



INTERACCIÓN AGUA-ROCA

CUADERNO DE APUNTES

para el curso de Geoquímica de la Facultad de Ingeniería
de la Universidad Nacional Autónoma de México

realizado por los profesores

Dra. Laura Mori

M.C. Eduardo Becerra-Torres

con el apoyo de las alumnas

Fernanda Carrillo-Sánchez

Kenya Torres-Paniagua

en el marco del proyecto DGAPA-PAPIME PE103618

**De la Fac a la casa: elaboración de nuevos materiales didácticos
para el aprendizaje activo de la geoquímica en el aula invertida**

(responsable: Dra. Laura Mori)

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| 1. PROCESOS DE METEORIZACIÓN QUÍMICA | 1 |
| 1.1 Meteorización química: definición, mecanismos y productos | 1 |
| 1.2 Disolución congruente y solubilidad de los principales minerales formadores de rocas | 1 |
| El concepto de solubilidad | 1 |
| Disolución de la calcita | 3 |
| <i>Solubilidad de la calcita en agua pura</i> | 4 |
| <i>Solubilidad de la calcita en soluciones ácidas</i> | 4 |
| <i>Factores que afectan la solubilidad de la calcita en las aguas naturales</i> | 6 |
| Disolución y solubilidad de la sílice | 8 |
| 1.3 Disolución incongruente | 10 |
| Disolución incongruente de los feldspatos y diagramas de estabilidad mineral | 11 |
| 1.4 Procesos de oxidación-reducción | 12 |
| Estado de valencia y comportamiento geoquímico de los elementos | 12 |
| Las reacciones redox | 13 |
| Ambientes oxidantes, reductores, y potencial redox (Eh) | 14 |
| Los diagramas Eh-pH | 14 |
| La oxidación de los sulfuros y el problema del drenaje ácido de minas | 18 |
| 2. LOS MINERALES ARCILLOSOS Y SUS INTERACCIONES CON LAS AGUAS NATURALES | 20 |
| 2.1 Estructura de los minerales arcillosos | 20 |
| 2.2 Características mineralógicas de los principales grupos de minerales arcillosos | 21 |
| Arcillas 1:1 | 21 |
| Arcillas 2:1 | 22 |
| <i>Grupo de las esmectitas</i> | 22 |
| <i>Grupo de las illitas (micas de tamaño arcilla)</i> | 23 |
| <i>Grupo de las cloritas</i> | 24 |
| 2.3 Procesos de adsorción e intercambio iónico en los minerales arcillosos | 24 |
| 2.4 Carga superficial, potencial eléctrico y desarrollo de la doble capa eléctrica | 27 |
| BIBLIOGRAFÍA | 29 |
| Bibliografía citada | 29 |
| Otra bibliografía consultada | 29 |

1. PROCESOS DE METEORIZACIÓN QUÍMICA

Los procesos de meteorización química son un excelente ejemplo de cómo las soluciones acuosas naturales y los materiales rocosos con los que entran en contacto interactúan y reaccionan químicamente con la finalidad de alcanzar un equilibrio.

La meteorización química es importante por diversas razones: es responsable de la formación del suelo, y controla la biodisponibilidad de nutrientes inorgánicos en dicha interfase; modifica constantemente la composición de las aguas naturales, provocando en ocasiones problemas de contaminación ambiental a causa de la liberación de especies solubles altamente tóxicas; en escalas de tiempo de millones de años, contribuye a amortiguar el incremento de CO₂ en la atmósfera, regulando el clima de nuestro planeta.

En esta unidad temática se describirán los principales procesos de meteorización química que afectan los minerales formadores de rocas en la corteza terrestre; los productos que generan; y los cambios que inducen en la composición química y en el pH de las aguas naturales.

1.1 Meteorización química: definición, mecanismos y productos

La **meteorización química** es el conjunto de procesos mediante los cuales los minerales de las rocas expuestas a la superficie terrestre interactúan con las soluciones acuosas naturales (en particular con soluciones ácidas) y con los gases de la atmósfera (principalmente O₂ y CO₂) para formar productos termodinámicamente más estables en las condiciones ambientales. Entre los factores que confieren cierto grado de acidez a las aguas naturales, destacan la reacción química entre la lluvia y el CO₂ de la atmósfera; y el enriquecimiento en CO₂ del suelo, relacionado con la descomposición microbiana de la materia orgánica y con la respiración de las raíces de las plantas.

Los minerales formadores de rocas sufren tres principales mecanismos de meteorización química: disolución congruente, disolución incongruente y oxidación-reducción. Dichos procesos producen una variedad de especies disueltas, así como minerales secundarios, que incluyen arcillas (por ejemplo, caolinita y muscovita), hidróxidos de aluminio (gibbsita), óxidos e hidróxidos de hierro (por ejemplo, hematita y limonita).

1.2 Disolución congruente y solubilidad de los principales minerales formadores de rocas

La **disolución congruente** es la disociación de un mineral en sus iones constituyentes, que se liberan en agua formando una solución electrolítica.

Entre los minerales formadores de rocas, los cloruros y los sulfatos, que presentan enlaces iónicos, son los más propensos a meteorizarse por disolución congruente; mientras que los minerales que presentan enlaces covalentes, como el cuarzo, son los más resistentes a este tipo de meteorización. Por otra parte, la disolución de los carbonatos, cuyos átomos están unidos por medio de enlaces iónicos y covalentes, está condicionada por factores climáticos, y por la composición y el grado de acidez del agua.

El concepto de solubilidad

Un mineral en contacto con agua puede disolverse o precipitar como sólido cristalino, dependiendo de su solubilidad. La **solubilidad** de un mineral es la concentración que éste presenta en el agua en condiciones de equilibrio (al ser una concentración, puede expresarse como molalidad m o en mg/kg).

Consideremos un experimento en el cual un mineral B_pA_n es sumergido en agua pura, y se monitorea constantemente la concentración del soluto en la solución acuosa así formada. Una cantidad del mineral se disociará, liberando iones A^- y B^+ según la reacción: $B_pA_n \rightarrow pB^+ + nA^-$. Como se muestra en la **Figura 1.1**, la concentración de B^+ (y A^-) en la solución aumenta de manera continua en relación con la progresiva disolución del mineral, hasta alcanzar un valor constante. Cuando la concentración de B^+ alcanza un valor constante, la reacción de disociación de B_pA_n alcanza el equilibrio, y la solución se considera **saturada** en el mineral. Dado que cada mol de B_pA_n que se disocia produce p moles de B^+ y n moles de A^- , la solubilidad del mineral B_pA_n corresponde a: $m(B_pA_n) = m(B^+)/p = m(A^-)/n$.

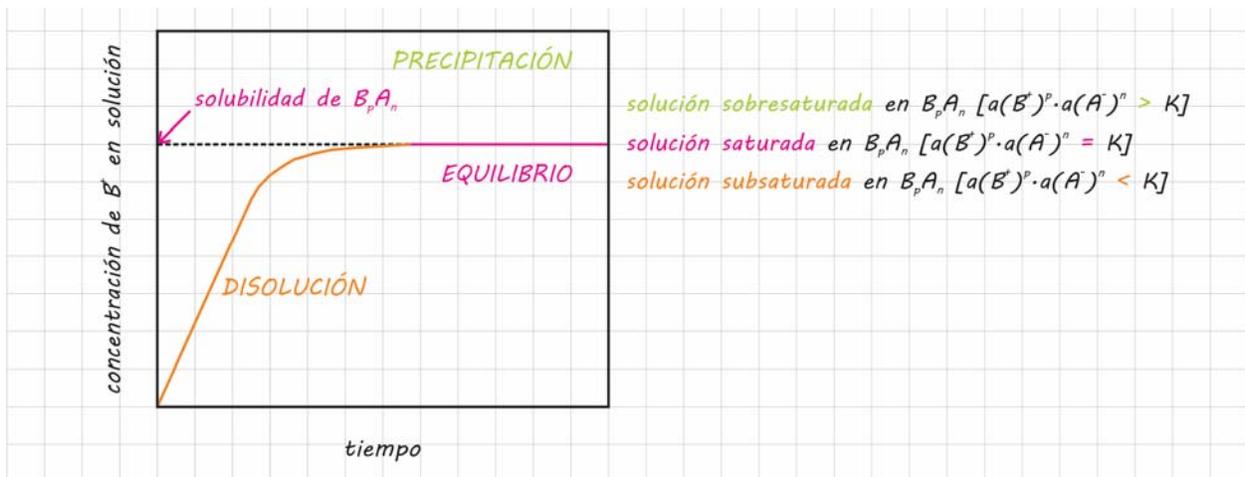


Figura 1.1. Representación esquemática del concepto de solubilidad de un mineral B_pA_n en agua pura. Modificado de Misra (2012).

A través de la ley de acción de masa, se puede expresar la solubilidad de un mineral en función de la constante de equilibrio de la reacción de disolución. Dado que la actividad del mineral se considera 1 (la presencia de cristales del mineral no afecta el equilibrio cuando éste está presente en concentraciones mayores respecto a su solubilidad), la constante de equilibrio para la disolución de un mineral se reduce a un producto de las actividades de los iones: $K = a(B^+)^p \cdot a(A^-)^n = [m(B^+) \cdot \gamma(B^+)]^p \cdot [m(A^-) \cdot \gamma(A^-)]^n$ [$\gamma(i)$ = coeficiente de actividad práctico de cada especie disuelta]. A partir de esta expresión, se puede entender que, si el producto de las actividades de los iones disueltos es inferior a K , la solución es **subsaturada** en el mineral B_pA_n , el cual seguirá disolviéndose; mientras que, si el producto de las actividades de los iones disueltos es mayor que K , la solución es **sobresaturada** en el mineral B_pA_n , el cual precipitará como sólido cristalino (**Figura 1.1**).

Si el mineral B_pA_n fuera poco soluble, su disolución generaría una solución muy diluida con comportamiento casi ideal, por lo que $K = a(B^+)^p \cdot a(A^-)^n = m(B^+)^p \cdot m(A^-)^n$ [$\gamma(i) = 1$]. En este caso, la solubilidad del mineral B_pA_n podría obtenerse directamente a partir del valor de la constante de equilibrio: $m(B_pA_n) = m(B^+)/p = m(A^-)/n = [K \cdot (p/n)^n]^{1/(p+n)}$.

Por otra parte, si el mineral B_pA_n fuera muy soluble, su disolución produciría una solución con mayor fuerza iónica, y con un comportamiento más alejado de la idealidad [$\gamma(i) < 1$]. Los iones A^+ y B^- experimentarían interacciones electrostáticas que deprimirían su actividad, reduciendo

su capacidad de asociarse para precipitar cristales de B_pA_n , y manteniéndolos en solución [si $a(i) < m(i)$, el producto de las actividades de los iones disueltos es inferior a K , por lo que la solución es subsaturada en B_pA_n].

En el **Bloc de notas 1.1** se describe un ejemplo de cómo se determina si una solución acuosa natural es subsaturada o sobresaturada en cierto mineral.

Bloc de notas 1.1. Se muestra el procedimiento para determinar el grado de saturación en $CaSO_4$ del agua del Río Ganges (Misra, 2012) en condiciones ambientales estándar (temperatura de 25 °C y presión de 1 bar).

Cálculo del grado de saturación en $CaSO_4$ del agua del Río Ganges (25°C, 1 bar)

| ión | molalidad (mol/kg) |
|-------------|-----------------------|
| Ca^{2+} | $0.634 \cdot 10^{-3}$ |
| Mg^{2+} | $0.284 \cdot 10^{-3}$ |
| Na^+ | $0.44 \cdot 10^{-3}$ |
| K^+ | $0.069 \cdot 10^{-3}$ |
| Cl^- | $0.14 \cdot 10^{-3}$ |
| SO_4^{2-} | $0.088 \cdot 10^{-3}$ |
| HCO_3^- | $2.082 \cdot 10^{-3}$ |
| I | $0.034 \cdot 10^{-3}$ |

Composición del agua del Río Ganges

$CaSO_4$ se disuelve mediante la reacción:
 $CaSO_4 = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$
 $K = a(Ca^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-}) = 10^{-4.59}$

fuerza iónica del agua del Río Ganges

$a(Ca^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})$ en el Río Ganges

- $> K$: sobresaturación en $CaSO_4$
- $< K$: subsaturación en $CaSO_4$

$a(Ca^{2+}) = m(Ca^{2+}) \cdot \gamma(Ca^{2+})$
 $a(SO_4^{2-}) = m(SO_4^{2-}) \cdot \gamma(SO_4^{2-})$

se obtienen con la ecuación de Debye-Hückel:
 $\log \gamma_i = \frac{(-A) z_i^2 \sqrt{I}}{(1 + B a_i^{\pm} \sqrt{I})}$

disponibles en la tabla

parámetros del solvente: $A = 0.5092$; $B = 0.3283$

carga iónica: z_i

radio iónico hidratado: a_i^{\pm}

$a(Ca^{2+}) = 6 \cdot 10^{-8}$
 $a(SO_4^{2-}) = 4.5 \cdot 10^{-8}$

$$\log \gamma(Ca^{2+}) = \frac{-0.5092 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0.034 \cdot 10^{-3}}}{1 + 0.3283 \cdot 6 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{0.034 \cdot 10^{-3}}} \rightarrow \gamma(Ca^{2+}) = 0.76$$

$$\log \gamma(SO_4^{2-}) = \frac{-0.5092 \cdot (-2)^2 \cdot \sqrt{0.034 \cdot 10^{-3}}}{1 + 0.3283 \cdot 4.5 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{0.034 \cdot 10^{-3}}} \rightarrow \gamma(SO_4^{2-}) = 0.76$$

$a(Ca^{2+})$ en el Río Ganges = $0.634 \cdot 10^{-3} \cdot 0.76 = 0.482 \cdot 10^{-3}$
 $a(SO_4^{2-})$ en el Río Ganges = $0.088 \cdot 10^{-3} \cdot 0.76 = 0.067 \cdot 10^{-3}$
 $a(Ca^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})$ en el Río Ganges = $0.032 \cdot 10^{-6} < K$

el agua del Río Ganges se encuentra subsaturada en $CaSO_4$, por lo que la anhídrita no logra precipitar de dicha agua.

Disolución de la calcita

El carbonato de calcio es un componente fundamental de las rocas sedimentarias; está presente como mineral secundario en las rocas ígneas y metamórficas meteorizadas; y también es un constituyente común de muchos suelos. Las aguas que circulan a través de las rocas y suelos carbonatados tienden a reaccionar con la calcita, disolviéndola o precipitándola hasta alcanzar un equilibrio. La meteorización del carbonato de calcio ejerce un control importante en la

concentración de las especies carbonatadas disueltas en las aguas naturales, y en el pH de dichas soluciones.

Solubilidad de la calcita en agua pura

En agua pura, la calcita sufre una disociación mínima según la reacción: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$. Considerando que CaCO_3 es una sustancia pura, su actividad vale 1, por lo que la constante de equilibrio de la reacción puede expresarse como: $K = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-8.48}$ (temperatura de 25 °C y presión de 1 bar). Dado que 1 mol de CaCO_3 produce 1 mol de cada especie disuelta; y considerando que la solución resultante tendría un comportamiento ideal (el bajo valor de K indica que la calcita liberaría una cantidad muy baja de especies disueltas); la solubilidad de la calcita está dada por: $m(\text{CaCO}_3) = m(\text{Ca}^{2+}) = m(\text{CO}_3^{2-}) = a(\text{Ca}^{2+}) = a(\text{CO}_3^{2-}) = \sqrt{10^{-8.48}} = 10^{-4.24}$ mol/kg. Sabiendo que la calcita tiene un peso molecular de 100.086 u.m.a., su solubilidad puede expresarse en mg/kg: $m(\text{CaCO}_3) = 100.086 \cdot 10^{-4.24} \cdot 10^3 = 5.76$ mg/kg.

Solubilidad de la calcita en soluciones ácidas

Por lo general, los sistemas acuosos involucran el equilibrio entre la calcita, el agua, y una fase gaseosa que contiene CO_2 . La descripción del equilibrio en el sistema $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ es muy similar a la que se ha llevado a cabo para el sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (véase el párrafo 1.7 del Cuaderno de apuntes de Geoquímica de las aguas naturales), con la excepción que la disociación de la calcita introduce una variable adicional (la especie disuelta Ca^{2+}) y una ecuación adicional por considerar: $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$. Combinando las reacciones de formación y disociación del ácido carbónico con la reacción de disolución de la calcita, se obtiene la reacción de disolución de la calcita en una solución ácida: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$, la cual es responsable de gran parte de los iones Ca^{2+} y HCO_3^- disueltos en las aguas superficiales, subterráneas y marinas. Combinando las ecuaciones características del sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ con la ecuación que describe la disolución congruente de la calcita, se obtiene una expresión de la solubilidad de la calcita en función del contenido de CO_2 en el sistema: $m(\text{CaCO}_3) = m(\text{Ca}^{2+}) = [\text{p}(\text{CO}_2) \cdot K \cdot K_1 \cdot K_2 / (4 \cdot K_3)]^{1/3}$, donde $\text{p}(\text{CO}_2)$ es la concentración del CO_2 atmosférico expresada en términos de presión parcial; y K, K_1 , K_2 y K_3 son las constantes de disociación de la calcita y del ácido carbónico (véase el **Bloc de notas 1.2**).

Considerando que la atmósfera contiene 320 ppm de CO_2 (equivalentes a $320 \cdot 10^{-6}$ bar), y conociendo los valores de K, K_1 , K_2 y K_3 (véase el **Bloc de notas 1.2**), se puede calcular la solubilidad de la calcita en un agua en contacto con la atmósfera a una temperatura de 25 °C: $m(\text{CaCO}_3) = 4.4 \cdot 10^{-4}$ mol/kg = 44 mg/kg.

A partir de las reacciones del sistema $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, se puede obtener también la expresión de la actividad del ión hidrógeno en solución, en función del contenido de CO_2 : $a(\text{H}^+) = [\text{p}(\text{CO}_2)^2 \cdot K_1^2 \cdot K_2^2 \cdot K_3 / (2 \cdot K)]^{1/3}$ (véase el **Bloc de notas 1.3**). Considerando que $\text{p}(\text{CO}_2)$ en la atmósfera = $320 \cdot 10^{-6}$ bar, $a(\text{H}^+) = 5.49 \cdot 10^{-9}$ mol/kg. A partir de este dato se puede calcular el pH de la solución en equilibrio con la calcita: $\text{pH} = -\log(5.49 \cdot 10^{-9}) = 8.26$.

Los cálculos realizados confirman que la calcita es mucho más soluble en soluciones ácidas que en agua pura; y también evidencian que la disolución de la calcita tiende a neutralizar la acidez de la solución, determinando un notable incremento del pH. Estos datos son consistentes con la observación de que la calcita es fácilmente atacada por soluciones ácidas (por ejemplo, por el

agua de lluvia); y con el hecho de que las aguas superficiales y subterráneas que fluyen en terrenos carbonatados son típicamente alcalinas.

Bloc de notas 1.2. Se muestra el procedimiento para obtener una expresión de la solubilidad de la calcita en el sistema $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, en función del contenido de CO_2 .

Cálculo de la solubilidad de la calcita en función de la cantidad de CO_2

Consideremos la reacción de disolución de CaCO_3 , y las reacciones de formación y disociación de H_2CO_3 :

$$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \quad K = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-8.48}$$

$$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3 \quad K_1 = a(\text{H}_2\text{CO}_3) / a(\text{CO}_2) = 10^{-1.47}$$

$$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \quad K_2 = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{HCO}_3^-) / a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10^{-6.35}$$

$$\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \quad K_3 = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) / a(\text{HCO}_3^-) = 10^{-10.33}$$

A partir de las constantes de equilibrio, la actividad de los iones Ca^{2+} puede expresarse como: $a(\text{Ca}^{2+}) = K / a(\text{CO}_3^{2-})$.

Dado que: $a(\text{CO}_3^{2-}) = K_3 \cdot a(\text{HCO}_3^-) / a(\text{H}^+)$
 $a(\text{H}^+) = K_2 \cdot a(\text{H}_2\text{CO}_3) / a(\text{HCO}_3^-)$
 $a(\text{H}_2\text{CO}_3) = K_1 \cdot a(\text{CO}_2)$

la actividad de Ca^{2+} puede expresarse como:

$$a(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K}{a(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K \cdot a(\text{H}^+)}{K_3 \cdot a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{K \cdot K_2 \cdot a(\text{H}_2\text{CO}_3)}{K_3 \cdot a(\text{HCO}_3^-)^2} = \frac{K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot a(\text{CO}_2)}{K_3 \cdot a(\text{HCO}_3^-)^2}$$

Si consideramos que la solución tiene un comportamiento ideal, $a_i = m_i$, por lo que:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot p(\text{CO}_2)}{K_3 \cdot m(\text{HCO}_3^-)^2}$$

concentración de Ca^{2+} en solución (molaridad)

Consideremos ahora la reacción de disolución de la calcita en una solución ácida: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$.

Por cada mol de CaCO_3 que se disuelve, se produce 1 mol de Ca^{2+} y 2 moles de HCO_3^- , por lo que $m(\text{Ca}^{2+}) = 1/2 m(\text{HCO}_3^-) = m(\text{CaCO}_3)$ → solubilidad de la calcita

si $m(\text{HCO}_3^-) = 2 m(\text{Ca}^{2+}) \rightarrow m(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot p(\text{CO}_2)}{K_3 \cdot 4 \cdot m(\text{Ca}^{2+})^2}$

$$m(\text{Ca}^{2+})^3 = \frac{K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot p(\text{CO}_2)}{4 \cdot K_3}$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \left[\frac{K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot p(\text{CO}_2)}{4 \cdot K_3} \right]^{1/3}$$

solubilidad de la calcita en función de $p(\text{CO}_2)$

Bloc de notas 1.3. Se muestra el procedimiento para obtener una expresión de la actividad del ión hidrógeno en el sistema $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, en función del contenido de CO_2 .

Cálculo de la actividad de H^+ en el sistema $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$

Consideremos la reacción de disolución de CaCO_3 , y las reacciones de formación y disociación de H_2CO_3 :

$$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \quad K = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-8.48}$$

$$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3 \quad K_1 = a(\text{H}_2\text{CO}_3) / a(\text{CO}_2) = 10^{-1.47}$$

$$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \quad K_2 = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{HCO}_3^-) / a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10^{-6.35}$$

$$\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \quad K_3 = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) / a(\text{HCO}_3^-) = 10^{-10.33}$$

A partir de las constantes de equilibrio, la actividad del ión de hidrógeno puede expresarse como: $a(\text{H}^+) = K_2 \cdot a(\text{H}_2\text{CO}_3) / a(\text{HCO}_3^-)$.

Dado que: $a(\text{H}_2\text{CO}_3) = K_1 \cdot a(\text{CO}_2) = m(\text{H}_2\text{CO}_3) = K_1 \cdot p(\text{CO}_2)$

$a(\text{HCO}_3^-) = m(\text{HCO}_3^-) = 2m(\text{Ca}^{2+})$

$a(\text{H}^+)$ puede expresarse como: $a(\text{H}^+) = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot p(\text{CO}_2)}{2m(\text{Ca}^{2+})}$ solución con comportamiento ideal

véase el Bloc de notas 1.2 $\rightarrow \left[\frac{K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot p(\text{CO}_2)}{4K_3} \right]^{1/3}$

$$a(\text{H}^+) = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot p(\text{CO}_2)}{2 \cdot K^{1/3} \cdot K_1^{1/3} \cdot K_2^{1/3} \cdot p(\text{CO}_2)^{1/3} \cdot 4^{1/3} \cdot K_3^{-1/3}} = \frac{K_1^{2/3} \cdot K_2^{2/3} \cdot p(\text{CO}_2)^{2/3} \cdot K_3^{1/3}}{2^{2/3} \cdot K^{1/3}}$$

$a(\text{H}^+) = \left[\frac{K_1^2 \cdot K_2^2 \cdot p(\text{CO}_2)^2 \cdot K_3}{2 \cdot K} \right]^{1/3}$ actividad de H^+ en función de $p(\text{CO}_2)$

Factores que afectan la solubilidad de la calcita en las aguas naturales

Al examinar la reacción de disolución de la calcita en soluciones ácidas ($\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$), es evidente que la cantidad de ácido carbónico presente en las aguas naturales juega un papel determinante en la disolución o precipitación del carbonato de calcio. A su vez, la cantidad de H_2CO_3 en solución depende de la cantidad de CO_2 involucrado en su formación. Por el principio de Le Chatelier, un incremento del contenido de CO_2 en la atmósfera produciría un aumento del H_2CO_3 disuelto ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$), provocaría una reducción del pH de la solución ($\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$), e impulsaría la reacción directa, fomentando la disolución de la calcita (Figura 1.2). Esto implica que el continuo incremento de CO_2 antropogénico que se está registrando en la atmósfera está provocando una progresiva acidificación de las aguas oceánicas someras, y está favoreciendo la disolución del carbonato del calcio, con consecuencias muy negativas para los arrecifes coralinos y los organismos marinos que poseen partes duras de CaCO_3 .

Otros parámetros que controlan la solubilidad de la calcita en las aguas naturales son la temperatura y la presión. Dado que la disolución de la calcita es una reacción exotérmica, un incremento de temperatura provocaría una disminución de la solubilidad, favoreciendo la precipitación del carbonato de calcio (Figura 1.2). Por otra parte, la solubilidad de la calcita incrementa con la presión: de hecho, mientras las aguas oceánicas someras suelen ser sobresaturadas en carbonato de calcio, a una profundidad entre 4 y 4.5 km el agua oceánica se vuelve subsaturada en calcita, promoviendo su disolución (Figura 1.3).

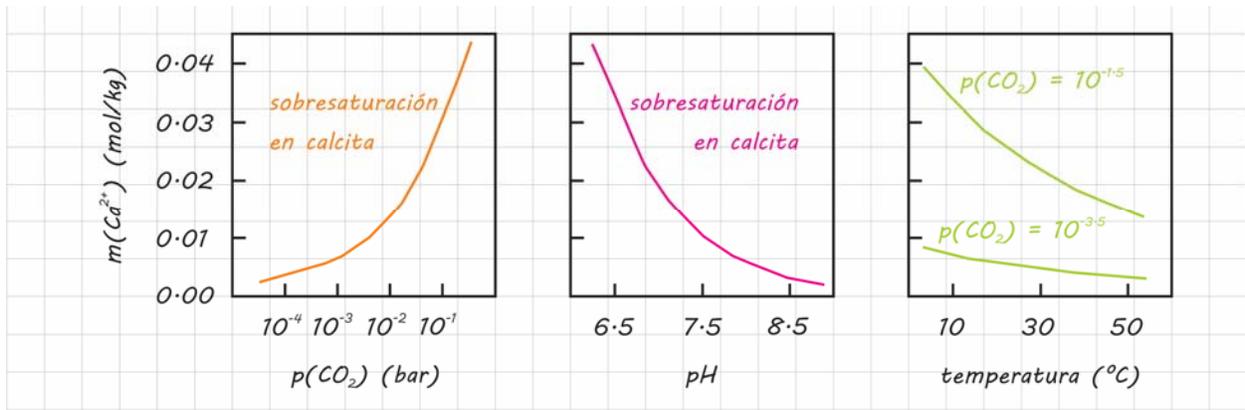


Figura 1.2. La solubilidad de la calcita en las aguas naturales aumenta al aumentar la cantidad de CO_2 disuelto y el grado de acidez de la solución; mientras que disminuye al incrementar la temperatura. Modificado de Misra (2012).

La precipitación del carbonato de calcio que conforma los caparazones y conchas de los organismos que viven en las aguas templadas de los mares tropicales es una consecuencia de la relación entre la solubilidad de la calcita y la temperatura. Por otra parte, se estima que más del 80% de los carbonatos biogénicos que se forman en aguas someras, se disuelven al asentarse en el piso oceánico profundo después de la muerte de los organismos (Figura 1.3).

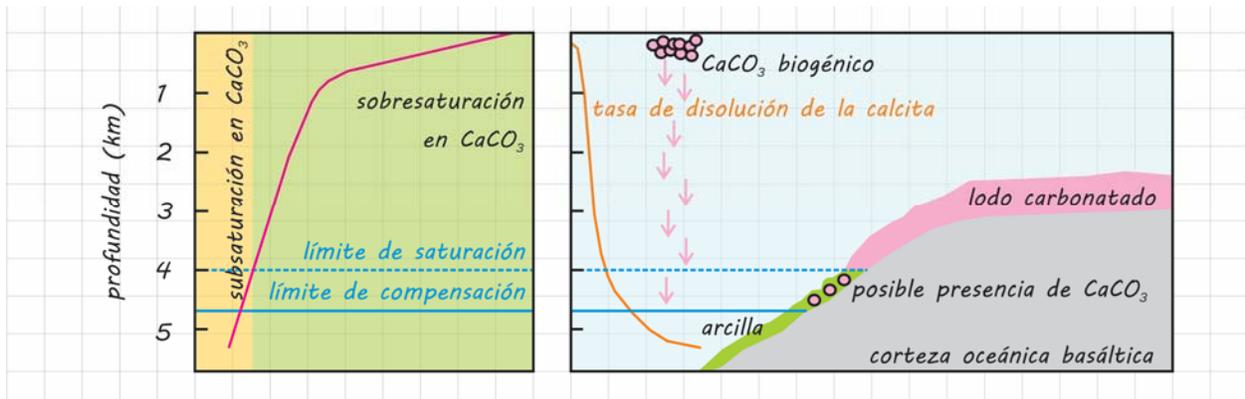


Figura 1.3. Relación entre la profundidad del océano, el grado de saturación en calcita del agua marina, y la tasa de disolución del carbonato de calcio. A partir de una profundidad de ~ 4 km, el agua marina se vuelve subsaturada en calcita, por lo que la tasa de disolución de los carbonatos marinos incrementa notablemente. A profundidades entre 4 y 4.5 km, sólo los bioclastos más grandes, sepultados bajo el sedimento oceánico, evitan la disolución. Rebasado el límite de compensación, el sedimento carbonatado se encuentra completamente disuelto, por lo que el sedimento dominante a dichas profundidades está conformado por arcillas. Modificado de Andrews et al. (2004).

Un último factor que afecta la solubilidad de la calcita en aguas naturales es la presencia de iones Ca^{2+} , HCO_3^- o CO_3^{2-} derivados de la disolución de otros minerales que contienen dichas especies (efecto del ión común): es decir, el incremento en la concentración de Ca^{2+} , HCO_3^- o CO_3^{2-} relacionado con la disolución de minerales como CaSO_4 o SrCO_3 podría sobresaturar la solución en calcita, llevando a su precipitación.

Disolución y solubilidad de la sílice

La sílice es el silicato que presenta la composición química más sencilla, y también es el mineral más común en una amplia gama de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. Al examinar la solubilidad de la sílice, nos enfocaremos al **cuarzo- α** , que representa el polimorfo más estable y abundante en la corteza superior; y a la **sílice amorfa**, que es la forma en la que la sílice precipita de las soluciones acuosas naturales.

La reacción de disolución congruente de la sílice se expresa como: $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$. Considerando H_2O y SiO_2 como sustancias puras, su actividad vale 1, por lo que la constante de equilibrio de la reacción puede expresarse como: $K = a(\text{H}_4\text{SiO}_4)$. En condiciones de temperatura y presión estándar (25 °C y 1 bar), la constante de equilibrio de la disolución del cuarzo- α tiene un valor de 10^{-4} , mientras que la constante de equilibrio para la disolución de la sílice amorfa tiene un valor de $10^{-2.71}$. A partir de estos datos, y considerando que por cada mol de SiO_2 que se disuelve se genera 1 mol de H_4SiO_4 ; se podría calcular de manera inmediata la solubilidad del cuarzo- α y de la sílice amorfa: $m(\text{cuarzo-}\alpha) = m(\text{H}_4\text{SiO}_4) = a(\text{H}_4\text{SiO}_4) = 10^{-4} \text{ mol/kg}$ (el coeficiente de actividad práctico de la molécula neutra H_4SiO_4 en solución puede considerarse igual a 1, así que la molalidad coincide con la actividad); y $m(\text{SiO}_2 \text{ amorfa}) = m(\text{H}_4\text{SiO}_4) = a(\text{H}_4\text{SiO}_4) = 10^{-2.71} \text{ mol/kg}$. Sabiendo que la sílice tiene un peso molecular de 60.08 u.m.a., las solubilidades del cuarzo- α y de la sílice amorfa se pueden expresar en mg/kg: $m(\text{cuarzo-}\alpha) = 60.08 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3 = 6.01 \text{ mg/kg}$; y $m(\text{SiO}_2 \text{ amorfa}) = 60.08 \cdot 10^{-2.71} \cdot 10^3 = 117.15 \text{ mg/kg}$.

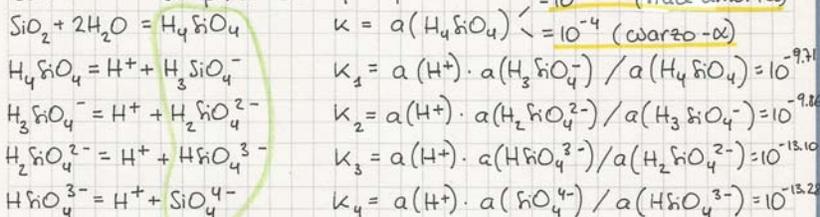
En realidad, el método empleado para calcular la solubilidad del cuarzo- α y de la sílice amorfa no toma en cuenta las contribuciones derivadas de la disociación en pasos de H_4SiO_4 , que es un ácido débil. Incorporando dichas contribuciones, y asumiendo que la actividad de cada especie silicatada disuelta es igual a su molalidad (comportamiento ideal en una solución muy diluida), la solubilidad total de la sílice es dada por: $m(\text{SiO}_2) = m(\text{H}_4\text{SiO}_4) + m(\text{H}_3\text{SiO}_4^-) + m(\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}) + m(\text{HSiO}_4^{3-}) + m(\text{SiO}_4^{4-})$. Expresando la concentración de cada especie silicatada en función de la constante de equilibrio de la disociación correspondiente, se obtiene: $m(\text{SiO}_2) = K \cdot \{1 + [K_1/a(\text{H}^+)] + [K_1 \cdot K_2/a(\text{H}^+)^2] + [K_1 \cdot K_2 \cdot K_3/a(\text{H}^+)^3] + [K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4/a(\text{H}^+)^4]\}$ (véase el **Bloc de notas 1.4**). Esta ecuación permite calcular la solubilidad del cuarzo- α y de la sílice amorfa en soluciones con cualquier valor de pH (**Figura 1.4**). Lo que se observa es que, en soluciones con $\text{pH} < 9$, el único término que contribuye a la solubilidad de la sílice es K , pues la alta concentración de H^+ en solución hace que las contribuciones derivadas de la disociación en pasos de H_4SiO_4 - es decir, $K \cdot K_1/a(\text{H}^+)$, $K \cdot K_1 \cdot K_2/a(\text{H}^+)^2$, $K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3/a(\text{H}^+)^3$ y $K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4/a(\text{H}^+)^4$ - se vuelvan despreciables; por otra parte, en soluciones que presentan valores de $\text{pH} > 9$, la solubilidad de la sílice aumenta exponencialmente, en relación con las contribuciones derivadas de la disociación en pasos de H_4SiO_4 , ahora más significativas debido al bajo valor de $a(\text{H}^+)$ en el denominador.

La solubilidad de la sílice depende también de la temperatura: en específico, considerando que la disolución de la sílice es una reacción endotérmica, la solubilidad de la sílice aumenta al aumentar la temperatura de la solución acuosa (**Figura 1.4**).

Bloc de notas 1.4. Se muestra el procedimiento para calcular la solubilidad de la sílice en soluciones acuosas muy diluidas, tomando en cuenta las contribuciones derivadas de la disociación en pasos de H_4SiO_4 , y expresando la concentración de cada especie silicatada en función de la constante de equilibrio de la reacción de disociación correspondiente.

Cálculo de la solubilidad de la sílice

Consideremos la reacción de disolución de SiO_2 , y las reacciones de disociación en pasos de H_4SiO_4 :



→ especies que contribuyen a la concentración de la sílice en solución

A partir de las constantes de equilibrio, las actividades de las especies silicatadas pueden expresarse como:

$$a(H_4SiO_4) = K$$

$$a(H_3SiO_4^-) = a(H_4SiO_4) \cdot K_1 / a(H^+) = K \cdot K_1 / a(H^+)$$

$$a(H_2SiO_4^{2-}) = a(H_3SiO_4^-) \cdot K_2 / a(H^+) = K \cdot K_1 \cdot K_2 / a(H^+)^2$$

$$a(HSiO_4^{3-}) = a(H_2SiO_4^{2-}) \cdot K_3 / a(H^+) = K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 / a(H^+)^3$$

$$a(SiO_4^{4-}) = a(HSiO_4^{3-}) \cdot K_4 / a(H^+) = K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 / a(H^+)^4$$

Considerando que las especies silicatadas tienen un comportamiento ideal (solución muy diluida), $a(i) = m(i)$ molalidad de cada especie

La solubilidad de la sílice puede expresarse como:

$$m(SiO_2) = a(SiO_2) = a(H_4SiO_4) + a(H_3SiO_4^-) + a(H_2SiO_4^{2-}) + a(HSiO_4^{3-}) + a(SiO_4^{4-})$$

$$m(SiO_2) = K + \frac{K \cdot K_1}{a(H^+)} + \frac{K \cdot K_1 \cdot K_2}{a(H^+)^2} + \frac{K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{a(H^+)^3} + \frac{K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{a(H^+)^4}$$

constantes

la solubilidad de SiO_2 es una función del pH

cuando $a(H^+)$ en solución es muy alta, $m(SiO_2) = K$

estos términos contribuyen de manera significativa a la concentración de SiO_2 en solución sólo cuando $a(H^+)$ es muy baja (soluciones con pH muy alcalino)

cuarzo- α :
 10^{-4} mol/kg

sílice amorfo:
 $10^{-2.71}$ mol/kg

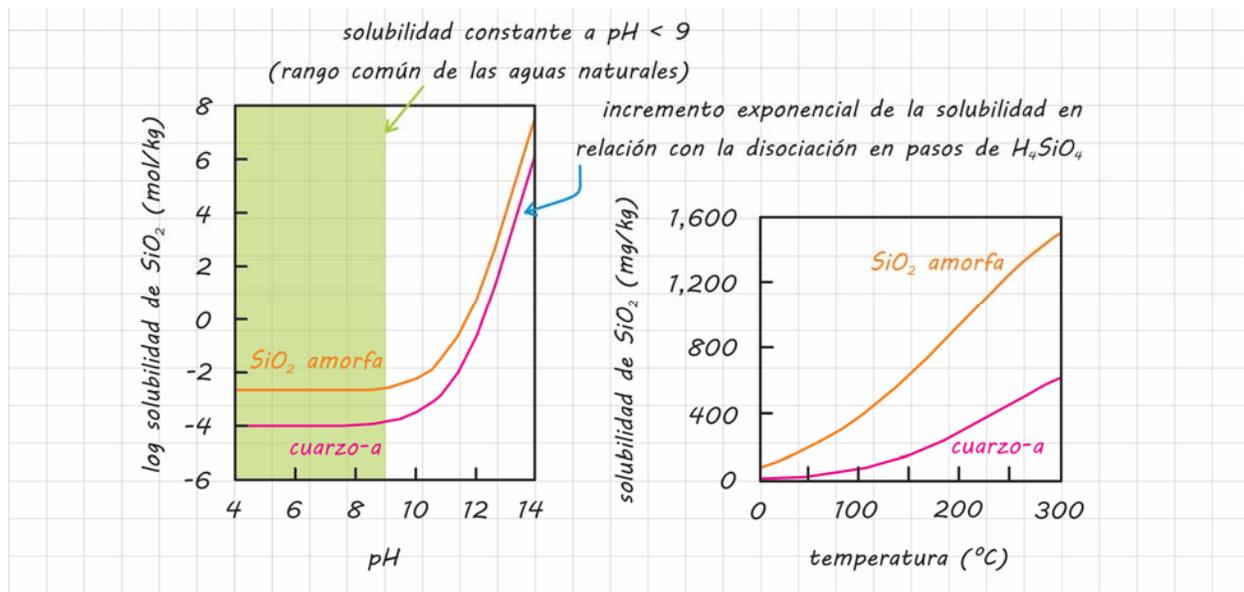


Figura 1.4. Solubilidad del cuarzo- α y de la sílice amorfa en función del pH y de la temperatura de la solución. Modificado de Misra (2012).

1.3 Disolución incongruente

La **disolución incongruente** es un proceso de disolución que produce una o más fases sólidas secundarias, además de especies disueltas.

Este proceso afecta la mayoría de los minerales silicatados que interactúan con las soluciones acuosas naturales. Puesto que la corteza superior presenta una composición promedio análoga a la de una granodiorita (roca ígnea compuesta de plagioclasa, feldespato potásico y cuarzo), la disolución incongruente de los feldespatos representa probablemente el mecanismo de meteorización dominante en la superficie terrestre.

La típica disolución incongruente del feldespato (ya sea anortita, albita o microclino) en aguas ácidas produce un mineral hidratado del grupo de las arcillas denominado caolinita, y al mismo tiempo libera cationes (Ca^{2+} , Na^+ o K^+), iones bicarbonato y ácido silícico en solución, de acuerdo a las reacciones: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$; $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{Na}^+ + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{HCO}_3^-$; $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{K}^+ + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{HCO}_3^-$.

En la disolución incongruente, la transformación del feldespato en arcilla ocurre por hidrólisis ácida, un proceso mediante el cual los cationes contenidos en la estructura del feldespato (Ca^{2+} , Na^+ o K^+) son remplazados por los iones hidrógeno derivados de la disociación del ácido carbónico presente en las aguas naturales.

Al secuestrar iones H^+ en la estructura de la caolinita y en las especies disueltas H_4SiO_4 y HCO_3^- , la hidrólisis del feldespato contribuye a amortiguar la acidez de las soluciones acuosas naturales, de manera similar a lo que ocurre durante la disolución congruente de la calcita en soluciones ácidas. Entonces, la disolución del CO_2 en el agua de la lluvia y del suelo; la consecuente disociación de H_2CO_3 ; el consumo de iones H^+ durante la disolución congruente e incongruente de carbonatos y silicatos; y la producción de HCO_3^- durante las mismas reacciones de meteorización; hacen que la mayoría de las aguas superficiales tengan un pH prácticamente

neutro, y que HCO_3^- sea la especie disuelta dominante (véase el párrafo 1.7 del Cuaderno de apuntes de Geoquímica de las aguas naturales).

Disolución incongruente de los feldespatos y diagramas de estabilidad mineral

Las reacciones que se llevan a cabo durante la meteorización química de una roca expuesta a la superficie terrestre son controladas principalmente por las características geoquímicas del ambiente, y pueden evaluarse mediante la aplicación de principios termodinámicos.

Consideremos por ejemplo la disolución incongruente del feldespato potásico (microclino) que produce caolinita y iones disueltos: $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{K}^+ + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$. Dado que H_2O y las fases sólidas involucradas se consideran sustancias puras, su actividad es igual a 1, por lo que la constante de equilibrio de la reacción puede expresarse como: $K = \frac{a(\text{K}^+)^2 \cdot a(\text{H}_4\text{SiO}_4)^4}{a(\text{H}^+)^2} = 10^{-6.798}$; esto implica que el equilibrio microclino-caolinita está gobernado esencialmente por la composición química de la solución acuosa.

Usando los logaritmos para linealizar la ecuación de la constante de equilibrio, se obtiene: $\log K = \log 10^{-6.798} = 2 \cdot \log a(\text{K}^+) + 4 \cdot \log a(\text{H}_4\text{SiO}_4) - 2 \cdot \log a(\text{H}^+) = 2 \cdot \log [a(\text{K}^+)/a(\text{H}^+)] + 4 \cdot \log a(\text{H}_4\text{SiO}_4)$. Reorganizando la ecuación, se obtiene: $\log [a(\text{K}^+)/a(\text{H}^+)] = -2 \cdot \log a(\text{H}_4\text{SiO}_4) + 0.5 \cdot \log 10^{-6.798}$, que es la ecuación de una recta del tipo $y = mx + b$ en un diagrama de $\log [a(\text{K}^+)/a(\text{H}^+)]$ (eje y) contra $\log a(\text{H}_4\text{SiO}_4)$ (eje x) (Figura 1.5). Cualquier solución cuya composición se grafique a lo largo de dicha recta (límite de reacción microclino-caolinita) estará en equilibrio con ambos minerales; en cambio, si la composición de la solución se grafica afuera de la línea de reacción, la solución estará en equilibrio con sólo uno de los dos minerales.

La caolinita no es el único producto de la disolución incongruente del feldespato potásico: de hecho, dependiendo de las condiciones del ambiente acuoso, el microclino podría alterarse a muscovita; y tanto la muscovita como la caolinita podrían convertirse en gibbsita (Figura 1.5). Usando un procedimiento análogo al que se ha empleado para el sistema microclino-caolinita, se pueden obtener los límites de reacción para las otras parejas de minerales involucrados en la meteorización del feldespato, y así delinear los campos de estabilidad de cada fase sólida en el diagrama de $\log [a(\text{K}^+)/a(\text{H}^+)]$ contra $\log a(\text{H}_4\text{SiO}_4)$.

Los **diagramas de estabilidad de los minerales** así contruidos son extremadamente útiles, pues proporcionan información sobre las características composicionales que debe presentar cierta solución para que un mineral o una asociación de minerales coexista en equilibrio con ella; sobre las condiciones necesarias para que cierto mineral se altere a otro; y sobre los cambios químicos que ocurren en la solución por efecto de la meteorización.

Para ilustrar de manera cualitativa la utilidad de los diagramas de estabilidad de los minerales, se propone el ejemplo de una solución acuosa de composición X_1 que entra en contacto con una roca que contiene microclino (Figura 1.5). Dado que la composición de la solución se encuentra en el campo de estabilidad de la gibbsita, el microclino reaccionará con la solución para formar gibbsita de acuerdo a la reacción: $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{K}^+ + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$. Dado que la reacción determina un aumento de K^+ y H_4SiO_4 en la solución, acompañado por un consumo de H^+ , la solución se desplazará desde la composición inicial X_1 hacia la composición X_2 (la pendiente del camino X_1 - X_2 está determinada por la estequiometría de la reacción). Una vez que la solución adquiere la composición X_2 , ubicada en el límite de reacción gibbsita-caolinita, microclino y gibbsita empezarán a convertirse en caolinita de acuerdo a la reacción: $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{K}^+ + \text{H}_2\text{O}$. Hasta que la gibbsita esté presente en el sistema,

la reacción provocará un incremento de $a(K^+)/a(H^+)$ en la solución, sin que ocurran variaciones en la abundancia de H_4SiO_4 (la reacción no involucra dicho ácido): es decir, la solución se desplazará desde la composición X_2 hacia la composición X_3 , donde X_3 es la composición que tendrá la solución en el momento en que la última partícula de gibbsita se convertirá en caolinita. Una vez consumida toda la gibbsita, el microclino seguirá convirtiéndose en caolinita según la reacción: $2KAlSi_3O_8 + 9H_2O + 2H^+ \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ + 4H_4SiO_4$, durante la cual la solución seguirá el patrón diagonal X_3 - X_4 , enriqueciéndose progresivamente en K^+ y H_4SiO_4 , y empobreciéndose en H^+ . El punto X_4 marca la composición de la solución con la cual caolinita y microclino coexisten en equilibrio.

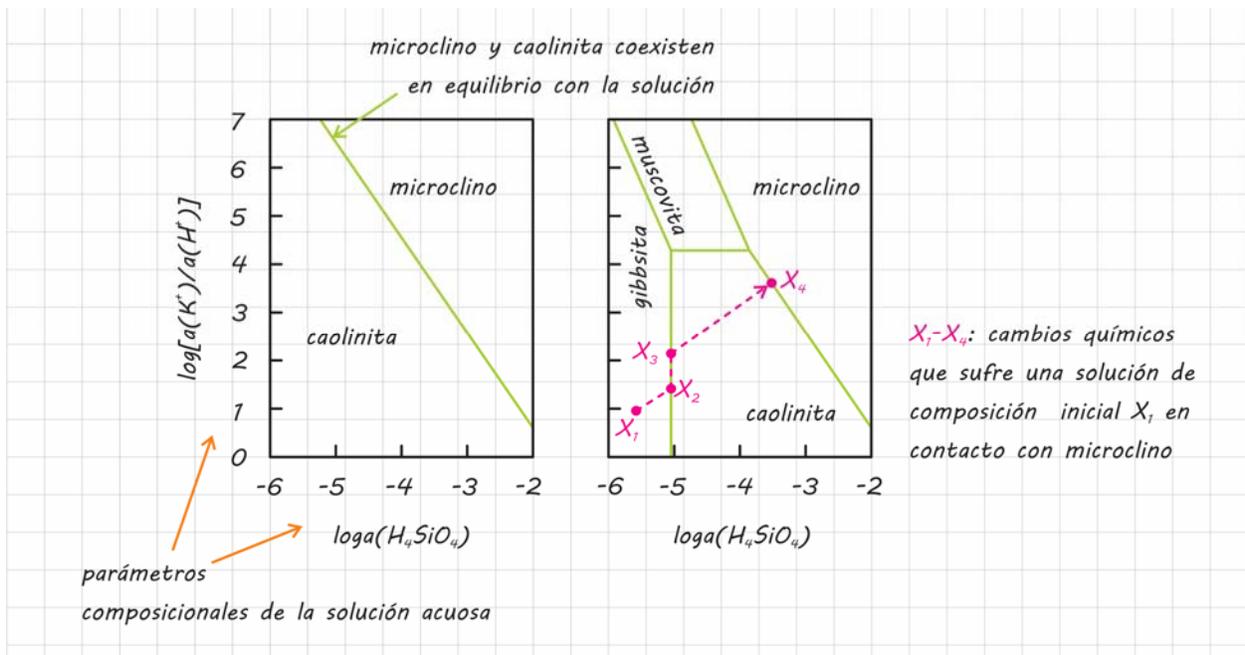


Figura 1.5. Diagramas de estabilidad del microclino y de sus productos de meteorización en solución acuosa, en condiciones de temperatura y presión estándar (25 °C y 1 bar). Modificado de Misra (2012).

1.4 Procesos de oxidación-reducción

Estado de valencia y comportamiento geoquímico de los elementos

Muchos elementos químicos, como por ejemplo Fe, Cr, Mn, Cu, U, As, C y S, existen en la naturaleza en más de un estado de valencia (Tabla 1.1). El **estado de valencia** (denominado también **número de valencia** o **número de oxidación**) se define como la carga eléctrica que un átomo adquiriría si formara iones en solución; y se define con base en unos criterios sencillos que se indican en el **Bloc de notas 1.5**.

El número de valencia de un elemento puede afectar significativamente su comportamiento geoquímico. Por ejemplo, Fe^{2+} es mucho más soluble que Fe^{3+} , por lo que el hierro es comúnmente transportado como especie disuelta Fe^{2+} en las soluciones acuosas, mientras que precipita formando compuestos de Fe^{3+} como la hematita (Fe_2O_3) o la goethita ($FeOOH$). En cambio, U^{4+} es menos soluble respecto a U^{6+} , por lo que el uranio es transportado principalmente como especie disuelta U^{6+} , y precipita formando minerales de U^{4+} como la

uraninita (UO_2). Por otra parte, Cr^{3+} es relativamente insoluble, mientras que Cr^{6+} forma complejos aniónicos como CrO_4^{2-} o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que, además de ser solubles, presentan un alto grado de toxicidad.

| ELEMENTO | ESTADO DE VALENCIA |
|-----------|--|
| hierro | Fe^{2+} , Fe^{3+} |
| chromo | Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} |
| manganeso | Mn^{2+} , Mn^{4+} , Mn^{7+} |
| cobre | Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+} |
| uranio | U^{4+} , U^{6+} |
| arsénico | As^{3+} , As^{5+} |
| carbono | C^{-4} , C^0 , C^{2+} , C^{4+} |
| azufre | S^{-2} , S^0 , S^{4+} , S^{6+} |

Tabla 1.1. Estados de valencia de algunos elementos químicos de relevancia ambiental.

Bloc de notas 1.5. Se indican algunos criterios a seguir para asignar un número de valencia a los elementos químicos.

Criterios para asignar el número de valencia a los elementos

- La valencia de cualquier elemento en forma pura, incluyendo los elementos poliatómicos, es 0.

 $\overset{0}{\text{H}}_2, \overset{0}{\text{O}}_2$
- La suma de los números de valencia que se asignen a los átomos de una molécula neutra debe ser 0.

 $\overset{+2}{\text{Fe}}_2 \overset{+4}{\text{Si}} \overset{-2}{\text{O}}_4 \quad +2 \cdot 2 + 4 \cdot 1 - 2 \cdot 4 = 0$
- La suma de los números de valencia que se asignen a los átomos de un compuesto iónico debe ser igual a la carga real del complejo.

 $\overset{+1}{\text{H}}_2 \overset{+3}{\text{As}} \overset{-2}{\text{O}}_3 \quad +1 \cdot 2 + 3 \cdot 1 - 2 \cdot 3 = -1$
- El hidrógeno tiene valencia +1 en la mayoría de los compuestos (sólo en los hidruros tiene valencia -1).

 $\overset{+2}{\text{Ca}} \overset{-1}{\text{H}}_2$ $\overset{+1}{\text{H}}_2 \overset{-2}{\text{O}}$
- El oxígeno tiene valencia -2 en la mayoría de los compuestos (en los peróxidos su valencia es -1).

 $\overset{+1}{\text{H}}_2 \overset{-1}{\text{O}}_2$ $\overset{+2}{\text{Fe}} \overset{-2}{\text{O}}$

Las reacciones redox

Las reacciones de **oxidación-reducción (redox)** son reacciones de meteorización química que involucran la transferencia de electrones de un átomo a otro, produciendo un cambio en el estado de valencia de los elementos involucrados. En particular, el elemento que pierde electrones se oxida, incrementando su número de valencia (proceso de **oxidación**); mientras que el elemento que recibe los electrones se reduce (proceso de **reducción**), disminuyendo su número de oxidación.

La tendencia de un elemento químico a donar o recibir electrones depende esencialmente de su electronegatividad. Por lo general, los elementos más electronegativos tienden a recibir electrones, mientras que los elementos menos electronegativos tienden a donarlos. El receptor de electrones más común y abundante en la naturaleza es el oxígeno.

Un ejemplo muy sencillo de reacción redox está representado por la meteorización química del hierro metálico que, en contacto con el oxígeno de la atmósfera, se transforma en hematita: $2\text{Fe} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 1.6). El hierro metálico se oxida, perdiendo 3 electrones y adquiriendo valencia +3 en la hematita; mientras que el oxígeno se reduce, recibiendo los electrones liberados por el hierro, y adquiriendo valencia -2 en la hematita.



Figura 1.6. La oxidación de un clavo de hierro en contacto con el oxígeno atmosférico produce hematita, un óxido de hierro de color típicamente rojizo, en el cual Fe está presente en su estado oxidado (valencia +3), mientras que el oxígeno se encuentra en su estado reducido (valencia -2).

Ambientes oxidantes, reductores, y potencial redox (Eh)

Un ambiente que presenta una alta disponibilidad de electrones, en relación con un exceso de elementos donadores respecto a los receptores, se describe como **reductor**. Por otra parte, un sistema que presenta una baja disponibilidad de electrones, en relación con un exceso de elementos receptores respecto a los donadores, se denomina **oxidante**.

Para caracterizar la disponibilidad de electrones, y así definir el estado redox de un ambiente, se utiliza un parámetro denominado **potencial redox (Eh)**. El potencial redox es una medición eléctrica (se mide en volts) que muestra la tendencia de una solución acuosa a recibir electrones provenientes de un electrodo de referencia, es decir, su tendencia a reducirse, oxidando las otras especies presentes en el sistema.

Para medir el Eh de un ambiente acuoso (agua del mar, sedimento lacustre, agua de pantanos...), se sumerge un electrodo de platino en la solución, y se lee el voltaje que desarrolla respecto a un electrodo de referencia. Valores altos del voltaje (y por ende de Eh) indican que el ambiente es oxidante, es decir, tiende a recibir electrones; mientras que valores bajos o negativos del voltaje (y de Eh) indican que el ambiente es reductor, es decir, tiende a ceder electrones.

Los diagramas Eh-pH

El poder oxidante y el grado de acidez de un ambiente acuoso son los principales parámetros que gobiernan el equilibrio de las fases minerales y de las especies disueltas que en él coexisten. Por esta razón, los campos de estabilidad de los minerales, y los campos de predominancia de las especies acuosas presentes en solución, suelen representarse en diagramas de Eh contra pH, conocidos como **diagramas Eh-pH**.

Los diagramas Eh-pH son extremadamente útiles para interpretar los cambios mineralógicos que ocurren en rocas y suelos sujetos a meteorización química, o eventuales reacciones de corrosión que pueden sufrir los metales; y permiten evaluar las condiciones que fomentan la movilidad de elementos potencialmente tóxicos para el hombre y el ecosistema, y su transporte como especies disueltas en las aguas naturales.

El rango de condiciones de Eh y pH que permiten la estabilidad de un metal en un ambiente acuoso natural, ya sea como fase mineral o como especie disuelta, está definido por la **ventana de existencia del agua líquida**, es decir, por los valores de Eh y pH que permiten la existencia de agua líquida en la superficie terrestre o en proximidad de ella (Figura 1.7). El límite superior de la ventana define las condiciones de Eh y pH rebasadas las cuales el agua líquida se oxidaría, liberando oxígeno: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$; mientras que el límite inferior define las condiciones por debajo de las cuales el agua se reduciría, liberando hidrógeno: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$. Ambos límites están definidos por líneas diagonales, debido a que las reacciones de oxidación y reducción del agua líquida involucran tanto un intercambio de iones hidrógeno como de electrones (es decir, dependen tanto de los valores de Eh como de pH).

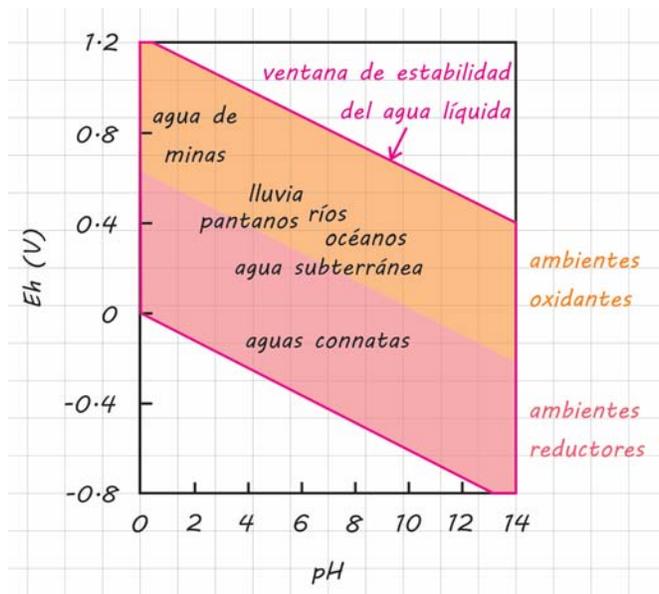


Figura 1.7. Diagrama Eh-pH que muestra las condiciones que permiten la existencia de agua líquida en la superficie terrestre o en proximidad de ella; y los valores de Eh y pH que caracterizan los principales ambientes acuosos naturales. Modificado de Gill (2015).

La ventana de estabilidad del agua líquida incluye todos los ambientes acuosos naturales, cada uno de los cuales presenta un rango característico de valores de Eh y pH (Figura 1.7). Puesto que el oxígeno es el agente oxidante por antonomasia, los ambientes acuosos que se encuentran en contacto directo con el oxígeno de la atmósfera son típicamente oxidantes, y presentan valores altos de Eh, distribuyéndose en la parte superior de la ventana del agua líquida (Figura 1.7). En estas condiciones, los elementos presentan los estados de valencia más altos (por ejemplo, Cu^{2+} , Fe^{3+} , As^{5+} , S^{6+}), y se estabilizan minerales ricos en oxígeno, como sulfatos (S^{6+}), óxidos e hidróxidos. Por otra parte, los ambientes pantanosos, los que están sumergidos en agua y los que se encuentran por debajo del nivel freático, sobre todo si son ricos en materia orgánica, tienden a ser reductores, y presentan valores de Eh más bajos, distribuyéndose en la parte inferior de la ventana del agua líquida (Figura 1.7). En estas condiciones, los metales presentan

reacción involucra un intercambio de iones hidrógeno y electrones, por lo que depende tanto del pH como del Eh).

El equilibrio entre la especie disuelta Fe^{3+} y la hematita puede expresarse como: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$, y está representado por una línea vertical. En este caso, la reacción involucra una transferencia de iones hidrógeno y por ende es sensible al pH de la solución, mientras que es independiente del Eh (Fe^{3+} no cambia su estado de valencia).

En la **Figura 1.9** se muestran dos diagramas Eh-pH en los cuales un metal (cobre) y un metaloide (arsénico) son estables en sistemas que incluyen azufre y dióxido de carbono además de oxígeno y agua. La composición del ambiente acuoso juega un papel fundamental en determinar el tipo de especies disueltas y las fases minerales que se pueden formar en distintas condiciones de Eh y pH; en específico, la presencia de azufre y dióxido de carbono en los sistemas considerados fomenta la precipitación de sulfuros y carbonatos, además de óxidos.

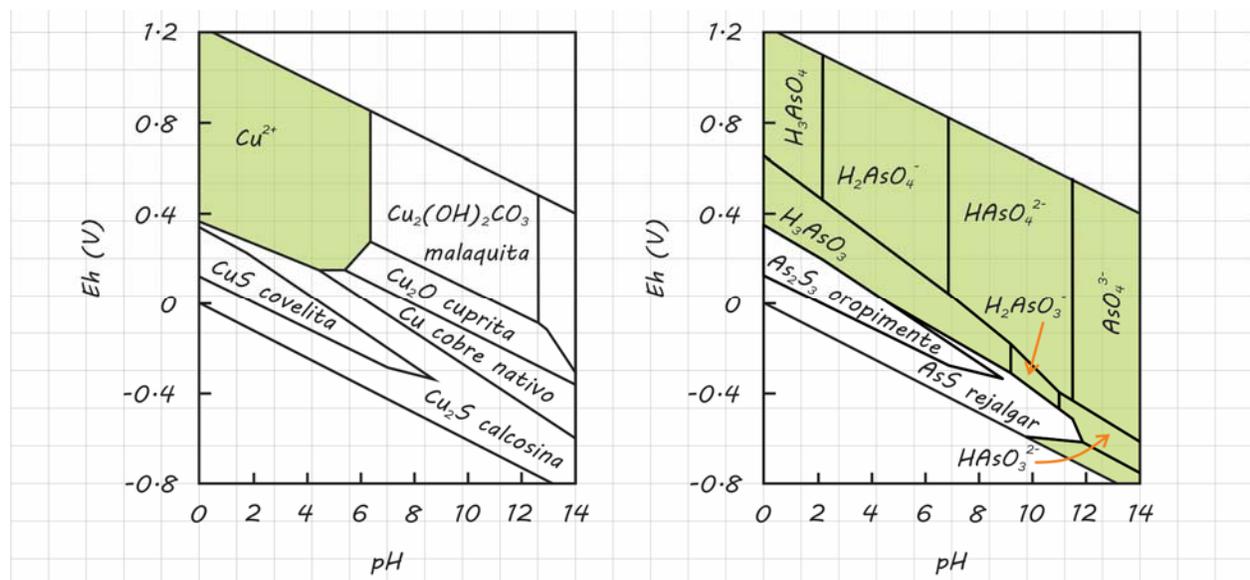


Figura 1.9. Diagramas Eh-pH de cobre y arsénico (temperatura de 25 °C y presión de 1 bar; actividad de Cu y As = 10^{-6} mol/kg; contenido de CO_2 = 400 ppm; cantidad total de azufre = 10^{-2} mol/kg). Los campos verdes resaltan las condiciones de Eh y pH bajo las cuales Cu y As existen como especies solubles. Modificado de Ryan (2014).

El diagrama Eh-pH del cobre indica que este metal, que presenta cierto grado de toxicidad, es soluble sólo en soluciones ácidas y oxidantes, en las que aparece como catión simple (Cu^{2+}); mientras que en aguas neutras o alcalinas tiende a precipitar en minerales que varían desde sulfuros en condiciones reductoras, a cobre nativo en condiciones transicionales, a óxidos y carbonatos en condiciones oxidantes.

A diferencia del cobre, el arsénico tiende a formar complejos aniónicos solubles en un rango extremadamente amplio de valores de Eh y pH, en los cuales está presente tanto en su estado reducido (3+) como en su estado oxidado (5+). Dicho metaloide es insoluble únicamente en condiciones altamente reductoras, en las cuales precipita formando minerales del grupo de los sulfuros. El hecho de que el arsénico pueda ser movilizado como especie disuelta en las aguas naturales bajo condiciones tan diversas de Eh y pH lo hace un elemento potencialmente más

peligroso respecto a otros metales pesados igualmente dañinos para la salud, pero menos solubles.

La oxidación de los sulfuros y el problema del drenaje ácido de minas

La **pirita** (FeS_2) representa el sulfuro más abundante en las rocas y en los depósitos de sulfuros metálicos. Cuando la pirita es expuesta a un agente oxidante, ésta se meteoriza de acuerdo con la reacción: $4\text{FeS}_2 + 15\text{O}_2 + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$. Como indica la reacción, la oxidación de la pirita produce un hidróxido de Fe^{3+} denominado limonita, y una especie disuelta representada por ácido sulfúrico (azufre con estado de oxidación +6) (Figura 1.10). Considerando que H_2SO_4 es un ácido fuerte, que en agua se disocia casi por completo de acuerdo con la reacción: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$; es evidente que la oxidación de la pirita, a diferencia de los procesos de disolución de carbonatos y silicatos examinados anteriormente, determina una dramática acidificación de las soluciones acuosas.

Además de la meteorización de la pirita, la oxidación de otros sulfuros, como la calcopirita (CuFeS_2), la calcosina (Cu_2S), la covelita (CuS), la esfalerita (ZnS) o la galena (PbS), contribuye a incrementar el grado de acidez de las aguas con las que entran en contacto, así como la cantidad de metales disueltos (por ejemplo: $2\text{CuFeS}_2 + 17.5\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$; Figura 1.10).

METEORIZACIÓN QUÍMICA DE LOS SULFUROS

la disociación del ácido sulfúrico produce drenaje ácido

$$4\text{FeS}_2 + 15\text{O}_2 + 14\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 16\text{H}^+ + 8\text{SO}_4^{2-}$$

$$2\text{CuFeS}_2 + 17.5\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{SO}_4^{2-}$$

liberación de metales en solución

la oxidación de los sulfuros en ambiente acuoso se reconoce fácilmente por el color amarillento-rojizo del agua, proporcionado por los precipitados de Fe^{3+}

Figura 1.10. La meteorización de los sulfuros determina una acidificación de las aguas, y un incremento en la cantidad de metales disueltos, generando serios problemas de contaminación ambiental. La fotografía (<http://protectecuador.org/portfolio/acid-mine-drainage/>) muestra el drenaje ácido producido por la Marcopper Mining Corporation en las Filipinas.

La oxidación de los sulfuros puede reducir el pH de las aguas hasta valores entre 2 y 4, y provoca la disolución de metales potencialmente tóxicos como cobre, plomo, mercurio, plata, cadmio o arsénico; por estas razones, cuando estas aguas entran en contacto con los sistemas de aguas superficiales y subterráneas, pueden generar serios problemas de contaminación ambiental.

El drenaje ácido que se genera en respuesta a la oxidación de los sulfuros está típicamente asociado con la explotación de depósitos de sulfuros metálicos (por esto a menudo se indica como **drenaje ácido de minas**), pues las actividades mineras y el procesamiento de los

materiales generan grandes volúmenes de rocas de desecho ricas en sulfuros, que quedan expuestas a la lluvia y al drenaje superficial.

Para enfrentar el problema del drenaje ácido de minas, es necesario minimizar la generación de ácido en la fuente, procurando evitar el contacto entre el material rico en sulfuros y los agentes oxidantes; e impedir que los efluentes ácidos ingresen a los sistemas de aguas superficiales, mediante la instalación de barreras adecuadas. Para que las soluciones acuosas no alcancen valores de pH muy bajos, la roca de desecho rica en sulfuros suele mezclarse con materiales capaces de neutralizar el ácido, como caliza molida ($\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), cal o hidróxidos de aluminio. Asimismo, para reducir el proceso de oxidación, las rocas de desecho ricas en sulfuros se suelen cubrir con suelo, o con cubiertas sintéticas que impidan la infiltración de aire y agua en el sistema. Por otra parte, para evitar que los efluentes ácidos se descarguen en el sistema de drenaje local, dichas aguas pueden ser recolectadas y tratadas químicamente en plantas ubicadas en la misma área de la mina, con el objetivo de neutralizar su acidez, e inducir la precipitación de los metales en un lodo. Esta medida preventiva, sin embargo, genera otro problema, representado por la eliminación de los lodos potencialmente tóxicos.

2. LOS MINERALES ARCILLOSOS Y SUS INTERACCIONES CON LAS AGUAS NATURALES

Los minerales arcillosos son un grupo muy diverso y abundante de filosilicatos de grano fino, que se forman por la meteorización química de las rocas expuestas en la superficie terrestre o en proximidad de ella. Considerando que dichos minerales son los que dominan la fracción más fina del sedimento (sedimento de tamaño “arcilla”, $< 2 \mu\text{m}$), los términos “arcilla” y “minerales arcillosos” se usan a menudo como sinónimos, aunque en realidad la fracción fina del sedimento puede incluir otros minerales en menores proporciones, como óxidos e hidróxidos.

Por su tamaño fino, y por el hábito foliado que les proporciona una alta relación superficie/volumen, los minerales arcillosos son altamente reactivos, y de hecho representan las fases reactivas más abundantes en sistemas de baja temperatura como suelos y sedimentos. Por esta característica, los minerales arcillosos tienen un notable impacto ambiental, pues desempeñan un papel clave en la adsorción, transporte y/o liberación de metales y otros potenciales contaminantes en las soluciones acuosas naturales; y controlan la disponibilidad de nutrientes para las plantas en los suelos.

En esta unidad temática se describirán las características mineralógicas de los principales grupos de minerales arcillosos; y se examinarán los procesos de adsorción e intercambio iónico a través de los cuales las arcillas interactúan con las aguas naturales.

2.1 Estructura de los minerales arcillosos

Los minerales arcillosos están conformados por hojas de tetraedros silicio-oxígeno (cada catión Si^{4+} está rodeado por 4 iones O^{2-}) alternadas a hojas de octaedros (cationes Al^{3+} o Mg^{2+} rodeados por 6 aniones O^{2-} u OH^-), las cuales se unen entre sí al compartir oxígenos (Figura 2.1). En las hojas tetraédricas, cada tetraedro comparte sus tres oxígenos basales con los tetraedros adyacentes, formando un patrón hexagonal, mientras que el cuarto oxígeno es compartido con la hoja octaédrica presente en la misma celda unitaria.

Por otra parte, las hojas octaédricas pueden presentar estructuras tipo gibbsita $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ o tipo brucita $[\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$, dependiendo del catión que ocupa los sitios de coordinación 6. Para garantizar la neutralidad eléctrica, Al^{3+} ocupa sólo dos de cada tres sitios disponibles en la hoja octaédrica, por lo que ésta adquiere una estructura “dioctaédrica” similar a la del hidróxido de aluminio (gibbsita); mientras que Mg^{2+} ocupa todos los sitios octaédricos disponibles, por lo que la hoja adquiere una estructura “trioctaédrica” similar a la del hidróxido de magnesio (brucita).

Con base en la proporción entre hojas de tetraedros y hojas de octaedros en la celda unitaria, los minerales arcillosos se dividen en **arcillas 1:1** (celda unitaria conformada por una capa de tetraedros de Si y una capa de octaedros de Al o Mg) y **arcillas 2:1** (celda unitaria conformada por una hoja de octaedros de Al o Mg colocada entre dos capas de tetraedros de Si). En ambos casos, el espacio entre una celda unitaria y otra se denomina **intercapa** (Figura 2.1).

Aunque por lo general los sitios tetraédricos están ocupados por el silicio, y las hojas octaédricas por magnesio o aluminio, a menudo en los minerales arcillosos ocurren procesos de sustitución del catión Si^{4+} por parte de Al^{3+} ; o sustituciones entre Al^{3+} , Mg^{2+} y Fe^{2+} en las hojas octaédricas. Dichas sustituciones pueden generar un desbalance de cargas, por el cual las celdas unitarias de los minerales arcillosos adquieren una carga negativa. El desarrollo de carga negativa en las arcillas suele ser neutralizado mediante la **adsorción** de cationes, es decir, la adhesión de cationes de la solución a la superficie del mineral, generalmente en correspondencia de la intercapa.

Los procesos de sustitución y adsorción modifican la estructura de los minerales arcillosos, generando una diversidad de arcillas composicionalmente y mineralógicamente más complejas.

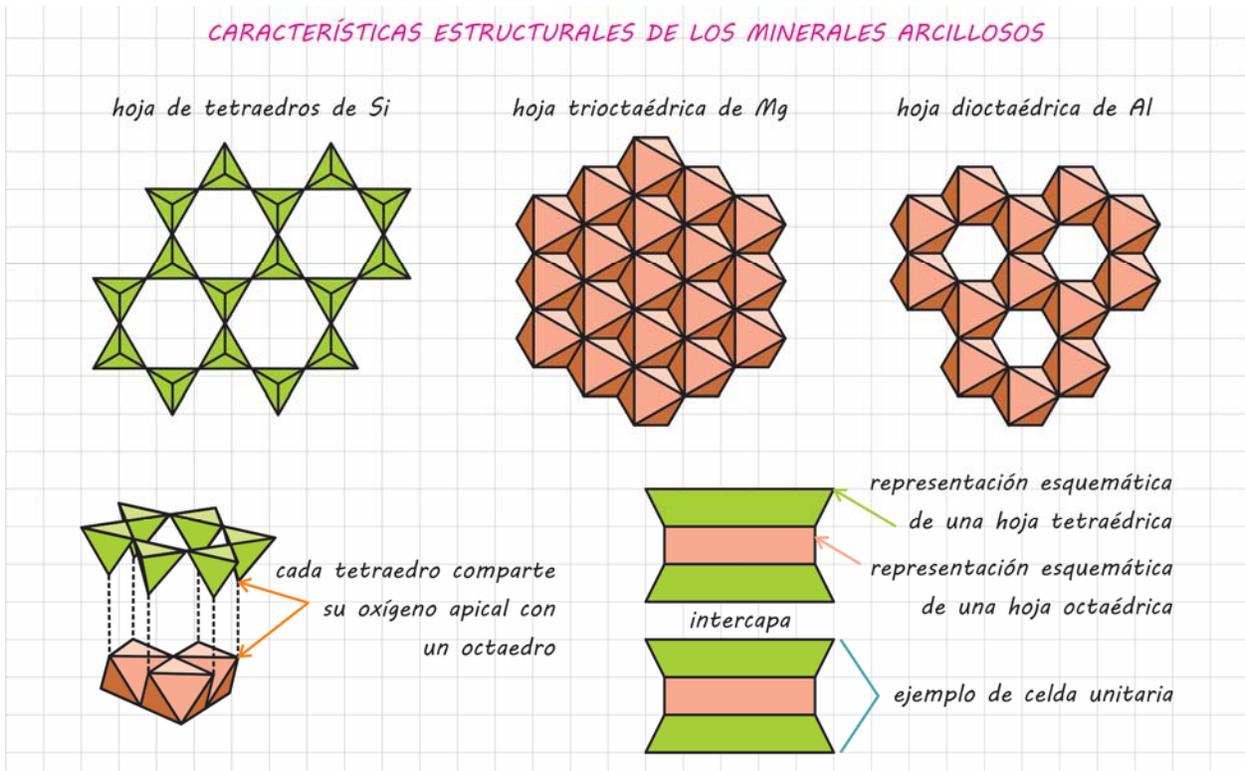


Figura 2.1. Representaciones esquemáticas de las hojas de tetraedros de silicio, y de las hojas de octaedros de magnesio y aluminio, cuya repetición caracteriza la estructura de los filosilicatos. Modificado de Ryan (2014).

2.2 Características mineralógicas de los principales grupos de minerales arcillosos

Arcillas 1:1

En las arcillas 1:1, la celda unitaria está conformada por una hoja de octaedros de Al o Mg enlazada a una hoja de tetraedros de Si. Los ejemplos más sencillos de arcillas 1:1 están representados por la **caolinita** $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, en la cual los sitios octaédricos están ocupados por Al^{3+} ; y por el **serpentino** $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$, que presenta hojas trioctaédricas de Mg^{2+} (Figura 2.2).

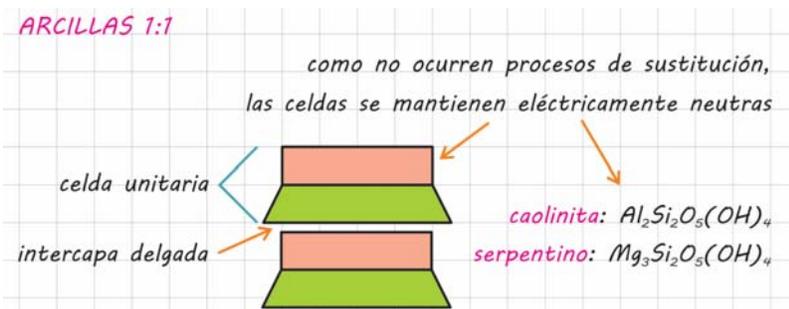


Figura 2.2. Representación esquemática de la estructura de las arcillas 1:1. Modificado de Ryan (2014).

Tanto en la caolinita como en el serpentino, las cargas positivas y negativas de la celda unitaria se balancean, por lo que las celdas se mantienen eléctricamente neutras. Por esta razón, las arcillas 1:1 tienen una capacidad de adsorción muy limitada.

En las arcillas 1:1, las celdas unitarias se enlazan una con otra por medio de puentes de hidrógeno, que son bastante fuertes como para generar una estructura muy compacta. La intercapa entre las celdas es entonces muy delgada, por lo que los cationes de la solución no logran incorporarse a ella (Figura 2.2).

Arcillas 2:1

En las arcillas 2:1, la celda unitaria está conformada por una hoja de octaedros de Al o Mg colocada entre dos capas de tetraedros de Si. Los ejemplos más sencillos de arcillas 2:1 están representados por la **pirofilita** $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]$, en la cual los sitios octaédricos están ocupados por Al^{3+} ; y por el **talco** $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$, que presenta hojas trioctaédricas de Mg^{2+} (Figura 2.3). Tanto en la pirofilita como en el talco, las cargas positivas y negativas de la celda unitaria se balancean, por lo que las celdas se mantienen eléctricamente neutras. En estos minerales, las celdas unitarias son unidas por medio de fuerzas de Van der Waals, que generan una intercapa de grosor modesto (Figura 2.3).

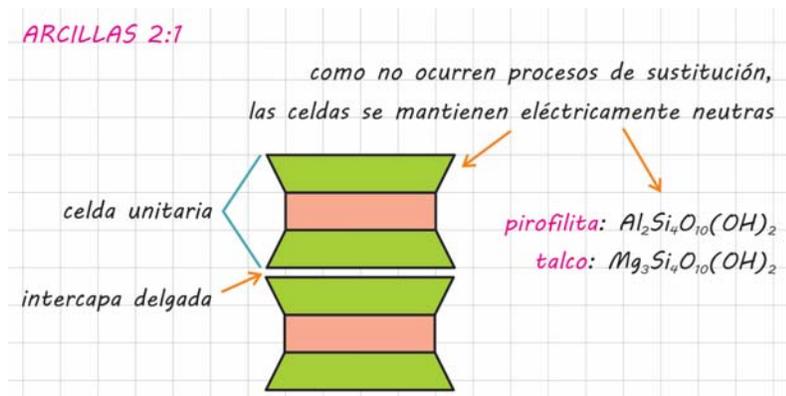


Figura 2.3. Representación esquemática de la estructura de arcillas 2:1 como la pirofilita y el talco. Modificado de Ryan (2014).

Cuando en la estructura básica de la pirofilita y del talco ocurren procesos de sustitución catiónica, se generan arcillas 2:1 composicionalmente y mineralógicamente más complejas, como las esmectitas, las illitas o las cloritas.

Grupo de las esmectitas

Las esmectitas son arcillas 2:1 en las cuales procesos de sustitución entre Mg^{2+} , Fe^{2+} y Al^{3+} en los sitios octaédricos, y la sustitución de Si^{4+} por parte de Al^{3+} en las hojas tetraédricas, generan una carga negativa en la celda unitaria. Para neutralizar dicha carga, las esmectitas adsorben cationes de la solución, los cuales se incorporan a la intercapa (Figura 2.4). Dependiendo de la composición del sistema acuoso, los cationes adsorbidos pueden estar representados por bases como Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} ; metales de transición como Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ; o incluso compuestos orgánicos o pesticidas.

Dado que la carga negativa que se desarrolla en la celda de las esmectitas sólo varía entre -0.3 y -0.5, los cationes adsorbidos para neutralizarla no logran enlazarse de manera efectiva a las celdas, por lo que pueden ser intercambiados fácilmente con otros cationes de la solución. Por

esta razón, las esmectitas presentan una buena **capacidad de intercambio catiónico** con la solución.

Considerando que los cationes adsorbidos en la intercapa no forman enlaces muy fuertes, las fuerzas que mantienen unidas las celdas unitarias son relativamente débiles. Esto permite la penetración de agua en las intercapas, provocando una hidratación y un notable hinchamiento del mineral (**Figura 2.4**). La capacidad de hinchamiento es una característica distintiva de las esmectitas, que de hecho se conocen también como **arcillas expansivas**.

Por su capacidad de adsorción e intercambio catiónico, así como por su capacidad de hinchamiento, las esmectitas son particularmente importantes para el medio ambiente. De hecho, considerando que las esmectitas hidratadas son muy impermeables, y que tienen un gran potencial para adsorber metales traza y otras sustancias tóxicas, estas arcillas son empleadas comúnmente en vertederos y depósitos de desechos peligrosos, en donde funcionan como barreras físicas y químicas que obstaculizan la dispersión de los contaminantes.

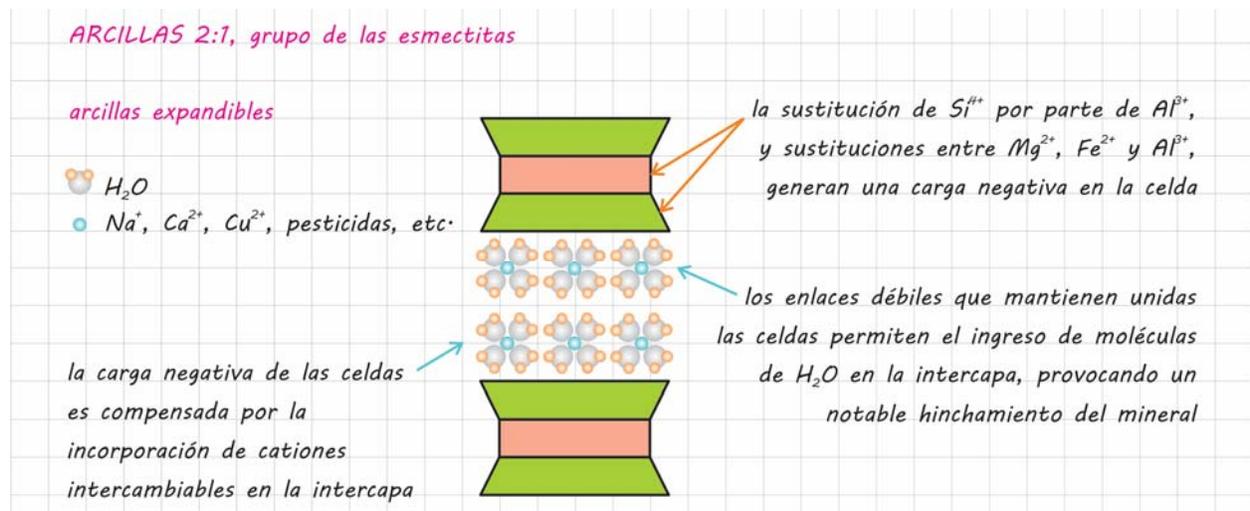


Figura 2.4. Estructura esquemática de una esmectita. Modificado de Ryan (2014).

Grupo de las illitas (micas de tamaño arcilla)

En las illitas, la sustitución de un Si^{4+} por parte de Al^{3+} produce una carga negativa en la celda unitaria, la cual es balanceada mediante la adsorción de un catión K^+ de la solución, que se incorpora a la intercapa (**Figura 2.5**). Dado que el desbalance de carga se produce en la hoja tetraédrica, el catión de potasio forma enlaces bastante fuertes con dicha lámina, por lo que se mantiene estable en la intercapa, y no suele ser intercambiado con otros cationes de la solución. Entre los minerales del grupo de las illitas, los principales son la **muscovita** [$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$] y la **biotita** [$K(Mg,Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$]: en ambas fórmulas, K representa el elemento adsorbido en la intercapa; los términos Al_2 y $(Mg,Fe)_3$ indican los cationes presentes en las hojas octaédricas; y el término (Si_3Al) indica los cationes que ocupan los sitios tetraédricos.

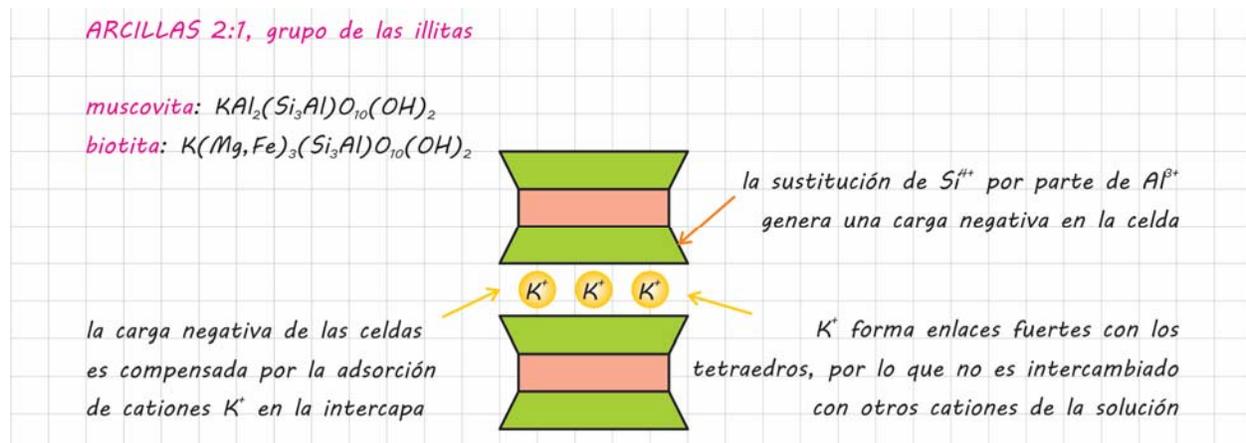


Figura 2.5. Representación esquemática de la estructura de una arcilla 2:1 perteneciente al grupo de las illitas. Modificado de Ryan (2014).

Grupo de las cloritas

En las cloritas, la carga negativa generada por las sustituciones que ocurren en los sitios tetraédricos de la celda 2:1 es compensada por la introducción de una hoja octaédrica cargada positivamente en la intercapa. Por ejemplo, la introducción de una hoja $[Mg_2Al(OH)_6]^{1+}$ en la intercapa de una arcilla con fórmula $[Mg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]^{1-}$ produce una **clorita** de fórmula $(Mg_2Al)Mg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ (Figura 2.6), en la cual el término (Mg_2Al) indica los cationes presentes en la hoja octaédrica incorporada a la intercapa; mientras que los términos Mg_3 y (Si_3Al) indican los cationes presentes en las hojas octaédricas y tetraédricas de la celda 2:1, respectivamente.

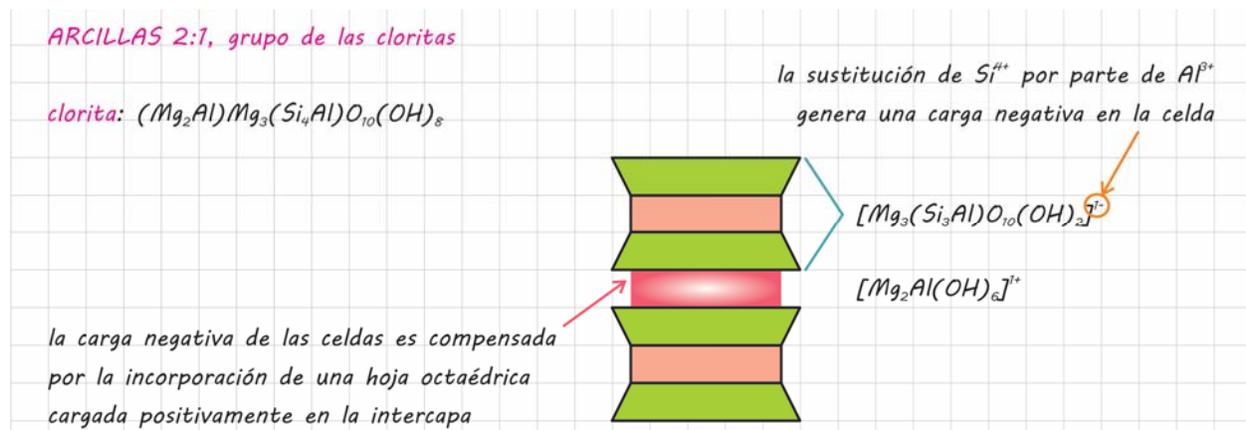


Figura 2.6. Representación esquemática de la estructura de una arcilla 2:1 perteneciente al grupo de las cloritas. Modificado de Ryan (2014).

2.3 Procesos de adsorción e intercambio iónico en los minerales arcillosos

La adsorción, es decir, la adhesión de una sustancia en solución a la superficie de un mineral, es un proceso químico extremadamente importante, que ejerce un fuerte control sobre la composición de las aguas subterráneas y superficiales, afecta el movimiento de los

contaminantes en medios acuosos, y gobierna la disponibilidad de nutrientes en los sistemas naturales y agrícolas.

Dado que la adsorción es un efecto superficial, dicho proceso es reversible, es decir, los iones adsorbidos por un mineral pueden regresar a formar parte de la solución sin que el mineral tenga que disolverse. De hecho, las reacciones de adsorción-desorción pueden llevarse a cabo con relativa facilidad, en cuanto ocurran cambios aun pequeños en la concentración de los iones en solución.

Los iones presentes en una solución acuosa son atraídos hacia la superficie de un mineral por medio de cuatro factores principales.

El primer factor es la **presencia de carga en la superficie de la partícula**, pues las superficies cargadas tienden a atraer iones de carga opuesta; un caso típico son las esmectitas, que por su carga superficial ligeramente negativa tienen una buena capacidad de intercambiar cationes (**Figura 2.4**).

Otro parámetro importante es el **tamaño y forma de la partícula sólida**: considerando que los átomos expuestos en la superficie de un mineral son potenciales sitios de adsorción, cuanto más grande sea la superficie de un mineral respecto a su volumen, mayor será su capacidad de adsorción; los minerales de grano fino, y sobre todo los que exhiben un hábito foliado, como los minerales arcillosos, presentan relaciones superficie/volumen extremadamente altas, por lo que contienen una proporción mucho mayor de potenciales sitios de intercambio iónico respecto a un mismo volumen de minerales de tamaño mayor.

Otro factor que fomenta la adsorción es la **presencia de intercapas gruesas** que proporcionen sitios adicionales para el intercambio iónico; como se ha explicado anteriormente, la esmectita presenta intercapas extensas que permiten la adhesión de cationes a las celdas unitarias (**Figura 2.4**), mientras que la intercapa delgada que caracteriza la estructura de las arcillas 1:1 obstaculiza la adsorción (**Figura 2.2**).

Aquellos minerales que no desarrollan una carga superficial en relación con procesos de sustitución, como las arcillas 1:1, o los óxidos e hidróxidos presentes en la fracción más fina del sedimento, pueden adquirir cierta capacidad de adsorción en respuesta a **efectos de superficie**, es decir, en relación con el desarrollo de cargas parciales en aquellos átomos que, por encontrarse en los bordes de un cristal, presentan coordinaciones incompletas (**Figura 2.7**). En soluciones ácidas, los iones hidrógeno libres tienden a neutralizar las cargas negativas derivadas de las coordinaciones incompletas, por lo que la superficie adquiere una carga parcial positiva, y desarrolla una **capacidad de adsorber aniones** (**Figura 2.7**). En cambio, en soluciones alcalinas, los iones OH^- libres tienden a neutralizar las cargas parciales positivas derivadas de las coordinaciones incompletas, por lo que la superficie adquiere una carga parcial negativa, y desarrolla una **capacidad de intercambio catiónico** (**Figura 2.7**).

El pH en correspondencia del cual una partícula presenta una carga superficial nula en una solución en la que sólo iones H^+ y OH^- se adsorben a la superficie del mineral se conoce como **punto isoeléctrico (PI)**; en las soluciones acuosas naturales, que contienen una variedad de iones disueltos, dicho valor de pH se denomina **punto de carga cero (PCC)**. Cuando el pH de una solución es inferior al PI y al PCC de un mineral, éste desarrolla una carga positiva, y puede adsorber aniones; en cambio, si el pH de la solución es superior al PI y al PCC, la partícula desarrolla una carga negativa, y una capacidad de intercambio catiónico.

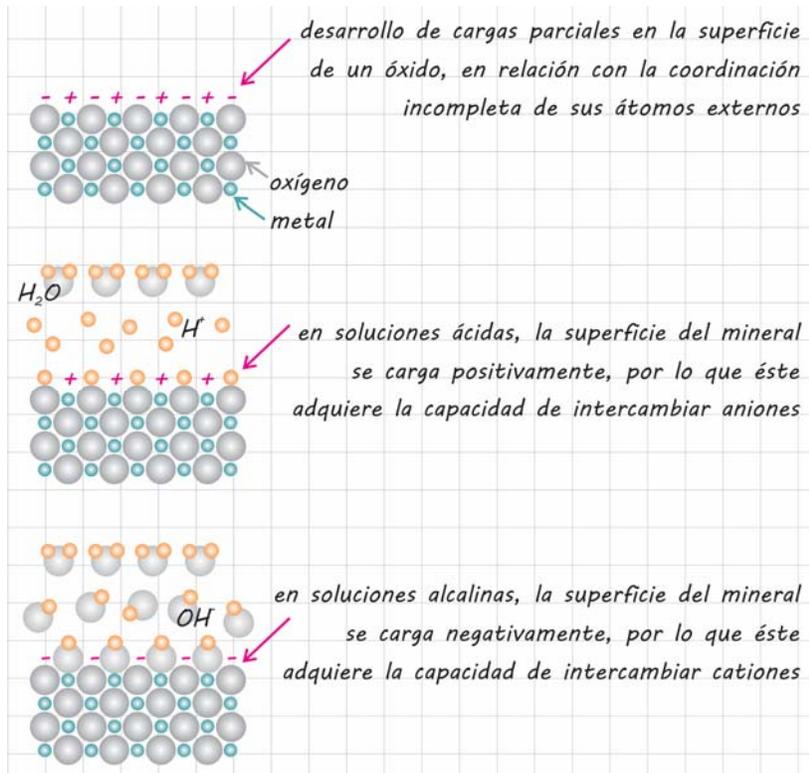


Figura 2.7. Procesos de adsorción inducidos por efectos de superficie en una partícula sólida sencilla (óxido metálico) que está en contacto con una solución ácida o alcalina. Modificado de White (2013).

En la Tabla 2.1 se presentan los valores de PI y PCC de algunos minerales arcillosos, así como de algunos óxidos e hidróxidos. En el rango de pH típico de las aguas superficiales y subterráneas (pH ~7-8), las arcillas tienden a intercambiar cationes (PI y PCC < 7-8). Por otra parte, los óxidos e hidróxidos de Fe y Al tienden a intercambiar cationes en soluciones ácidas, aniones en soluciones alcalinas, mientras que no desarrollan una fuerte capacidad de intercambio iónico en aguas con pH neutro (PI y PCC ~7-8). Considerando que los minerales arcillosos representan las partículas sólidas más abundantes en los suelos, y que dichos minerales presentan valores bajos de PI y PCC, se puede deducir que, prácticamente a cualquier valor de pH, los suelos presentan un potencial de intercambio catiónico mucho mayor respecto al potencial de intercambiar aniones. Esto puede tener implicaciones importantes para el ciclo de nutrientes como los nitratos o fosfatos (NO_3^- , PO_4^{3-}), difícilmente retenidos por los suelos; o para la movilización de contaminantes que ocurren en formas aniónicas, como ciertos pesticidas o el arsénico.

controlado también por la química de la solución
(adsorción-desorción de metales y otros iones)

función de la adsorción-desorción de H^+ y OH^-

| intercambio | MINERAL | COMPOSICIÓN | PI | PCC |
|-------------|-----------|--|-----|-----|
| catiónico | esmeclita | $Ca_{0.17}(Al, Fe^{3+})_2(Si_{3.66}Al_{0.34})O_{10}(OH)_2$ | 1-3 | 2-3 |
| adsorción | caolinita | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ | 4 | 2-4 |
| limitada | hematita | Fe_2O_3 | 6-8 | 4-7 |
| intercambio | goethita | $FeOOH$ | 6-7 | 6-7 |
| aniónico | gibbsita | $Al(OH)_3$ | 9 | 10 |

Tabla 2.1. Valores de PI y PCC de una selección de minerales presentes en los suelos. Modificado de Ryan (2014).

2.4 Carga superficial, potencial eléctrico y desarrollo de la doble capa eléctrica

La carga que se desarrolla en la superficie de una partícula ejerce una fuerza sobre los iones presentes en la solución, y genera un potencial eléctrico que es máximo en correspondencia de la superficie, y disminuye exponencialmente con la distancia (Figura 2.8). En la zona inmediatamente adyacente a la superficie de la partícula, se registra un exceso de iones de carga opuesta respecto a la carga de la superficie, y un déficit de iones con la misma carga. La concentración de iones de carga opuesta disminuye progresivamente con la distancia desde la superficie, mientras que la concentración de iones con carga análoga tiende a aumentar con la distancia, hasta que las cargas de aniones y cationes se balancean (Figura 2.8).

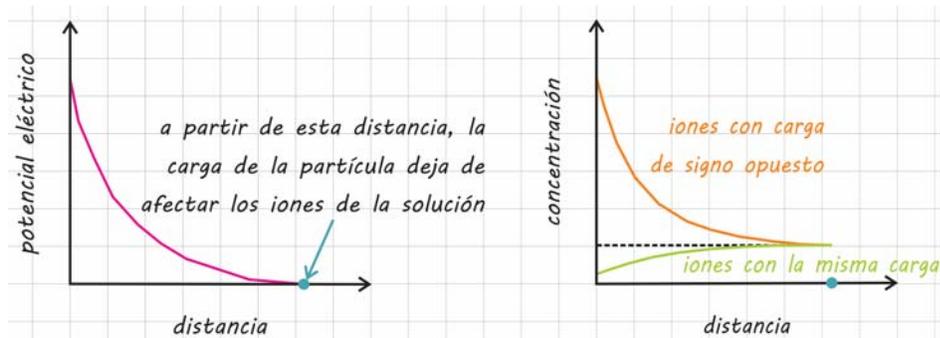


Figura 2.8. Variación del potencial eléctrico y de la concentración de iones con la distancia desde la superficie cargada de una partícula. Modificado de White (2013).

Como resultado, se desarrolla una doble capa eléctrica alrededor de la superficie del mineral (Figura 2.9). La capa interna, o **capa de Stern**, está conformada por iones que se adhieren a la superficie por medio de enlaces parcialmente covalentes (**complejos de esfera interna**), y iones que se adhieren por medio de fuerzas electrostáticas, reteniendo su capa de solvatación (**complejos de esfera externa**). En cambio, la capa más externa, denominada **capa difusa** o **capa de Gouy**, está conformada por iones disueltos que experimentan cierta atracción electrostática hacia la superficie, y que pero conservan cierta libertad de movimiento.

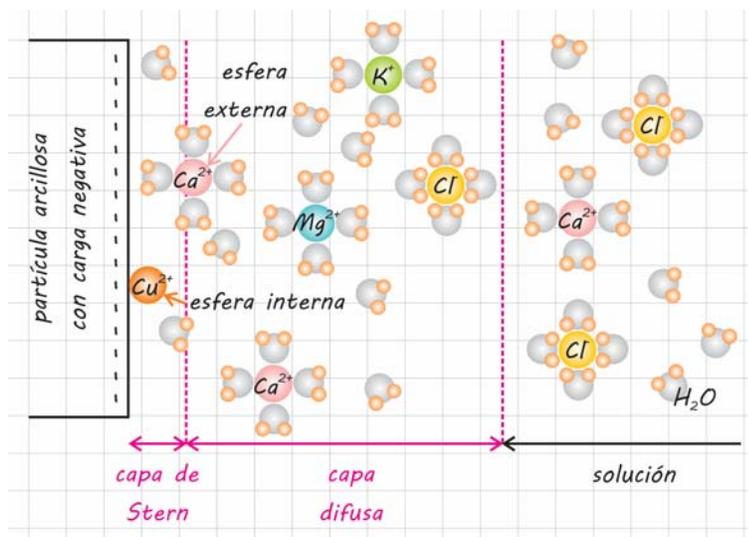


Figura 2.9. Representación esquemática de la doble capa eléctrica (capa de Stern y capa difusa) que se desarrolla alrededor de una partícula con carga superficial, sumergida en una solución acuosa.

El grosor de la capa difusa varía dependiendo de la fuerza iónica de la solución: en específico, ésta tiende a expandirse en soluciones con baja fuerza iónica, mientras que se comprime en soluciones con alta fuerza iónica.

La relación entre el grosor de la capa difusa y la fuerza iónica de la solución determina el comportamiento de los minerales arcillosos en ambiente acuoso, en específico, su tendencia a ser movilizados en suspensión, o a sedimentarse. De hecho, en soluciones con baja fuerza iónica, una capa difusa gruesa alrededor de las partículas evita que éstas se atraigan electrostáticamente y se coagulen, y en vez promueve la formación de una suspensión coloidal relativamente estable (Figura 2.10). Por otra parte, en soluciones con alta fuerza iónica, una capa difusa delgada permite un mayor acercamiento de las partículas, las cuales tienden a aglomerarse (proceso de floculación), formando agregados que se depositan con mayor facilidad por el mayor peso adquirido. Este fenómeno explica por qué las partículas de arcilla suspendidas en el agua de un río floculan y se asientan cuando éste se mezcla con el agua de mar en un estuario (Figura 2.10).

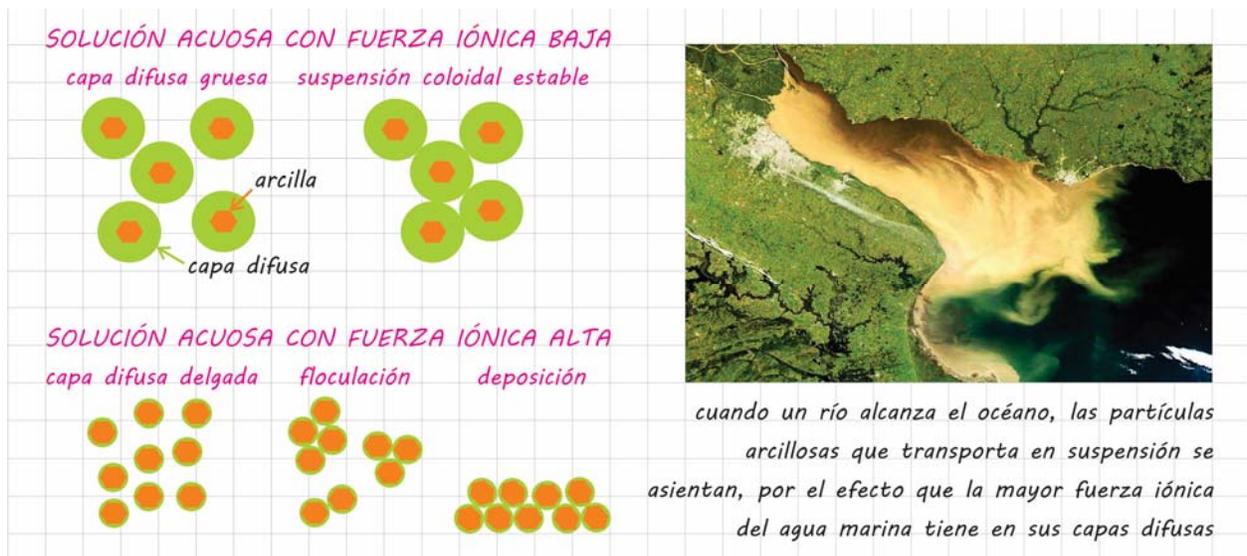


Figura 2.10. Relación entre la fuerza iónica de la solución, el grosor de la capa difusa que se desarrolla alrededor de las partículas arcillosas, y el comportamiento de dichas partículas en ambiente acuoso. En la fotografía (www.lanacion.ar) se muestra el estuario del Río de la Plata, en Argentina.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía citada

- Andrews et al., 2004. An introduction to environmental chemistry (2nd edition). Blackwell.
- Gill, 2015. Chemical fundamentals of geology and environmental geoscience (3rd edition). Wiley-Blackwell.
- Misra, 2012. Introduction to geochemistry: principles and applications. Wiley-Blackwell.
- Ryan, 2014. Environmental and low temperature geochemistry. Wiley-Blackwell.
- White, 2013. Geochemistry. Wiley-Blackwell.

Otra bibliografía consultada

- Bauer y Velde, 2014. Geochemistry at the Earth's surface. Springer.
- Berkowitz et al., 2014. Contaminant geochemistry (2nd edition). Springer.