

Secuestro mineral de contaminantes

Mineral sequestration of contaminants

MANUEL PRIETO RUBIO

*Departamento de Geología, Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo, España.
E-mail: mprieto@uniovi.es*

Resumen Los minerales juegan un papel esencial en el conjunto de escenarios que denominamos medioambiente. Por un lado, la meteorización de los minerales en los sistemas terrestres superficiales pone en circulación numerosos elementos químicos, algunos de carácter tóxico. Cuando, además, la acción humana cataliza la alteración mineral las consecuencias pueden ser catastróficas. El drenaje ácido de minas es ejemplo de ello. Por el contrario, determinados minerales pueden actuar como “secuestradores” de especies contaminantes. Metales pesados, radio-nucleidos y otros solutos peligrosos pueden incorporarse en la estructura cristalina y/o ad/ab-sorberse en la superficie de minerales presentes en aguas superficiales, suelos, sedimentos y acuíferos. Los procesos de cocrystalización, adsorción e intercambio iónico, controlan la movilidad de los contaminantes en el medioambiente y pueden utilizarse para extraer iones tóxicos de escenarios contaminados y en el diseño de barreras de retención. La intención de este artículo es ilustrar los factores termodinámicos y cinéticos que controlan los procesos de interacción agua-mineral y, en consecuencia, el transporte y destino de contaminantes en los sistemas terrestres superficiales.

Palabras clave: Cocrystalización, intercambio iónico, minerales hospedantes, secuestro mineral, soluciones sólidas, sorción.

Abstract *Minerals play a significant role in the assemblage of scenarios that we call environment. On the one hand, mineral weathering on Earth surface systems releases numerous chemical elements, some of them toxic. Indeed, when the anthropic activity catalyzes the alteration of minerals, the results can be catastrophic. Acidic mine drainage is a significant example. On the other hand, some minerals can behave as “sequestering” phases of dissolved, pollutant species. Heavy metals, radionuclides, and other harmful ions can incorporate into the crystal structure and/or be ad/absorbed on the surface of certain minerals present in waters, soils, sediments, and aquifers. Cocrystallization, adsorption, and ionic exchange, control the mobility of pollutants in the environment and can be a suitable tool in cleaning contaminated areas and in the design of retention barriers. This paper illustrates the thermodynamic and kinetic factors that determine the transport and fate of contaminants in earth surface systems.*

Keywords: *Cocrystallization, host minerals, ionic exchange, mineral sequestration, solid solutions, sorption.*

MINERALES Y MEDIOAMBIENTE

La vida se asienta en una región vulnerable del planeta. La ZONA CRÍTICA en la que convergen aire, agua, biota, materia orgánica, minerales y rocas. Su estabilidad depende del acoplamiento de un conjunto complejo de interacciones entre sus constituyentes. La meteorización y formación de suelos, la disponibilidad de nutrientes, el transporte de solutos y el ciclo geoquímico de los elementos están determinados por reacciones que operan a escala molecular (Prieto, 2004) en dicha zona crítica. En este artículo vamos a centrarnos en las implicaciones

medioambientales de las reacciones entre el agua y los minerales, porque la química de un recurso tan valioso como el agua depende de dichas reacciones. La provisión de agua potable a una población creciente es uno de los mayores retos de este siglo (Oelkers *et al.*, 2011) y algunos minerales pueden ser excelentes trampas de contaminantes. Metales pesados, radio-nucleidos y otros solutos peligrosos pueden adsorberse, absorberse, o cristalizar (Gordon *et al.* 2013; Prieto *et al.*, 2013), sobre determinados minerales, extrayéndose de este modo de la fase acuosa. En cambio, otros minerales liberan contaminantes al medio durante su meteorización. La

“contaminación” no siempre tiene un origen antrópico. De hecho, la estimación rigurosa del impacto ambiental de una explotación de menas minerales o rocas industriales requiere el conocimiento previo de la geoquímica del entorno: no se puede evaluar el impacto de la acción humana si se desconoce la contaminación natural de fondo. El reverso, es decir, la atenuación natural de la contaminación de aguas por interacción con rocas y minerales circundantes, es otro factor importante, a veces ignorado.

¿Hay minerales buenos y malos? Aunque parezca una pregunta extraña, podemos atrevernos a responder, también de forma extraña: depende. Los contaminantes atrapados por un mineral pueden liberarse de nuevo al medio ambiente si las condiciones físico-químicas del entorno cambian. Los yacimientos de minerales y rocas proporcionan materias primas y no son en sí perjudiciales, pero su explotación incontrolada puede liberar contaminantes, provocar accidentes desastrosos y una grave problemática post-minera (Fig. 1). Por ejemplo, la oxidación de sulfuros en trabajos mineros abandonados genera aguas ácidas, cargadas de metales tóxicos, que terminan afectando a ríos, estuarios y zonas costeras. Pero mientras que algunos minerales liberan contaminantes, otros pueden remediar problemas. Sirva de ejemplo la barrera de remedio pasivo diseñada para tratar las aguas ácidas generadas tras el desastre de Aznalcollar (Ayora, 2004). En general, el carácter gravoso o beneficioso de una determinada especie mineral no solo obedece a sus características químico-estructurales. También depende del escenario biogeoquímico en el que aparece. En los apartados que siguen se describen los mecanismos moleculares del atrapamiento de solutos contaminantes y de los requisitos químico-estructurales que debe cumplir un mineral hospedante para ser eficaz en un ambiente determinado.

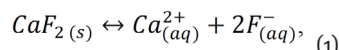
LOS MECANISMOS DEL ATRAPAMIENTO

El atrapamiento de contaminantes sobre fases minerales se produce mediante una diversidad de mecanismos que operan a escala molecular. En ocasiones varios mecanismos actúan simultánea o secuencialmente y no siempre es fácil discernir qué mecanismo “lidera” el proceso. Por esta razón, es frecuente utilizar el término *SORCIÓN* para referirse a un proceso de incorporación de superficie con independencia del mecanismo que lo suscita. Quizás, el mejor método para presentar el problema es recurrir al estudio de algunos casos ilustrativos y construir sobre esa base una descripción más sistemática. Además, necesitamos utilizar unos fundamentos físico-químicos básicos que podemos ir introduciendo “sobre la marcha”.

La fluorita como trampa de flúor

Aunque estamos acostumbrados a utilizar dentífricos con flúor porque es beneficioso, el consumo cotidiano de agua con un contenido en flúor superior a 3 ppm produce fluorosis esquelética y dental. La fluorosis provoca la deformación y fragilidad de huesos y dientes y es todavía una enfermedad común en muchas regiones del mundo, particularmente en áreas volcánicas de Asia y África. Las rocas volcánicas tienen un alto contenido en flúor y su meteorización libera este elemento, que puede alcanzar concentraciones elevadas en aguas subterráneas y superficiales (Appelo y Postma, 2005). El caso del flúor es un ejemplo sencillo de “contaminación natural” de origen mineral y de cómo determinados minerales pueden aportar métodos de remedio.

En este y en muchos otros casos vamos a referirnos a minerales bastante comunes. ¿Un mineral popular con flúor? Sin duda la *FLUORITA*, CaF_2 . La fluorita se disuelve en agua de acuerdo con la reacción:



donde los subíndices *s* y *aq* indican sólido y especie disuelta, respectivamente. En el caso de un sólido puro, el equilibrio correspondiente a esta reacción viene dado por la expresión:

$$K_{fl} = \{\text{Ca}^{2+}\}\{\text{F}^{-}\}^2 = 10^{-10.6} \quad (2)$$

donde la constante de equilibrio K_{fl} es el producto de solubilidad termodinámico de la fluorita (a 25 °C y 1 atm) y las cantidades entre llaves representan las actividades de los iones libres correspondientes en disolución. La actividad es la “concentración termodinámica” de una sustancia y difiere, a veces significativamente, de la concentración analítica. Las disoluciones acuosas multicomponentes no son ideales, existen interacciones entre los iones disueltos y su actividad es menor que su concentración. Además, no todos los iones son libres. Una cierta proporción forma complejos con otros iones presentes en la disolución y no interviene en la reacción. La termodinámica de disoluciones acuosas es compleja y no tiene cabida en un artículo de estas características, pero es necesario aclarar algunos conceptos para evitar interpretaciones erróneas. Las actividades se relacionan con las concentraciones mediante un coeficiente de actividad γ . En el caso del calcio:

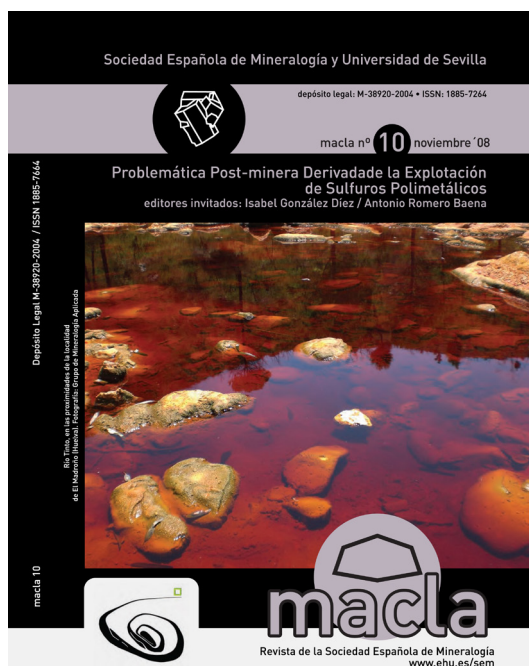


Fig. 1. Portada de un volumen de la revista Macla (Sociedad Española de Mineralogía) dedicado a la problemática post-minera. La imagen muestra el aspecto del río Tinto, en las proximidades de El Madroño (Huelva).

$$\{Ca^{2+}\} = \gamma_{Ca^{2+}} \frac{m_{Ca^{2+}}}{m_{Ca^{2+}}^0} = \gamma_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}], \quad (3)$$

donde $[Ca^{2+}]$ representa el valor de la concentración molal (moles por kg de agua) privado de dimensiones, ya que el estado estándar para especies iónicas disueltas ($m_{Ca^{2+}}^0$) se define como una disolución ideal unimolal a 25 °C y 1 atm. Análogamente,

$$\{F^{-}\} = \gamma_{F^{-}} [F^{-}] \quad (4)$$

El coeficiente de actividad es un parámetro de no-idealidad cuyo valor se determina mediante ecuaciones empíricas. En disoluciones complejas, el cálculo de actividades requiere el empleo de programas de especiación y modelización como PHREEQC (**pH-Redox-Equilibrium**), muy utilizado por geólogos e ingenieros medioambientalistas (Parkhurst y Appelo, 2013). Utilizaremos este programa repetidas veces a lo largo de este artículo.

Volviendo a nuestro problema, vamos a examinar gráficamente las condiciones de equilibrio de la fluorita con una disolución acuosa. Extrayendo logaritmos, la ecuación (2) puede representarse en forma lineal:

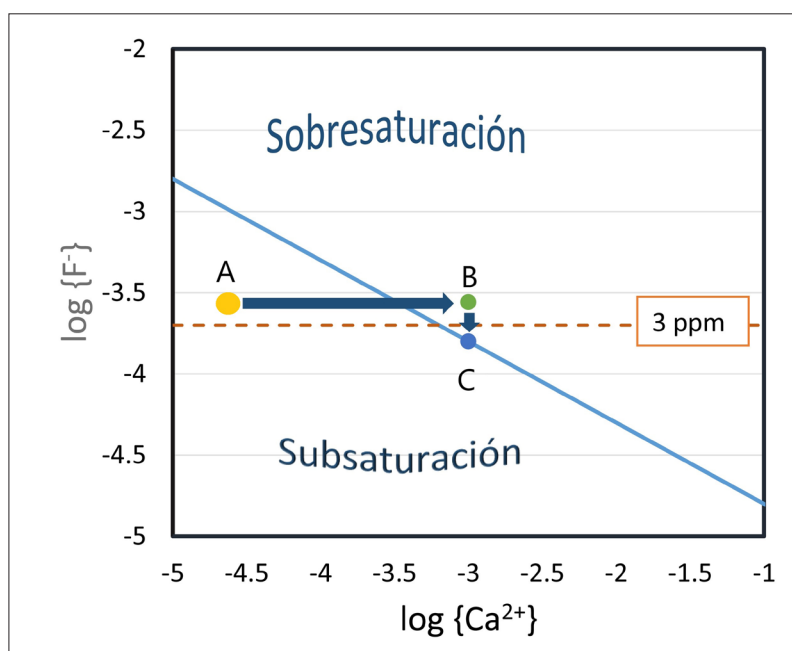
$$\log K_{f1} = \log\{Ca^{2+}\} + 2\log\{F^{-}\} = -10.6 \quad (5)$$

En la figura 2 se muestra dicha representación. La línea continua representa las condiciones en las que se cumple la ecuación (2) y divide el gráfico en dos regiones, subsaturada y sobresaturada. Si la disolución problema se proyecta en la región subsaturada, el producto $IAP = \{Ca^{2+}\} \{F^{-}\}^2$ es inferior al producto de solubilidad. Si pudiéramos un cristal de fluorita en contacto con dicha disolución tendería a disolverse. Por el contrario, en la región sobresaturada el producto IAP es mayor que el producto de solubilidad. El cociente

$$\Omega = \frac{IAP}{K_{f1}} \quad (6)$$

recibe el nombre de estado de saturación. Cuando el sistema está en equilibrio $\Omega = 1$. Cuando $\Omega > 1$, la disolución está sobresaturada y para que alcanzar el equilibrio tendría que producirse la cristalización

Fig. 2. Solubilidad de la fluorita a 25°C y 1 atm (línea azul continua). La línea discontinua muestra la posición aproximada del límite de 3 ppm establecido para el consumo humano. Las flechas indican una trayectoria de reacción que permite reducir la concentración de flúor por debajo de dicho límite (ver texto).



de fluorita. Por el contrario, cuando $\Omega < 1$ la disolución está subsaturada. La fluorita es poco soluble a temperatura ambiente y puede ser un excelente mineral trampa para atrapar flúor... pero necesitamos un ayudante. Imaginemos que tenemos agua con un contenido en flúor superior a 3 ppm y subsaturada con respecto a la fluorita (Fig. 2, punto **A**). ¿Cómo podríamos conseguir la precipitación de fluorita para decrecer la concentración de flúor en disolución? La flecha horizontal en la figura 2 nos indica el camino: Incrementando la actividad de calcio. De este modo podríamos alcanzar el punto **B** situado en la región sobresaturada, lo que provocaría la cristalización de fluorita. El equilibrio se alcanzaría en el punto **C**. En dicho punto, la fluorita estaría en equilibrio con una disolución apta para el consumo (flúor total < 3 ppm). El problema es cómo conseguir un incremento en la actividad del calcio. Para ese cometido necesitamos un mineral que contenga calcio y que sea bastante soluble. Hay otras opciones, pero sin duda el YESO, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, y la CALCITA, $CaCO_3$, son las mejores. El yeso es bastante soluble ($K_{gy} = 10^{-4.6}$), inocuo y abundante. Ideal para el tratamiento de aguas con alto contenido en flúor (Appelo y Postma, 2005), siempre que no contenga impurezas nocivas.

La barita como trampa de Cr(VI)

El cromo es un contaminante de extrema importancia debido a su amplia aplicación industrial. En aguas, suelos y sedimentos contaminados, el cromo suele presentarse en estado de oxidación seis, Cr(VI), formando el anión cromato, CrO_4^{2-} . En cambio, en ambientes reductores, predomina el cromo trivalente, Cr(III), que es un catión, Cr^{3+} , menos tóxico y de fácil fijación superficial. Así, no es extraño que el primer remedio propuesto por los medioambientalistas para "limpiar" escenarios contaminados por cromo, haya sido la reducción del Cr(VI) a Cr(III), menos móvil y tóxico. Pero... ¿por qué no adoptar con este metal una estrategia similar a la empleada con el flúor en el ejemplo anterior? ¿Qué "receta" podríamos emplear con este fin? Entre los cromatos naturales más comunes destaca la CROCOITA, $PbCrO_4$. La reducida solubilidad de este mineral ($K_{crit} = 10^{-12.73}$ a 25°C) lo convertiría en un excelente candidato para secuestrar Cr(VI), pero la toxicidad del plomo desaconseja esa posibilidad. La HASHEMITA ($BaCrO_4$), aunque es bastante más soluble ($K_{has} = 10^{-9.67}$) que la cromita, podría ser una buena alternativa. La BARITA ($BaSO_4$) con solubilidad algo inferior ($K_{brt} = 10^{-9.97}$) es un mineral inocuo que podría actuar como fuente de bario. Desafortunadamente, si calculamos mediante PHREEQC la concentración en cromo de una disolución acuosa en equilibrio simultáneo con barita y hashemita, el resultado es decepcionante: 1.28×10^{-5} moles de Cr por kg de agua (≈ 0.65 mg/L). Una concentración seis veces superior a la recomendada por las agencias internacionales para el agua destinada al consumo humano. ¿Fin de la historia? Veremos que no. Pero para ello necesitamos el concurso de un sencillo experimento de interacción agua-mineral.

La figura 3 (a y b) muestra dos imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de un grano de barita (fondo oscuro) tras su interacción con una disolución acuosa de Na_2CrO_4 .

Como puede observarse, el sustrato muestra picos de disolución y está cubierto por multitud de cristalitas orientadas paralelamente. Si utilizamos el equipo de energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplado al SEM para analizar esos cristalitas, descubriremos que no son cristales puros. En realidad, son cristales mixtos cuya composición varía en función de la concentración de cromato en la disolución acuosa, la cantidad de barita añadida a la disolución y el tiempo de interacción (Prieto *et al.*, 2002). Podríamos escribir su fórmula de este modo: $Ba(SO_4)_x(CrO_4)_{(1-x)}$, siendo $0 \leq x \leq 1$. Para $x = 0$, el sólido estaría constituido por hashemita pura, mientras que para $x = 1$ tendríamos barita pura. Para valores intermedios tendríamos CRISTALES MIXTOS, también denominados SOLUCIONES SÓLIDAS (SS).

Es conveniente distinguir entre soluciones sólidas (SS) y mezclas “mecánicas”. Si trituramos un cristal de hashemita y otro de barita y mezclamos mecánicamente los fragmentos obtenidos, generaremos una mezcla de dos fases o tipos de sólido. En cambio, una SS es una única fase en la que dos o más tipos de átomos se sustituyen aleatoriamente a escala molecular. De hecho, barita y hashemita tienen estructuras cristalinas análogas y los iones divalentes sulfato y cromato tienen tamaños similares. Ello hace posible que puedan sustituirse aleatoriamente en la estructura cristalina, dando lugar a la formación de una “disolución” en estado sólido (Fig. 3c). El hecho de que los cristales ricos en cromato tengan una orientación paralela (Fig. 3d) es consecuencia de esa analogía estructural o ISOMORFISMO: Los cristales del precipitado se orientan paralelamente a las direcciones cristalográficas del sustrato, formando lo que se denomina una EPITAXIA. La epitaxia mostrada en la figura 3 es el resultado de un proceso de disolución-recristalización. La disolución de barita libre de iones Ba^{2+} y SO_4^{2-} a la disolución acuosa rica en CrO_4^{2-} y la reacción entre esos tres iones origina la SS binaria $Ba(SO_4)_x(CrO_4)_{(1-x)}$.

Las soluciones sólidas binarias tienen dos componentes (en este caso $BaSO_4$ y $BaCrO_4$) y la descripción de su solubilidad requiere el uso de dos ecuaciones de equilibrio (comparar con la ecuación 2):

$$K_{brt} a_{brt} = \{SO_4^{2-}\} \{Ba^{2+}\} \quad (7)$$

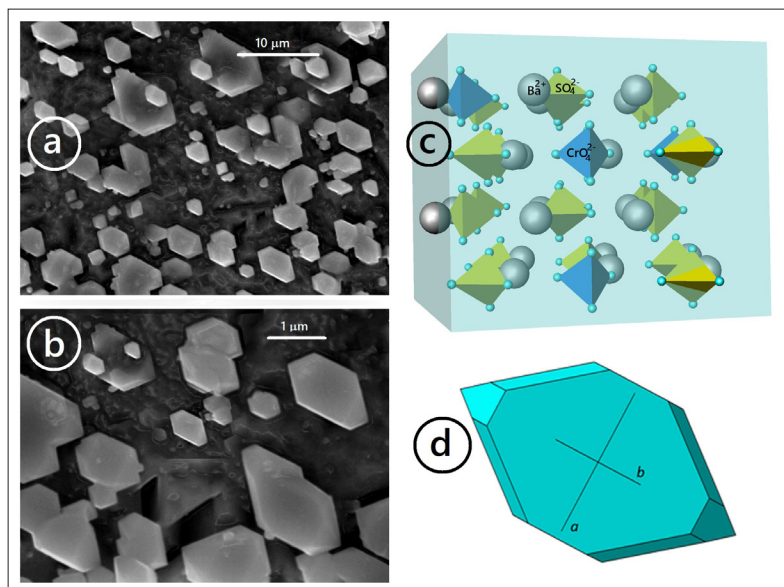
$$K_{has} a_{has} = \{CrO_4^{2-}\} \{Ba^{2+}\} \quad (8)$$

donde a_{brt} y a_{has} son las actividades de los componentes en la SS. Las actividades se relacionan con las concentraciones mediante expresiones del tipo:

$$a_{brt} = \gamma_{brt} X_{brt} \quad (9)$$

donde X_{brt} es la fracción molar del componente $BaSO_4$ en la SS. El coeficiente de actividad, γ_{brt} es un parámetro de no-idealidad ($\gamma_{brt} = 1$ en SS ideales) de la solución sólida cuyo valor se determina mediante ecuaciones empíricas. La actividad del componente $BaCrO_4$ se expresa de forma análoga. Nótese que $X_{brt} = 1 - X_{has}$ equivale al subíndice x en la fórmula $Ba(SO_4)_x(CrO_4)_{(1-x)}$.

La cantidad de Cr(VI) que podría eliminarse de una disolución por interacción barita puede predecirse, pero una descripción detallada del procedimiento de cálculo superaría la intención de este artículo. Confiemos una vez más en PHREEQC para



obtener algunos datos significativos. Por ejemplo, si ponemos en contacto con 10 g de barita con un litro disolución 0.0001 molar de Na_2CrO_4 , la concentración de cromato tendería a decrecer hasta alcanzar un valor de equilibrio 2.77×10^{-6} molar: ¡un orden de magnitud menor que el valor que obtuvimos equilibrando agua con barita y hashemita puras! Es más, si duplicásemos la cantidad de barita, el efecto de la “dilución en estado sólido” nos permitiría alcanzar un valor de equilibrio 1.52×10^{-6} molar!

Podríamos decir que la solubilidad del componente $BaCrO_4$ de la SS barita-hashemita es menor que la de la hashemita pura. El ensamblaje final de las dos fases (disolución acuosa y SS) en equilibrio (eq) obedece la relación:

$$D_{eq}(Cr) = \left(\frac{X_{has}}{X_{brt}} \frac{\{CrO_4^{2-}\}}{\{SO_4^{2-}\}} \right)_{eq} = \frac{K_{brt}}{K_{has}} \cdot \frac{\gamma_{brt}}{\gamma_{has}} \quad (10)$$

donde D_{eq} es el coeficiente de distribución del elemento correspondiente entre las fases sólida y acuosa en el equilibrio termodinámico. Cuanto mayor es su valor, mayor es la tendencia de dicho elemento a incorporarse en la SS y mayor la eficacia del método de remedio. Sin duda, el cociente entre los dos productos de solubilidad es la magnitud clave. En este caso, $K_{brt}/K_{has} = 0.5$ y existe una incorporación preferente del sulfato en la SS. Aun así, el atrapamiento de CrO_4^{2-} en barita parece un método eficaz para la extracción del Cr(VI) del agua.

Calcita y aragonito como trampa de cadmio

La efectividad del atrapamiento se incrementa notablemente cuando la solubilidad del mineral hospedante es mayor que la solubilidad del compuesto equivalente del ion huésped. El atrapamiento de cadmio en calcita es un ejemplo característico. La OTAVITA ($CdCO_3$) y la CALCITA ($CaCO_3$) son isomorfas y forman una SS completa y prácticamente ideal, con la particularidad de que la primera es varios órdenes de magnitud ($K_{otv} = 10^{-12.1}$ a $25^\circ C$) menos soluble que la segunda ($K_{cal} = 10^{-8.48}$). El coeficiente de distribución ($D_{eq} \approx K_{cal}/K_{otv} > 4000$) es tan elevado que el cadmio tiende a “desplazar” al calcio hacia la fase acuosa en procesos de interacción agua-calcita. De hecho, para cristalizar miembros intermedios

Fig. 3. a) Imagen SEM de la superficie de un cristal de barita tras su interacción con una disolución acuosa de Na_2CrO_4 . b) Detalle de la superficie en el que se observa la orientación paralela de cristalitas de la solución sólida $Ba(SO_4)_x(CrO_4)_{(1-x)}$. c) Estructura cristalina de la barita con sustitución aleatoria de grupos sulfato por grupos cromato. d) Morfología cristalina y posición de los ejes cristalográficos a y b (el eje c es perpendicular a la imagen).

($x < 0.9$) de la solución sólida $Cd_xCa_{(1-x)}CO_3$, la disolución acuosa debe ser muy pobre en cadmio. En caso contrario, se obtiene otavita casi pura. La figura 4 muestra dos imágenes de electrones retro-dispersados (BSE) de secciones centrales de cristales de esta SS. La incorporación preferente del cadmio en la fase sólida produce un decrecimiento rápido de su concentración en la fase acuosa. Aun así, el cristal continúa creciendo rico en cadmio hasta el agotamiento casi total del metal en la disolución. Agotado el cadmio, el crecimiento prosigue, generándose una capa exterior rica en calcio. En la región rica en calcio se producen frecuentemente oscilaciones menores de composición, formándose zonaciones concéntricas de ritmo oscilatorio (ver Prieto *et al.*, 2016 y referencias incluidas). El resultado es magnífico: además de eliminar del agua un metal tóxico, el proceso da lugar a un encapsulamiento espontáneo del cadmio, que se concentra en el centro del cristal.

Además de la zonación concéntrica, los cristales (Fig. 4a y b) presentan zonación por sectores de crecimiento, lo que implica cierto control cristalográfico sobre la composición: los coeficientes de distribución efectivos varían de unas caras cristalinicas a otras. En realidad, los cristales con zonación no están en equilibrio termodinámico con el medio de cristalización. Para alcanzar el equilibrio deberían disolverse y recristalizar hasta formar un cristal de composición homogénea que cumpla simultáneamente las ecuaciones (7) y (8). Pero en la figura, la capa externa (rica en calcio) recubre el interior del cristal, impidiendo su reequilibrio con la disolución, al menos a corto plazo. Los cálculos con PHREEQC determinan condiciones de equilibrio y nos permiten predecir el punto final hacia el que tiende el sistema, pero no dan cuenta de ciertas situaciones intermedias. A título de ejemplo, consideremos el resultado final de la reacción entre 10 g de romboedros de exfoliación de calcita con un litro de disolución 0.0001 molal de $CdCl_2$. PHREEQC proporciona un resultado estimulante: la concentración de cadmio tendería a decrecer hasta alcanzar un valor de equilibrio de 4.0×10^{-11} moles por kg de agua. El desengaño surge cuando realizamos el experimento

to en el laboratorio. Colocamos la disolución en el reactor, añadimos 10 g de fragmentos de calcita y analizamos la evolución de la concentración de cadmio en la disolución. Contrariamente a lo esperado, tras un decrecimiento inicial de la concentración de cadmio, el atrapamiento se detiene. Curiosamente, si en lugar de CALCITA empleamos ARAGONITO la concentración decrece rápidamente hasta alcanzar valores en el nivel de los ppb. ¿Cómo explicar el fenómeno?

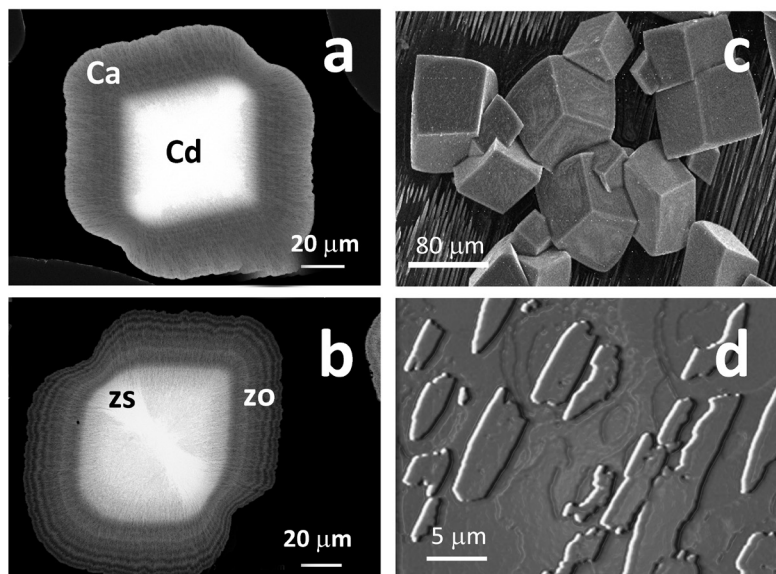
Calcita y aragonito son dos polimorfos del $CaCO_3$. La calcita es estable a temperatura y presión ambiente y menos soluble ($K_{cal} = 10^{-8.48} < K_{arag} = 10^{-8.34}$) que el aragonito. A pesar de ello, el aragonito puede cristalizar de forma metaestable en condiciones de alta sobresaturación o en procesos de biomineralización. De hecho, los caparzones de la mayoría de los moluscos están formados total o parcialmente por aragonito y lo mismo sucede con los caparzones de microorganismos como los foraminíferos. En condiciones ambientales, una disolución saturada con respecto al aragonito está sobresaturada con respecto a la calcita ($\Omega_{cal} = 10^{-8.34} / 10^{-8.48} = 1.38 > 1$). Para alcanzar el equilibrio, el aragonito tenderá a transformarse en calcita mediante un proceso de disolución-recristalización, relativamente lento. En la naturaleza esta transformación se produce en la diagénesis temprana de sedimentos aragoníticos, con la consiguiente redistribución de átomos de impurezas incorporados en el aragonito original (Böttcher y Dietzel, 2010).

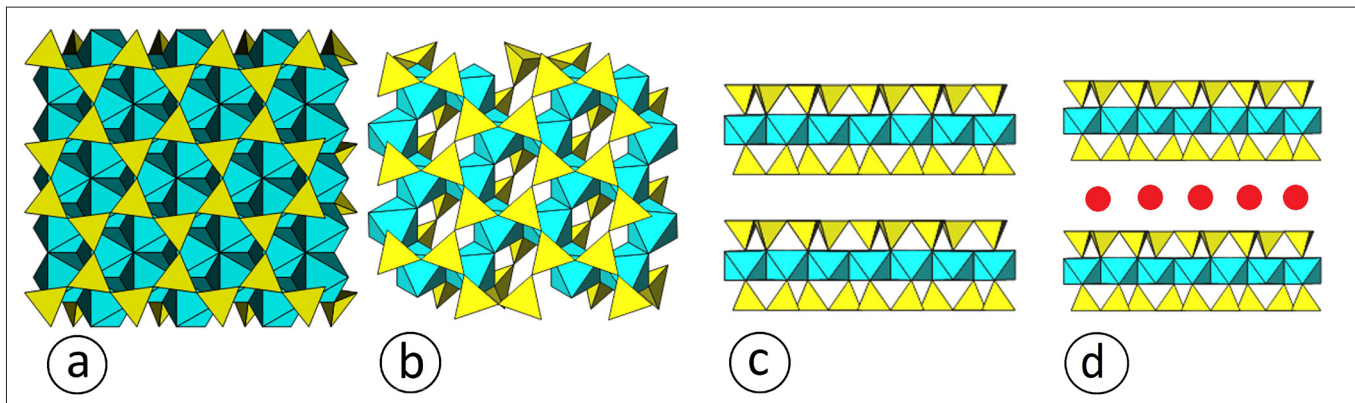
Volviendo a nuestro experimento, la mayor eficacia del aragonito en la captura de cadmio se debe precisamente al hecho de que el precipitado, es decir, la solución sólida $Cd_xCa_{(1-x)}CO_3$, tiene una estructura trigonal, tipo calcita, mientras que la estructura del aragonito es rómbica. No hay ajuste posible entre ambas estructuras y los romboedros trigonales de la SS crecen con orientaciones aleatorias sobre la superficie del aragonito, hasta alcanzar tamaños micrométricos (Fig. 4c). En cambio, calcita y otavita son isoestructurales y tienen parámetros reticulares muy próximos. El resultado es el crecimiento de una epitaxia de $Cd_xCa_{(1-x)}CO_3$ formada por islas (Fig. 4d) de espesor nanométrico que se expanden lateralmente hasta cubrir completamente la superficie del sustrato. La epitaxia protege al sustrato, impidiendo su ulterior disolución y deteniendo de este modo el proceso de atrapamiento (Cubillas *et al.*, 2005; Pérez-Garrido *et al.*, 2007). Este fenómeno de recubrimiento y “pasivación” de la superficie reactiva es un buen ejemplo de cómo los modelos termodinámicos pueden ser insuficientes para explicar las observaciones de campo y laboratorio. Los sistemas SS-disolución acuosa pueden tardar mucho tiempo en alcanzar el equilibrio y los modelos termodinámicos únicamente proporcionan el escenario final hacia el que tiende el sistema. En todo caso, si en lugar de fragmentos de exfoliación, empleamos granos irregulares y rugosos de calcita, la eficacia del atrapamiento es próxima a la del aragonito.

La montmorillonita: un intercambiador de cationes

Los suelos y los acuíferos contienen minerales de arcilla y óxido-hidróxidos que son capaces de “sorber” contaminantes. Los procesos de sorción pueden subdividirse en adsorción, absorción e

Fig. 4. a) Imagen BSE de la sección central de un cristal de la solución sólida $Cd_xCa_{(1-x)}CO_3$. El cristal muestra una zonación concéntrica en la composición. b) Cristal de $Cd_xCa_{(1-x)}CO_3$ con zonación concéntrica oscilatoria (zo) y zonación sectorial (zs). c) Cristalización de $Cd_xCa_{(1-x)}CO_3$ sobre la superficie de un cristal de aragonito. d) Imagen de microscopía de fuerza atómica del crecimiento epitaxial de $Cd_xCa_{(1-x)}CO_3$ sobre la superficie de exfoliación {104} de un cristal de calcita.



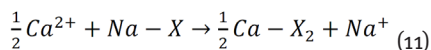


intercambio iónico, aunque el tratamiento termodinámico es similar. En los tres casos, un ion sorbido sobre la superficie de un mineral puede “de-sorberse” y ser remplazado por otros iones presentes en el medio acuoso. Sin embargo, la diferencia con los procesos de cocrystalización es clara: los procesos de sorción están limitados por la capacidad de sorción característica del mineral y su reversibilidad es mayor. Consideremos, por ejemplo, el caso de la MONTMORILLONITA. La figura 5 muestra la estructura ideal de dos filosilicatos relacionados, el TALCO (Fig. 5a) y la PIROFILITA (Fig. 5b). Ambos minerales tienen una estructura consistente en paquetes formados por dos capas tetraédricas y una capa octaédrica. En el caso del talco, la capa octaédrica está ocupada por Mg^{2+} y en el de la pirofilita por Al^{3+} . En el talco hay tres magnesios por fórmula unidad que ocupan la totalidad de los intersticios octaédricos (o). Podemos incluir esta información estructural en su fórmula. $Mg_3[Si_4O_{10}]^t(OH)_2$. La estructura de la pirofilita, $Al_2[Si_4O_{10}]^t(OH)_2$, es análoga aunque el aluminio ocupa únicamente 2/3 de los intersticios octaédricos para asegurar la neutralidad electrostática. En ambos casos, todos los tetraedros (t) están ocupados por silicio y la estructura consiste en el apilamiento de paquetes t-o-t neutros (Fig. 5c) unidos por enlaces débiles. La ruptura del balance de cargas puede producirse cuando uno de cada cuatro silicios (Si^{4+}) de la capa tetraédrica es sustituido por un aluminio (Al^{3+}). En esas condiciones, los paquetes t-o-t pasan a tener una carga residual negativa, que se compensa con la entrada de cationes inter-planares (Fig. 5d). Los cationes inter-planares actúan como nexo electrostático entre cada dos paquetes t-o-t sucesivos. La MOSCOVITA, $K^{XII}Al_2[AlSi_3O_{10}]^t(OH)_2$, derivada de la pirofilita, es un ejemplo común en el que la neutralización de la carga supone la incorporación de potasio

en coordinación doce (XII) con los oxígenos basales de las capas tetraédricas. Si la proporción Si/Al en la trama tetraédrica es 2/2, se generan dos cargas negativas por fórmula unidad, que pueden ser compensadas por un catión divalente como el calcio. La XANTOFILITA, $Ca^{XII}Al_2[Al_2Si_2O_{10}]^t(OH)_2$, es una mica “frágil” también derivada de la pirofilita.

La proporción Si^{4+}/Al^{3+} en la trama tetraédrica puede no ser estequiométrica. Además, magnesio y aluminio pueden entrar en diferentes proporciones en la capa octaédrica, generándose cargas residuales débiles. Llegamos así a la montmorillonita, cuya fórmula y capacidad de cambio se muestran en la figura 6a. En el ejemplo de la figura, los paquetes t-o-t tienen una pequeña carga residual (-0.3), neutralizada con la incorporación de 0.3 cationes Na^+ por fórmula unidad, débilmente unidos a los paquetes t-o-t. Cuando el mineral entra en contacto con disoluciones acuosas, el Na^+ puede ser desplazado por otros cationes. La capacidad de cambio catiónico de un “intercambiador” de esta naturaleza se expresa en miliequivalentes por 100 g de mineral. En la montmorillonita mostrada en la figura 6a, tenemos disponibles 0.3 cargas negativas por fórmula unidad o, lo que es lo mismo, 0.3 equivalentes por mol de montmorillonita. En el ejemplo de la figura todas las cargas se compensan con Na^+ . Sin embargo, en contacto con una disolución acuosa rica en Ca^{2+} , cada ion calcio puede desplazar a dos sodios (Fig. 6b).

La modelización de las reacciones de intercambio iónico se realiza mediante constantes empíricas. Por ejemplo, la reacción de intercambio ilustrada en la figura 6b se escribiría:



donde $Na - X$ representa un equivalente de sodio en el mineral intercambiador y $\frac{1}{2}Ca - X_2$ un equivalente de calcio. La constante de intercambio vendría

Fig. 5. a) Estructura del talco. Los octaedros $[MgO_6]$, etiquetados “o” en la figura, comparten aristas. Los tetraedros $[SiO_4]$ (etiquetados “t” en la figura) comparten con sus vecinos los tres oxígenos basales, formando capas. b) Estructura de la pirofilita. Observar que únicamente se ocupan dos de cada tres octaedros. c) Apilamiento de paquetes t-o-t neutros. d) Apilamiento de paquetes t-o-t con carga residual compensada por cationes intersticiales.

Fig. 6. a) Cálculo de la capacidad de cambio de una montmorillonita. b) Esquema de una reacción de intercambio. Notar que cada ion calcio remplaza a dos iones sodio y viceversa. De ahí la conveniencia de expresar la capacidad de cambio en equivalentes (mol x valencia).

a) Capacidad de Cambio Catiónico

0.3 equivalentes por mol de montmorillonita

$$Na_{0.3}[Al_{1.9}Mg_{0.1}]^o[Al_{0.2}Si_{3.8}O_{10}]^t(OH)_2 \cdot n(H_2O)$$

0.273 moles en 100 g ← 366.75 g/mol

$CEC = 0.3 \times 0.273 \times 1000 = 81.8 \text{ meq} / 100g$

b)

dada por la expresión:

$$K_{Ca/Na} = \frac{\{Na^+\} \cdot \beta_{Ca}^{\frac{1}{2}}}{\{Ca^{2+}\}^{\frac{1}{2}} \cdot \beta_{Na}} \quad (12)$$

donde β_{Na} es la fracción equivalente de sodio en el intercambiador (número de cargas compensadas por sodio dividido por el número total de cargas a compensar) y la fracción equivalente de calcio, ambas corregidas mediante un coeficiente de actividad (Appelo y Postma, 2005). Las cantidades entre llaves representan las actividades de los correspondientes iones libres en disolución. Podemos utilizar de nuevo PHREEQC para realizar un cálculo ilustrativo: Supongamos que 1 litro de disolución 0.0001 molal de $CdCl_2$ se pone en contacto con 300 gramos de un material arcilloso con una capacidad de cambio $CEC = 1 \text{ meq}/100 \text{ g}$, saturado completamente con sodio. PHREEQC nos devuelve unas cifras sorprendentes. Después de la interacción, la concentración de cadmio en la disolución ha decrecido hasta un valor $\approx 5.0 \times 10^{-10}$ moles por kg de agua. ¿Dónde está el cadmio? Por supuesto, atrapado en el intercambiador del que ha desplazado a una parte del sodio. De hecho, la concentración de sodio en la disolución, inicialmente nula, es ahora 2.0×10^{-4} molal. Lógicamente, en un medio natural, el agua contendría otros cationes, con los cuales tendría que competir el cadmio para “encontrar sitio” en el intercambiador.

La adsorción puede modelizarse siguiendo un protocolo similar al utilizado con el intercambio iónico y no la vamos a considerar en detalle. La adsorción de contaminantes es reversible y más lábil que la cocrystalización, pero al igual que el intercambio iónico pueden retener temporalmente a los contaminantes y retardar su transporte. En suelos insaturados, la sorción de gases en superficies minerales secas es un proceso importante desde el punto de vista del destino de muchos contaminantes orgánicos en estado gaseoso. El estudio de la sorción de gases sobre superficies secas es de enorme interés (Goss, 2004), pero escapa de los objetivos de este trabajo que se centra en el atrapamiento de especies en disolución.

MINERALES HOSPEDANTES

Los ejemplos previos revelan que un mineral debe tener características muy específicas para ser un intercambiador, absorbente o adsorbente eficaz de elementos tóxicos. Algunos óxidos-hidróxidos como

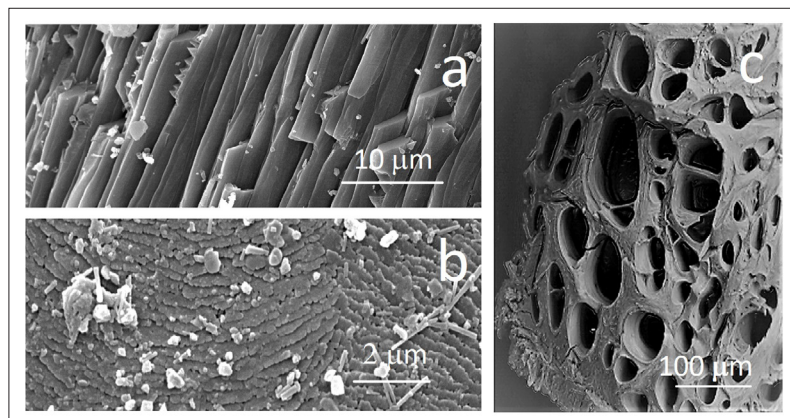
goethita y hematites ($CEC \approx 100 \text{ meq}/100 \text{ g}$) y sobre todo los minerales de arcilla ($CEC \approx 80\text{-}200 \text{ meq}/100 \text{ g}$), por su elevada superficie específica y capacidad de cambio, son los más relevantes. El atrapamiento por cocrystalización es menos lábil, pero impone cualidades muy restrictivas a los posibles minerales hospedantes: Deben ser moderadamente solubles y aparecer en cantidades suficientes para proporcionar una fuente sostenible. Por ejemplo, muchos silicatos son abundantes y ubicuos, pero se disuelven muy lentamente. Esta deficiencia los hace inadecuados, puesto que la cocrystalización requiere la disolución previa del hospedante. Finalmente, la existencia de un rango de miscibilidad amplio y de un coeficiente de distribución elevado, favorece la incorporación preferente del ion huésped en la fase sólida.

La calcita es sin duda un excelente hospedante, moderadamente soluble y con una amplia distribución en la superficie continental. El atrapamiento de Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Zn y otros metales divalentes sustituyendo al calcio en posiciones estructurales es muy eficaz. Además, la “flexibilidad” de la estructura permite que se acomoden aniones tetraédricos (SeO_4^{2-} , AsO_4^{3-} y CrO_4^{2-}) sustituyendo a los grupos triangulares CO_3^{2-} (ver Prieto *et al.*, 2013 y referencias incluidas). La calcita es un buen hospedante de lantánidos y actínidos trivalentes y otros iones presentes en los residuos nucleares (Prieto *et al.*, 2016). En este último caso, la sustitución del calcio por iones con distinta carga impone una sustitución acoplada que permita el mantenimiento de la neutralidad electrostática.

Los minerales de grupo del APATITO, $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$, son hospedantes eficaces de Cd, Ni, Pb, Zn y otros metales divalentes que se incorporan en su estructura sustituyendo al calcio. Además, aniones tóxicos como el arseniato (AsO_4^{3-}) pueden entrar en la estructura del apatito sustituyendo al grupo fosfato. Entre los sulfatos, la barita es un mineral capaz de incorporar en su estructura tanto cationes (Sr^{2+} , Pb^{2+} y Ra^{2+}) como aniones (CrO_4^{2-} y SeO_4^{2-}). Finalmente, los oxi-hidróxidos de hierro, además de ser excelentes intercambiadores, pueden incorporar en su estructura Cr^{3+} y otros metales, que sustituyen al hierro en posiciones estructurales.

Cuando se utilizan minerales en el desarrollo de sistemas de remedio, el área de la superficie reactiva del hospedante es un factor a veces tan importante como el “motor” termodinámico. La rugosidad de superficie permite incrementar la velocidad de disolución del hospedante y su capacidad de sorción manteniendo el tamaño de grano. Además, la existencia de micro-rugosidad evita el recubrimiento del sustrato por capas de precipitado de espesor nanométrico, con la consiguiente “pasivación” de la superficie. El empleo de biominerales en lugar de fragmentos minerales de origen inorgánico es en la mayoría de los casos más eficaz y más barato. Los fragmentos de conchas de bivalvos (constituidos por calcita y/o aragonito) tienen una rugosidad mayor que el material inorgánico debido a su micro-textura (Fig. 7a) y lo mismo puede decirse del hidroxilapatito (Conca y Wright, 2006) procedente de las espinas de pescado y de residuos de combustión de huesos (Fig. 7b). Como beneficio adicional, el empleo de este material biogénico permite el reciclado útil de residuos de la industria alimentaria y conservera.

Fig. 7. a) Imagen SEM de un fragmento de *Mytilus edulis* (calcita). b) Imagen SEM de un fragmento de *ostrea edulis* (aragonito). c) Imagen SEM de un fragmento de Apatito IITM (Conca y Wright, 2006).



CONSIDERACIONES FINALES

No hay minerales “buenos y malos” desde el punto de vista medioambiental. Por un lado, la meteorización de los minerales en las superficies continentales puede liberar elementos tóxicos (mayores, menores y traza) al medio, particularmente cuando la acción humana acelera esos procesos. Por el contrario, las interacciones agua-mineral pueden traducirse en la retención y atrapamiento de elementos tóxicos en disolución. En todo caso, la comprensión de los mecanismos macroscópicos, microscópicos y moleculares implicados en estos procesos es fundamental, tanto para predecir el transporte y destino de los contaminantes a escala local y global, como para el desarrollo de métodos de remedio. Este artículo pretende ser una introducción en un campo que requiere un bagaje complejo de conocimientos y en el que todavía queda mucho por hacer.

AGRADECIMIENTOS

Gran parte de los resultados presentados en este artículo son fruto de la colaboración de numerosos investigadores y estudiantes en el marco de acciones europeas Marie Skłodowska-Curie (MIR, MINGRO, CO₂-REACT y QDPSS). Agradezco las aportaciones enormemente constructivas de los revisores del trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

Appelo, C.A.J. y Postma, D. (2005) *Geochemistry, groundwater and pollution (2ª Edición)*. A.A. Balkema Publishers, 649 p.

Ayora, C. (2004). Transporte y destino de contaminantes en suelos y acuíferos. En: *Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales*. (Eds.: M. Prieto, C. Romero Aires) Ministerio de Educación y Ciencia, 313 p.

Böttcher, M.E. y Dietzel, M. (2010). Metal-ion partitioning during low-temperature precipitation and dissolution of anhydrous carbonates and sulphates. En: *Ion partitioning in ambient-temperature aqueous systems* (Eds. M. Prieto y H. Stoll) European Mineralogical Union, 420 p.

Brown, G.E. y Calas, G. (2013). Mineral-aqueous solution interfaces and their impact on the environment. *Geochemical Perspectives*, 1, 483-742.

Conca, J.L. y Wright, J. (2006). An apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd. *Applied Geochemistry*, 21, 1288-1300.

Cubillas, P. Köhler, S., Prieto, M., Causserand, C. y Oelkers, E.H. (2005). How mineral coatings affect dissolution rates? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 5459-5476.

Goss, K. W. (2004). The air/surface adsorption equilibrium of organic compounds under ambient conditions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34, 339-389.

Oelkers, E. Hering, J.G. y Zhu, Ch. (2011). Water: Is there a global crisis? *Elements*, 7, 157-162.

Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J. (2013) *Description of input and examples for PHREEQC version 3. A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, A43, 497 p.

Pérez-Garrido, C., Fernández-Díaz, L., Pina, C.M. y Prieto, M. (2007) In situ AFM observations of the interaction between calcite {104} surfaces and Cd-bearing aqueous solutions. *Surface Science*, 601, 5499-5509.

Prieto, M., Fernández-González, A. y Martín-Díaz, R. (2002) Sorption of chromate ions diffusing through barite-hydrogel composites: Implications for the transport and fate of chromium in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 783-795.

Prieto, M. (2004). Océanos, continentes atmósfera y biosfera: De los procesos a nano-escala a la geoquímica global. En: *Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales*. (Eds.: M. Prieto, C. Romero Aires) Ministerio de Educación y Ciencia, 313 p.

Prieto, M., Astilleros, J.M. y Fernández-Díaz, L. (2013). Environmental remediation by crystallization of solid solutions. *Elements*, 9, 195-201.

Prieto, M., Heberling, F., Rodríguez-Galán, R. y Brandt, F. (2016). Crystallization of solid solutions from aqueous solutions: An environmental perspective. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 62, 29-68. ■

Este artículo fue solicitado desde E.C.T. el día 15 de enero y aceptado definitivamente para su publicación el 22 de mayo de 2018