



RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL

DATOS DEL/ DE LA DOCTORANDO/A:

Apellidos y nombre: Cruz Hernández, Pablo		NIF/ Pasaporte: [REDACTED]	Nacionalidad: [REDACTED]
Dirección a efectos de notificaciones: [REDACTED]			
Teléfono: [REDACTED]		EMAIL: [REDACTED]	
ORCID:		Compruebe/Obtenga su ORCID a través de la BUH	
Según formato: 0000-0001-5999-8299			

DATOS DE LA TESIS DOCTORAL:

Título: Trace elements mobility during the early diagenesis of iron precipitates in acid drainage systems	
Programa Oficial de Doctorado al que se adscribe: Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental	
Departamento: Ciencias de la Tierra	
Director/es:	ORCID: 0000-0002-5916-462X ORCID: 0000-0001-9123-3261 ORCID: 0000-0002-0086-252X
Resumen en castellano que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres)	
<p>Tanto las actividades mineras como industriales son los principales focos de contaminación del medio natural. Sin embargo, muchos de estos procesos tienen un origen natural, como es el caso del conocido como drenaje ácido de roca (ARD, <i>acid rock drainage</i>). El ARD es resultado directo del afloramiento de sulfuros metálicos a condiciones ambientales. Cuando interactúan con agua meteórica, la disolución oxidativa de los sulfuros libera protones, metales y soluciones a la solución y provoca la acidificación del medio. El drenaje ácido de mina (AMD, <i>acid mine drainage</i>) es un proceso de lixiviación derivado de la actividad minera, acrecentando el efecto producido por el ARD. El principal sulfuro metálico asociado a estos medios AMD es la pirita, pero comúnmente está asociado con otros sulfuros como la arsenopirita, calcopirita o galena, o esfalerita. Muchos de estos metal(oid)es (a partir de ahora <i>metales</i>) contenidos en los sulfuros son considerados toxinas para el medio natural, por lo que su control es importante. Una de las principales provincias metalogénicas de sulfuros masivos en el mundo se encuentra en el SW de la Península Ibérica, la Faja Pirítica Ibérica (IPB, <i>Iberian Pyrite Belt</i>), donde la actividad minera se remonta a tiempos prerromanos. No obstante, la gran descarga de contaminantes al agua hace que se formen una serie de fases minerales poco cristalinas que son capaces de retener metales traza. Schwertmannita es un oxi-hidroxisulfato de Fe nanocristalino que precipita de espontáneamente formando terrazas sedimentarias en el lecho de corrientes de agua afectadas por AMD tamponando el pH entre 2 y 4. Su pobre cristalinidad le confiere 2 características (1) que capte una gran cantidad de metales traza en solución, y (2) al ser una fase metaestable, se transforma fácil y rápidamente en goethita y jarosita y, a largo plazo, a hematite. El comportamiento de los metales traza previamente retenidos por la schwertmannita durante su transformación es un foco de discusión en la comunidad científica, y es ahí donde se enmarca la presente tesis.</p> <p>Varias muestras de diferentes estadios de maduración fueron recogidas y caracterizadas química y mineralógicamente por espectroscopía micro-Raman, por microscopía óptica reflejada, difracción de rayos-X (XRD, <i>x-ray diffraction</i>), microscopía electrónica de barrido (SEM, <i>scanning electron microscopy</i>), microsonda electrónica (EPMA, <i>electronic probe micro-analyzer</i>) y digestión ácida total. En ambientes de AMD, se observa que en las terrazas modernas la fase principal era la schwertmannita, la cual se forma en el lecho del río, sorbiendo el As en solución. En un perfil de terraza se observa que a medida que profundizamos la goethita y, eventualmente, la jarosita aparecen, siendo finalmente la goethita la fase predominante en los niveles más profundos. Después de una maduración diagenética, las terrazas fósiles están formadas por goethita muy cristalina y hematite. En este estudio se muestra el μ-Raman como una herramienta útil para la caracterización mineralógica de fases de Fe(III), tanto óxidos, como hidróxidos y oxi-hidroxisulfatos. Sin embargo, no se pudo detectar la incorporación del As en la estructura, debido a la pobre concentración de As en los precipitados naturales.</p> <p>En el segundo estudio se utilizaron sendas muestras representativas de los estadios extremos de la diagénesis; una muestra de una terraza actual y otra antigua. Las muestras fueron caracterizadas mineralógicamente por μ-Raman. Además, se hicieron digestiones ácidas de las muestras, análisis de microsonda y, principalmente, mapas de μ-</p>	



fluorescencia de rayos-X con radiación sincrotrón (μ -XRF) focalizado en los rangos de los metales traza más abundantes; As, Cu y Zn. El gran número de datos obtenidos se analizó utilizando técnicas estadísticas como el análisis de componentes principales (PCA, *principal components analysis*). Con este tratamiento de datos se detectó una pérdida progresiva de la afinidad de los metales traza por el elemento principal, el Fe, a medida que las fases eran más cristalinas (Fe R² schwertmannita > goethita > goethita cristalina hematite).

Experimentos con muestras sintéticas para poder simular los procesos diagenéticos de transformación de la schwertmannita. Para ello, se ha precipitado schwertmannita a diferentes temperaturas (40, 60 y 85°C), durante diferentes tiempos de exposición y con diferentes concentraciones de As(V), [As]₀. El agua sobrenadante fue analizada y los precipitados caracterizados por difracción de rayos-x de alta energía (HEXD, *high energy x-ray diffraction*). Durante el proceso de síntesis, schwertmannita ha sido la única fase de formación, salvo en casos en los que [As]₀ < 0.5 mM, en los que se ha formado una fase pseudoamorfa rica en Fe y As. Como resultado, se observó un retardo en la precipitación de la schwertmannita y de su transformación en los experimentos con mayor concentración de As añadida. Durante los experimentos se detectó una liberación del As en envejecimiento a largo plazo. Además, la introducción del As en la estructura parece generar defectos locales, los cuales han sido analizados con función de distribución de pares (PDF, *pair distribution function*). Principalmente afecta algunos octaedros de Fe, desapareciendo en parte de la estructura.

Resumen en **inglés** que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres)

Both mining and industrial activities are the main pollution sources for the environment. However, many of these processes have a natural origin, as in the case of the acid rock drainage (ARD). The ARD results from the exposure of metal sulfide minerals to atmospheric conditions. When interacting with meteoric water, oxidative dissolution of sulfides releases protons, metals and sulfates to solution and provokes the acidification of the environment. Acid mine drainage (AMD) is a leaching process derived from the mining activity increasing this effect provoked by ARD. The main metallic sulfide mineral associated with AMD environments is pyrite, yet it is commonly associated with other sulfides as arsenopyrite, chalcopyrite, galena, or sphalerite. Many of the metal(loid)s (from now on metals) hosted by sulfides are thought to be toxins for the environment, making its control something important. One of the main metallogenic provinces of massive sulfide deposits in the world is located at the SW of the Iberian Peninsula, in the Iberian Pyrite Belt (IPB), where the mining activity dates back to Pre-Roman times.

Even so, the huge discharge of contaminants to the water causes the formation of a series of low-crystallinity mineral phases that are able to retain metal traces. Schwertmannite is the nano-crystalline Fe oxy-hydrosulfate that spontaneously precipitates, creating sedimentary terraces in waters affected by AMD and buffering the pH between 2 and 4. Its poor crystallinity leads to two characteristics (1) it can capture a high quantity of trace metals from solution and (2) as it is a metastable phase, it is easily and rapidly transformed into goethite and jarosite, and at long-term into hematite. The behavior of the trace metals previously retained by schwertmannite during its transformation is a focus for discussion in the scientific community; it is here where the present thesis is framed.

Several samples at different maturation stages were collected and chemically and mineralogically characterized by micro-Raman spectroscopy, reflected optic microscope, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), electronic probe micro-analyzer (EPMA) and total acid digestion. In AMD environments, newly-formed terraces were observed to be composed by schwertmannite in the early stage, which was formed on the riverbed, trapping As from the solution. It was also noticed that as going deeper in a terrace profile goethite and, eventually, jarosite appear, being finally goethite the predominant phase at deeper levels. After diagenetic maturation, fossil terraces were composed by highly crystalline goethite and hematite. It is shown in this study that μ -Raman is a useful tool for the mineralogical characterization of Fe(III) phases, for oxides, hydroxides, and oxy-hydroxysulfates. However, it was not possible to detect the As incorporation to the structure, due to the low As concentration in the natural precipitates.

In a second study, representative samples of the extreme diagenetic stages were used; a sample of a present-day terrace and an old terrace. The samples were mineralogically characterized by μ -Raman. Moreover, acid digestions of the samples were done, as well as microprobe analysis and, most importantly, X-ray fluorescence maps with synchrotron radiation (μ -XRF) focalized on those ranges of major trace metals; As, Cu, Zn. The high number of data obtained was analyzed using statistic techniques such as principal component analysis (PCA). A progressive loss of metal affinity of the trace metals was detected with PCA in favor of the main element, Fe, as the phases were more crystalline (Fe R² schwertmannite > goethite > crystalline goethite > hematite).

Experiments with synthetic samples were performed in order to simulate the diagenetic transformation processes of schwertmannite. Schwertmannite was precipitated at different temperatures (40, 60 and 85 °C), during different exposure times and with different initial As(V) concentrations, [As]₀. The supernatant water was analyzed and the precipitates characterized by high-energy X-ray diffraction (HEXD) with synchrotron radiation. During the synthesis process, schwertmannite was the only phase of the initial precipitates, except for those cases with [As]₀ > 0.5 mM, where a amorphous Fe- and As-rich phase was formed. As a result, a delay in the schwertmannite precipitation and its transformation was observed in those experiments with a higher As added concentration. During the experiment a release of As was detected at long-term aging. Also, the introduction of As to the structure can generate local defects that have been elucidated with Pair distribution function (PDF) analysis. It mainly affects to Fe-octahedra, disappearing in part from the structure.



Palabras claves en **castellano** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma)

Drenaje ácido de mina, nano minerales, goethita

Palabras claves en **inglés** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma)

Acid mine drainage, nano minerals, goethite

¿TESIS POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES? SI NO (tachar lo que no proceda)

Algunas publicaciones, por respeto a los posibles conflictos de propiedad intelectual relativos a su difusión, serán sustituidas por referencia, resumen y DOI o enlace al artículo.

En Huelva, 11 de octubre 2016
Firma del interesado

Fdo. Pablo Cruz Hernández