SUIZA) Nieto, P., Fernández, A.M., León, F.J.

Nº	Título y Autores
17	MINERALES DE LA ARCILLA EN PERFILES EDÁFICOS DE LA PENÍNSULA BYERS (ISLA LIVIGSTON, ANTÁRTIDA) Pelayo, M., Schmid, T., Saldaña, R., López-Martínez, J.
18	MINERALOGÍA DE ARCILLAS DE SUELOS DE LA SIERRA DEL ARAMO (ASTURIAS) Ramírez, J.D., Santamaría, A., Morales, J., García-Romero, E., Suárez, M.
19	HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES EN LA CONVERSIÓN DE PLÁSTICOS A HIDRÓGENO Ruiz-Garcia, C., Baeza, J.A., Calvo, L., Prevot, V., Forano, C., Gilarranz, M.A.
20	EFECTO DE LA IRRADIACIÓN-GAMMA EN LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LA ARCILLA BENTONITA Soto-Ruiz, C., Alonso, U., Missana, T.
21	LÍMITES DE DETECCIÓN DE MINERALES ARCILLOSOS EN PRESENCIA DE CARBONATOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VNIR-SWIR Santamaría-López, Á., Suárez, M., García-Romero, E.
22	AMMONIUM CONCENTRATION IN STREAM SEDIMENTS RESULTING FROM DECADES OF DISCHARGE FROM A WASTEWATER TREATMENT PLANT Tijero, M., Valdepeñas, L., Gonzalez, J., Cuevas, J.
23	FILOSILICATOS PORTADORES DE LITIO EN TOBAS LITÍFERAS DEL CAMPO VOLCÁNICO DE MACUSANI, PUNO, PERÚ Villanova-de-Benavent, C., Segovia-More, M., Torró, L., Cuevas, J., Ruiz, A.I., Proenza, J.A., Nieto, F.
24	EFECTO DEL GRADIENTE TÉRMICO EN LA CONCENTRACIÓN DE SALES SOLUBLES DE UNA BENTONITA SÓDICA Zabala, A.B., Villar, M.V., Melón, A.M., Cuevas, J.

Resúmenes

TEM y arcillas. La historia continúa.

NIETO, F.

Departamento de Mineralogía y Petrología e IACT, Universidad de Granada-CSIC. Fuentenueva s/n, Granada, 18014, nieto@ugr.es

La conferencia presentará los avances más recientes en técnicas vinculadas a la microscopía electrónica de transmisión (TEM), ilustrados mediante ejemplos de mineralogía de arcillas en los que tales avances han sido clave para su estudio.

A pesar de la naturaleza prometedora de la técnica, su uso habitual en mineralogía de arcillas tardó en despegar. Ello fue motivado por las carencias de un modo suficientemente adecuado de preparación y de un criterio certero de identificación mineral. La primera fue superada con la aparición del adelgazador iónico y uso frecuente del ultramicrotomo; la segunda mediante el microanálisis por dispersión de energía de RX (EDX). A partir de la década de los 80, ambos avances supusieron el inicio de un desarrollo exponencial de las publicaciones de mineralogía de arcillas que empleaban el TEM. Esta tónica ha continuado, de forma que cada avance tecnológico ha expandido su campo de aplicación.

El uso del adelgazador iónico permitió seleccionar el área de estudio para el TEM sobre láminas delgadas; no obstante este gran avance de los 80 suponía, en la práctica, saltar una escala de observación clave en mineralogía de arcillas, la microscopía electrónica de barrido (SEM). El desarrollo de SEM que incorporan un segundo cañón, en este caso iónico (FIB), que actúa como una herramienta de corte y pulido *in situ* dentro del SEM, ha permitido superar esta limitación; ahora la muestra para el TEM se puede seleccionar directamente sobre una imagen SEM. Este fue el caso de una muestra con contacto directo a nivel micrométrico entre glauconita y celadonita, que permitió establecer su relación cristaloquímica y genética, descartando que la celadonita pudiera ser el término extremo de la serie de composiciones de la glauconita (Nieto, et al., 2021). Ambos tipos de mica poseen detalles estructurales diferenciadores, de forma que sus respectivos campos de composición presentan un hueco entre ellos, coexistiendo las dos a nivel nanométrico como minerales independientes, con ausencia de composiciones intermedias.

Durante el siglo XX el uso del TEM en modo de barrido (STEM) para obtener imágenes fue anecdótico y su uso se limitó a la obtención de micronálisis EDX cuantitativos. El desarrollo de detectores anulares de campo oscuro de alto ángulo (HAADF) ha hecho del STEM un pájaro fénix, permitiendo la obtención de imágenes y mapas composicionales de muy alta resolución, de forma que, según qué laboratorios y qué tipos de muestra, la máxima resolución se tiende a obtener en el modo de barrido, o en modo TEM convencional. El sistema almacena el espectro EDX individual de cada píxel del barrido, por lo que el área químicamente analizada se puede seleccionar mediante un polígono sobre el mapa composicional previamente obtenido. Ello permite obtener análisis libres de contaminación de áreas nanométricas. Tales análisis han permitido, entre otros: 1) Identificar correctamente la naturaleza de una interesante variedad de micas, esmectitas y serpentinas de Zn en el componente arcilloso de algunos de los

yacimientos no sulfurados de Zn más relevantes (Balassone, et al., 2020). Los microanálisis nanométricos permitieron diferenciar la coexistencia de variedades netamente dioctaédricas o trioctaédricas de las micas y esmectitas de Zn, algunas no descritas con anterioridad. 2) Reconocer y analizar minerales arcillosos blandos, como talco, esmectita y clorita en planos de falla, responsables del carácter histórico asísmico de la falla, a pesar de su importancia regional (Abad, et al., 2022). 3) Detectar la persistencia, e incluso neoformación, de esmectitas en margas de arcillas expansivas tratadas con cal (Elert, et al., 2017, 2018).

El microanálisis EDX tiene dos limitaciones importantes: los elementos ligeros y el estado de oxidación de los elementos. La espectroscopía de pérdida de energía de los electrones, que analiza los electrones inelásticos, permite superar *in situ* ambas limitaciones en un estudio TEM, si bien es una técnica claramente más compleja y difícil de utilizar. Fue usada para analizar N en micas amónicas y obtener información sobre la distribución en las mismas entre el NH₄ y el K (Bauluz y Nieto, 2018).

La cuantificación de los microanálisis EDX en TEM se basa en la denominada aproximación de Cliff y Lorimer (CLA), que asume un carácter infinitamente delgado de la muestra. Es su gran simplificación, pero también su mayor limitación, pues es más válida conforme más delgada es realmente la muestra y más ligeros son los elementos. La opción propuesta hace tiempo (Van Cappellen y Doukhan, 1994), pero no implementada hasta este año (Conconi, et al., 2023) es calcular un espesor de muestra virtual para el que las cargas positivas y negativas del análisis se igualan; para dicho espesor se puede aplicar la corrección de absorción (AC) que ofrece el programa del análisis EDX de los equipos. Conconi et al concluyen la inexactitud de los denominados métodos “sin estándar”, la validez de la CLA con estándares, pero la mayor necesidad de la AC, conforme los elementos son más pesados y/o las zonas más gruesas.

AGRADECIMIENTOS:

El autor agradece la financiación mediante sucesivos proyectos del MINECO y de la Junta de Andalucía, fundamental para el desarrollo de la investigación referenciada.

REFERENCIAS

- Abad, I., Nieto, F., Reolid, M., Jiménez-Millán, J. 2022. Evidence of phyllosilicate alteration processes and clay mineral neoformation promoted by hydrothermal fluids in the Padul Fault area (Betic Cordillera, SE Spain). *Applied Clay Science*, 230, 106669.
- Balassone, G., Scognamiglio, V., Nieto, F., Mondillo, N., Boni, M., Cappelletti, P., Arfè, G. 2020. The nature of Zn-phyllosilicates in the nonsulfide Mina Grande and Cristal zinc deposits (Bongará District, Northern Peru): The TEM-HRTEM and AEM perspective. *American Mineralogist*, 105, 1223–1241.
- Bauluz, B., Nieto, F. 2018. Ammonium-bearing micas in very low-grade metapelites: micro- and nano-texture and composition. *Clay Minerals*, 53, 105–116.
- Conconi, R., Ventruti, G., Nieto, F., Capitani, G. 2023. TEM-EDS microanalysis: Comparison among the standardless, Cliff & Lorimer and absorption correction quantification methods. *Ultramicroscopy*, 254.
- Elert, K., Nieto, F., Azañón, J.M. 2017. Effects of lime treatments on marls. *Applied Clay Science*, 135, 611–619.
- Elert, K., Azañón, J.M., Nieto, F. 2018. Smectite formation upon lime stabilization of expansive marls. *Applied Clay Science*, 158, 29–36.
- Nieto, F., Abad, I., Bauluz, B., and Reolid, M. 2021. Textural and genetic relationships between glauconite and celadonite at the nanoscale: Two different structural-compositional fields. *European Journal of Mineralogy*, 33, 503–517.
- Van Cappellen, E., Doukhan, J.C. 1994. Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compounds. *Ultramicroscopy*, 53, 343–349.

ANÁLISIS DEL FACTOR TEXTURAL EN LA DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN RESIDUOS MINERALÚRGICOS: GRUPO MINERO DE SAN QUINTÍN (CIUDAD REAL)

Alcorta, S.¹, Crespo-Feo, E.¹, Esbrí, J. M.¹

¹Facultad de Ciencias Geológicas, UCM. C/de José Antonio Novais, 12, Madrid, 28040, salcor01@ucm.es; ecrespo@ucm.es; jesbri@ucm.es

El análisis textural de los suelos afectados por actividades mineras es un requisito necesario para determinar la distribución de los Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) y valorar su nivel de contaminación en función de la movilidad de los mismos. Los EPTs tienden a acumularse en la fracción arcilla por la capacidad de adsorción de estos minerales (Eby, 2004) pero pequeños cambios de pH pueden liberarlos, suponiendo un riesgo para los ecosistemas. El objetivo de este trabajo ha sido evaluar la influencia del factor textural en la inmovilización y concentración de EPTs en materiales de balsas de lodos de una mina abandonada de Pb-Zn-Ag (Grupo minero de San Quintín, Ciudad Real).

Para realizar este estudio se recogieron cinco muestras correspondientes a cinco balsas de lodos y se analizó la granulometría de la muestra <710µm mediante Espectrometría de Difracción de Rayos Láser y la mineralogía de arcillas de las fracciones limo (<20µm) y arcilla (<2µm) mediante Difracción de Rayos X de agregados orientados sin tratamiento, con tratamiento de solvatación con etilenglicol y con tratamiento térmico. También se realizó un análisis multielemental a la muestra total (<2mm) y fracción fina (<10µm) mediante un equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X por dispersión de energía.

Los resultados granulométricos se resumen en la Tabla 1. El porcentaje de la fracción arcilla disminuye entre las muestras de la siguiente manera: ASA1>ASA5>ASA4>ASA2>ASA3.

%Fracción Muestras	%Arena	%Limo	%Arcilla
ASA1	26,71	46,99	26,30
ASA2	75,90	18,15	5,95
ASA3	76,50	19,74	3,76
ASA4	56,62	22,09	21,29
ASA5	9,05	65,82	25,13

Tabla 1. Porcentajes de las fracciones arena, limo y arcilla de las muestras.

La mineralogía de arcillas de las muestras es muy similar (Tabla 2). Todas las muestras contienen illita (Ill) y caolinita (Kln), la mayoría tienen clorita (Chl) y la muestra ASA4 es la única que contiene esmectita (Sm) en ambas fracciones.

Minerales Muestras	Fracción	Interestratificado Sm-Chl	Chl	Ill	Kln	Sm	Q
ASA1	<2µm	x	x	x	x		x
	<20µm		x	x	x		x
ASA2	<2µm			x	x		x
	<20µm		x	x	x		x
ASA3	<2µm	x	x	x	x		x

	<20um		x	x	x		x
ASA4	<2um		x	x	x	x	x
	<20um		x	x	x	x	x
ASA5	<2um			x	x		x
	<20um		x	x	x		x

Tabla 2. Mineralogía de arcillas de las fracciones limo y arcilla de las muestras.
Abreviaturas: Clorita (Chl), illita (Ill), caolinita (Kln), esmectita (Sm) y cuarzo (Q).

Los Factores de Enriquecimiento (FE) de los EPTs más abundantes en la zona de estudio (Pb, Zn, Cd, As) calculados a partir de las concentraciones obtenidas, se muestran en la Tabla 3. Todos estos EPTs (a excepción del Pb) tienen un FE>1 por lo que se encuentran enriquecidos en la fracción fina (<10µm) respecto a la muestra total. Por otro lado, la concentración de Fe y Zn en la fracción <10µm disminuye de la siguiente manera: ASA4>ASA5>ASA2>ASA1>ASA3.

FE	ASA1	ASA2	ASA3	ASA4	ASA5
Fe	0,92	1,49	1,17	1,54	0,90
Pb	0,22	0,46	0,58	0,46	0,23
Zn	3,02	27,75	7,86	12,48	0,95
Cu	0,69	1,45	1,61	1,09	0,67
As	401,21	909,65	49,62	1985,58	1079,46
Cd	4,30	7,48	0,09	11,80	0,01

Tabla 3. FE de Fe, Pb, Zn, Cu, As y Cd. Los valores de FE>1 están marcados en rojo y FE<1 en verde.

Debido a la similitud en la mineralogía de las muestras, no ha sido posible establecer una relación entre la presencia de arcillas y la concentración de los EPTs en la fracción <10µm. Asimismo, el orden de descenso de los FE de los EPTs no se correlaciona con el orden de descenso de los porcentajes de arcilla. Sin embargo, la concentración del Zn es mayor cuanto mayor es la concentración del Fe en la fracción <10µm, aunque el FE_{Zn} no está relacionado con la concentración de Fe en la fracción <10µm. Por otro lado, FE_{As} está relacionado con el contenido en Fe de la fracción fina, a mayor concentración de Fe mayor es el contenido de As en la fracción <10µm. Esto coincide con autores como *Bowell (1994)* que describía que los oxi-hidróxidos de Fe tienen una gran capacidad de adsorber As. Por lo tanto, los minerales de arcilla parecen no ser los principales inmovilizadores de los EPTs, sino que podrían serlo los oxi-hidróxidos de Fe.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al art.83 259-2022 (UCM).

REFERENCIAS

- Eby, N. G., 2004. *Principles of Environmental Geochemistry*. Waveland Press.
- Bowell, R. J., 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9(3), 279-286. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(94\)90038-8](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90038-8)

SÍNTESIS DE NANOARQUITECTURAS MOF/ARCILLA Y SU PROCESADO PARA APLICACIONES DE REMEDIACIÓN AMBIENTAL

BOIZAS-GONZÁLEZ, L.¹, PÉREZ-CARVAJAL, J.¹, ARANDA, P.¹

¹ Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid. C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049, Madrid, lourdes.boizas@csic.es

La contaminación del agua y la selección de materiales y procesos sostenibles para su recuperación son una cuestión de vital importancia para asegurar una buena transición ecológica. La presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos en los medios hídricos continúa aumentando a lo largo de los años, siendo por tanto muy relevante la búsqueda de alternativas para mitigar el problema de los contaminantes en agua (Yan, et al., 2022). Especial atención requiere la eliminación de contaminantes cuyo tamaño se encuentra a la nano escala, ya que requieren costosos sistemas de filtración, generalmente impulsados por presión debido al reducido tamaño de sus poros. Para reducir el rango de presión necesario para permitir el flujo de agua se utilizan películas finas y materiales porosos de alta difusión. En este contexto podrían ser especialmente útiles los compuestos de tipo metal-orgánico (MOF). Estos son estructuras sintéticas formadas por la combinación de un metal o agrupación de metales y moléculas orgánicas que actúan como uniones entre los metales, presentan baja densidad y una porosidad altamente conectada (Yan, et al., 2022). No obstante, presentan un reto en su procesado por lo que habitualmente es necesario su combinación con materiales de otra naturaleza. En este trabajo se propone un sistema basado en heteroestructuras del tipo MOF/arcilla (Figura 1) conformadas como membranas para su uso en eliminación de contaminantes mediante separación por adsorción. En concreto se ha explorado el uso de MOFs de la familia UiO-66 (Cavka, et al., 2008), ya que presenta una estructura cristalina con tamaño de poro del orden de 1 nm además de alta estabilidad térmica y química, y se han asociado a arcillas 2D de tipo esmectita, en concreto una montmorillonita de Wyoming comercial como es la Cloisita[®]Na, y una organoarcilla basada en ella como es la Cloisita[®] 30B (Southern Clay), a fin de obtener diversos materiales nanoarquitecturados (Ruiz-Hitzky, et al., 2012) fáciles de procesar por filtración a vacío.

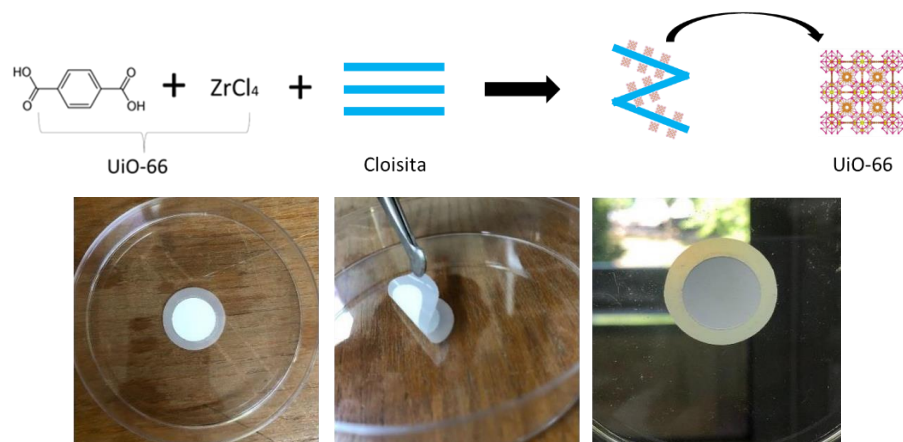


Figura 1: Esquema del proceso de formación de las nanoarquitecturas MOF/arcilla (arriba) e imágenes del aspecto de las membranas formadas (abajo)

Las membranas, de un espesor de unos 20 μm , se preparan a partir de las heteroestructuras obtenidas mediante síntesis *in situ* del MOF en presencia de la arcilla, re-dispersandolas en agua y conformándolas como membranas (Figura 1). Es de destacar su alta homogeneidad *a visu*, así como su carácter flexible. Las membranas preparadas a partir de varias heteroestructuras MOF/arcilla han sido ensayadas en un sistema de filtración sin aplicar más presión que la propia fuerza de la gravedad, utilizando azul de metileno como contaminante modelo a eliminar del agua. Los resultados obtenidos muestran que estas membranas presentan una capacidad de retención total del contaminante.

Los resultados obtenidos muestran la posibilidad de obtener nanoarquitecturas del tipo MOF/arcilla las cuales presentan la ventaja de poderse procesar como películas autosoportadas, las cuales pueden ser utilizadas en procesos de eliminación de contaminantes orgánicos en aguas.

AGRADECIMIENTOS

El estudio ha sido financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (proyecto PID2019105479RB-I00). J. P.-C. agradece a la Comunidad de Madrid financiación vinculada al contrato de Atracción de Talento 2020-T2/IND-20074. Este trabajo incluye resultado del TFM de L.B. en Química para la Sostenibilidad y Energía (UAH) realizado en el ICMM-CSIC.

REFERENCIAS

- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K. P. 2008. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of The American Chemical Society*, 130, 13850–13851.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Belver, C. 2012. Nanoarchitectures based on clay materials. Capítulo 4 en: *Manipulation of Nanoscale Materials: An Introduction to Nanoarchitectonics*. Ariga, K. Editor. Royal Society of Chemistry.
- Yan, C., Jin, J., Wang, J., Zhang, F., Tian, Y., Liu, C., Zhang, F., Cao, L., Zhou, Y., Han, Q. 2022. Metal–organic frameworks (MOFs) for the efficient removal of contaminants from water: Underlying mechanisms, recent advances, challenges, and future prospects. *Coordination Chemistry Reviews*, 468, #214595.

EXPANSION AND SEDIMENTATION BEHAVIOR OF COMPACTED BENTONITES IN ARTIFICIAL SMOOTH FRACTURES

DIEGUEZ, M¹., MOREJON, J¹., MINGARRO, M¹., GARCÍA-GUTIÉRREZ, M¹., MISSANA, T¹.,
SELLIN, P²., ALONSO, U¹.

¹CIEMAT, Physical Chemistry of Actinides and Fission Products Unit, Avenida Complutense 40,
28040 Madrid (Spain). MikelDaniel.Dieguez@ciemat.es

²Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company (SKB), Stockholm (Sweden)

Compacted bentonite clay is the main engineered barrier in a high-level radioactive waste repository (HLWR), where the radioactive waste is incapsulated in a metal canister surrounded by bentonite. Erosion processes, colloid formation and dispersion are expected to lead to a bentonite mass loss, and this can jeopardize the effectiveness of the barrier (Missana et al., 2018).

The bentonite should have a sufficiently high swelling capacity to maintain the physical integrity of the metal canister (<10 MPa) (Posiva & SKB, 2017). Additionally, the bentonite should have low hydraulic conductivity to ensure that diffusion is the dominant transport mechanism (Sellin & Leupin, 2013). These two parameters are closely related to the compaction density of the bentonite, therefore the mass loss in surrounding host rock fractures could decrease the clay barrier swelling capacity, hydraulic conductivity, and radionuclide confining properties (Karnland et al., 2006).

Due to its high affinity for water, hydrated bentonite can expand and behave like a colloidal fluid referred to as a "sol." The physical weakness of a sol makes it susceptible to erosion with even a small flow, leading to expansion in fractures with sufficient aperture. This process is known as "chemical erosion" since the salinity of the water present in the host rock primarily determines the formation of the sol, physical erosion would be favored by the water flow (Posiva, 2013).

In the context of the repository, with radial symmetry, the effect of gravity on clay extrusion in fractures (sedimentation process) is still not fully defined, and it is unknown if greater mass loss can be expected in vertical fractures. Although it has been demonstrated that the expansion in a fracture of bentonite due to hydration is not severely affected by the inclination angle of the fracture, gravity could still potentially influence the mass loss, considering the fluid-like behavior of the sol (Alonso et al., 2019). Therefore, it is necessary to determine the conditions in which the hydrated clay acquires a "sol" type behavior and estimate the mass loss in the host rock fractures.

The objective of this study was to investigate the mass loss of the bentonite in artificial (vertical) fractures, considering both clay expansion and sedimentation processes and quantify their contributions over time.

A commercial Na-homoionized (NANOCOR[®]) bentonite clay was used. Clay pellets with a compaction density of 1.45 g/cm³ were placed at 90° in methacrylate cells to simulate an artificial fracture of 0.1 – 0.2 mm wide (Figure 1a). The clay was hydrated under stagnant conditions with 10⁻³ M NaCl solution, and the evaluation was performed over time periods of 15, 30, 60, and 120 days. Finally, the cells were disassembled to quantify the mass of clay in the fractures. The expansion and sedimentation process were monitored taking periodic

photographs, which were analyzed with the use of the image processing software DragonFly® (Figure 1b).

Results showed a total hydration time of 3 days for the clay, time after there was no significant increase in the expansion of the clay. Also, the final length of the clay expansion depends linearly on the fracture aperture of the experiment (Figure 1c). The clay mass loss rate, estimated from the difference in mass of the pellets before and after the experiments, is not constant but decreases over time (Figure 1d).

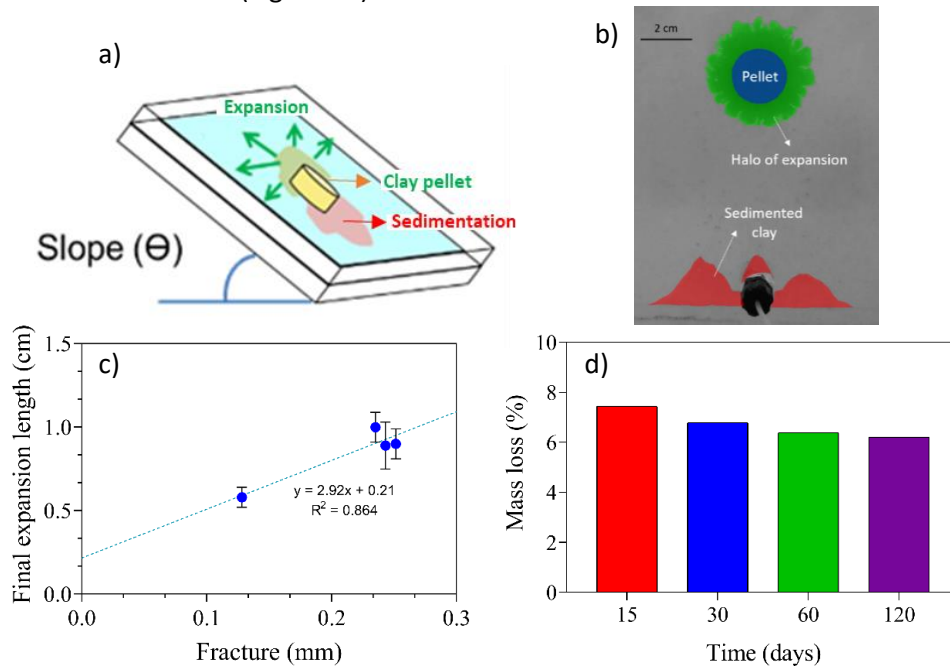


Figure 1. a) Methacrylate cell; b) 30-day clay expansion; c) Final expansion distance at various fracture diameters; d) Mass loss of clay pellets.

ACKNOWLEDGMENTS

The research leading to these results was partially funded by the Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company (SKB) under BENERO project.

REFERENCES

- Alonso, U., Missana, T., Gutiérrez, M. G., Morejón, J., Mingarro, M., & Fernández, A. M. (2019). CIEMAT studies within POSKBAR project Bentonite expansion, sedimentation and erosion in artificial fractures (Technical Report TR-19-08). SKB.
- Karland, O., Olsson, S., & Nilsson, U. (2006). Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials.
- Missana, T., Alonso, U., Fernández, A. M., & García-Gutiérrez, M. (2018). Colloidal properties of different smectite clays: Significance for the bentonite barrier erosion and radionuclide transport in radioactive waste repositories. *Applied Geochemistry*, 97, 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.08.008>
- Posiva. (2013). Safety case for the disposal of spent nuclear fuel at Olkiluoto. Features, events and processes (Posiva Report 2012-04). Posiva Oy.
- Posiva, & SKB. (2017). Safety functions, performance targets and technical design requirements for a KBS-3V repository. Conclusions and recommendations from a joint SKB and Posiva working group (Posiva, SKB, Report 01). Posiva Oy, SKB.
- 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(6), 477–498. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2013.0610601>

DISORDER IN KAOLINITE: XRD-IR SYSTEMATICS

GARCÍA-VICENTE, A.^{1*}, SIRANIDI, E.², GARCÍA-ROMERO, E.^{3,4}, SUÁREZ, M.¹, CHRYSIKOS, G.D.²

¹ Department of Geology, University of Salamanca. Plaza de la Merced, s/n, 37008 Salamanca, Spain, andrea_gar@usal.es

² Theoretical and Physical Chemistry Institute, National Hellenic Research Foundation. Vassileos Constantinou Ave., Athens 11635, Greece

³ Department of Petrology and Mineralogy, Complutense University of Madrid. C/ José Antonio Novais 12, 28040 Madrid, Spain

⁴ Institute of Geoscience (UCM-CSIC). C/ Doctor Severo Ochoa 7, 28040 Madrid,

Kaolinite is a 1:1 dioctahedral phyllosilicate characterized by the stacking of 1:1 layers, which are held together by hydrogen bonds. Several authors have proposed models of stacking disorder based on the XRD patterns of kaolinite, such as layer distortions, a pseudo-mirror plane passing through the octahedral B-vacancy site, or alternating t_1 and t_2 layer displacements as the main possible stacking faults (Plançon et al., 1989).

Recent efforts have been conducted to correlate the kaolinite disorder parameters derived from X-ray measurements with infrared spectroscopic features (Drits et al., 2021; Pineau et al., 2022). These studies aimed at providing higher throughput methods for evaluating stacking disorder by elucidating how the latter affects the vibrational modes of kaolinite. XRD-infrared correlations often involved tedious deconvolution procedures or the recording of very subtle changes in the second and third derivative spectra. The objective of the present work was to revisit this issue on the basis of a new set of kaolinite samples spanning a broad range of disorder. In addition to testing correlations based on individual infrared proxies (positions, widths and relative intensities of infrared bands), PLS chemometric methodologies were also developed (Gionis et al., 2007).

For this purpose, 20 kaolinite natural samples in random powder form have been evaluated by X-ray diffraction (XRD), attenuated total reflectance (ATR) in the mid-infrared and diffuse reflectance Fourier Transform near-infrared (FT-NIR). X-ray diffraction patterns were collected using a X'Pert PRO MPD PANalytical diffractometer with theta-2theta configuration in molybdenum radiation (Mo $K_{\alpha 1,2}$, $\lambda=0.709$ Å). The degree of structural disorder of kaolinite was evaluated using the Liétard (R2) index, the Hinckley index (HI) and AGFI index on the basis of XRD patterns in the $8-11^\circ 2\theta$ and $15-19^\circ 2\theta$ range. The ATR spectra of kaolinite ($4000-600$ cm^{-1} , 2 cm^{-1} resolution, 200 scans) were measured on a Fourier transform spectrometer (Tensor 2 by Bruker) equipped with a single reflection diamond ATR accessory (Miracle by Pike Technologies). The FT-NIR spectra were measured with a Fourier Transform spectrometer (Vector 22N by Bruker) in the range between $4000-8000$ cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} (200 scans).

Several models of correlation were tested and compared. An example of the PLS multivariate modelling of the Liétard index (R2) is shown in Figure 1. This PLS prediction algorithm was cross-validated by the leave-one-out method on the basis of the FT-NIR spectra of the 20 kaolinites. The spectra over the $8000-4000$ cm^{-1} wavenumbers range were vector-normalized

in the 1st derivative mode (Savitzky-Golay, 9pt smoothing, $\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$). The model was optimized at three ranks leading to $R^2 = 0.91$ and a RMS error of cross validation better than 0.1. As such, it compares favourably to the current state-of-the-art and could facilitate the fast and non-invasive prediction of kaolinite disorder based on NIR spectral acquisition.

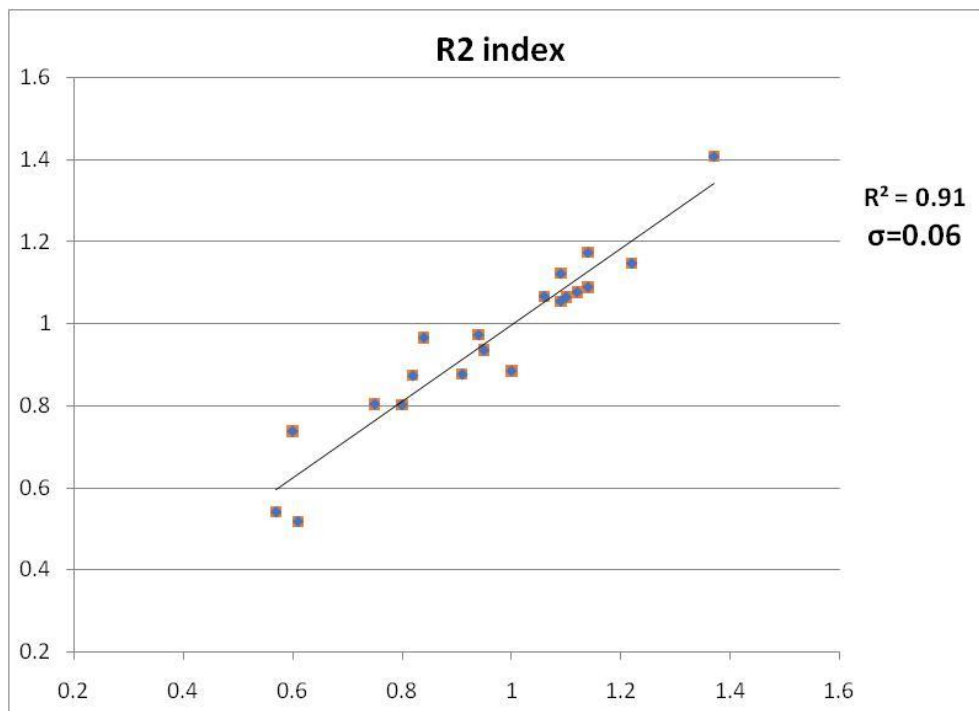


Figure 1: PLS multivariate prediction of Liétard index (R2) and FT-NIR spectra.

REFERENCES

- Drits, V. A., Zviagina, B. B., Sakharov, B. A., Dorzhieva, O. V., Savichev, A. T. 2021. New insight into the relationships between structural and FTIR spectroscopic features of kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, 69, 366-388.
- Gionis, V., Kacandes, G. H., Kastritis, I. D., Chryssikos, G. D. 2007. Combined near-infrared and X-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, 55, 543-553.
- Pineau, M., Mathian, M., Baron, F., Rondeau, B., Deit, L. L., Allard, T., Mangold, N. 2022. Estimating kaolinite crystallinity using near-infrared spectroscopy: Implications for its geology on Earth and Mars. *American Mineralogist*, 107, 1453-1469.
- Plançon, A., Giese, R. F., Snyder, R., Drits, V. A., Bookin, A. S. 1989. Stacking faults in the kaolin-group minerals: Defect structures of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 37, 203-210.

HINCHAMIENTO DE DOS BENTONITAS A ALTA TEMPERATURA

GIMENO, N.¹, IGLESIAS, R.J.², VILLAR, M.V.³

¹ CIEMAT. Av. Complutense, 40, Madrid, 28040, natalia.gimeno@ciemat.es

² CIEMAT. Av. Complutense, 40, Madrid, 28040, rubenjavier.iglesias@ciemat.es

³ CIEMAT. Av. Complutense, 40, Madrid, 28040, mv.villar@ciemat.es

El estudio de las bentonitas a altas temperaturas, recreando las previsibles condiciones que se producirán por el calor emitido en la descomposición radiactiva dentro del Almacenamiento Geológico Profundo (AGP), permitirá alcanzar una mejor comprensión del comportamiento acoplado termo-hidro-mecánico de estos materiales que se utilizarán como barrera de ingeniería, y por lo tanto a contribuir al conocimiento de sus funciones de sellado, y en definitiva a la seguridad ambiental.

La capacidad de hinchamiento de un suelo depende, entre otros factores, de su composición mineralógica, densidad y humedad inicial, tipo de agua de hidratación y temperatura. La evaluación de la expansividad de una bentonita sódica (MX80) y otra con predominio de cationes divalentes (FEBEX) se realizó mediante ensayos de hinchamiento en muestras compactadas a densidades secas de 1,50 y 1,60 g/cm³ realizados en edómetros convencionales, con empleo de depósitos con silicona a 80°C para mantener las condiciones de temperatura lo más estables posible. Las muestras se hidrataron bajo cargas verticales de 2, 3 y 5 MPa, con el objeto de estimar, a partir de las deformaciones medidas y su relación con la carga aplicada, la presión de hinchamiento (que correspondería a la carga necesaria para que la deformación sea nula).

Los resultados a 80°C indican que se produce un aumento del grado de hinchamiento a menor carga y a mayor densidad en ambas bentonitas. Para similares densidades secas es la bentonita de tipo sódica la que muestra una mayor deformación respecto a la FEBEX, cuya diferencia se acentúa para cargas inferiores a 5 MPa. Se comprueba además que las muestras compactadas a baja densidad sufren consolidación si el ensayo se realiza con cargas superiores a unos 2 MPa.

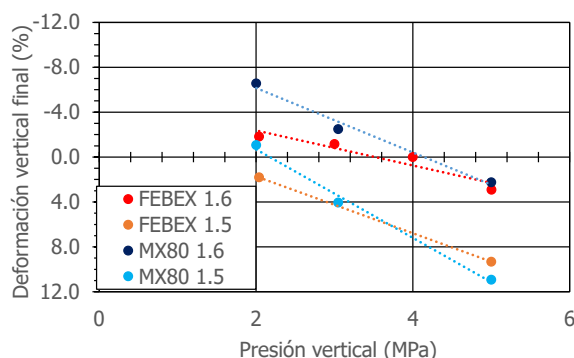


Figura 1: Deformación axial para diferentes cargas y densidades.

Dado que existe una relación aproximadamente lineal entre deformación final y carga aplicada, se puede estimar el valor de carga que correspondería a la deformación 0, que sería el valor equivalente a la presión de hinchamiento. Los valores así calculados se representan en la Figura 2 en comparación con valores obtenidos en investigaciones previas a temperatura ambiente. Se observa que la presión de hinchamiento aumenta con la densidad y disminuye con la temperatura en ambos casos. Los valores a temperatura ambiente se obtuvieron manteniendo

las muestras a volumen constante durante la saturación, y esto puede haber contribuido a las diferencias observadas, ya que las dos metodologías pueden dar valores de presión de hinchamiento diferentes (Villar & Lloret 2008).

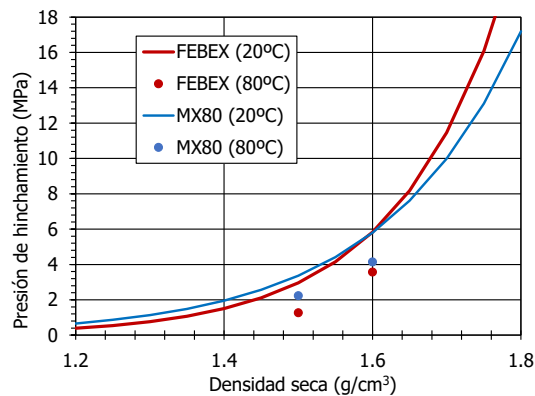


Figura 2. Presión de hinchamiento en función de la densidad seca a temperatura ambiente (líneas, correspondientes a correlaciones en Villar & Lloret 2008, Villar 2013) y a 80°C (puntos, este trabajo).

Estudios sobre el comportamiento de bentonitas tipo MX80 a diferentes temperaturas, como los de Ruan et al. (2022) y Tripathy et al. (2015) coinciden en determinar que la presión de hinchamiento disminuye con la temperatura (entre 25 y 80°C). Esto principalmente es debido al efecto de la temperatura en la DDL. Akinwunmi et al. (2019) también muestran una disminución de la presión de hinchamiento con el aumento de la temperatura en el rango 27-77°C, si bien en dicho estudio se indica que para la bentonita sódica analizada se produce un cambio de tendencia a temperaturas superiores a 77°C, aumentando la presión de hinchamiento. En la actualidad se continúa estudiando el comportamiento THM en el rango de temperaturas comprendidas entre 20 °C y 150 °C.

AGRADECIMIENTOS

Proyecto EURAD_HITEC (<http://www.ejp-eurad.eu>), acuerdo No 847593 Horizon 2020 de la UE. Parte de los trabajos de laboratorio han sido realizados por Juan Aroz y Guillermo García.

REFERENCIAS

Akinwunmi, B., Sun, L., Hirvi, J. T., Kasa, S., & Pakkanen, T. A. 2019. Influence of temperature on the swelling pressure of bentonite clay. *Chemical Physics*, 516, 177-181.

Ruan, K., Wang, H., Komine, H., & Ito, D. 2022. Experimental study for temperature effect on swelling pressures during saturation of bentonites. *Soils and Foundations*, 62(6), 101245.

Tripathy, S., Bag, R., Thomas, H.R. 2015. Enhanced Isothermal Effect on Swelling Pressure of Compacted MX80 Bentonite. In: Lollino, G., et al. *Engineering Geology for Society and Territory - Volume 6*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-09060-3_96

Villar, M.V. 2013. Long-term THM tests reports: Isothermal infiltration tests with materials from the HE-E. PEBS Deliverable 2.2-7.2. CIEMAT Technical Report.

Villar, M.V., Lloret, A. 2008. Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite. *Applied Clay Science* 39: 38-49.

Aplicación de óxidos mixtos de CaAlFe en la captura de CO₂ preparados vía hidrocalumita a partir de escoria salina de aluminio

Jiménez, A.¹, Trujillano, R.¹, Rives, V.¹, Soria, M.², Madeira, L.M.², Vicente M.A.¹.

¹ GIR – QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca. Plaza de los Caídos, s/n, Salamanca (España), 37008, alejim@usal.es.

² LEPABE, ALICE, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Oporto. Roberto Frías, s/n, Oporto (Portugal), 4200 – 465.

La Hidrocalumita es un hidróxido doble laminar (LDH) de fórmula Ca₂Al(OH)₆Cl·2H₂O (De Roy et al. 2001; Rousselot et al. 2002). En este trabajo se sintetizaron LDHs de fórmula Ca₂Al_{1-m}Fe_m(OH)₆Cl·2H₂O utilizando como fuente de aluminio la escoria salina. Tras la calcinación de los LDHs, los materiales obtenidos fueron evaluados como adsorbentes de CO₂.

La extracción del aluminio fue realizada siguiendo la metodología reportada previamente (Jiménez et al. 2022a), mientras que los LDHs fueron sintetizados por el método de coprecipitación y posteriormente calcinados a 400 y 750 °C (Jiménez et al. 2022b,c). Todos los sólidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X en polvo, espectroscopia infrarroja FT-IR, análisis térmicos, isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C y microscopía electrónica.

En las muestras calcinadas a 400 °C se identificó la presencia de óxidos mixtos metálicos (MMOs) de CaAlFe amorfos, mientras que en el caso de las muestras calcinadas a 750 °C se detectaron diferentes fases cristalinas en función del contenido de Fe³⁺ en el LDH de partida (Ca₁₂Al₁₄O₃₃, CaO, CaClOH, Ca₂FeO₃Cl y Ca₂Fe₂O₅) (Narayanappa and Kamath, 2019, Jiménez et al. 2022b).

Los MMOs fueron evaluados como adsorbentes de CO₂ en experimentos bajo condiciones estáticas (p_{CO2} = 0.3 bar, T = 300 °C y tiempo = 18 h) y dinámicas (p_{CO2} = 0.15 bar y T = 400 °C). Se observó que la capacidad de adsorción de CO₂ se veía afectada por la presencia de diferentes fases cristalinas en los CaAlFe-MMOs, que a su vez se ve afectada por el contenido de Fe³⁺ en el LDH de partida. La capacidad de adsorción máxima fue q = 1,56 mol_{CO2}kg_{ads}⁻¹) para la muestra cuyo CaAl_{0.60}Fe_{0.40}-400. No se observaron diferencias en las capacidades de adsorción de CO₂ entre CaAlFe-MMOs-400 y CaAlFe-MMOs-750 (muestras calcinadas a 450 o 750 °C, respectivamente). Cuando se aumentó la temperatura de calcinación de 400 a 750 °C, se produjo una disminución del área superficial específica (S_{BET}), por lo que la capacidad de adsorción de CO₂ no pareció estar relacionada con el valor de la S_{BET}. La muestra CaAl_{0.60}Fe_{0.40}-400 se evaluó en ciclos de adsorción-desorción y mostró una buena capacidad de adsorción tras cinco ciclos (78% con respecto al primer ciclo). Los sólidos CaAl-400, CaAl_{0.60}Fe_{0.40}-400 y CaFe-400 también fueron evaluados en ciclos dinámicos de adsorción-desorción de CO₂ y el que mejores resultados mostró en presencia de vapor de agua fue CaAl_{0.60}Fe_{0.40}-400, encontrándose que la presencia de vapor tenía un efecto positivo en la captura de CO₂ en el CaAlFe-MMOs-400, lo que abre el camino para su aplicación en la captura de CO₂ a alta temperatura en diversas aplicaciones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio a la Universidad de Salamanca (Programa I-B2). A.J. agradece a la Universidad de Salamanca y al Banco Santander su contrato predoctoral. La investigación realizada en la Universidad de Oporto contó con el apoyo financiero de la Base de Financiación-LA/P/0045/2020 del Laboratorio Asociado de Ingeniería Química (ALiCE) y UIDB/00511/2020-UIDP/00511/2020 del Laboratorio de Ingeniería de Procesos, Medio Ambiente, Biotecnología y Energía (LEPABE) - financiado con fondos nacionales a través del FCT/MCTES(PIDDAC). M.A. Soria también agradece a la FCT el apoyo financiero de su contrato de trabajo a través del Programa de Apoyo al Empleo Científico (Norma Transitoria DL 57/2017).

REFERENCIAS

- De Roy, A., Forano, C., Besse, J.P., 2001. Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post Synthesis Modification en: V. Rives (ed.), Layered Double Hydroxides, Present and Future. Nova Science Publisher.
- Jiménez, A., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A. 2022a. A comparative study of acid and alkaline aluminum extraction valorization procedure for aluminum saline slags. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107546.
- Jiménez, A., Valverde, M., Misol, A., Trujillano, R., Gil, A., Vicente, M.A. 2022b. Preparation of $\text{Ca}_2\text{Al}_{1-m}\text{Fe}_m(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ doped hydrocalumites and application of their derived mixed metal oxides in the photodegradation of ibuprofen. *Chemengineering*, 6, 64.
- Jiménez, A., Rives, V., Vicente, M.A. 2022c. Thermal study of the hydrocalumite-katoite-calcite system. *Thermochimica Acta*, 713, 179242.
- Narayanappa, A.N., Kamath, P.V. 2019. Interaction of pristine hydrocalumite-like layered double hydroxides with carbon dioxide. *ACS Omega*, 4, 3198-3204.
- Rousselot, I., Taviot-Guého, C., Leroux, F., Léone, P., Pavadeau, P., Besse, J. 2002. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: investigation of the series $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-ray powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 167, 137-144.

EL CONTROL DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA EN LA DISTRIBUCIÓN DE METALES CRÍTICOS EN PROCESOS DE METEORIZACIÓN QUÍMICA

LAITA, E.¹, BAULUZ, B.¹, YUSTE, A.¹ MAYAYO, M.J.¹

¹ IUCA-Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12, Zaragoza, 50009, laita@unizar.es

Los procesos de meteorización que conducen a la formación de rocas ricas en aluminio como las lateritas pueden dar lugar a la concentración de metales críticos (Estrade et al., 2019). En el último informe sobre materias primas críticas para la Unión Europea se incluyen como metales críticos los Elementos de las Tierras Raras (REE), Sc, V, Co, Ga, Sr, Nb, Hf, Ta y W. Estos metales tienen numerosas aplicaciones relacionadas con la generación de energías alternativas y en la producción de vehículos no contaminantes (Goodenough et al., 2017). Durante la meteorización química, el enriquecimiento en metales críticos suele estar ligado a la acumulación de minerales detríticos, pero también pueden fraccionarse y adsorberse en la superficie de fases ricas en hierro o en los minerales de la arcilla (Wang et al., 2010). Dada la importancia actual que tienen los metales críticos, este trabajo se centra en la caracterización geoquímica de lateritas procedentes del NE de la península ibérica con dos objetivos: 1) evaluar la concentración de metales críticos en las lateritas y su relación con los procesos de meteorización química y 2) determinar qué fases minerales controlan la distribución de los metales críticos.

Las lateritas estudiadas se formaron a partir de la meteorización química de margas y lutitas que se encuentran en cuatro perfiles continentales del Cretácico Inferior del SE de la Cordillera Ibérica (NE Iberia) (Laita et al., 2020). Los niveles inferiores de los perfiles están formados por arcillas rojas (AR) que contienen abundantes pisoides y macropisoides ferruginosos, mientras que los niveles medios y superiores se corresponden con arcillas/margas ocre y violetas (AOV) con un menor contenido o ausencia de pisoides. La matriz de las lateritas contiene minerales autigénicos (caolinita, beidellita, goethita, hematites, anatasa, rutilo e ilmenita) y detríticos (cuarzo e illita). La disminución de la caolinita y los pisoides hacia el techo de los perfiles, junto con el aumento de minerales detríticos y la presencia de beidellita indica una disminución en las condiciones de meteorización química (Laita et al., 2020).

Para el estudio geoquímico, se seleccionaron 25 muestras de diferentes niveles de los paleosuelos incluidos en los cuatro perfiles: 17 muestras de AR y 8 de AOV. Se llevaron a cabo análisis de elementos químicos mayores y trazas en los Laboratorios Actlabs (Canadá). Los elementos mayores y algunos traza (V, Sr, Ba, Sc, Be) se determinaron mediante Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) y el resto de los traza se analizaron mediante Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

Se seleccionaron, además, 4 muestras de distintos tramos de los perfiles que, según los análisis químicos, contenían mayor proporción de metales críticos, con el objetivo de identificar, utilizando el microscopio electrónico transmisión (TEM), la presencia de estos metales y las fases en las que se encuentran hospedados; para este estudio se utilizaron fracciones <2µm extraídas por

centrifugación. Para facilitar la identificación de metales críticos en el estudio por TEM se utilizaron imágenes composicionales trabajando en modo *Scanning* (STEM).

La concentración de elementos críticos (de Sc a W, sin considerar las REE) es mayor en los niveles inferiores de los perfiles (AR: 302.14 ppm) que en los niveles superiores (AOV: 107,80 ppm). Las concentraciones normalizadas a la Corteza Continental Superior indican que las lateritas están enriquecidas en LREE (AR: 301.81 ppm; AOV: 161,23 ppm) y en HREE (AR: 129,04 ppm; AOV: 60,51 ppm). Los valores promedio de (Gd/Yb)_c (AR: 1,53; AOV: 1,71) muestran que los niveles inferiores exhiben un mayor fraccionamiento de las LREE que los niveles superiores. Esto indica que las HREE son menos móviles que las LREE durante la meteorización. Los valores promedio del *Chemical Index of Alteration* (CIA) de las AR (CIA=98) son más altos que los de las AOV (CIA=85) y estos valores disminuyen, además, hacia el techo de todos los perfiles, lo que sugiere que la concentración de elementos críticos en las lateritas es mayor cuanto más intensos son los procesos de meteorización química. Algunos metales críticos presentan buena correlación con la hematites, goethita, anatasa, rutilo e ilmenita. Por otro lado, muchos metales críticos presentan buena correlación con la caolinita, pero una correlación negativa con la illita. Todo esto refleja que, si bien durante la meteorización química algunos metales críticos se asocian con los óxidos de Fe y Ti, la caolinita autigénica también juega un papel importante en la distribución de muchos de ellos.

Al combinar las imágenes obtenidas en el TEM con análisis EDS se ha podido identificar la presencia de monacita (CePO₄), xenotima (YPO₄), circón (SiO₄Zr), óxido de lantano (La₂O₃), óxido de cerio (CeO₂) y oro (Au). Estas fases no están incluidas en la estructura de las arcillas, sino que forman fases discretas adsorbidas en la superficie de las caolinitas, que se presentan como nanopartículas que forman agregados de hasta 100 nm.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al Ministerio de Ciencia e Innovación MINECO (PID2021-123127OB-I00).

REFERENCIAS

- Estrade, G., Marquis, E., Smith, M., Goodenough, K., Nason, P. 2019. REE concentration processes in ion adsorption deposits: Evidence from the Ambohimirahavavy alkaline complex in Madagascar. *Ore Geology Reviews*, 112, 103027.
- Goodenough, K. M., Wall, F., Merriman, D. 2018. The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. *Natural Resources Research*, 27, 201-216.
- Laita, E., Bauluz, B., Aurell, M., Badenas, B., Canudo, J. I., Yuste, A. 2020. A change from warm/humid to cold/dry climate conditions recorded in lower Barremian clay-dominated continental successions from the SE Iberian Chain (NE Spain). *Sedimentary geology*, 403, 105673.
- Wang, Q.F., Deng, J., Liu, X.F., Zhang, Q.Z., Sun, S.L., Jiang, C.Z., Zhou, F. 2010. Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, West Guangxi, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 39, 701–71.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ESMECTITAS RICAS EN HIERRO FE(II) Y FE(III) PARA EL ESTUDIO DE PROCESOS REDOX EN EL MARCO DE UN AGP

LEÓN, F.J.¹, FERNÁNDEZ, A.M.¹, MISSANA, T.¹, NIETO, P.¹

¹ CIEMAT. Avda. Complutense, 40, Madrid, 28040, FcoJavier.Leon@ciemat.es

Las bentonitas, formadas esencialmente por minerales del grupo de la esmectita, han sido seleccionadas como barreras de ingeniería para el almacenamiento geológico profundo (AGP) de residuos radioactivos por sus propiedades y alta capacidad de retención de radionucleidos. Uno de los procesos a largo plazo que ocurrirá en el sistema multibarrera del AGP es la corrosión de los contenedores de residuos, liberándose hierro al medio. El Fe puede desempeñar un papel fundamental en la adsorción y retención de radionucleidos, ya que su estado de oxidación y contenido influye en la estabilidad estructural y físico-química de la bentonita. Por ello, es importante la caracterización de esmectitas ricas en Fe con distintos contenidos de Fe(II)/Fe(III).

Los objetivos de este estudio, motivados porque la mayoría de arcillas de referencia contienen bajas cantidades de Fe en posiciones estructurales octaédricas, son la síntesis y caracterización de nontronitas con la finalidad de: a) desarrollar un procedimiento reproducible y fiable de síntesis y, b) la obtención de dos productos finales (esmectita rica en Fe(III) y en Fe(II) estructural) para realizar ensayos de absorción de Se, U y Tc y estudiar la influencia del estado de redox de la esmectita.

En la bibliografía, el procedimiento más utilizado, tanto en síntesis genérica de arcillas (Jabeur, et al., 2013), como síntesis de nontronitas y esmectitas ricas en hierro (Petit, et al., 2017; Dzene, et al., 2018), es la síntesis hidrotermal, que consta de cinco fases. La primera es la preparación del gel precursor, elaborado a partir de una disolución de silicato de sodio, como fuente de sílice, y de cloruro de hierro Fe(II) y/o Fe(III), como fuente de hierro. Éstos se agregan en proporciones estequiométricas correspondientes a la composición química de la esmectita deseada. En la segunda fase, el gel reacciona durante un tiempo, tras el cual se separa del sobrenadante por centrifugación, y el producto resultante, se lava con agua desionizada y se seca a temperatura ambiente. En la tercera etapa, se realiza el tratamiento hidrotermal a 150°C, utilizando reactores PARR revestidos con camisa de teflón. A la masa deseada de gel precursor se le adicionan 30 mL de agua desionizada y se fija el pH a 12 y 13. La síntesis se realizó en estufa a tiempos de 3, 4, 8, 15, 30 y 60 días. La cuarta fase es el procesamiento del producto sintetizado, reservando 10 mL del sobrenadante en equilibrio para su análisis químico, seguido de su lavado y secado a temperatura ambiente. Finalmente, éste se microniza en mortero de ágata y se caracteriza. Para obtener una esmectita totalmente reducida de Fe(II), se lleva a cabo el mismo procedimiento en cámara anóxica (< 1 ppm O₂), utilizando la sal de Fe(II). Las muestras sintetizadas se han caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los difractogramas muestran una buena cristalización de la mayor parte de las nontronitas, en especial, aquellas sintetizadas a pH12 entre 3 y 4 días. No hay precipitación de fases secundarias como la aegirina salvo en muestras a pH13 a partir de 15 días de duración, por lo que se concluye que las condiciones de síntesis a pH12 son más eficientes. Los difractogramas son comparables a espectros de nontronitas de referencia (Figura 1), pero el espaciado 060 está centrado en 1.53 Å, indicando

el carácter trioctaédrico de la mayoría de las muestras. Los espectros FTIR de las nontronitas sintetizadas presentan las principales bandas de estiramiento y flexión de nontronitas de referencia (Figura 2), presentando hierro en posiciones octaédricas (banda R1). La disminución de la banda Si-O indica un alto contenido en Fe, alta cristalinidad y hierro presente en sitios tetraédricos.

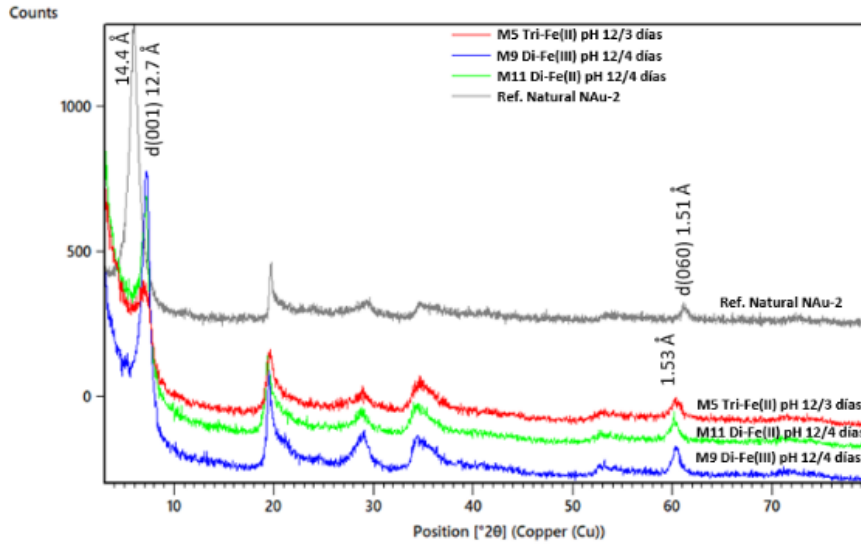


Figura 1: Difractogramas de nontronitas sintetizadas y nontronita NAu-2 (Ref. Natural).

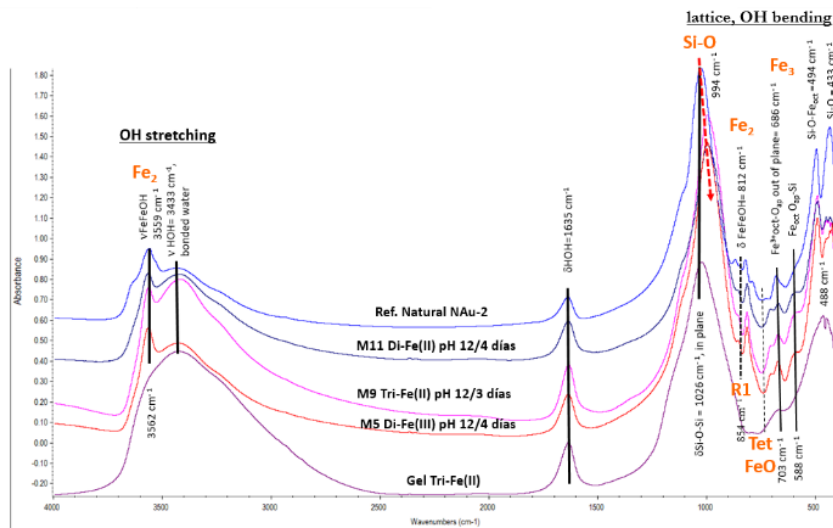


Figura 2: Espectros MID-FTIR de nontronitas sintetizadas, gel Precursor y nontronita NAU-2.

2. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al proyecto de la UE EURAD-Future (Grant Agreement nº 847593), perteneciente al programa marco Horizonte 2020.

REFERENCIAS

Dzene, L., Brendle, J., Lymousy, L., Dutournie, P., Martin, C., Michau, N. 2018. Synthesis of iron-rich tri-octahedral clay minerals: A review. *Applied Clay Science*, 166, 276-287.

Jaber, M., Komarneni, S., Zhou, C. H. 2013. Synthesis of clay minerals. *Developments in clay science*, 5, 223-241.

Petit, S., Baron, F., Decarreau, A. 2017. Synthesis of nontronite and other Fe-rich smectites: a critical review. *Clay Minerals*, 52(4), 469-483.

VARIABILIDAD CRISTALOQUÍMICA Y FÓRMULAS ESTRUCTURALES DE ESMECTITAS DIOCTAÉDRICAS

LORENZO, A.¹, GARCÍA-ROMERO, E.^{2,3}, SUÁREZ, M.³

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

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

³ Instituto de Geociencias (IGEO). Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 28040, Madrid (España).

Las sustituciones isomórficas que se producen en las capas tetraédricas y sobre todo en la capa octaédrica de las esmectitas generan una carga laminar que es compensada con la entrada de cationes interlaminares. Para saber la cantidad y la distribución de la carga y, por tanto, poder clasificar una esmectita, es indispensable obtener su fórmula estructural. Como es bien sabido la carga neta de las esmectitas puede variar entre 0.4 y 1.2 por celda unidad (p.c.u.) debido a la gran variabilidad existente en las sustituciones isomórficas. Este trabajo tiene dos objetivos: 1- estudiar la variabilidad cristaloquímica de las esmectitas dioctaédricas y 2- obtener una aproximación a la fórmula estructural de una esmectita mediante 2 ajustes distintos y comparar sus resultados.

Para ello, se han estudiado 18 muestras de esmectitas dioctaédricas de alta pureza previamente caracterizadas mediante difracción de rayos-X. 18 muestras se seleccionaron y se homoionizaron con una disolución de CaCl_2 1M de Ca^{2+} para cambiar los cationes interlaminares. Las 36 muestras, naturales y cambiadas, se analizaron químicamente mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) con un sistema de microanálisis acoplado (AEM) en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica. Las fórmulas estructurales de las esmectitas se calcularon para 22 cargas negativas p.c.u., es decir para O_{20} , $(\text{OH})_2$.

Los resultados de los análisis químicos puntuales reflejan la diversidad en la composición de las muestras. En el caso de las esmectitas naturales, el contenido promedio de SiO_2 es del 63.26%, oscilando entre un 53.28% y un 68.16%. Respecto al Al^{3+} , el catión octaédrico más abundante, tiene concentraciones de Al_2O_3 que varían desde un 4.35% hasta un 36.35%, con un promedio de 21.43%. El Fe^{3+} presenta una concentración media de Fe_2O_3 de 8.49%, con tres valores que superan el 30%. El Mg^{2+} tiene un contenido medio de MgO de 4.20%, con valores que fluctúan entre un 1.03% y un 8.12%. Por otro lado, el Ti^{4+} se presenta como el catión octaédrico menos común, con un contenido promedio de TiO_2 de 0.08%. En cuanto a los cationes interlaminares, el más abundante es el Ca^{2+} con un promedio de CaO de 1.31%, seguido por el K^+ con un valor medio de K_2O de 0.73% y el Na^+ con un promedio de Na_2O de 0.47%. En el caso de las esmectitas homoionizadas, el contenido medio de SiO_2 se eleva a 63.65%, con valores que oscilan entre un 51.90% y un 70.34%. En cuanto a los cationes octaédricos, el Al^{3+} sigue siendo

el más predominante, con un promedio de 21.12%. El Fe^{3+} tiene un valor medio de Fe_2O_3 de 8.16%, con concentraciones de Fe_2O_3 superiores al 25%. La concentración media de MgO se sitúa en 3.69%, con valores que varían entre un 0.40% y un 7.18%. Finalmente, el Ti^{4+} muestra una concentración aún más baja, con un promedio de TiO_2 de 0.13%. En línea con lo esperado, el catión interlamilar con mayor presencia es el Ca^{2+} , con un promedio de CaO de 2.69%, seguido por el K^+ con un promedio de K_2O de 0.46%, y el Na^+ con un promedio de Na_2O de 0.09%.

A partir de estos datos, se han obtenido las fórmulas estructurales de las esmectitas naturales ajustándolas con 2 tipos de criterios: 1) cuando la suma de cationes octaédricos ha sido mayor de 4 p.f.u., la diferencia se ha considerado como Mg interlamilar y 2) ajustando todo el Mg como octaédrico. Para poder conocer la verdadera proporción de Mg octaédrico e interlamilar, las muestras se homohionizaron con Ca^{2+} y se analizaron químicamente para obtener las fórmulas estructurales ajustándolas nuevamente con los 2 mismos criterios. La comparación de ambas fórmulas permite comprobar como en todos los casos existe una cierta proporción de Mg interlamilar en las muestras naturales, ya que la cantidad de este elemento disminuye tras la homoionización. El cambio de cationes lleva a una importante modificación de la fórmula estructural generalizada, con una disminución de la carga tetraédrica y del número de cationes octaédricos, de manera general, si bien en el 83.4% de los casos el sumatorio de los cationes octaédricos es >4 .

La comparación de las fórmulas de muestras naturales y cambiadas permite observar la gran influencia que tiene una pequeña variación de la composición química. No obstante, el método del ajuste de la fórmula estructural sólo nos permite una aproximación al verdadero conocimiento de la cristalografía de las esmectitas, como es sabido, ya que otras incertidumbres como son la posible existencia de Fe^{2+} y de otras cargas negativas diferentes a las consideradas (F sustituyendo a los grupos OH^-) no pueden ser solventadas de una manera tan fácil como la homoinización de las muestras.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación al MINECO mediante el proyecto PID-2019-106504RB.

CARACTERIZACIÓN DE MINERALES SECUNDARIOS FLUORURADOS ADSORBIDOS EN LA SUPERFICIE DE CENIZA VOLCÁNICA (TAJOGAITE, ESPAÑA): POSIBILIDAD DE REMEDIACIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS CON ZEOLITAS

MARTÍNEZ-DEL-POZO, I.¹, ARROYO, X.², ESBRÍ J. M.¹, LÓPEZ-ANDRÉS, S.^{1,2}

¹ Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias Geológicas. UCM. Calle José Antonio Nováis, 12, Madrid, 28040, ikerma01@ucm.es

² Unidad de Técnicas Geológicas. CAI de Ciencias de la Tierra y Archeometría. UCM. Facultad de Ciencias Geológicas. UCM. Calle José Antonio Nováis, 12, Madrid, 28040

El volcán de Tajogaite entró en erupción el 19 de septiembre de 2021 y se mantuvo activo durante 85 días. Durante este periodo de actividad irregular, el material volcánico particulado emitido interaccionó con gases magmáticos durante el ascenso de la columna eruptiva para cristalizar fases secundarias haluradas en las zonas distales (Martínez-Martínez et al., 2022). La acumulación de ceniza volcánica ocasionó en la isla de La Palma importantes implicaciones ambientales por las alteraciones hidroquímicas por elementos potencialmente tóxicos (EPTs) y fluoruro. La principal fuente de contaminación de fluoruro no antrópico se origina en eventos volcánicos y una de las técnicas de remediación de aguas contaminadas por este anión es mediante el uso de zeolitas. La ceniza volcánica es una de las materias primas que puede utilizarse para la obtención de zeolitas (Arroyo et al., 2021). En el marco de este proyecto, de valorización de estas cenizas volcánicas, se han sintetizado zeolitas tipo A, X y sodalita, que se presentan recubiertas por impurezas procedentes de las cenizas volcánicas iniciales (Martínez-del-Pozo et al., 2023).

La caracterización de las muestras se ha realizado mediante Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Microscopía Electrónica de Barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (MEB-EDX).

La ceniza volcánica estudiada presenta una mineralogía caracterizada por una fase amorfa y las fases cristalinas: labradorita, diópsido, forsterita, kaersutita, titanomagnetita, hematites e ilmenita. Los elementos mayores presentes son: SiO₂ (41,19 %), Fe₂O₃ (15,05 %), Al₂O₃ (14,91 %), CaO (12,03 %) y TiO₂ (4,26 %). Las partículas están compuestas por vidrio con textura vesicular y fluidal y fenocristales con textura "blocky". En todas las partículas observadas se reconocen minerales secundarios de tamaño micrométrico y hábito pseudolaminar y de naturaleza química fluorurada (F > 40 % en EDS) (Fig. 1). La naturaleza química de estas partículas podría explicarse por la presencia de fluorita (CaF₂), villiaumita (NaF), fluoruro de aluminio (AlF₃) o criolita (Na₃AlF₆). Estos minerales presentan diferentes solubilidades y pueden generar dispersión del anión fluoruro mediante procesos de meteorización química como ocurre con algunos EPTs en algunos compartimentos ambientales (biota, hídrico y edáfico). Esta contaminación también puede repercutir en la salud humana mediante el consumo de agua y alimentos (vegetación y fauna) de forma prolongada,

reduciendo años de vida sana causados por fluorosis dental esquelética, problemas neurotóxicos, daño renal, alteraciones cardiovasculares y disfunción endócrina (Arroyo y Del Razo, 2022).

Una posible forma de remediar las aguas contaminadas con fluoruro es mediante zeolitas obtenidas mediante síntesis hidrotermal con fusión previa a partir de las propias cenizas volcánicas, logrando tres tipos de zeolitas: zeolita tipo A, tipo X y sodalita (Martínez-del-Pozo et al., 2023). Se ha observado un material amorfo que recubre las zeolitas, rico en Fe y Ti como impurezas procedentes del material amorfo de las cenizas y de las fases hematites y titanomagnetita disueltas en el proceso de síntesis. En futuras investigaciones se pretende optimizar el método de síntesis para reducir la presencia de impurezas en el material sintetizado, así como estudiar la aplicación de las zeolitas en la remediación de aguas contaminadas por fluoruro.

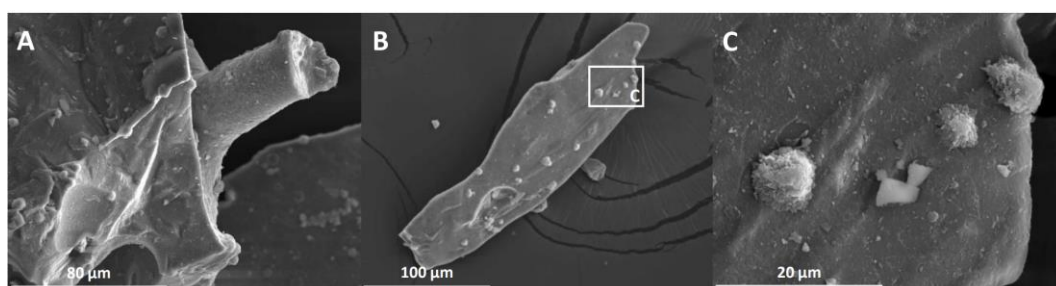


Figura 1: imagen MEB de ceniza volcánica. (A y B) imagen de partículas con textura vesicular y fluidal con minerales secundarios adheridos en la superficie a 700X y 450X respectivamente. (C) imagen ampliada de la fotografía B a 3000X.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al Grupo de Investigación UCM 910386 “Técnicas cristalográficas y geológicas. Aplicaciones no convencionales”, Proyecto TED2021-13049B-I00 del “Ministerio de Ciencia e Innovación” y el programa INVESTIGO CT19/23-INVM-120 del “Ministerio de Trabajo y Economía Social”.

REFERENCIAS

- Arroyo, X., Andreu, L., López-Andrés, S., García-Lorenzo, L., Huertas, M. J., Anchochea, E. 2021. Caracterización de materiales geológicos del volcán de Cumbre Vieja (La Palma, España) y su posible revalorización como materia prima en aplicaciones ambientales. XXVII Reunión de la Sociedad Española de Arcillas. Libro de resúmenes, 13-14.
- Arroyo, J. G., Del Razo, L. M., 2022. Arsénico y fluoruro. Capítulo 10 en: Toxicología ambiental, clínica y cotidiana: bases y casos de estudio. Olvera, S. G. H. El Manual Moderno.
- Martínez-Martínez, J., Ordóñez-Casado, B., del Moral, B., Mata, M. P., Mediato Arribas, J. F., Vegas, J., Rodríguez Pascua, M. A., Pérez-López, R., Mateos, R. M., Sánchez, N., Galindo, I. 2022. Caracterización de depósitos minerales asociados a fumarolas de la erupción de 2021 en Cumbre Vieja (La Palma). Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, 26, 110-111.
- Martínez-del-Pozo, I., López-Andrés, S., García-Lorenzo, L. 2023. Síntesis de zeolitas a partir de ceniza volcánica de La Palma (Tajogaite 2021). Macla: revista de la Sociedad Española de Mineralogía, 27, 89-90.

DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DE BIOBARRERAS APLICADAS A VERTEDEROS

MORITA, A*. K.M., CUEVAS, J., REGADIO, M.

Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 28049

* alice.martins@uam.es

Las barreras de ingeniería instaladas en vertederos modernos pueden deteriorarse y reducir su rendimiento después de 8 años de operación (Sun et al., 2019). Para reforzar su capacidad de retener lixiviados contaminantes, se necesitan grandes cantidades de arcilla compactada sobre la cual se instalarían esas barreras. La arcilla es un material no renovable y su compactación conlleva altos costes económico y ambiental cuando no está disponible localmente. Lo ideal sería fabricar barreras con recursos renovables y/o reciclados, que no sólo promuevan la retención de contaminantes, sino también su tratamiento y atenuación. Las barreras biológicas (biobarreras) han sido empleadas largamente en la remediación de aguas subterráneas (Komlos et al., 1998; Upadhyay y Sinha, 2018). Se trata de materiales relativamente permeables sobre los que se adhieren microorganismos formando biopelículas que actúan en la biodegradación y/o transformación de contaminantes en formas menos tóxicas o móviles. Sin embargo, no hay estudios que hayan evaluado el uso de dichas biopelículas como barreras de vertederos; solo se habla de biopelículas en la capa de drenaje de lixiviados como un parámetro a reducir para evitar la obstrucción de dicha capa (Tang et al., 2018).

En esta comunicación se presenta un diseño experimental que permite evaluar el funcionamiento de biobarreras. El diseño consiste en columnas opacas de PVC (50 mm de diámetro y 1000 mm de largo), cada una con 4 tomas de presión (piezómetros): al inicio, a los 300, 600 y 900 mm. Las mediciones de presión permitirán calcular los cambios en la permeabilidad de la barrera a lo largo del tiempo. Cada columna se rellenará con materiales soporte para el crecimiento de las bacterias y se alimentará con un lixiviado. Los **materiales soporte** serán mezclas de residuos inertes: rechazos de plantas de tratamiento de residuos de construcción y demolición y de neumáticos. La descripción y caracterización de estos residuos se detalla en Regadío et al. (2023). Se realizarán ensayos de permeabilidad con un **lixiviado real** proveniente del vertedero de Colmenar Viejo (Madrid). Se trata de un lixiviado con gran carga orgánica y amonio, junto con cantidades significativas de plomo, arsénico, bario y níquel (pH de 7,38 y conductividad eléctrica (CE) de 17,9 mS/cm a 24,5 °C en julio 2023). Se empleará flujo ascendente para garantizar condiciones de saturación y anaerobiosis en la barrera (Fig. 1). Durante los ensayos de permeabilidad se hará el monitoreo de la pérdida de carga en las barreras, así como de parámetros de entrada y salida (pH, CE, potencial de oxidorreducción, cationes y aniones mayoritarios, metales traza y presencia de bacterias reductoras de sulfato mediante los biodetectores BART). Dos columnas tendrán proporciones distintas ("recetas") de los residuos empleados como material de soporte. Una tercera columna se rellenará con una de las recetas anteriores con inoculación de bacterias *Pseudomonas* (Komlos et al., 1998). Dos columnas más servirán de control biológico (lixiviado esterilizado para diferenciar los procesos

químicos de los biológicos) y otras dos de control de flujo (ensayo de permeabilidad con agua). Los residuos se colocarán siguiendo la compactación Proctor (BS 1377:4:3,3(1990)), adaptada a las medidas de las columnas de PVC. Se montarán 8 columnas iguales por cada receta conectadas a un reservorio con lixiviado del vertedero de Colmenar Viejo, y 8 columnas iguales por cada control, conectadas a un reservorio con lixiviado esterilizado (control biológico) o con agua (control de flujo) (Fig. 2). El experimento de permeabilidad comenzará con todas las columnas conectadas al mismo tiempo, y se desmontarán 2 columnas de cada receta (y 2 de cada blanco) cada 3 meses (Fig. 2). Esto permitirá estudiar la evolución de las barreras a lo largo del tiempo (3, 6, 9 y 12 meses). Se extraerán muestras de las columnas desmontadas para la evaluación fisicoquímica y microbiológica de las barreras (análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y secuenciación masiva del gen 16S rARN). La biobarrera propuesta protegería la capa de arcilla compactada subyacente, alargando su funcionalidad, al evitar los impactos que el lixiviado provoca en la misma (colapsamiento de arcillas expansivas).

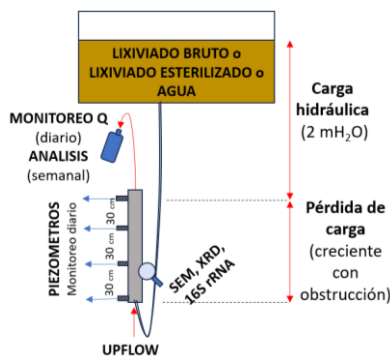


Figura 1: Esquema de una columna en el ensayo de permeabilidad.

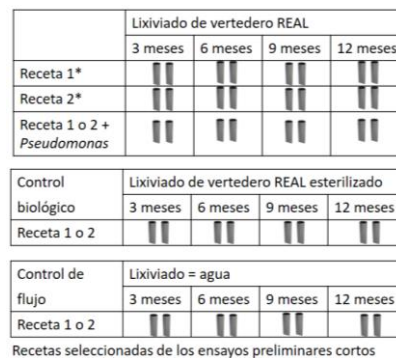


Figura 2: Esquema global de los ensayos conectados a 3 lixiviados distintos.

AGRADECIMIENTOS

Financiado por HORIZON-MSCA-2021-PF-01 mediante *grant agreement* 101067058.

REFERENCIAS

- Komlos, J.; Cunningham, A.B.; Warwood, B.; James, G. 1998. Biofilm Barrier formation and persistence in variable saturated zones. Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research.
- Regadío, M.; Navarro, J.; Moreno-Maroto, J.M.; Cuevas, J. 2023. Mezclas de residuos con bentonita para impermeabilizar vertederos. *Macla* 27, pp. 119-120. In: Comunicaciones del Congreso XL Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM); Madrid.
- Sun, X.; Xu, Y.; Liu, Y.; Nai, C.; Dong, L.; Liu, J.; Huang, Q. 2019. Evolution of geomembrane degradation and defects in a landfill: Impacts on long term leachate leakage and groundwater quality. *Journal of Cleaner Production*, 224, 335–345.
- Tang, Q.; Gu, F.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Mo, J. 2018. Impact of biological clogging on the barrier performance of landfill liners. *Journal of Environmental Management*, 222, 44-53.
- Upadhyay, A. Sinha, A. 2018. Role of microorganisms in Permeable Reactive Bio-Barriers (PRBBs) for environmental clean-up: A review, *Global NEST Journal*, 20(2), 269-280.

EXPLORACIÓN DE LA INCORPORACIÓN DE ANFOTERICINA B EN ARCILLAS E HIDRÓXIDOS LAMINARES

MISOL, A., MARTÍNEZ-PACHECO, A., DARDER, M., ARANDA, P.

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Madrid, 28049, alexander.misol@icmm.csic.es

Es bien conocido el empleo de diversas arcillas e hidróxidos laminares en el desarrollo de sistemas de liberación controlada de fármacos (Aguzzi, et al., 2007; Ambroggi, et al., 2001). El desarrollo de sistemas de liberación controlada de compuestos con actividad antimicrobiana, como el antibiótico neomicina (Rebitski, et al., 2018) o el catión Zn^{2+} (Marugán, et al., 2023), puede resultar de gran interés para el tratamiento de infecciones cutáneas producidas por bacterias u hongos. Enfermedades fúngicas del tipo del micetoma requieren la aplicación de fármacos antimicóticos específicos como la anfotericina B (*Amphotericin B*, AmB) (Figura 1), un antibiótico hidrofóbico producido por la bacteria *Streptomyces nodosus* y utilizado para el tratamiento de infecciones fúngicas en la piel (Peng, et al., 2022). Sin embargo, es un medicamento que presenta limitaciones debido a los efectos secundarios graves que puede producir en el paciente, principalmente nefrotoxicidad, por lo que es conveniente su administración en dosis bajas. Químicamente, es una molécula anfótera cuya carga total varía en función del pH, desde carga +1 a un pH inferior a 4 hasta cargas negativas a pH superior a 9 (Figura 1). Este hecho resulta de gran interés en la preparación de materiales híbridos por incorporación de anfotericina B en diversas arcillas e hidróxidos laminares, permitiendo la evaluación de diversos soportes para la preparación de sistemas de liberación controlada de este compuesto antifúngico.

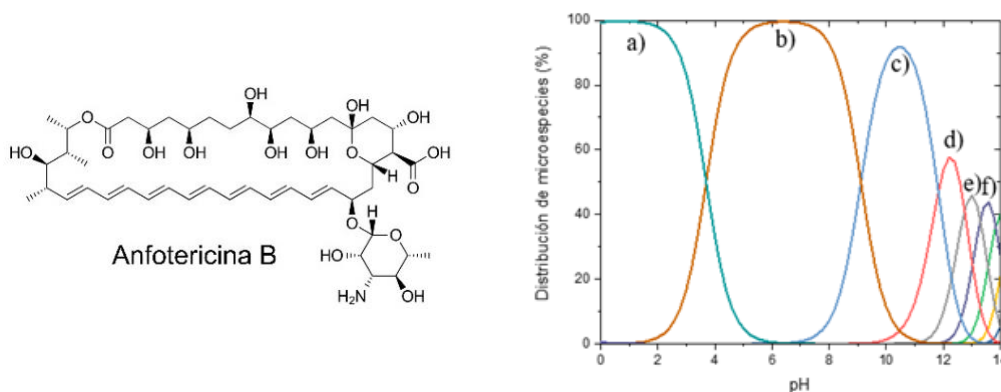


Figura 1: Estructura química de la anfotericina B y distribución de microespecies de anfotericina B en función del pH, con carga: (a) +1, (b) 0, (c) -1, (d) -2, (e) -3 y (f) -4.

Entre las arcillas evaluadas en este trabajo se encuentran una montmorillonita tipo Wyoming (Cloisita[®]-Na⁺, suministrada por Southern Clay Products) y una sepiolita de Vallecas-Vicálvaro (producto de grado reológico Pangel S9, suministrado por Tolsa S.A.). Los hidróxidos laminares

sintetizados han sido un hidróxido doble de zinc y aluminio 2:1 y un hidróxido simple de zinc, obtenidos por el método de coprecipitación (Rives, 2001) en presencia del compuesto antimicótico, la anfotericina B (95%, Apollo Scientific).

Los materiales híbridos obtenidos han sido sometidos a diversas técnicas de caracterización físico-química incluyendo difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido. En el caso del material montmorillonita-AmB así como de los hidróxidos laminares-AmB se ha confirmado la intercalación del compuesto antimicótico mediante difracción de rayos X, mientras que la técnica de análisis químico ha permitido determinar la cantidad de AmB incorporada en cada sistema. Como primer paso para evaluar las posibilidades de estos nuevos híbridos para su aplicación en el tratamiento de infecciones cutáneas producidas por hongos, se ha llevado a cabo un estudio de liberación en un medio de cultivo líquido constituido por dextrosa y peptona para determinar las cinéticas de liberación de la AmB desde los diferentes soportes evaluados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida de la Agencia Estatal de Investigación, MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (España, proyecto PID2019-105479RB-I00).

REFERENCIAS

- Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C., Caramella, C. 2007. Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations. *Applied Clay Science*, 36, 22–36.
- Ambrogi, V., Fardella, G., Grandolini, G., Perioli, L. 2001. Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents--I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen. *International Journal of Pharmaceutics*, 220, 23–32.
- Marugan, E., Rebitski, E.P., Darder, M., Balestra, S.R.G., del Real, G., Aranda, P. 2023. Allantoin-zinc layered simple hydroxide biohybrid as antimicrobial active phase in cellulosic bionanocomposites as potential wound dressings. *Applied Clay Science*, 241, 107002.
- Peng, K., Li, M., Himawan, A., Domínguez-Robles, J., Vora, L.K., Duncan, R., Dai, X., Zhang, C., Zhao, L., Li, L., Larrañeta, E., Donnelly, R.F. 2022. Amphotericin B- and levofloxacin-loaded chitosan films for potential use in antimicrobial wound dressings: analytical method development and its application. *Pharmaceutics*, 14, 2497.
- Rebitski, E.P., Alcântara, A.C.S., Darder, M., Cansian, R.L., Gómez-Hortigüela, L., Pergher, S.B.C. 2018. Functional carboxymethylcellulose/zein bionanocomposite films based on neomycin supported on sepiolite or montmorillonite clays. *ACS Omega*, 3, 13538–13550.
- Rives, V. 2001. *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. NOVA Science Publishers, Inc, New York.

SÍNTESIS DE ÁRIDOS LIGEROS ZEOLITIZADOS A PARTIR DE CAOLÍN Y RESIDUOS DE CAUCHO

MORENO-MAROTO, J.M.^{1,*}, RODRÍGUEZ-ORTEGA, A.M.¹, CUEVAS, J.¹, REGADÍO, M.¹, ALONSO-AZCÁRATE, J.²

¹ Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (España). *Autor de correspondencia: josemanuel.moreno@uam.es

² Departamento de Química-Física. Facultad de Ciencias Ambientales y Bioquímica. Universidad de Castilla-La Mancha. Avenida Carlos III, s/n, 45071, Toledo (España)

La acuciante problemática ambiental que sacude nuestra sociedad, requiere de cambios de paradigma en todos los niveles. En este sentido, el desarrollo de materiales de construcción avanzados sostenibles, se manifiesta como uno de los pilares fundamentales en los que debe sustentarse la construcción del futuro (Samani et al., 2015; AMI2030, 2022). El presente trabajo presenta un método novedoso para el desarrollo de un nuevo tipo de materiales, áridos ligeros zeolitizados, empleando como agente porógeno un microplástico abundante. Concretamente, se empleó caucho procedente del reciclaje de neumáticos, proporcionado por SIGNUS-Valoriza (Chiloeches, España). Se estudiaron dos granulometrías: polvo de caucho fino, <0.8 mm, y granulado grueso de 0.8–2 mm. Como materia prima mineral principal, se empleó caolín (Caobar, S.A., Taracena, España), con un tamaño medio de partícula de 8.3 μm , una composición química rica en SiO_2 (50.9%) y Al_2O_3 (35%), y una mineralogía constituida principalmente por caolinita (84.9%), con proporciones menores de cuarzo (12.6%) e illita (2.5%). Se plantearon tres formulaciones, una de 100% caolín, y otras dos mezclando dicha arcilla con 10% (m/m) de caucho fino en una y caucho grueso en la otra. En 200 g de material seco, se añadió el contenido óptimo de agua según la fórmula $W_{\text{OP}} = \text{Límite plástico} \times 1.234$, y tras homogenización por amasado, se conformaron especímenes esféricos de $\varnothing \sim 10.5 \pm 0.5$ mm. Una vez secados en estufa a 105°C, los gránulos se cocieron en una mufla a 900°C durante 24 h para obtener áridos ligeros. La descomposición térmica del caucho favoreció un incremento de la porosidad, que pasó del 45.8% (caolín sin caucho) al 53% (con caucho). Con ello, se redujo la densidad de partícula, pasando de 1.52 g/cm^3 en los áridos sin residuo a 1.31 y 1.32 g/cm^3 al añadir caucho fino y grueso, respectivamente. El caucho favoreció también un ligero incremento de la absorción de agua, del 25.5% al $\sim 29\%$, y una disminución de la resistencia al aplastamiento, con resultados de 1.39 ± 0.25 MPa (sin caucho), 0.92 ± 0.24 MPa (con caucho fino) y 0.77 ± 0.24 MPa (con caucho grueso).

La zeolitización posterior de los áridos ligeros se llevó a cabo mediante un tratamiento hidrotermal alcalino. Considerando una ratio L/S de 8.3 ml/g, 23-24 g de árido se introdujeron en un reactor de acero con vaso de teflón, cubriéndose con 196-199 ml de solución 5M de NaOH. Cada reactor cerrado, se introdujo en una estufa a 130°C durante 48 h. Tras ello, se eliminó el sobrenadante, se lavó repetidamente el árido resultante con agua destilada hasta pH neutro y, finalmente, se secó en estufa. Ensayos de caracterización mineralógica mediante DRX con refinamiento Rietveld revelaron que, mientras que los áridos no tratados hidrotermalmente presentaban una composición con aprox. 90% amorfo, 8% cuarzo y 2% illita, dicho tratamiento llevó a una importante

cristalización de zeolitas. Destacó la formación de cancrinita (31-44%) e hidrosodalita (24.5-33%), especialmente en las muestras con caucho, con proporciones menores de nefelina (1-4%; con caucho), zeolita A y cuarzo (1%; sin caucho). La fase amorfa representó el 39.4%, 25.9% y 27.5% en los áridos sin caucho, con caucho fino y grueso, respectivamente, cuya disminución estaría ligada al desarrollo de las zeolitas. Los cristales crecieron fundamentalmente en el interior de los poros (Figura 1), alterando su tamaño, geometría y accesibilidad. Como consecuencia, los valores de porosidad total (35.9–42.6%) se redujeron en 10 puntos porcentuales respecto a los previos al tratamiento hidrotermal, especialmente la porosidad abierta, a favor de un incremento de entre 5 y 10 puntos de la porosidad cerrada. La superficie específica BET pasó de $\sim 11 \text{ m}^2/\text{g}$ a $\sim 5\text{-}6 \text{ m}^2/\text{g}$ tras la zeolitización. Asimismo, la absorción de agua se redujó a valores entre el 11-13%, y se incrementó la densidad, con valores de 1.80 g/cm^3 en la muestra cocida sin caucho (antes 1.52 g/cm^3), 1.61 y 1.65 g/cm^3 en aquellas cocidas con dicho residuo (antes 1.31 y 1.32 g/cm^3). Esto a su vez, conllevó un incremento de la resistencia mecánica entre 2.2 y 3.6 veces, con resultados de $3.04 \pm 1.13 \text{ MPa}$, $3.32 \pm 1.72 \text{ MPa}$ y $1.94 \pm 0.55 \text{ MPa}$ en las muestras cocidas sin caucho, y con caucho fino y grueso, respectivamente.

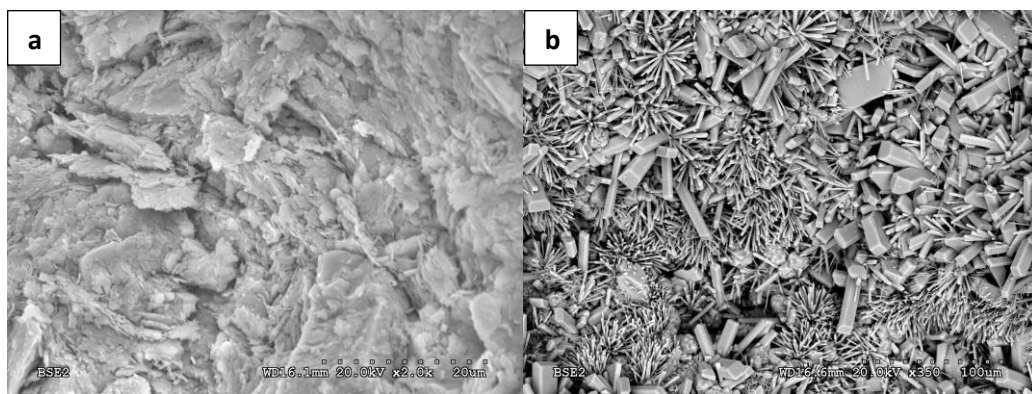


Figura 1. Microestructura observada por SEM de: (a) árido sin zeolitizar; (b) árido zeolitizado.

En base a los resultados anteriores, la adición de polvo fino de caucho resultó especialmente satisfactoria por los poros generados, dando lugar al árido ligero zeolitizado más resistente, siendo además el más ligero. Esta investigación demuestra, además, que el tratamiento hidrotermal de piezas previamente cocidas, puede ser un método prometedor en la síntesis de materiales cerámicos con propiedades avanzadas, abriendo así un potencial campo de estudio.

AGRADECIMIENTOS

Estudio financiado por el patrocinio del Máster en Gestión de Residuos y Aguas Residuales para la Recuperación de Recursos, a través de la Fundación Universidad Autónoma de Madrid. Especial agradecimiento a SIGNUS y la empresa Valoriza por facilitar los residuos de caucho.

REFERENCIAS

- AMI2030. 2022. Materials 2030 Roadmap. Advance Materials Initiative 2030.
- Samani, P., Mendes, A., Leal, V., Guedes, J.M., Correia, N. 2015. A sustainability assessment of advanced materials for novel housing. *Building and Environment*, 92, 182-191.

EFFECTOS DE LA ADICIÓN DE FeCl_2 EN BENTONITAS SOMETIDAS A UN GRADIENTE HIDROTHERMAL

MOTA-HEREDIA, C., CUEVAS, J., FERNÁNDEZ, R.

Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 28049,
carlos.mota@uam.es

El empleo de bentonita como de barrera de ingeniería para el aislamiento de residuos radiactivos de alta actividad (RRAA) en almacenamiento geológico profundo (AGP) es uno de los conceptos más aceptados mundialmente. Esta barrera se sitúa entre el contenedor metálico que encapsula los RRAA y el soporte estructural de las galerías o la roca huésped del propio AGP. Se esperan temperaturas cercanas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ en el contacto del contenedor metálico y la barrera de bentonita y durante periodos largos de tiempo ($>10^5$ años), produciéndose procesos de corrosión en la interfase contenedor metálico/bentonita (Wersin et al., 2015). Por otra parte, la barrera de bentonita estará expuesta a la hidratación proveniente de la formación geológica en la que se excava la galería. En general, los estudios en interacción acero-bentonita en experimentos en condiciones realistas muestran baja reactividad del sistema para tiempos experimentales largos (18 años) (e.g. Hadi et al., 2019). Fin de acelerar la reactividad y observar el papel del Fe en la alteración de la bentonita, en el presente estudio, se ha insertado una capa de FeCl_2 en polvo entre el calentador y la bentonita, alojados en una celda hidrottermal.

Se utilizaron dos bentonitas compactadas a $1,6\text{ g/cm}^3$, una con un contenido en montmorillonita sódica aproximadamente de 80 % (MX-80) y una bentonita compuesta de un 90 % de montmorillonita con una distribución de cationes intercambiables $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Na}^+$ de aproximadamente 1/3, en fracción molar, para cada uno de ellos (FEBEX). Se empleó FeCl_2 en polvo como producto de corrosión reactivo, al ser una fuente rápida de hierro soluble en agua. Para simular la hidratación proveniente de una formación arcillosa se sintetizó una disolución salina tipo Na-Cl- SO_4 . En la parte inferior, se asentó una capa de FeCl_2 y, sobre esta, se colocó una columna de bentonita y un disco poroso de acero inoxidable para distribuir uniformemente la solución salina presurizada. Se estableció un gradiente hidrottermal manteniendo $100\text{ }^\circ\text{C}$ en el calentador y $40\text{ }^\circ\text{C}$ en el frente de hidratación. Todo se realizó en una cámara de guantes con nitrógeno para prevenir la oxidación de Fe^{2+} .

Se investigaron diversas propiedades fisicoquímicas de la bentonita tras 6 meses de reacción. Se determinaron la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y área superficial BET, junto con un análisis indicativo de la química del agua de interacción mediante un extracto acuoso caracterizado mediante cromatografía iónica (CI) y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Se estudió la mineralogía mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido con energías dispersivas de rayos X (MEB-EDX).

Tras seis meses de interacción, ambas bentonitas se encontraban saturadas en agua. La CIC se redujo un 5-12,5 % para MX-80 y un 18,5-38,4 % para FEBEX y el área superficial específica se

redujo en más de un 50 % en ambas bentonitas. Los datos de MEB-EDX revelan la movilización del FeCl_2 lo largo de los bloques de bentonita tras 6 meses, debido a su disolución y al gradiente hidrotermal. En la Figura 1a se observa el aspecto final de la bentonita MX-80, apareciendo compuestos de color rojizo en el contacto con el calentador. Esto se corrobora con las imágenes y análisis MEB-EDX muestran contenidos (% en peso) de Fe de 7,1-15,2 % en FEBEX (3-5 % original) y de 9,8-22,4 % en MX-80 (5-7 % original), y un 4,2-9,6 % Cl y 4,8-10,2 % Cl respectivamente. Los análisis de DRX indican un desplazamiento del espaciado basal de la bentonita sódica (MX-80) hacia una bentonita cálcica (15Å). El FeCl_2 se identifica a lo largo del bloque de bentonita (las muestras se secan siempre en condiciones anóxicas) y aparecen óxidos como hematita y akaganeita, además de FeCl_2 hidratado (Figura 1b). Debido a la disolución de sales solubles cálcicas, como yeso y calcita; además de aparecer halita precipitada, se considera la posibilidad de que el Ca ocupe preferentemente las posiciones intercambiables de la montmorillonita en estas condiciones.

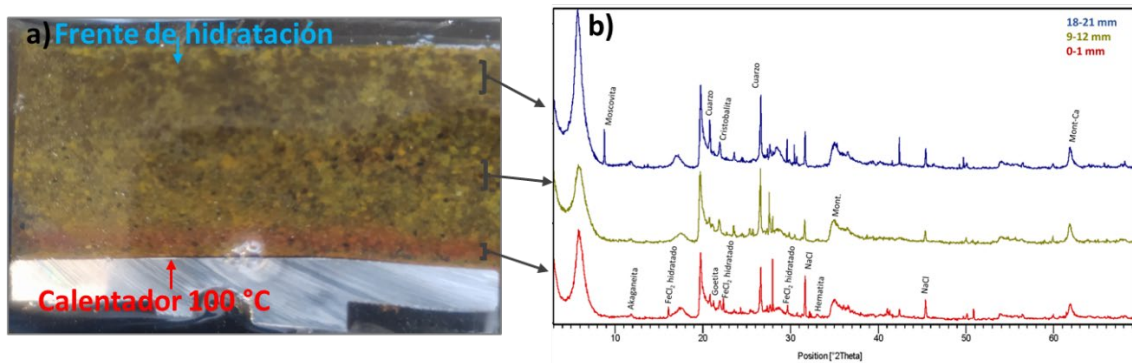


Figura 1: muestras de MX-80: a) aspecto del corte trasversal de MX-80- FeCl_2 ; b) difractogramas de MX-80- FeCl_2 en secciones paralelas al calentador.

Tras seis meses de interacción el FeCl_2 fue movilizado debido a su disolución y al gradiente hidrotermal, modificando las propiedades fisicoquímicas de ambas bentonitas. MX-80 obtuvo valores de Fe y Cl más elevados (distribución homogénea del soluto) que FEBEX en los análisis de MEB-EDX, Cl e ICP-MS. Los análisis de DRX confirmaron la presencia en las bentonitas de fases minerales de Fe y Cl como akaganeita, así como la presencia de óxidos de Fe como hematita.

AGRADECIMIENTOS

Investigación financiada por el programa Horizon 2020 de la Unión Europea (No 847593, proyecto EURAD – WP2 ACED).

REFERENCIAS

- Hadi, J., Wersin, P., Serneels, V., Greneche, J.-M. 2019. Eighteen years of steel–bentonite interaction in the FEBEX in situ test at the Grimsel Test Site in Switzerland. *Clays Clay Miner.* 67, 111–131.
- Wersin, P., Jenni, A., Mäder, U.K. 2015. Interaction of Corroding Iron with Bentonite in the ABM1 Experiment at Äspö, Sweden: A Microscopic Approach. *Clays Clay Miner.* 63, 51–68.

EVOLUCIÓN QUÍMICA DEL AGUA INTERSTICIAL EN LAS UNIDADES INFERIORES DE LA FORMACIÓN OPALINUS CLAY EN EL LABORATORIO SUBTERRÁNEO DE MONT TERRI (SUIZA)

NIETO, P.¹, FERNÁNDEZ, A.M.¹, LEÓN, F.J.¹

¹ CIEMAT. Av. Complutense, 40, Madrid, 28040, Paula.Nieto@ciemat.es

Este trabajo se desarrolla a partir de los experimentos llevados a cabo en el Mont Terri Rock Laboratory (Suiza), con el objetivo de analizar las propiedades y características mineralógicas, geoquímicas, físico-químicas y del agua intersticial de los materiales del sondeo BHS-1, que perfora perpendicularmente la formación Opalinus Clay y a las formaciones inferiores (Staffelegg y Klettgau). Mediante el estudio de dichos materiales se pretende demostrar su viabilidad como barrera para residuos radiactivos de alta actividad en almacenamiento geológico profundo (AGP). La información obtenida a partir del análisis de los testigos de sondeo servirá para completar los modelos hidrogeológicos en 3D, ayudando a entender la red de acuíferos y el movimiento del agua subterránea que circula a través de la formación.

Se han analizado once testigos de sondeo pertenecientes a seis unidades litoestratigráficas diferentes perforadas en el sondeo BHS-1. Estos testigos se han preservado en condiciones de vacío, dentro de bolsas de aluminio, para evitar la oxidación y pérdida de humedad por contacto con el aire hasta su posterior análisis. La composición química del agua intersticial se ha obtenido por la técnica de *squeezing* o consolidación a alta presión (Fernández et al., 2014).

La mineralogía predominante en las muestras de las formaciones inferiores está formada por minerales de la arcilla (illita, clorita, caolinita e interestratificados I/S tipo R0 y R1), cuarzo, feldespatos y calcita (Fig. 1). Los análisis geoquímicos y mineralógicos muestran variaciones en el contenido de carbono orgánico total, pirita y minerales de la arcilla. La Formación Rietheim presenta un mayor contenido en pirita y carbono orgánico. El contenido en clorita tiende a decrecer en profundidad, y el de illita e interestratificado I/S tipo R1 es más alto en la Formación Gruhalde. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) varía entre 6.8 y 24.8 meq/100g, siendo el sodio el principal catión intercambiable. La humedad de las muestras varía entre un 4.8 y un 10.7%, y el agua intersticial se obtuvo a presiones por debajo de 200 MPa en muestras con contenidos de agua mayor del 6%. La salinidad del agua de poro disminuye con la profundidad y la concentración del ión conservativo cloruro se correlaciona con otros valores de Mont Terri obtenidos *in situ* por goteo en sondeos (Fig. 2). Por lo tanto, existe un intercambio difusivo del agua intersticial original marina con los acuíferos y acuitardos circundantes a la Formación Opalinus Clay (Pearson et al. 2003), disminuyendo el contenido de cloruro entre 0.32 M y 0.06 M desde la Opalinus Clay hacia las formaciones subyacentes. La porosidad accesible promedio calculada con los datos de cloruro obtenidos en el *squeezing* y mediante extractos acuosos es de 0.62 ± 0.06 , valor que permite determinar la composición química del agua intersticial de todos los testigos del sondeo BHS-1, especialmente aquellos con humedad por debajo del 6%.

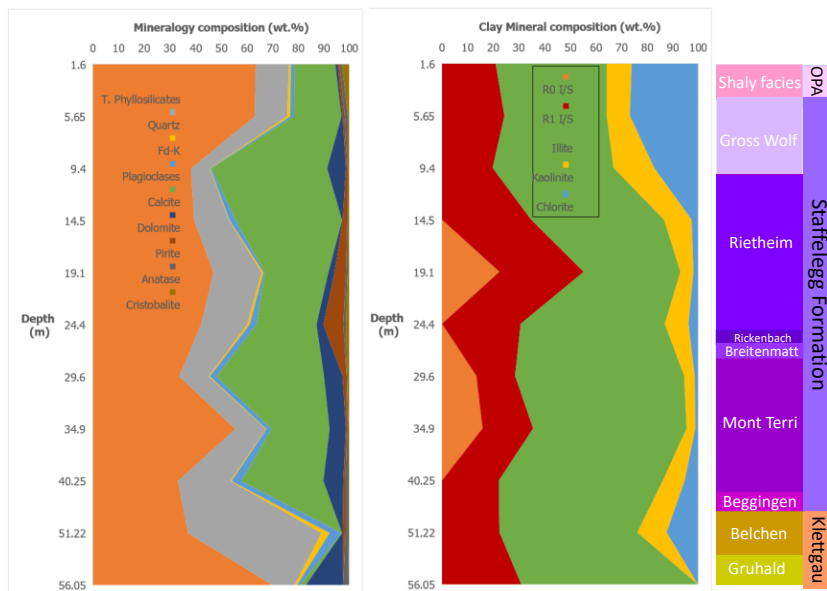


Figura 1: Composición mineralógica de las formaciones Staffelegg y Klettgau.

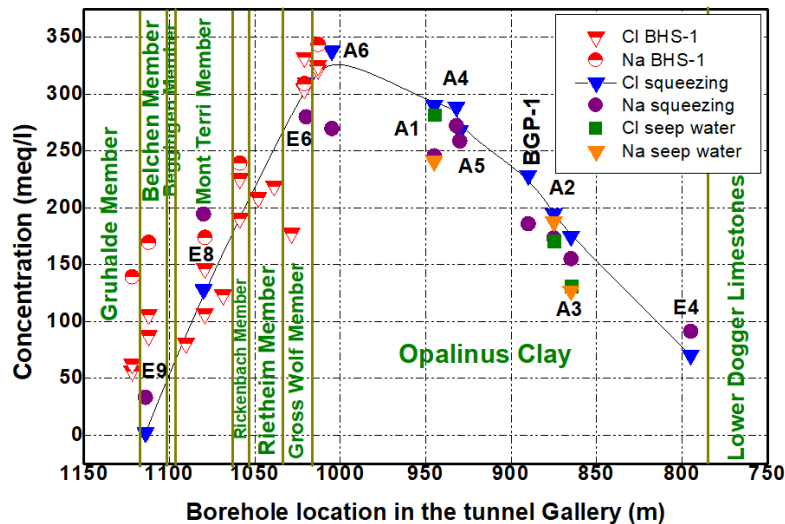


Figura 2: Perfil de concentración de cloruros en el túnel de Mont Terri.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al Mont Terri Project, Swisstopo, Helmholtz, BGR y Radioactive Waste Management.

REFERENCIAS

- Fernández, A. M., Sánchez-Ledesma, D. M., Tournassat, C., Melón, A., Gaucher, E. C., Astudillo, J., Vinsot, A. 2014. Applying the Squeezing Technique to Highly Consolidated Clayrocks for Pore Water Characterisation: Lessons Learned from Experiments at the Mont Terri Rock Laboratory. *Applied Geochemistry* 49, pp. 2-21.
- Pearson, F.J., Arcos, D., Bath, A., Boisson, J. Y., Fernandez, A. M., Gäbler, H-E., Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P., Waber, H.N. (2003). *Geochemistry of water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory*. Swiss Federal Office for Water and Geology Series N° 5: 319 pp.

MINERALES DE LA ARCILLA EN PERFILES EDÁFICOS DE LA PENÍNSULA BYERS (ISLA LIVINGSTON, ANTÁRTIDA)

PELAYO, M. ¹, SCHMID, T. ¹, SALDAÑA, R. ¹, LÓPEZ-MARTÍNEZ, J. ²

¹ CIEMAT. Avenida Complutense, 40, Madrid, 28040, m.pelayo@ciemat.es.

² Universidad Autónoma de Madrid. Carretera de Colmenar km 15, Madrid, 28049.

La Península Byers está situada en el extremo suroeste de la isla Livingston y es la zona más extensa libre de hielo del archipiélago de las Shetland del Sur (Figuras 1 a, b). Las condiciones ambientales de la región, con un clima marítimo, permiten un mayor grado de evolución de los suelos que en las áreas antárticas continentales, lo que condiciona la mineralogía de las arcillas. Los materiales aflorantes comprenden principalmente rocas volcanoclásticas y sedimentarias detríticas del Jurásico Superior-Cretácico, con intrusiones ígneas del Cretácico Superior (López-Martínez *et al.*, 2012). El relieve comprende un sector central constituido por amplias plataformas rodeadas por playas holocenas elevadas, con picos que alcanzan de 140 a 265 m de altura. La península está limitada por un domo glaciar (Rotch Dome) en su flanco oriental. En este trabajo se presentan las características de los minerales de la arcilla procedentes de distintos perfiles edáficos en la Península Byers, con el fin de contribuir a la caracterización de los suelos y a la identificación de los ambientes y procesos edafogenéticos. Para ello, se han analizado diversos parámetros físico-químicos de los suelos y las caracterizaciones morfológicas mediante MEB y mineralógica por DRX.

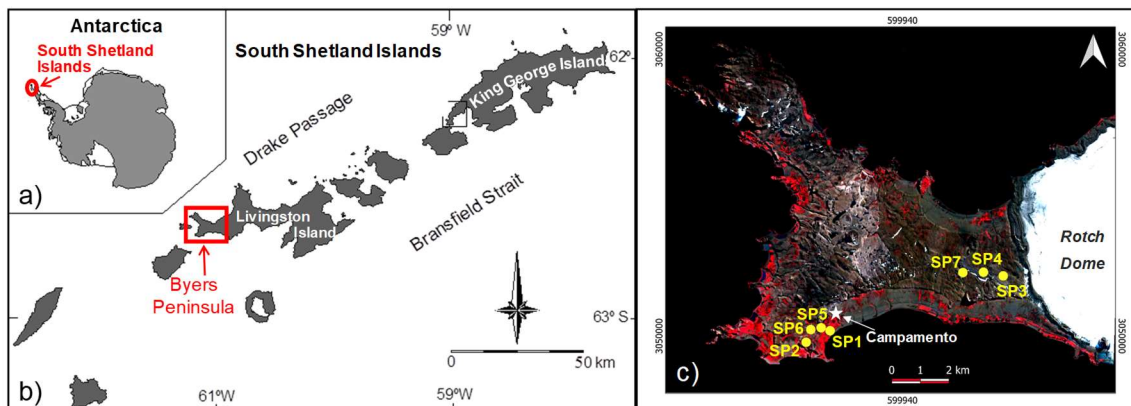


Figura 1: a) Situación de las islas Shetland del Sur en la Antártida; b) Localización de la Península Byers y c) Distribución de los perfiles estudiados.

Se han estudiado 26 muestras procedentes de siete perfiles edáficos situados en dos zonas litológicas diferenciadas y a distintas distancias del glaciar (Figura 1 c). Cuatro perfiles se ubican en el sector suroccidental, próximos al campamento español, desarrollados sobre rocas detríticas: en playas holocenas elevadas (SP1 y SP5); una colina (SP2) y una plataforma erosiva de origen marino (SP6). Los otros tres (SP3, SP4 y SP7) se sitúan sobre rocas volcanoclásticas a lo largo de un transecto lineal a diferentes distancias del domo glaciar y a altitudes entre 71 y 88 m (Tabla 1). Los perfiles presentan un desarrollo limitado, con una potencia entre 15 y 45 cm y, excepto SP5, presentan una cobertura vegetal constituida por líquenes y/o musgos.

PERFIL	SITUACIÓN	RELIEVE	ALTITUD
SP1	Sector SW. Próximo al campamento	Playa levantada del Holoceno	6
SP2	Sector SW. Próximo al campamento	Colina	69
SP5	Sector SW. Próximo al campamento	Playa levantada del Holoceno	6
SP6	Sector SW. Próximo al campamento	Plataforma erosiva de origen marino	34
SP3	A 73 m del glaciar Rotch Dome	Colina	71
SP4	A 1420 m del glaciar Rotch Dome	Colina	84
SP7	A 1980 m del glaciar Rotch Dome	Colina	88

Tabla 1: Situación de los perfiles estudiados. La altitud es en metros sobre el nivel del mar.

Las muestras presentan un pH de ácido a básico (5,2 a 7,5). La conductividad eléctrica es muy baja, indicando que son suelos no salinos. El contenido en materia orgánica es escaso y variable, siendo más alto en los suelos del sector suroccidental (de 0,7 a 1,39% en el horizonte superior) que en los cercanos al domo glaciar (de 0,3 a 0,5%). Dominan las texturas gruesas, entre limo arenosas y areno limosas. El análisis mineralógico por DRX muestra que los suelos están constituidos por contenidos variables en filosilicatos (entre 20 y 55%), plagioclasas, cuarzo, zeolitas, piroxenos y, ocasionalmente, hematites y magnetita. Se observan diferencias entre los perfiles del sector suroccidental y los próximos al glaciar. Los primeros presentan mayores contenidos en cuarzo y menores en filosilicatos que los cercanos al glaciar, mientras que éstos últimos se caracterizan por un mayor contenido en zeolitas (hasta 26%). El análisis de la fracción menor de 2µm pone de manifiesto también diferencias entre los perfiles: los del sector suroccidental están constituidos por esmectita y menores contenidos en clorita y corrensita, mientras que entre los tres perfiles cercanos al glaciar existe una mayor variabilidad: los dos primeros están constituidos por clorita y contenidos menores en esmectita mientras que en el perfil más alejado del domo la esmectita es la arcilla mayoritaria. Mediante MEB se ha observado la esmectita en láminas alabeadas con textura cornflake y contenidos altos en Fe₂O₃ (≈11%). La presencia de corrensita en el perfil SP2 parece indicar un proceso de alteración de la clorita que habría dado lugar a un interestratificado clorita/esmectita. Por otro lado, las diferencias en la composición mineralógica de los suelos ponen de manifiesto la clara influencia de la roca madre sobre la que se han desarrollado. Los suelos situados en el perfil suroccidental presentan un contenido más alto en cuarzo y un predominio de la esmectita en la fracción menor de 2µm; mientras que los cercanos al domo, desarrollados en un sustrato volcanoclástico, son más ricos en zeolitas y plagioclasas, con contenidos variables de clorita y esmectita, siendo estos últimos similares a los encontrados en otra zona libre de hielo en la isla Rey Jorge (Pelayo *et al.*, 2023).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través de los proyectos RTI2018-098099-B-I00 y PID2021-125778OB-I00.

REFERENCIAS

- López-Martínez, J., Serrano, E, Schmid, T., Mink, S., Linés, C. 2012. Periglacial processes and landforms in the South Shetland Islands (northern Antarctic Peninsula region) *Geomorphology*, 155–156, 62-79.
- Pelayo, M., Schmid, T., Díaz Puente, F.J., López-Martínez, J. 2023. Characterization and distribution of clay minerals in soils of Fildes Peninsula and Ardley Island (King George Island, Maritime Antarctica). *Clay Minerals*, 57(3-4), 264-284.

MINERALOGÍA DE ARCILLAS DE SUELOS DE LA SIERRA DEL ARAMO (ASTURIAS)

RAMÍREZ, J.D.¹, SANTAMARÍA, A.,¹ MORALES, J.¹, GARCÍA-ROMERO, E.^{2,3}, AND SUÁREZ, M.¹

1 Department of Geology, University of Salamanca. Plaza de la Merced, s/n, Salamanca 37008, Spain.

2 Department of Petrology and Mineralogy, Complutense University of Madrid. C/ José Antonio Novais 12, 28040 Madrid.

4 Institute of Geoscience (UCM-CSIC). C/ Doctor Severo Ochoa 7, 28040 Madrid

En este trabajo se estudia la mineralogía de arcillas de suelos de la Sierra del Aramo (región central de Asturias), en la zona comprendida entre Los Veneros y El Gamonal situada en el extremo más oriental de dicha sierra. Este estudio se enmarca en un proyecto de prospección de cobalto en dicha zona próxima a la Cuenca Carbonífera central de Asturias y el objetivo es conocer la composición mineralógica de los suelos y su respuesta espectral en el intervalo de longitudes de onda del visible e infrarrojo cercano y de onda corta.

De norte a sur los materiales describen un arco cóncavo hacia el este, constituyendo una parte importante del oroclinal conocido como "Rodilla Astúrica". La sucesión estratigráfica de la zona de estudio está conformada, fundamentalmente, por materiales del Carbonífero Superior, constituido por la Caliza de montaña y el Grupo de Lena. La Caliza de montaña está formada por micritas de color gris oscuro y abundante materia orgánica distribuidos en niveles de laminación paralela. Su parte basal está formada por capas delgadas (40 cm de espesor) con radiolarios. La parte intermedia es masiva, y culmina en una sección a techo de capas delgadas. Por encima de la Caliza de Montaña se dispone el Grupo de Lena, conformado por recurrencias de calizas marinas, pizarras, areniscas y capas de carbón, formados por una sucesión de depósitos marinos y continentales. En el área de estudio, la erosión del Grupo de Lena ha disminuido su presencia y los materiales aflorantes son principalmente calizas grises sobre las que, localmente se desarrollan suelos. La creciente demanda industrial de hierro y carbón en la última mitad del siglo pasado condicionó la explotación de yacimientos en diferentes puntos de la región. En la zona de estudio destacan las explotaciones de cobre (mina del Aramo es una de las explotaciones más conocidas en la zona), de las que existen registros de labores romanas. Esta mineralización cuprífera se encaja en la Caliza de montaña, y asociada a la falla de Aramo. En superficie se producen alteraciones que dan lugar a carbonatos de cobre (malaquita y azurita), mientras que en profundidad se hayan óxidos de cobre (villamaninita), con proporciones bajas de cobalto.

El estudio de la composición mineralógica de los suelos estudiados se realizó mediante difracción de rayos X (DRX). Se utilizó un difractorómetro Bruker D8 Advance ECO con configuración theta-2theta, ánodo de Cu, y condiciones de trabajo de 40 Kv, 25 mA y velocidad de 0.05° min⁻¹. Se han estudiado 25 muestras por el procedimiento habitual, que incluye el estudio del polvo desorientado de roca total y de la fracción inferior a 2 micras en agregado orientado, agregado orientado solvatado con etilén-glicol y agregado orientado calentado a 550°C durante 2 horas. Los datos de

DRX se complementaron con espectroscopía VNIR-SWIR (Visible-, Near infrared- and Short wave infrared spectroscopy), que permite la identificación mineral de las muestras a partir de sus rasgos de absorción característicos en los espectros resultantes. El equipo utilizado fue un espectrorradiómetro VNIR-SWIR ASD FieldSpec 4 High-Res.

Las muestras estudiadas están compuestas principalmente por filosilicatos, cuarzo y carbonatos en distintas proporciones. Dentro de los filosilicatos la mayor parte corresponde a minerales arcillosos, si bien se han identificado pequeñas cantidades talco y/o pirofillita en algunas muestras. Con respecto a los minerales arcillosos se puede decir que hay dos grupos de muestras; uno en el que el mineral predominante es de naturaleza clorítica y contiene menores proporciones de illita. Las cloritas están muy degradadas y aparecen a veces con interstratificados desordenados de clorita-vermiculita y/o clorita-illita. El otro grupo de muestras tienen una mineralogía de arcillas más sencilla puesto que predomina la illita, que en la mayor parte de los casos es el único mineral presente en la fracción arcilla.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Unión Europea (Proyecto S34I)

HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES EN LA CONVERSIÓN DE PLÁSTICOS A HIDRÓGENO

C. RUIZ-GARCIA^{1,2}, J.A. BAEZA¹, L. CALVO¹, V. PREVOT², C. FORANO², M.A. GILARRANZ¹

¹ Chemical Engineering Department, Autonomous University of Madrid, Madrid, Spain

² Université Clermont Auvergne, CNRS, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand, France

El problema global generado por la contaminación producida por los desechos plásticos precisa de forma urgente soluciones que minimicen su impacto en la naturaleza. En 2020 en la UE solo el 35% del plástico desechado fue reciclado, llegando a depositarse en vertederos hasta un 23%. Por este motivo, es necesario desarrollar alternativas a la gestión tradicional de estos residuos plásticos que reduzca su impacto al Medio Ambiente. El reformado en fase acuosa (APR) es un proceso catalítico que opera en condiciones con bajos requerimientos energéticos, a temperaturas y presiones moderadas, produciendo gases valiosos como hidrógeno y/o alcanos a partir de moléculas orgánicas, habiendo sido muy estudiado en la revalorización de biomasa (Oliveira et al., 2023). En este contexto, el APR se postula como método de valorización de los residuos plásticos. Sin embargo, el bajo contenido de oxígeno en los plásticos es un gran desafío, ya que para asegurar un buen rendimiento del APR la relación C/O del sustrato reformado tiene que ser cercana a 1.

En el presente trabajo se propone el empleo de hidróxidos dobles laminares (HDL) de ZnCr, ZnAl y NiFe como catalizadores en reacciones de fotooxidación. Esta oxidación tiene como objeto acondicionar el sustrato plástico e incrementar su contenido en oxígeno, para facilitar su procesado en una etapa posterior de valorización mediante APR.

Los HDL se prepararon mediante coprecipitación a pH constante de las sales metálicas que contienen los diferentes cationes metálicos (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) para obtener varios HDL: NiFe, ZnCr y ZnAl. El precipitado se envejeció durante la noche a temperatura ambiente, se aisló mediante centrifugación (4500 rpm, 10 min), se lavó con agua desionizada hasta pH neutro y se secó a 40 °C. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada ATR-FTIR, adsorción-desorción de N_2 a 77 K, análisis termogravimétricos y microscopía electrónica de transmisión (TEM), entre otras técnicas. Estos materiales se utilizaron como fotocatalizadores para fotooxidar un plástico representativo, el polietilentereftalato (PET), molido en condiciones criogénicas y tamizado a un tamaño de partícula menor de 100 μm . Las reacciones de fotooxidación se llevaron a cabo utilizando 100 mg de PET, 10 g/L como carga de fotocatalizador y 3 h de irradiación bajo luz UVC (36 W) en agua; secuencialmente se llevó a cabo la etapa de APR, utilizando catalizadores de nanopartículas de Pt (3 %p.) soportadas sobre negro de humo (20 g/L), y operando en un reactor discontinuo a 220 °C, 5 bar de presión inicial, y durante 4 h. Los productos gaseosos fueron estudiados por GC/FID-TCD.

La formación de la fase LDH de los materiales (ZnCr, ZnAl y NiFe) fue verificada mediante XRD y FTIR, donde se identificaron las bandas de reflexión y vibración características de estos materiales. A partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 2), se calculó la superficie específica de los HDL, obteniéndose valores bajos (14-75 m^2/g), correspondiendo básicamente a la superficie externa (12-55 m^2/g). Los resultados tras los dos procesos catalíticos consecutivos, utilizando los

HDL de ZnCr, ZnAl y NiFe como fotocatalizadores, muestran un importante aumento de la concentración de hidrógeno (65-70%) y una notable disminución del contenido de CO₂ (30-35 %) en el gas producido respecto al resultado del PET reformado sin tratamiento previo. Es importante señalar que se observó una selectividad muy baja hacia alcanos de cadena corta (Figura 1), especialmente en los casos en que la fotooxidación se llevó a cabo utilizando ZnCr y ZnAl como catalizador, siendo por tanto el hidrógeno el principal producto de la reacción cuando se acondicionó previamente el PET. Además del aumento de la selectividad, el rendimiento de hidrógeno aumentó con la etapa de fotooxidación, especialmente cuando se utilizaron los HDL de ZnCr y FeNi. No se observó reformado de PET en experimentos blanco sin catalizador, descartándose también la hidrólisis directa o la actividad catalítica del soporte.

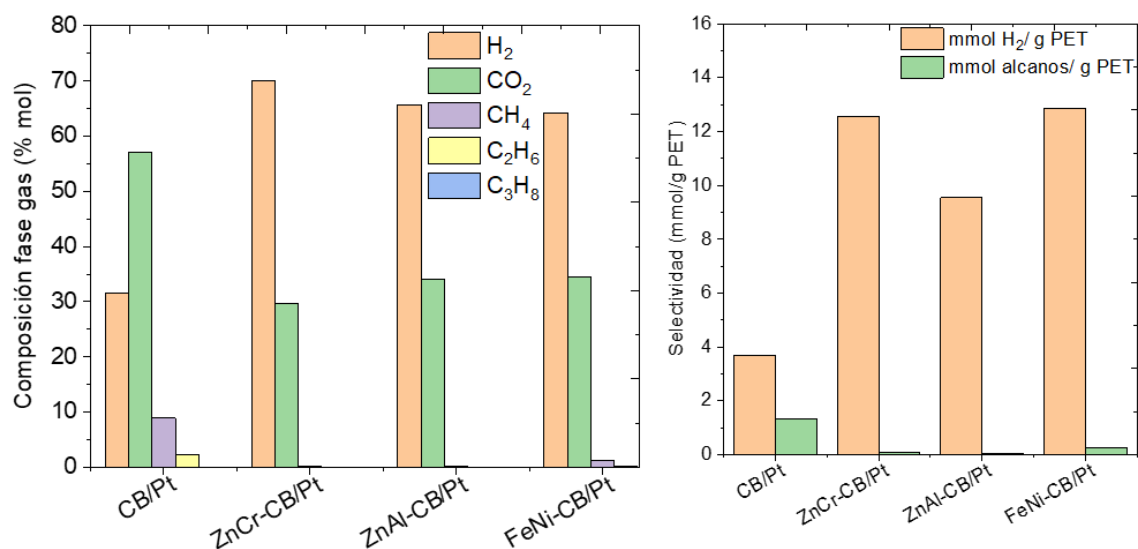


Figura 1: Composición del gas (izquierda) y el rendimiento de H₂ y alcanos (derecha) en la reacción de APR tras fotooxidación utilizando los HDL de ZnAl, ZnCr y NiFe como fotocatalizadores.

La fotooxidación con HDL como paso previo al APR de plásticos ha mostrado su potencial para mejorar el rendimiento del proceso y su selectividad a hidrógeno. La ligera degradación del plástico inicial durante la oxidación empleando HDL como fotocatalizadores provocó cambios drásticos en el proceso de reformado, lo que muestra la posibilidad de reformar compuestos complejos de forma más eficiente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación a la C. de Madrid por el proyecto Biotres-CM S2018/EMT-4344, y a la Agencia Estatal de Investigación por el proyecto TED2021-130054B-I00. CRG agradece al programa Horizonte por la concesión de la ayuda Marie Skłodowska-Curie Action 101064359.

REFERENCIAS

Oliveira, A.S., Baeza, J.A., Calvo, L., Gilarranz, M.A. 2023. Aqueous phase reforming of starch wastewater over Pt and Pt-based bimetallic catalysts for green hydrogen production. Chemical Engineering Journal, 460, 141770.

GENERATION AT RELATIVELY LOW TEMPERATURES OF GRAPHENE-LIKE MATERIALS SUPPORTED ON SEPIOLITE

BARRA, A.^{1,2}, RUIZ-GARCÍA, C.^{1,4}, LAZĂR, O.³, MIHAI, G.³, BRATU, C.³, DARDER, M.¹,
ARANDA, P.¹, ENĂCHESCU, M.^{3,5}, NUNES, C.², FERREIRA, P.², RUIZ-HITZKY, E.¹

¹ Materials Science Institute of Madrid, CSIC, c/Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid, Spain

² CICECO – Aveiro Institute of Materials, Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, Aveiro, 3810-193, Portugal

³ Center for Surface Science and Nanotechnology, University Politehnica of Bucharest, 060042 Bucharest, Romania

⁴ Chemical Engineering Department, Faculty of Science, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

⁵ Academy of Romanian Scientists, Splaiul Independentei 54, 050094 Bucharest, Romania

The preparation of graphenic materials usually requires experimental procedures using high temperatures (i.e., > 1,000 °C) (Sen Gupta et al., 2012; Wang et al. 2013). Pioneering work on the use of clay minerals such as montmorillonite for the preparation of graphitic structured solids with typical interplanar spacings (d_{002}) of ca. 0.34 nm was developed by Kyotani et al. (1988), by heating various intercalated organic precursors to temperatures above 2000 °C in the absence of oxygen. In previous works (Ruiz-Hitzky et al., 2011, Ruiz-Garcia et al., 2014, Darder et al., 2017), we have observed that thermal treatment of caramel-sepiolite nanocomposites at 700–800 °C in a tube furnace under N₂ flux leads to supported graphene-like materials showing simultaneously electrical conductivity (0.1 S/cm) and adsorption properties (Ruiz et al., 2023). With the main objective of optimizing the synthesis of new clay-graphene nanostructured materials trying to save energy and time during the steps of their preparation, we present here a comparative study of sucrose transformation in the presence of sepiolite following different experimental strategies and adopting in all cases relatively low temperatures.

The pyrolysis of sucrose used as carbon precursor after being homogeneously mixed with sepiolite (Pangel S9, supplied by TOLSA SA), was carried out at 200 or 500 °C, either by microwave irradiation processes (MW) or by thermal treatment under N₂ flux in a tube furnace (TF), followed by a hydrothermal carbonization (HTC) step. The microwave and tube furnace assisted approaches involve a caramelization process of the sucrose, whose fluidity would facilitate its insertion into the pores of the sepiolite and its transformation into graphene precursor compounds. The HTC post-treatment step would continue the carbonization process, giving rise to porous materials with the presence of Raman D and G graphitic bands. Analogous treatments at 500 °C (MW500 and TF500 treatments) result in a fastest carbonization that leads to predominantly amorphous carbon in microwave assisted processes (MW500), while the treatments in tubular furnace at that temperature (TF500) give rise to high crystalline graphitic solids according to HRTEM studies (Figure 1).

From the present results, a mechanism of transformation of the precursor (sucrose) into graphene-like compounds by the effect of porous solids, such as sepiolite, is here proposed. Special attention has been paid to the identification of the produced volatile compounds (furanic

compounds, etc.) using gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC-MS). Thus, it is postulated that the adsorption of volatile compounds generated during the pyrolysis of carbohydrates and their subsequent polycondensation would lead to the formation of supported graphene-like materials.

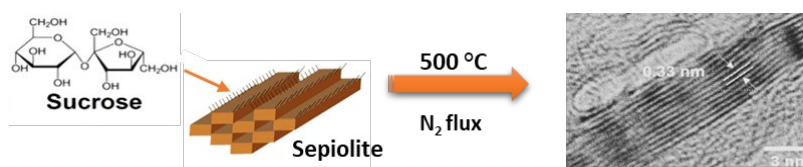


Figure 1. Scheme representing the generation of graphene-like materials by moderate thermal treatment of sucrose in the presence of sepiolite under nitrogen flux

ACKNOWLEDGEMENTS

National and European funds and grants UIDB/50011/2020, UIDP/50011/2020 & LA/P/0006/2020 (CICECO-Aveiro Institute of Materials), OE, SFRH/BD/148856/2019 (Portugal), MAT2015-71117-R and PID2019-105479RB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033/, Spain), & ECSEL-H2020, BEYOND5-Contract no. 12/1.1.3/31.07.2020, POC-SMIS code 136877 and IT2-Contract. no. 11/1.1.3H/06.07.2020, POC-SMIS code 136697 (Romania), are gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Darder, M., Aranda, P., Ruiz-García, C., Fernandes, F.M., Ruiz-Hitzky, E. 2018. The meeting point of carbonaceous materials and clays: toward a new generation of functional composites. *Advanced Functional Materials*, 28, #1704323.
- Kyotani, T., Sonobe, N., Tomita, A. 1988. Formation of highly orientated graphite from polyacrylonitrile by using a two-dimensional space between montmorillonite lamellae, *Nature*, 331, 331–333.
- Ruiz, A.I., Ruiz-García, C., Ruiz-Hitzky, E. 2023. From old to new inorganic materials for advanced applications: The paradigmatic example of the sepiolite clay mineral. *Applied Clay Science*, 235, #106874.
- Ruiz-García, C., Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. 2014. Toward a green way for the chemical production of supported graphenes using porous solids. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 2009-2017.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F.M., Zatile, E., Palomares, F.J., Aranda, P. 2011. Supported Graphene from Natural Resources: Easy Preparation and Applications. *Advanced Materials*, 23, 5250-5255.
- Sen Gupta, S., Sreepasad, T.S., Maliyekkal, S.M., Das, S.K.; Pradeep, T. 2012. Graphene from sugar and its application in water purification, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 4156–4163.
- Wang, X., Zhang, Y., Zhi, C., Wang, Z., Tang, D., Xu, Y., Weng, Q., Jiang, X, Mitome, M., Golberg, D., Bando, Y. 2013. Three-dimensional strutted graphene grown by substrate-free sugar blowing for high-power-density supercapacitors. *Nature Communications*, 4, #2905.

LÍMITES DE DETECCIÓN DE MINERALES ARCILLOSOS EN PRESENCIA DE CARBONATOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VNIR-SWIR

SANTAMARÍA-LÓPEZ, Á.¹, SUÁREZ, M.¹, GARCÍA-ROMERO, E.^{2,3}

¹ Departamento de Geología, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, s/n, Salamanca, a.santamaria@usal.es, msuarez@usal.es

² Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad Complutense de Madrid. Calle José Antonio Novais, 12, Madrid, 28040, mromero@geo.ucm.es

³ Institute of Geoscience (UCM-CSIC). Calle Doctor Severo Ochoa, 7, Madrid, 28040

La identificación de minerales es clave para la caracterización de muestras naturales y terrenos en diversos campos de estudio. La espectroscopía VNIR-SWIR (*Visible-, Near infrared- and Shortwave infrared-spectroscopy*) permite la identificación de minerales comunes como las arcillas y los carbonatos a partir de los rasgos de absorción característicos presentes en sus espectros de reflectancia. La posición e intensidad de estos rasgos, así como su geometría (i.e. su tamaño, área, etc.), son parámetros que pueden variar cuando hay mezclas de varios minerales y se producen interferencias entre sus respectivos espectros. Un ejemplo de ello son las margas y los suelos con contenido alto de carbonatos, en los que una adecuada identificación mineral con esta técnica puede verse comprometida. En este estudio se ha llevado a cabo un análisis de los espectros de mezclas preparadas en laboratorio de esmectitas y caolinita, con calcita y dolomita. El objetivo ha sido replicar situaciones en las que estos minerales pueden aparecer conjuntamente en la naturaleza, y determinar sus límites de identificación.

Los espectros se adquirieron con un espectroradiómetro VNIR-SWIR ASD FieldSpec 4 High-Res y se compararon entre sí. Para facilitar estas comparaciones se llevaron a cabo dos procesos de normalización diferentes: un *continuum-removal*, que genera una línea base común; y la obtención de la segunda derivada de los espectros originales.

La proporción de minerales en cada mezcla resulta determinante en la aparición y morfología de los rasgos de absorción de las arcillas y los carbonatos. Así, de modo general, y como era previsible, el espectro de cada mezcla estudiada se asemeja al de uno de los minerales mezclados cuando la proporción de ese mineral en la mezcla es alta. En las regiones del espectro en las que los rasgos de absorción de minerales de las arcillas coinciden con los de los carbonatos (1850-2000 nm y 2150-2400 nm) los espectros de las mezclas reproducen rasgos con morfologías que divergen de los de los minerales sin mezclar. La impronta de los rasgos de absorción de las arcillas es dominante, y tiende a opacar los picos característicos de los carbonatos. Esto dificulta la identificación de los carbonatos incluso en muestras con alto contenido de calcita y/o dolomita. En particular, la identificación de la calcita se fundamenta en la presencia dos pequeños picos a 1874 nm y 1993 nm, y otro de mayor intensidad a 2336 nm. Los dos primeros son fácilmente opacados por los espectros de las arcillas (en particular por el rasgo a 1910 nm de las esmectitas). La profundidad del pico a 2336 nm es atenuada progresivamente por la firma espectral de las arcillas, y este sólo es claramente identificable cuando la proporción de calcita excede el 65%, el

95% y el 75% en las mezclas con esmectita dioctaédrica (Di-Sme), esmectita trioctaédrica (Tri-Sme) y caolinita (Ord-Kln), respectivamente (Tabla 1). La dolomita se caracteriza por un rasgo de absorción a 2320 nm que coincide notablemente con rasgos de absorción de las arcillas presentes en esta región del espectro. Esto genera una superposición de los espectros de las mezclas, en ocasiones caótica, que dificulta enormemente la distinción entre ellos. Por esa razón en las mezclas con esmectitas no es posible hacer una estimación del contenido de dolomita, y en las mezclas con caolinita se precisa al menos un 60% de contenido en dolomita para reconocerla (Tabla 1).

La utilización de las segundas derivadas mejora levemente la identificación de la calcita mezclada con esmectita trioctaédrica (el mínimo de calcita identificable pasa a ser del 65%). Pero no varía en las mezclas con esmectita dioctaédrica (65%); e incluso empeora el límite de detección en mezclas con caolinita (se precisa de al menos un 90% de calcita para su reconocimiento). Por otro lado, permite que la dolomita sea identificable cuando existe al menos un 65% en mezclas con esmectita dioctaédrica, y 85% en el caso de la trioctaédrica; y ve dificultada su identificación en mezclas con caolinita (al menos un 90%) (Tabla 1).

La identificación de las arcillas en presencia de carbonatos es considerablemente más sencilla (límites entre 5% y 10%; Tabla 1). Lo que implica que, en un estudio de terrenos con mezclas de estos minerales, es posible una infraestimación de la presencia de calcita y/o dolomita. Es destacable mencionar que incluso procesos de normalización típicamente utilizados para acentuar la presencia de minerales en espectros de mezclas, como la aplicación de la segunda derivada, pueden llevar igualmente a error.

Mezcla	Minerales	<i>Continuum removal</i>	Segunda derivada
Di-Sme- Cal	Di-Sme	5	5
	Cal	65	65
Tri-Sme - Cal	Tri-Sme	5	5
	Cal	95	65
Ord-Kln - Cal	Ord-Kln	10	5
	Cal	75	90
Di-Sme - Dol	Di-Sme	10	5
	Dol	No identificable	65
Tri-Sme - Dol	Tri-Sme	10	5
	Dol	No identificable	85
Ord-Kln - Dol	Ord-Kln	5	5
	Dol	60	90

Tabla 1: Límites de detección de los minerales mezclados. Cada valor numérico corresponde a la proporción mínima (en %) de cada mineral que es necesaria para identificar correctamente su presencia en cada mezcla. Se presentan los límites obtenidos tras implementar dos procesos de normalización: el *continuum removal* y la segunda derivada de los espectros.

AGRADECIMIENTOS:

Proyecto SA0107P20 financiado por la Junta de Castilla y León y FEDER.

EFFECTO DE LA IRRADIACIÓN-GAMMA EN LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LA BENTONITA

SOTO-RUIZ, C.¹, ALONSO, U.¹, MISSANA, T.¹

¹CIEMAT. Avda. Complutense, 40, 28040, Madrid, carla.soto@ciemat.es, ursula.alonso@ciemat.es, tiziana.missana@ciemat.es

El almacenamiento geológico profundo (AGP) es la solución más aceptada a nivel mundial para el confinamiento de residuos radiactivos de alta actividad (RRAA). Los AGPs son sistemas multibarrera, donde un contenedor metálico de acero al carbono está rodeado por una barrera de bentonita compactada confinando los residuos. La finalidad de los AGPs es retrasar la migración de los radionucleidos (RN) hacia la biosfera hasta que la radiación sea inofensiva.

La bentonita es un material natural, posee alta estabilidad en las condiciones físicas, químicas, mecánicas y térmicas del repositorio, por lo que su durabilidad está asegurada. Además, el proceso de migración de los radionucleidos a través de esta arcilla compactada es la difusión retardada por los procesos de sorción, por lo que son necesarios decenas de miles de años para que los contaminantes consigan atravesarla (Astudillo, 2001).

La bentonita FEBEX procede del Cortijo de Archidona (Almería, España): contiene esmectita (93±2%), cuarzo (2±1%), plagioclasa (3±1%), cristobalita (2±1%), feldespato potásico, calcita y tridimita como minerales adicionales.

El objetivo de este estudio es comparar las propiedades superficiales y la composición de la bentonita FEBEX irradiada y no irradiada, con el objetivo de conocer si la irradiación procedente de los residuos radiactivos encapsulados en el contenedor metálico tiene efecto sobre dichas propiedades.

Se irradió la muestra durante 9 días con una fuente de ⁶⁰Co en una instalación tipo piscina con una dosis gamma acumulada de 14 kGy. Esta dosis es la esperada en la arcilla tras 40 años después de la puesta en marcha del repositorio.

La composición de las muestras de bentonita irradiada y no irradiada se analizaron mediante espectroscopia infrarroja (IR) (Madejova y Komadel, 2001) y espectroscopia Raman con el fin de comparar los grupos funcionales y las bandas más significativas de ambas arcillas. Las propiedades superficiales se analizaron mediante diferentes técnicas. Se realizaron medidas de potencial zeta de ambas muestras para valorar posibles cambios en la carga eléctrica superficial (Alonso, 2004), así como titulaciones potenciométricas para obtener información sobre la densidad de los grupos superficiales SOH que se generan en los bordes de las partículas de arcilla, el punto de carga cero (pH_{pcz}) (Hao, et al., 2018) y las constantes de acidez. También se calcularon la capacidad de cambio catiónico total para comparar la cantidad de cationes fácilmente intercambiables, los cuales

neutralizan la carga negativa de las partículas de arcilla. Todas estas propiedades son fundamentales para la capacidad de adsorción del material.

Por último, se llevaron a cabo isothermas de sorción (Missana, et al., 2019) utilizando dos radionucleidos diferentes: ^{75}Se y ^{85}Sr . El objetivo de estos ensayos es conocer la distribución del RN en las fases sólida y líquida, observando si se produce efecto en el proceso de adsorción tras irradiar la bentonita.

Todos los ensayos realizados demuestran que las propiedades analizadas apenas se ven afectadas por la irradiación. Sin embargo, en la titración potenciométrica se ha evidenciado un pequeño cambio en el punto de carga cero (hacia pH más ácidos) así como una pequeña disminución de la densidad de sitios superficiales en condiciones ácidas.

En el futuro, se harán más estudios para aclarar las causas de estas diferencias y también se valorará el efecto de dosis de irradiación más altas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al contrato predoctoral del CIEMAT (209-PRECIE-PDE22) mediante el Proyecto de la Unión Europea, *EURAD-WP ConCorD*, Grant Agreement no. 847593.

REFERENCIAS

- Astudillo, J. 2001. El almacenamiento geológico profundo. Principios generales. Capítulo 3 en: El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. ENRESA.
- Madejova, J., Komadel, P. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and clay minerals*, 49(5), 410-432.
- Alonso, U. 2004. Electric charge and surface potential. Chapter in: Influence of colloids on contaminant transport at the near-field/far-field interface of a high-level radioactive waste repository. Doctoral Thesis. CIEMAT.
- Hao, W., Flynn, S. L., Alessi, D. S., Konhauser, K. O. 2018. Change of the point of zero net proton charge (pHPZNPC) of clay minerals with ionic strength. *Chemical Geology*, 493, 458-467.
- Missana, T. García-Gutiérrez, M., Alonso, U. 2019. Analysis and modelling of sorption processes in complex materials. Colección Documentos CIEMAT.

AMMONIUM CONCENTRATION IN STREAM SEDIMENTS RESULTING FROM DECADES OF DISCHARGE FROM A WASTEWATER TREATMENT PLANT

TIJERO, M., VALDEPEÑAS, L., YÉLAMOS, J. G., CUEVAS, J.

Department of Geology and Geochemistry, Autonomous University of Madrid, Avda. Francisco Tomás y Valiente, 7, Madrid, 28049, maria.tijero@estudiante.uam.es,
lucia.valdepennas@estudiante.uam.es

A study of ammonium pollution in the sediments of a stream that receives wastewater treatment plant (WWTP) discharge has been carried out. It is urgently necessary to find environmental indicators that can help prevent and detect potential contamination of water, as it is an increasingly scarce resource. To understand the behaviour of ammonium ions introduced by a WWTP in a historical contamination process, vertical boreholes were drilled in the stream banks to depths between 30 and 120 cm. The ammonium mobility depends on: (1) adsorption due to cation exchange with clays, which depends on pH, temperature, humidity and nitrification processes; and (2) volatilization that may occur depending on climate, increasing by the rise of temperature and pH. Adsorption slows the mobility rate of contaminants relative to the average velocity of water flow. In aqueous solutions with low and neutral pH values, cation exchange occurs in the interlaminar region of clay minerals phyllosilicates with a μm particle size. This mechanism is presumed to favour ammonium retention in the smectites among the arkosic sediments in the current study area; in addition, the partition constants (K_d) of this type of clay and other similar clays are high (Regadío et al., 2015).

Moisture, pH, ammonium (soluble and exchangeable), and clay fraction content were analysed. The variation profile of these parameters was evaluated as a function of depth to determine factors related to the distribution of ammonium in several locations along the stream sediment banks. The study of several cores drilled in a transverse section of the stream was useful for a better understanding and validation of the ammonium cation mobility in relation to the fluvial dynamics associated with this type of short course river flow.

The ammonium concentration (Figure 1) was asymmetrically distributed among samples collected in near surface locations, with ammonium concentrations between 0.3048 mmol/kg soil and 0.0007 mmol/kg soil. Ammonium was typically concentrated at sediment depths of 30-40 cm, which also exhibited the highest clay fraction content. High positive correlations were detected ($r > 0.8$; $p < 0.0001$) among the different ammonium variables (exchanged and dissolved species). No contamination effect was observed below 60-70 cm depth, which was due to ammonium retention in a natural barrier layer of clayey sediment.

For approximately 50 years, the WWTP had not operated efficiently. As a result, sediment contamination in the receiving stream remains to this day. The study demonstrated that ammonium retention in clayey sediments is a reliable signature of a previously existing pollution source, though it is actually free of ammonium outflow. Ammonium transport downwards stopped beyond a band of clayey sediments (60-70 cm), whereas it remained concentrated at 30-40 cm depth, with a highly heterogeneous distribution in the near surface zones. The statistical analysis showed that there was a direct relationship between higher total ammonium concentrations and clay content. Therefore, clay (previously identified as smectite, a 2:1 sheet silicate) in our study area served as a passive geo-indicator for ammonium contamination (Hoai et al., 2023). The mechanical dispersion of clay with

adsorbed cation contamination and the roles of erosion and sedimentation processes, and nitrification, should be addressed.

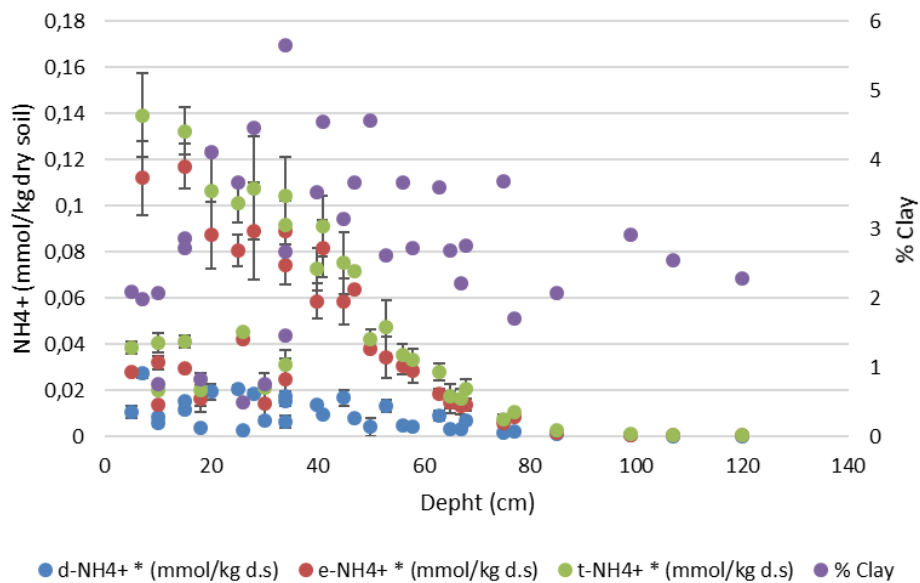


Figure 1: Variations in clay percentage and ammonium concentration with depth in horizontal section M2D-M2E-M2C. d-NH4+: dissolved ammonium; e-NH4+: exchangeable ammonium; t-NH4+: total ammonium; EC: electrical conductivity. % Clay: Weight % of clay in the soil sample.

REFERENCES

- Regadío, M., Ruiz, A.I., Rodríguez-Rastrero, M., Cuevas, J. 2015. Containment and attenuation layers: An affordable strategy that preserves soil and water from landfill contamination. *Waste Management*, 46, 408-419.
- Hoai, T. T., Mukunoki, T., Nhuan, M. T., Ha, N. T. H. 2023. Temperature and concentration dependence of ammonium migration in bentonite-clay mixtures: A case study in Hanoi, Vietnam. *Soils and Foundations*, 63, 101251.

FILOSILICATOS PORTADORES DE LITIO EN TOBAS LITÍFERAS DEL CAMPO VOLCÁNICO DE MACUSANI, PUNO, PERÚ

VILLANOVA-DE-BENAVENT, C.¹, SEGOVIA-MORE, M.², TORRÓ, L.², CUEVAS, J.³, RUIZ, A.I.³, PROENZA, J.A.¹, NIETO, F.⁴

¹ Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franquès, 1, Barcelona, 08030, España, cvillanovadb@ub.edu, japroenza@ub.edu

² Especialidad en Ingeniería Geológica, Pontificia Universidad Católica del Perú. Av. Universitaria, 1802, Lima, 15088, Perú, msegovia@pucp.edu.pe, ltorro@pucp.edu.pe,

³ Departamento de Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid, Tomás y Valiente, 7, Madrid, 28049, España, jaime.cuevas@uam.es, anai.ruiz@uam.es

⁴ Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Av. Fuentenueva, s/n, Granada, 18002, España, fnieto@ugr.es

El litio es actualmente considerado una materia prima crítica para la transición energética (IRENA, 2019), por lo que ha aumentado el interés en descubrir y estudiar nuevos yacimientos, como los de origen volcanogénico, en los que el litio está asociado a filosilicatos. Pese a todo, existe poca información detallada sobre la mineralogía que contiene litio en este tipo de yacimientos (e.g., Castor y Henry, 2020; Benson et al., 2023). Recientemente, se ha encontrado un importante recurso de litio en el Proyecto Falchani, en la zona central del Campo Volcánico de Macusani (CVM; Cordillera Oriental de los Andes, Puno, Perú). En éste, las mayores leyes se encuentran en las llamadas “tobas ricas en litio”, con espesores entre 50 y 140 m, y hasta 4000 ppm Li (Nupen, 2019). Dichas tobas litíferas del CVM pertenecen a la Formación Macusani, una secuencia volcánica y volcano-sedimentaria riolítica peraluminica miocena de 280-450 m de espesor (Pichavant et al. 1988). El objetivo de este estudio es caracterizar los filosilicatos de las tobas litíferas del CVM e identificar cuáles son portadores de litio. Se han estudiado las muestras mediante difracción de rayos X (XRD) de polvo y en agregados orientados (al aire, con etilenglicol, y a 400 y 550°C), microscopía electrónica de barrido (SEM), microsonda electrónica (EMPA), microscopía electrónica de transmisión (TEM-AEM), espectroscopía micro-Raman, y análisis de intercambio catiónico.

Las tobas estudiadas están compuestas por cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico y mica, y contienen proporciones variables de esmectita, minerales del subgrupo de la caolinita, zeolitas (mordenita ± mutinaita) y cristobalita. Los sondeos muestreados indican que hay un dominio inferior con predominio de esmectita ($\leq \sim 1,850$ ppm Li), un dominio central rico en mica, minerales del subgrupo de la caolinita y zeolitas ($\leq \sim 4,200$ ppm Li), y un dominio superior, de nuevo con esmectitas ($\leq \sim 2,800$ ppm Li). La presencia de esmectita, mica y minerales del subgrupo de la caolinita fue confirmada por XRD. La esmectita forma agregados con forma de flor y es dioctaédrica (con parámetros $a = 5.12$ Å and $b = 8.92$ Å), y se puede clasificar como beidellita-montmorillonita (AEM). Su composición química indica que la posición octaédrica tiene una ocupación cercana a 2 apfu, mientras que existe un déficit en la posición interlaminar, ocupada por pequeñas cantidades de Na, K, Ca y presumiblemente Li, ya que las muestras esmectíticas presentan valores de Li intercambiable superiores al 70 %, mientras que las micáceas no alcanza el 10%. Cabe destacar que,

en otros depósitos volcanogénicos, los principales portadores de Li son la hectorita (esmectita trioctaédrica), una arcilla illítica parecida a la tainiolita, y un interestratificado esmectita-illita (Castor y Henry, 2020). Ésta es, por tanto, la primera descripción de una esmectita dioctaédrica con litio y, además, en su posición interlamilar. La caolinita forma placas pseudo hexagonales y es estequiométrica. Muy localmente se han detectado cristales de halloysita en forma de tubo y con ligero déficit de Al. Finalmente, las micas forman cristales subhedrales. El TEM indica que son micas trioctaédricas y del politipo 2M; composicionalmente, se pueden clasificar como zinwaldita y lepidolita (Torró et al., 2023). La zinwaldita contiene más Fe que Mg y se estima un 0.41-0.61 apfu de Li, y con 1.01-1.51 apfu de F. La lepidolita tiene menor Fe y Mg, 1.35 apfu de Li y 2 apfu de F. Ambas tienen K y Na en la posición interlamilar, y el Li en la posición octaédrica. En algunos granos se ha podido observar un núcleo de zinwaldita y un borde de lepidolita. En muestras ricas en mica y pobres en esmectita, la mica podría representar el principal mineral litífero.

Se interpreta que este tipo de yacimientos se forma por un enriquecimiento en Li de rocas volcánicas o volcanogénicas pre-enriquecidas, a causa de la circulación de fluidos de origen magmático y/o meteórico en las calderas volcánicas (Benson et al., 2017). Las micas, de origen ígneo o metasomático de alta temperatura, habrían sido reemplazadas por las esmectitas y los minerales del subgrupo de la caolinita, por procesos hidrotermales y/o supergénicos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Ulises Solís y a los geólogos de Macusani Yellowcake S.A.C. por su apoyo durante los trabajos de muestreo. Este estudio fue financiado por el proyecto peruano PROCIENCIA-FONDECYT con referencia 1122-2020 E041-2020-01-01, y contó con el apoyo logístico del proyecto de la Generalitat de Catalunya con referencia 2021 SGR 00239 (AGAUR).

REFERENCIAS

- Benson, T.R., Coble, M.A., Dilles, J.H. 2023. Hydrothermal enrichment of lithium in intracaldera illite-bearing claystones. *Science Advances*, 9, eadh8183.
- Benson, T.R., Coble, M.A., Rytuba, J.J., Mahood, G.A. 2017. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins. *Nature Communications*, 8, 270.
- Castor, S.B., Henry, C.D. 2020. Lithium-Rich Claystone in the McDermitt Caldera, Nevada, USA: Geologic, Mineralogical, and Geochemical Characteristics and Possible Origin. *Minerals*, 10, 1-39.
- IRENA. 2019. *Global Energy Transformation: A Roadmap to 2050*. Abu Dhabi, 52 pp.
- Nupen, S. 2019. Mineral Resource Estimates for the Falchani Lithium Project in the Puno District of Peru - under the Guidelines of National Instrument 43-101. The Mineral Corporation, Bryanston, pp. 1-72.
- Pichavant, M., Kontak, D.J., Briquet, L., Valencia Herrera, J., Clark, A.H. 1988. The Miocene-Pliocene Macusani Volcanics, SE Peru - II. Geochemistry and origin of a felsic peraluminous magma. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 100, 325-338.
- Torró, L., Villanova-de-Benavent, C., Monnier, L., Laurent, O., Segovia-More, M.K., Sanandres-Flores, M., Ramírez-Briones, J., Vallance, J., Salvi, S., Baby, P., Proenza, J.A., Nieto, F. 2023. Lithium-bearing micas in tuffs from the Macusani Volcanic Field, Puno, Peru. *Proceedings of the Biennial Meeting of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits*, pp. 112-115.

EFFECTO DEL GRADIENTE TÉRMICO EN LA CONCENTRACIÓN DE SALES SOLUBLES DE UNA BENTONITA SÓDICA

ZABALA, A.B.¹, VILLAR, M.V.¹, MELÓN, A.M.¹, CUEVAS, J.²

¹ CIEMAT. Av. Complutense, 40, Madrid, 28040, AnaBeatriz.Zabala@externos.ciemat.es

²UAM. F. Ciencias. C/Tomás y Valiente 7, Madrid, 28049, jaime.cuevas@uam.es

Con el objeto de simular a pequeña escala las condiciones de la bentonita en un almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos se realizaron dos ensayos termo-hidráulicos de laboratorio. En el ensayo HEE-B, se introdujeron pellets de bentonita MX-80 (dando lugar a una densidad seca de 1,5 g/cm³) en una celda de 50 cm de longitud, y se calentó su base a 140 °C mientras se hidrataba por la parte superior con agua de Pearson. En la celda C4 se empleó bentonita MX-80 (polvo) compactada a densidad seca 1,65 g/cm³ y una celda de 10 cm de longitud, donde la temperatura en su base alcanzó los 110 °C hidratándose por la parte superior de la columna con agua salina. La duración total de dichos ensayos fue de 10 y 3 años, respectivamente, incluyendo una fase inicial de solo calentamiento. La celda HEE presentó temperaturas mayores en la zona cercana al calentador, siendo sin embargo superiores en la mayor parte de la celda C4 aunque con un menor gradiente térmico (Figura 1). A la finalización de los ensayos las columnas de bentonita se extrajeron de las celdas y se muestrearon. Se comprobó que la celda C4 estaba prácticamente saturada, mientras que la HEE-B sólo estaba saturada en su mitad superior y muy seca (< 1 % en contenido en agua) cerca del calentador. Entre otras determinaciones se realizaron extractos acuosos de relación sólido:líquido 1:8 en los que se midió la concentración de cationes y aniones (Villar et al. 2021, 2023).

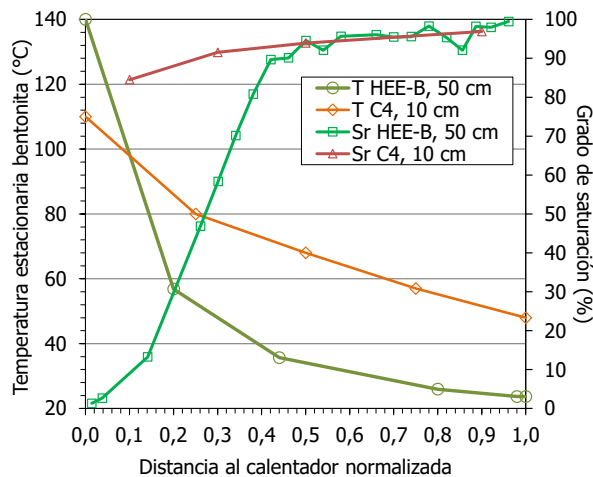


Figura 1: Gradiente de temperatura y grado de saturación en las celdas HEE-B y C4 (la altura de las columnas se indica en la leyenda).

La temperatura e hidratación influyen en la distribución de sales a lo largo de la columna, dando lugar a diferencias significativas (Figura 2). De forma global, en ambas celdas aumentó la concentración de iones con respecto a la bentonita inicial, debido al aporte de iones disueltos del agua de hidratación que finalmente se acumularon en las zonas más próximas al calentador. De hecho, en las mitades superiores de las columnas (más próximas a la superficie de

hidratación), las concentraciones de iones son similares a las iniciales o incluso menores, como en el caso del sulfato en la celda C4. Sólo el cloruro tiene concentraciones superiores a las iniciales en la parte superior de las columnas, lo que se explica por ser el ion predominante en las soluciones de hidratación. Aunque en ambas celdas las sales solubles se acumularon en la mitad inferior, el patrón de distribución es diferente. En la celda C4 todos los iones aumentaron su concentración hacia el calentador, donde se encuentran los máximos, mientras que en la celda HEE-B los máximos de concentración se localizan a 9 y 18 cm del calentador (distancias normalizadas de 0,1 y 0,4). La máxima concentración de sulfato se produjo en la celda HEE-B a una distancia normalizada de 0,4 (40 °C), donde también aumentaron los iones Ca^{2+} y Na^+ . Estos cationes sin embargo tuvieron sus máximos a menor distancia del calentador (9 cm), donde también se produjo el máximo de concentración de cloruro. Esta diferencia en el patrón de distribución está probablemente ligada al hecho de que la celda C4 estuviera prácticamente saturada (debido a su menor longitud), mientras que la celda HEE-B tenía humedades inferiores a las iniciales cerca del calentador. Además, los máximos a 9 cm coinciden con el orificio de inserción de uno de los sensores que medía la temperatura de la bentonita, a través del cual se produjo evaporación durante un periodo de tiempo indeterminado. Este artefacto experimental parece haber condicionado algunos de los procesos en el área. Tanto en la celda HEE como en la C4 el bicarbonato disminuyó en promedio respecto al valor inicial (no mostrado en la figura), lo que puede estar relacionado con la precipitación de carbonatos.

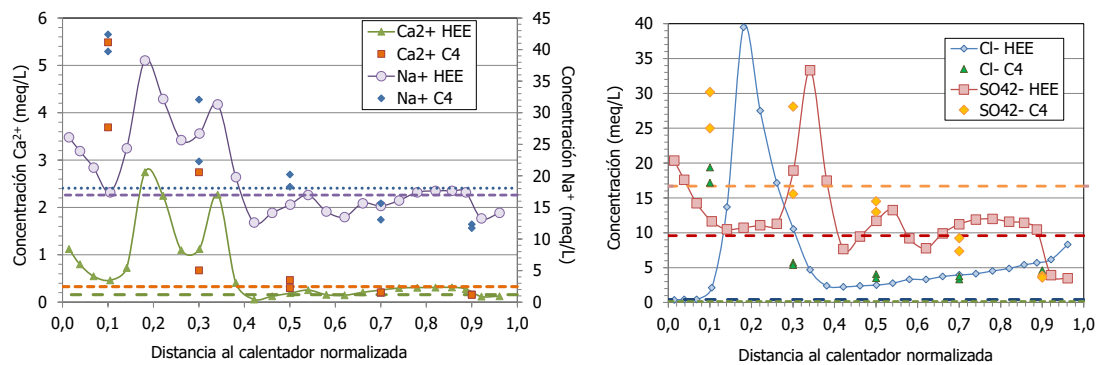


Figura 2: Iones principales medidos en extractos acuosos en las celdas HEE-B y C4. Las líneas horizontales discontinuas indican las concentraciones iniciales de la bentonita.

AGRADECIMIENTOS

EURAD project – WP7 HITEC (<http://www.ejp-eurad.eu/>) dentro del programa de la UE Horizon 2020 Research and Innovation N° 847593. Agencia finlandesa de gestión de residuos Posiva. A.B. Zabala disfrutó de una beca predoctoral del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades desde 2019 a 2023. Trabajo de laboratorio realizado por A.E. González (CIEMAT).

REFERENCIAS

Villar, M.V., Cuevas, J., Melón, A.M. Gutiérrez-Álvarez, C., Ruiz, A.I., Ortega, A., Iglesias, R.J., González, A.E., Brea, N., Fernández, R., Real, E. 2021b. Project MINALBEN. Report on postmortem analyses of samples from cells running for 2.5 years (C3, C4 and C5). Technical Report CIEMAT/DMA/2G219/1/21. Madrid, 86 pp.

Villar, M.V., Cuevas, J., Melón, A.M., Zabala, A.B., Ortega, A., Iglesias, R.J., Ruíz, A.I., Brea, N., González, A.E., Gutiérrez-Álvarez, C., Gutiérrez-Nebot, L., Real, E. 2023. Heating and hydration of a column of bentonite pellets for 10 years: postmortem characterisation. Informes Técnicos CIEMAT 1522. Madrid, 85 pp.

