

# **Minerales y rocas industriales usados para protección ambiental**

*Emilio Galán e Isabel González*

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química  
Universidad de Sevilla

## **INTRODUCCIÓN**

Entre los procedimientos para la protección ambiental se incluyen aquellos que sirven para preservar ecosistemas de la agresión externa y los que intentan limpiar y eliminar las sustancias contaminantes que pueden perjudicar al medio de forma inmediata o futura. En unos y otros pueden intervenir minerales y rocas industriales de características particulares, que pueden ayudar a la eliminación, control o aislamiento de los contaminantes de los medios afectados o que ocasionalmente puedan sufrir los efectos de los contaminantes. Esta lección se centrará en el uso de estos materiales, sus propiedades y actividad en protección ambiental.

En general la finalidad de los procedimientos antes citados es la de preservar o devolver al medio las características que tenía antes de la contaminación. A veces para las labores de limpieza o eliminación de contaminantes de suelos se hace uso de diferencias específicas entre las partículas del suelo y los contaminantes o partículas contaminantes. Por ejemplo, la volatilidad de los contaminantes, solubilidad en agua o en otros líquidos, características sorcitivas, tamaño, densidad y forma de las partículas contaminadas, biodegradación o inestabilidad química de los contaminantes, etc. En otros casos, para aguas contaminadas, se utilizan compuestos que puedan precipitar los elementos contaminantes, espumantes para compuestos orgánicos, biodegradantes, etc. Para decidir la técnica de limpieza a utilizar es conveniente conocer en profundidad el medio afectado, el tipo y concentración del contaminante y su estado físico, la historia de la contaminación y el tiempo transcurrido desde que se produce hasta que se inician las labores de limpieza.

Cuando se trata de controlar las sustancias contaminantes para evitar su dispersión, el tratamiento consiste en la creación de barreras que las inmovilicen o al menos las aislen durante el período de máxima actividad, impidiendo que pasen a la biosfera. Los residuos urbanos e industriales y los radioactivos, se confinan a largo plazo o al menos temporalmente, en función de su peligrosidad y su actividad, hasta que ésta vaya disminuyendo por degradación. Otras veces el control se lleva a cabo mediante reacciones específicas que consigan inmovilizar de forma permanente o temporal a los contaminantes, como es el caso de la neutralización de los lixiviados ácidos de mina, ya que permiten la precipitación de los metales pesados en disolución.

## PRINCIPALES MINERALES Y ROCAS INDUSTRIALES UTILIZADOS

Los principales Minerales y Rocas Industriales que se han aplicado con éxito en la protección ambiental son: calizas, dolomías y carbonatos alcalinos, rocas volcánicas (pumitas y perlitas), óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, diatomitas, zeolitas y arcillas comunes y especiales. Como material derivado el cemento también es utilizado y de forma experimental las hidrotalcitas.

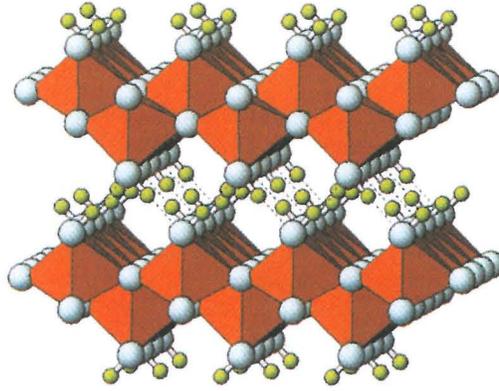
Las *calizas* y *dolomías* son rocas sedimentarias compuestas esencialmente por calcita ( $\text{Ca CO}_3$ ) y dolomita ( $\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$ ), respectivamente. Entre los carbonatos sódicos usados en protección ambiental destacan la trona,  $\text{Na}_3 \text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y el natrón o soda,  $\text{Na}_2 \text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Ambas se forman por evaporación de lagos alcalinos en ambientes áridos, y su elevada solubilidad hace que sus yacimientos sean raros, pero localmente pueden ser importantes. Gran parte del carbonato sódico comercial se obtiene industrialmente mediante el proceso Solvay a partir de  $\text{NaCl}$ .

La *pumita* es un vidrio volcánico ácido (riolítico) con gran cantidad de vesículas y alta porosidad. Durante su formación, el gas que contiene el magma puede salir debido a la alta viscosidad y forma vacuolas, dando alta porosidad y baja densidad. Las *perlitas* son un conjunto de rocas volcánicas ácidas, vítreas e hidratadas con abundantes formas esféricas formadas por contracción durante el enfriamiento, que cuando se calcinan ( $\approx 800^\circ \text{C}$ ) aumentan hasta cerca de veinte veces su volumen inicial y da lugar a una pumita artificial. Es totalmente inactiva químicamente. No absorbe agua y es un excelente aislante térmico y acústico.

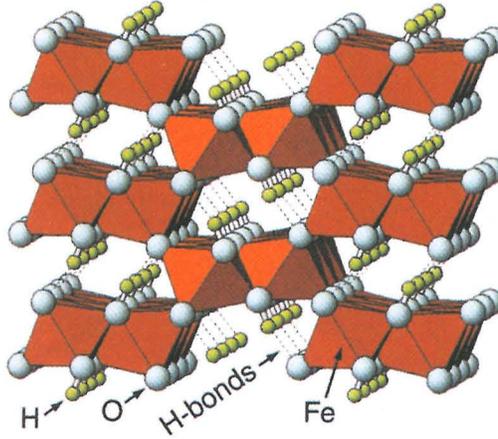
Los *óxidos e hidróxidos de hierro* más utilizados en protección ambiental son la hematites ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la goethita  $\text{FeO}(\text{OH})$ , y la lepidocrocita  $\text{FeO}(\text{OH})$ . De ellos los más frecuentes son la hematites y la goethita. La estructura de la hematites está basada en un empaquetamiento hexagonal compacto de oxígenos de los que 2/3 de los huecos octaédricos están ocupados por Fe ( $\text{FeO}_6$ ). Es isoestructural con el corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La goethita tiene oxígenos y OH en capas apiladas dando también un empaquetamiento hexagonal compacto, donde el hierro ocupa la mitad de los huecos octaédricos ( $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ ). Por el contrario la lepidocrocita, polimorfa de la goethita, tienen una estructura basada en el empaquetamiento cúbico compacto, donde de nuevo el Fe ocupa la mitad de los huecos octaédricos, pero en capas corrugadas (Figura 1). Cuando estos minerales están finamente divididos pueden adsorber agua, y mezclados forman la limonita.

Los *óxidos de manganeso* también tienen un papel importante en la adsorción de metales pesados. Este hecho es debido a que poseen huecos estructurales capaces de albergar

### Lepidocrocite



### Goethite



### Hematite

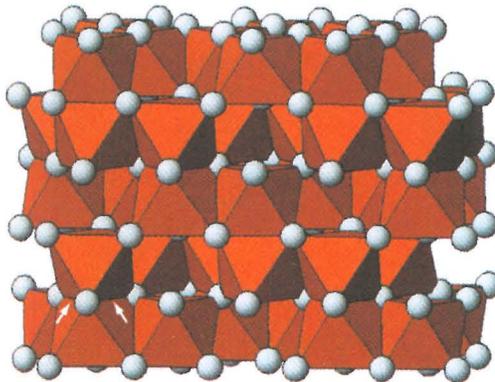


FIGURA 1. Estructura de lepidocrocita, goethita y hematites.

metales y otros elementos, tienen pequeño tamaño de partícula y alta superficie específica. Además la adsorción de los metales se produce de forma diferencial, por ejemplo la ver-nadita  $\delta\text{-MnO}_2$ , adsorbe Co y Zn, la birnessita  $(\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8 \text{H}_2\text{O}$ , adsorbe Pb, Cu, Mn y Zn. En general la afinidad de los óxidos de manganeso por los metales decrece en el sentido  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni}$ .

El Pb en particular es fuertemente adsorbido por los óxidos de manganeso naturales y sintéticos. En la naturaleza los más frecuentes son pirolusita ( $\beta\text{-MnO}_2$ ), nsutita ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ), birnessita  $(\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8 \text{H}_2\text{O}$  y todorokita  $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Mn}^{2+})_2 \text{Mn}_4\text{O}_{12} \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ .

Las zeolitas son tectosilicatos de fórmula general básica  $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2]_n$ , o bien  $\text{XSiO}_2 \cdot \text{YAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_{2/n} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , donde  $\text{X} = 2\text{-}10$ ;  $\text{Y} = 2\text{-}7$ ;  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$ . Existen una serie de relaciones que se cumplen para todas las zeolitas naturales

$$(\text{Si} + \text{Al}) / \text{O} = 1/2; \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 2; \text{R} = \text{Si} / (\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe}^3) = 0,5\text{-}0,87$$

Las estructuras están basadas en un entramado tridimensional de tetraedros  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  que comparten vértices (Figura 2). Las cargas negativas se compensan por aniones

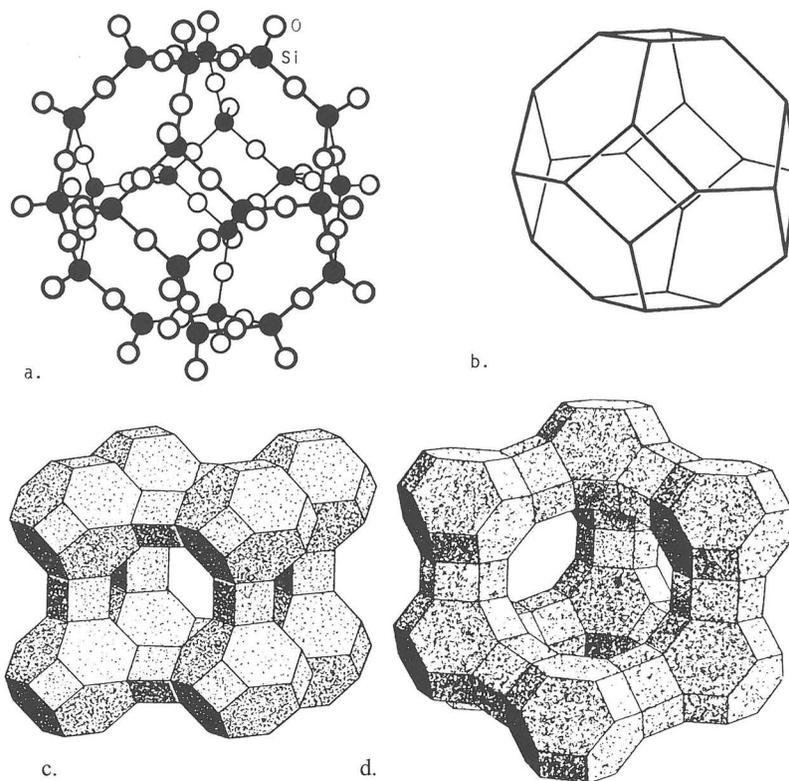


FIGURA 2. Estructura de las zeolitas. En los poliedros cada vértice representa un Si o Al. En las aristas se encuentran los átomos de oxígeno (a y b). Existen varios tipos de poliedros que pueden combinarse entre sí dando lugar a la estructura de la zeolita y a los huecos (c y d).

que ocupan las cavidades del entramado de tetraedros. Las diferencias estructurales entre las zeolitas están en las dimensiones de las cavidades del entramado (Figura 3), que son grandes, en comparación con otros tectosilicatos (feldespatos y feldespatoides), y en que esas cavidades están interconectadas por amplio canales, lo que les permite almacenar agua y otras moléculas, que pueden perder por calentamiento (agua zeolítica).

Hay aproximadamente unas 40 zeolitas naturales y más de 100 sintéticas, apropiadas específicamente para ciertas aplicaciones comerciales. Las zeolitas naturales más utilizadas son: clinoptilolita, chabacita y mordenita. Alguna de las propiedades más importantes de las zeolitas naturales y las más frecuentes, se dan en la tabla 1. La pureza de los yacimientos de zeolitas no suele superar el 70%, por lo que cada vez el mercado es más de las zeolitas sintéticas que de las naturales.

Las *diatomitas*, son rocas sedimentarias ricas en frústulas de diatomeas, formadas en diferentes ambientes (lacustre, salobre, marino). Son rocas poco consolidadas, porosas (hasta 90%) y ligeras (0,5-1 de densidad) que contienen entre 1,7 y 30 millones por centímetro cúbico de caparazones de diatomeas, de 0,001 a 0,4 mm de tamaño, compuestas predominantemente por ópalo CT. Algunas de las propiedades de las diatomitas están condicionadas por su forma externa (pennales, discoidal, etc) (Figura 4). Los caparazones de las diatomeas

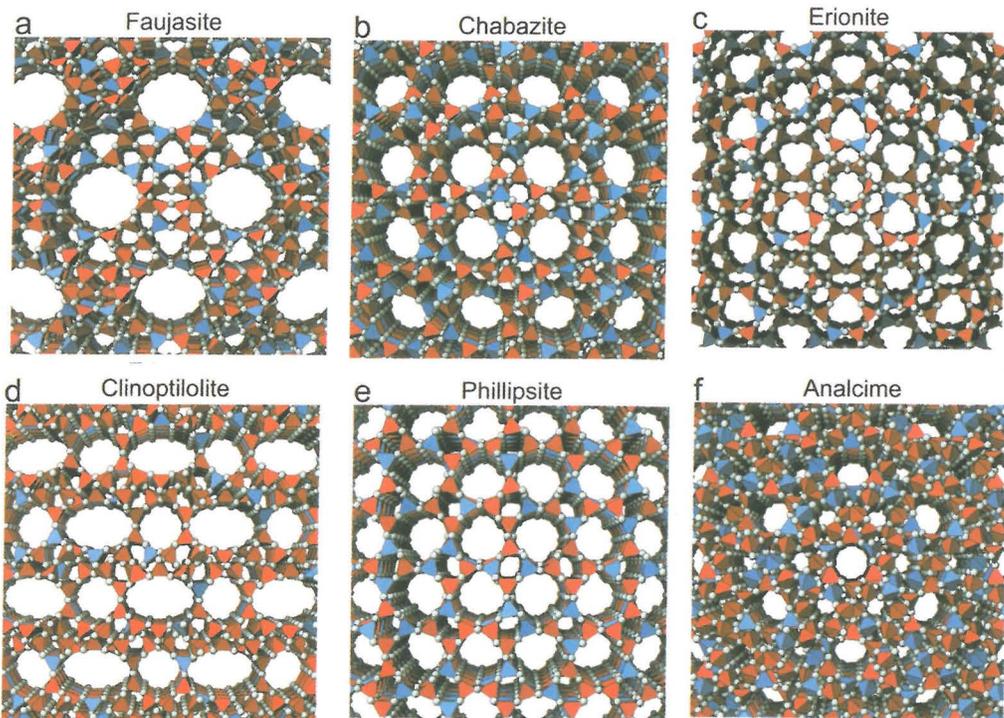


FIGURA 3. Representación poliédrica de las estructuras de algunas zeolitas. a) faujasita (110), b) chabacita (001), c) erionita (001), d) clinoptilolita (001), e) phillipsita (100) y f) analcima. Cada esquema tiene 4,0 nm de lado.

TABLA 1  
ALGUNAS CARACTERÍSTICAS DE LAS ZEOLITAS MÁS COMUNES

Zeolitas	Fórmula	Volumen de huecos %	Dimensión de los canales nm	Relación Si/Al	Densidad mg m <sup>-3</sup>	C.E.C cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>
Chabacita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	47	0,36 x0,37	1,6-3,0	2,05-2,10	420
Heroinita	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5}\text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	35	0,36 x0,52	3,0-3,5	2,02	320
Clinoptilolita	$\text{Na}_3\text{K}_3(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	34	0,41 x0,47 0,44 x0,72 0,40 x0,55	4,3-5,3	2,16	220
Phillipsita	$(\text{Na}, \text{K})_5(\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	31	0,33 x0,33 0,42 x0,4 0,28 x0,48	1,7-2,4	2,15	290
Analcima	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	18	0,26 x0,26	1,8-2,8	2,25	460
Mordenita	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	0,67 x0,70 0,29x0,57	4,2-5,0	2,13	220

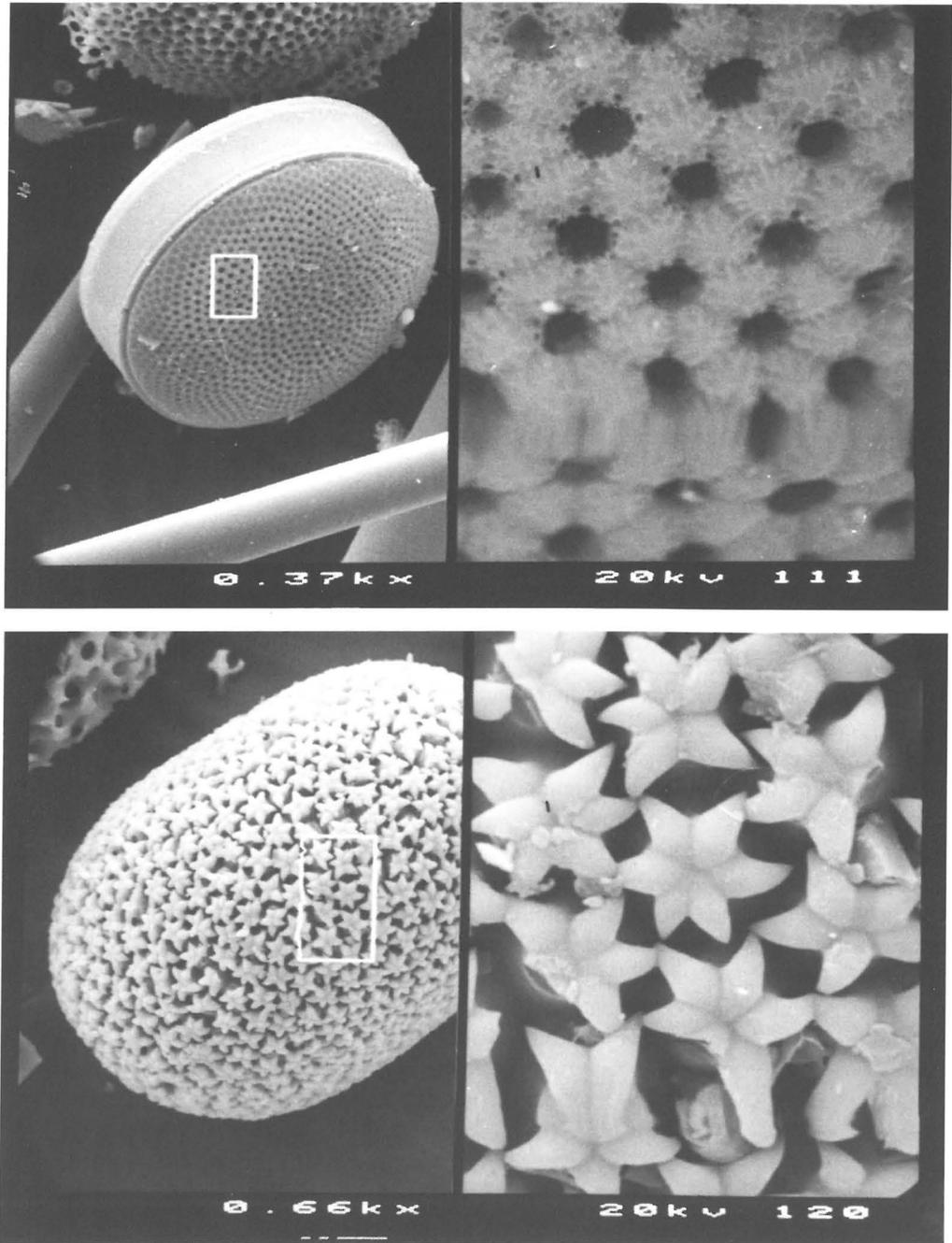


FIGURA 4. Diatomitas observadas al microscopio electrónico de barrido (SEM).

pueden contener  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y álcalis. Las rocas diatomíticas pueden llevar asociados otros microfósiles ricos en sílice como radiolarios, esponjas silíceas y silicoflagelados, y en ocasiones pueden contener materia orgánica.

La mayoría de las *arcillas comerciales* (Tabla 2) se pueden usar para protección ambiental. Hasta el momento las más utilizadas son las bentonitas, y en menor medida palygorskita y sepiolita. En los últimos años también se están realizando trabajos, a escala de laboratorio, para el uso de la vermiculita como adsorbente de compuestos petrolíferos cuando se le somete a una expansión en un horno dinámico.

**TABLA 2**  
**PRINCIPALES TIPOS DE ARCILLAS COMERCIALES**

Arcillas Comunes
Arcillas Especiales:
Caolines y arcillas caoliníferas
Bentonitas
Sepiolita y palygorskita
Otras:
Halloysita, hectorita
Fuller's earths

Las bentonitas son arcillas ricas en esmectitas (Figura 5). Las esmectitas son filosilicatos tipo 2:1, con posibilidades de intercalar entre las láminas cationes metálicos, moléculas de agua y compuestos orgánicos (Figura 6). Las más abundantes son las de la serie dioctaédrica beidellita-montmorillonita (Figura 7). El tamaño de los cristales es del orden de 0,1 a 1 micra (Figura 8).

La sepiolita y palygorskita son filosilicatos fibrosos, cuya estructura permite la existencia de canales, porque los tetraedros de la capa tetraédrica se invierten cada tres (en sepiolita) o cada dos (en palygorskita), apuntando los oxígenos apicales alternativamente hacia arriba o hacia abajo. Esto produce una discontinuidad de la capa octaédrica y canales de  $10,6 \times 3,7 \text{ \AA}^2$  en sepiolita, ó  $6,4 \times 3,7 \text{ \AA}^2$  en palygorskita, en los que también se pueden introducir cationes, agua, moléculas orgánicas, etc. (Figura 9). Los cristales de ambos tipos de minerales son del orden de 3-4 micras en longitud y 150-300  $\text{Å}$  de espesor (Figura 10).



FIGURA 5. Bentonitas de Cabo de Gata. Almería.

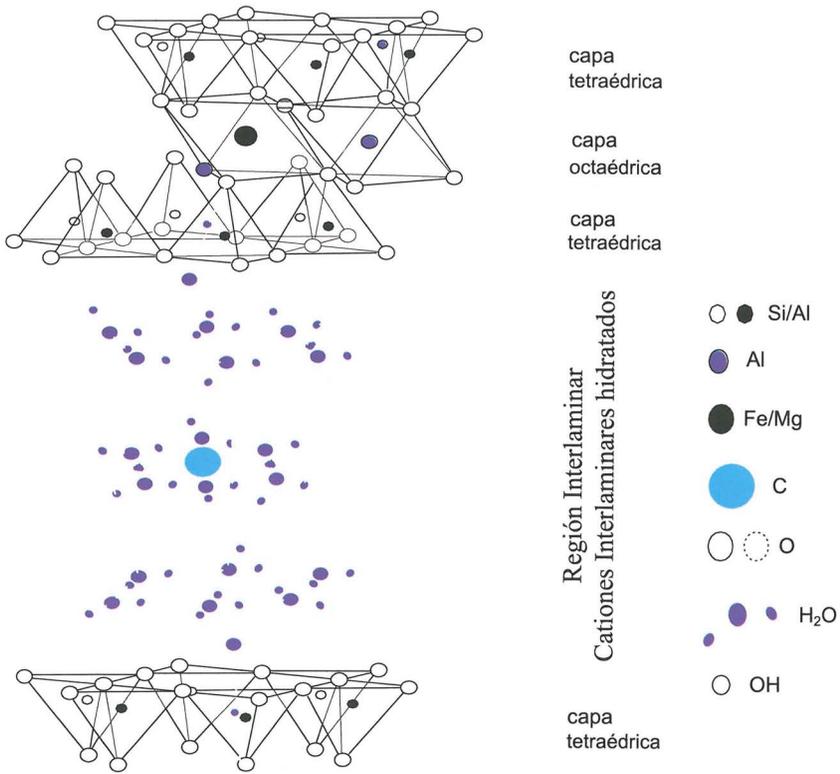


FIGURA 6. Estructura de las esmectitas.

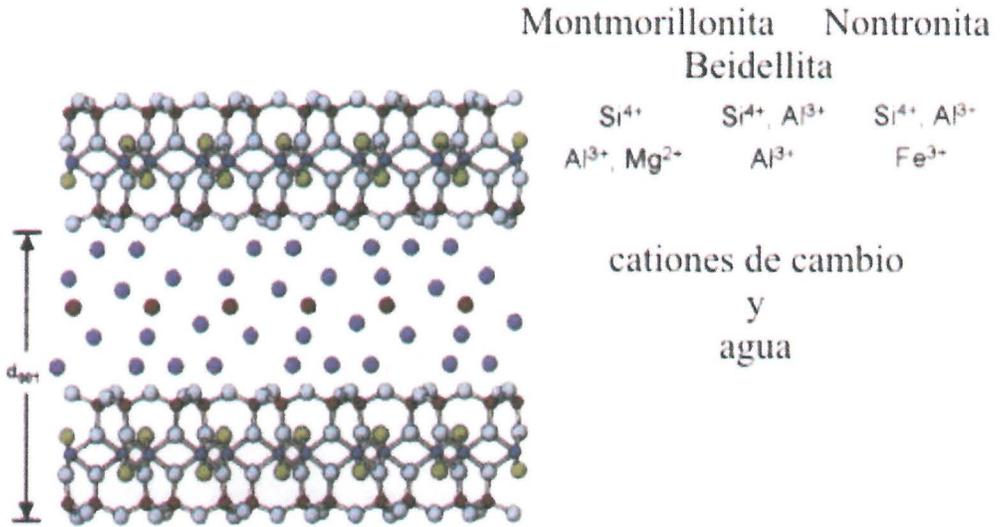


FIGURA 7. Estructura para las series beidellita-montmorillonita y beidellita – nontronita.

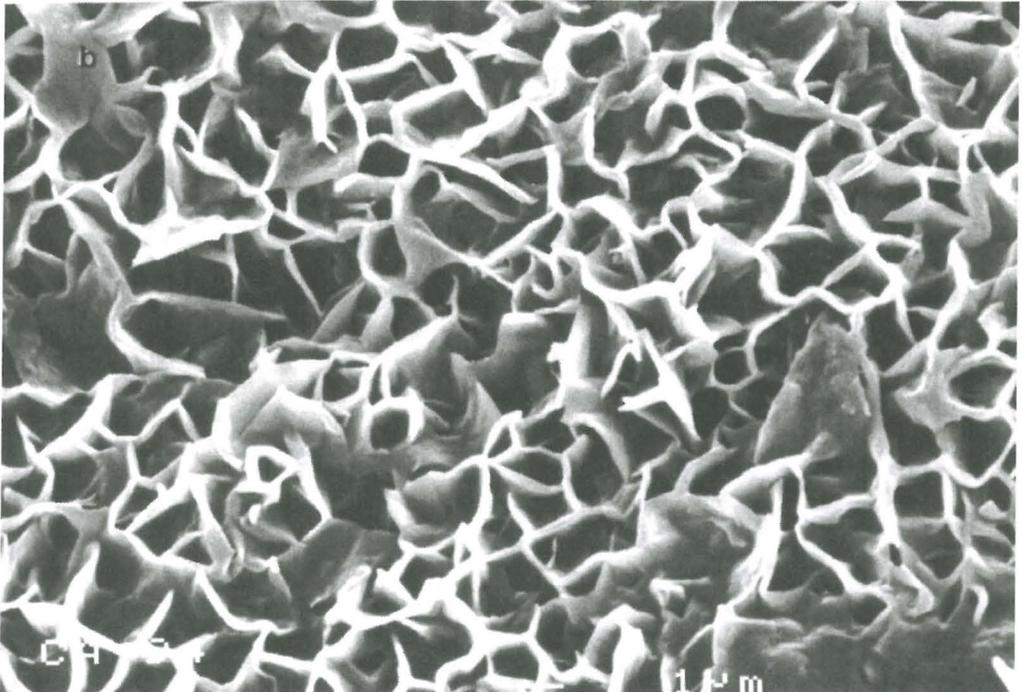


FIGURA 8. Montmorillonita observada al microscopio electrónico de barrido.

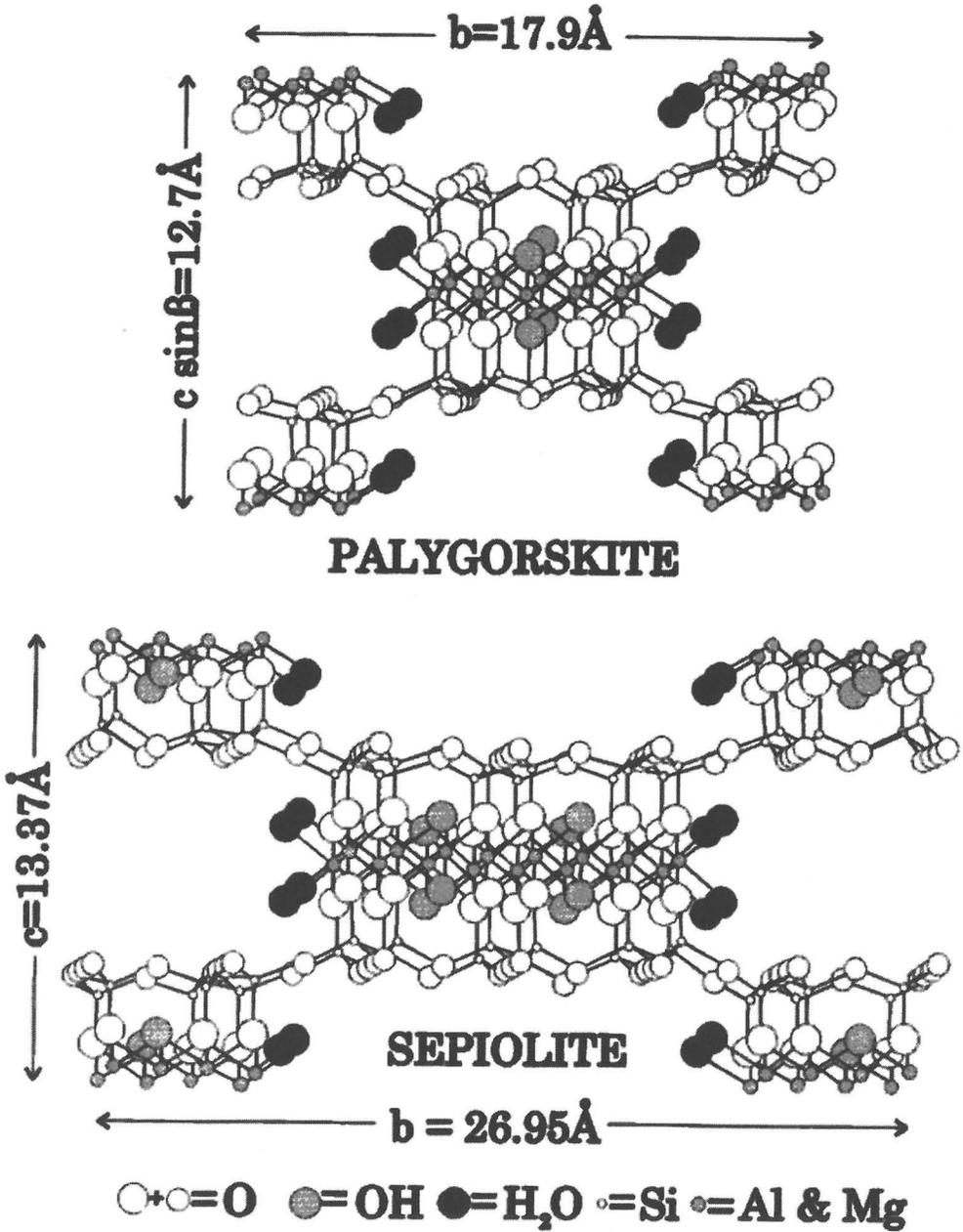


FIGURA 9. Estructura de palygorskita y de sepiolita.

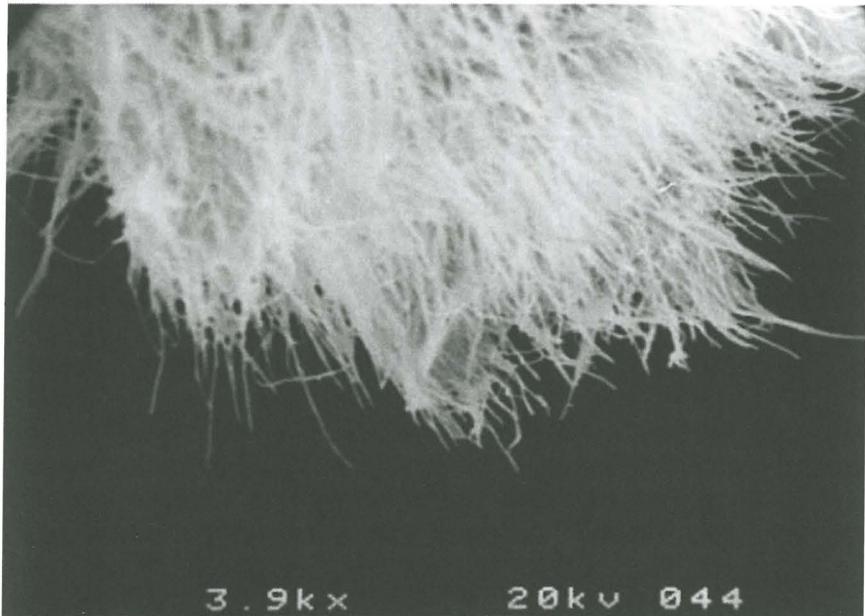
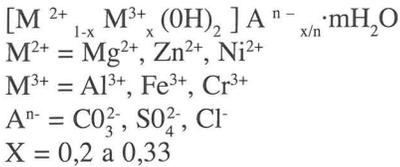


FIGURA 10. *Sepiolita* (SEM) y *palygorskita* (TEM).

Las hidrotalcitas, también denominadas “arcillas aniónicas”, están formadas por hidróxidos dobles laminares, lo que les da aspectos estructurales y propiedades muy parecidas a las arcillas, especialmente en lo referente a sus propiedades de superficie y de intercambio iónico. Son materiales sintéticos fáciles de obtener y tienen por ello la ventaja de poder presentar gran pureza y propiedades apropiadas al uso (como en el caso de las zeolitas).

Su fórmula estructural es:



La estructura de una hidrotalcita puede ser visualizada a partir de la estructura de la brucita, como un empaquetamiento hexagonal compacto de hidroxilos y magnesios, ocupando todos los huecos octaédricos de cada una de las dos capas. El número de posiciones octaédricas es igual al número de aniones que se necesitan entre capa y capa para alcanzar la neutralidad eléctrica.

## ACTIVIDADES EJERCIDAS POR LOS MINERALES Y ROCAS INDUSTRIALES

En protección ambiental los minerales y rocas antes descritos pueden actuar de diferentes maneras (Tabla 3). Así, los carbonatos neutralizan los medios ácidos y pueden precipitar los metales pesados que estén en disolución. Las arcillas especiales antes comentadas, las zeolitas y las hidrotalcitas pueden capturar metales y compuestos orgánicos por intercambio iónico (o aniónico) y esos mismos materiales junto con los oxi-hidróxidos de hierro (o manganeso) pueden retener gran parte de los contaminantes de las aguas y suelos por adsorción.

Por otra parte, bentonitas, diatomitas, perlitas y cemento Pórtland pueden servir para el aislamiento e impermeabilización de residuos sólidos. En ocasiones se puede conseguir con cemento y con arcillas cerámicas la inmovilización de algunos compuestos no deseados (contaminantes), introduciéndolos en pequeñas cantidades en la pasta cerámica, con la que se suelen fabricar productos estructurales de encofrado (ladrillos y bovedillas).

Uno de los problemas que genera una gran preocupación ambiental es el derivado del drenaje ácido de minas (DAM), especialmente en las escombreras abandonadas tras la explotación de los recursos. Las aguas de escorrentía lavan estos residuos, que en ocasiones pueden tener elevados contenidos en elementos potencialmente contaminantes, y pueden generar aguas ácidas. Su neutralización y la precipitación de los metales que llevan en solución es una de las actuaciones de protección ambiental, que puede hacerse bien mediante tecnologías adecuadas o por adición de carbonatos (calizas, dolomías, trona y natrón), y con arcillas comunes. Estas últimas tienen menor poder neutralizante, pero por otro lado tienen mayor capacidad de ab/adsorción por lo que en ocasiones pueden ser más efectivas.

**TABLA 3**  
**MINERALES Y ROCAS INDUSTRIALES EN PROTECCIÓN AMBIENTAL**

- 
- 1.— Arcillas especiales en Medio Ambiente
    - Bentonitas
      - Impermeabilización y aislamiento de residuos
      - Absorbentes industriales y domésticos
      - Tratamiento de aguas residuales
      - Refinamiento de aceites
      - Clarificación /filtración de vinos, cervezas, zumos, etc
      - Inmovilización de contaminantes en suelos y sedimentos
    - Palygorskita y Sepiolita
      - Absorbentes industriales y domésticos
      - Filtros industriales y de cigarrillos
  
  - 2.— Carbonatos (calizas, dolomías, carbonatos sódicos)
    - Neutralización del medio y precipitación/adsorción de metales
  
  - 3.— Diatomitas
    - Depuración de aguas residuales y efluentes industriales
    - Filtrado de aceites, vinos, zumos, malta
    - Decoloración
    - Purificación de productos químicos y farmacéuticos
    - Catálisis
    - Aislantes térmicos y acústicos
  
  - 4.— Hidrotalcitas
    - Adsorción de metales y contaminantes orgánicos de aguas y suelos
  
  - 5.— Oxi-hidróxidos de hierro y manganeso
    - Adsorción e inmovilización de metales pesados y otros elementos en suelos y sedimentos
  
  - 6.— Perlitas y pumita
    - Aislamiento térmico y acústico
    - Impermeabilización de almacenamientos de residuos
    - Purificación de productos químicos y farmacéuticos
  
  - 7.— Zeolitas en el control de la contaminación
    - Depuración de aguas residuales
    - Acumulación de residuos radioactivos ( $\text{Cs}^{134}$ ,  $\text{Cs}^{137}$ ;  $\text{Sr}^{90}$ )
    - Inmovilización de contaminantes en suelos
    - Limpieza de gases industriales
    - Mareas negras
    - Producción de oxígeno
    - Purificación de gas natural (eliminación de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , agua)
    - Purificación de productos químicos y farmacéuticos
    - Eliminación de metales pesados en suelos y aguas de minas e industria metalúrgica
    - Tratamiento de excrementos
    - Eliminación de amoníaco (hasta un 97%) en granjas piscícolas
-

Calcita y dolomita, presentan la mayor capacidad de neutralización de los minerales comunes. Ciertos metales pesados como Cu, Zn y Pb precipitan como carbonatos cuando el pH asciende, otros como el Cd es adsorbido en la estructura. Existen otros elementos como As, Mo, Se y Cr que son más móviles a pH alcalinos.

Cuando el potencial ácido de las aguas supera el de neutralización de los carbonatos, puede generarse mayor acidez porque se produce un aumento de protones derivado de la destrucción de los carbonato. Esto ocurre a veces es suelos afectados por drenaje ácido o por la “lluvia ácida” donde se puede llegar a consumir toda la capacidad neutralizante del suelo, derivada de la presencia de carbonatos, e incluso acelerar la disolución de silicatos aluminicos por el aumento de protones en el agua del suelo, llegando a producirse el “envenenamiento aluminico del suelo”.

Ligado a este último aspecto puede ser de gran interés *la inmovilización de contaminantes en suelos y sedimentos*. Esta inmovilización puede llevarse a cabo por precipitación a partir de la adición de carbonatos, si bien esta inmovilización suele ser precaria, porque los nuevos carbonatos pueden ser fácilmente destruidos. También se puede lograr por adsorción (procesos más estables) usando oxi-hidróxidos de hierro y manganeso, arcillas, zeolitas, rocas volcánicas alteradas, e incluso hidrotalcitas.

La adición de oxi-hidróxidos de hierro juega un papel importante en la retención de metales divalentes, especialmente de Cu y Pb, pero también de As. Los metales retenidos pueden estar adsorbidos o pueden formar parte de la estructura. Para estos procesos es fundamental que sean fases altamente desordenadas, que son las que presentan mayor actividad superficial, y de pequeño tamaño de partícula para que se diseminen fácilmente en el suelo y para que ganen en actividad.

Los minerales de la arcilla actúan esencialmente adsorbiendo los contaminantes o formando complejos (caso de algunos contaminantes orgánicos). Cuanto mayor es la superficie activa de un filosilicato, mayores son sus posibilidades de adsorción, cuya capacidad será máxima en el punto de carga cero superficial, cuando su competencia con los H<sup>+</sup> es mínima. Entre los minerales de la arcilla las esmectitas destacan por su elevada área superficial (700-800m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), por lo que las arcillas esmectíticas serán las más convenientes en estos tratamientos. También las arcillas actúan reteniendo metales por intercambio catiónico. De nuevo las esmectitas y vermiculitas son las arcillas que mayor cantidad de metales pueden retener por este proceso.

Sobre la base de propiedades parecidas y por tanto mediante procesos equivalentes, actúan las zeolitas y las hidrotalcitas, que retienen metales, aniones y compuestos orgánicos, si bien en estos materiales el intercambio iónico, o la inclusión de contaminantes en los espacios estructurales (zeolitas), pueden tener una mayor importancia.

La adición de rocas volcánicas alteradas, ricas en silicatos amorfos o pobremente cristalinos, de gran actividad superficial, junto con carbonatos, puede ser una solución para la inmovilización de metales, por cuanto se neutralizan el medio y se induce la adsorción.

Otro campo para la aplicación de minerales y rocas es la *depuración de aguas y productos industriales*. En efecto, uno de los grandes problemas de la sociedad actual es la depuración de las aguas residuales y la eliminación de efluentes, y también la producción de compuestos químicos y farmacéuticos exentos de impurezas. En estos procesos los minerales y rocas se usan especialmente como filtros, tanto de partículas en suspensión como a nivel molecular o atómico. Estas funciones las pueden realizar diatomitas, pumita, perlitas, zeolitas y arcillas

especiales (Figura 11). Por otra parte la adición de carbonatos sódicos puede ocasionar la precipitación de metales al cambiar el pH de las aguas.

Otro de los grandes campos de aplicación de los Minerales y Rocas Industriales es en aislamiento. Los aislamientos pueden ser acústicos y térmicos para mejorar la vida de los ciudadanos, o para aislar los residuos contaminantes, y sellar vertederos. En el primer caso se usan diatomitas y perlitas en la fabricación de materiales de construcción que absorban ruidos y oscilaciones térmicas externas.

Para la impermeabilización y sellado de residuos no radioactivos, se utilizan materiales que: a) impidan el paso del contaminante o sustancia transportadora del contaminante al medio, b) absorban o atenúen los contaminantes en suspensión o disueltos, y c) impidan la penetración de aguas subterráneas para disminuir al mínimo la producción de lixiviados. Los materiales usados son esencialmente arcillas bentoníticas y pumita en menor cuantía. El cemento Pórtland, materia artificial, preparada a partir de margas, o mezclas de calizas y arcillas, son esenciales para estos usos.

Por otra parte el almacenamiento de residuos radioactivos de alta actividad (RAA) en profundidad (almacenamiento geológico profundo, AGP) se basa en la creación de multibarreras a profundidades de entre 500 y 1000m, donde se depositarían los RAA. La primera barrera sería natural y estaría constituida por la roca huésped donde se realiza la excavación (granito, p. ej.), la segunda estaría constituida por una barrera de bentonita compactada y la tercera sería la cápsula metálica que contienen los residuos. Una vez enterrados los residuos se sellan mediante taponos de hormigón (Figura 12).

## EL PAPEL DE LAS ARCILLAS EN EL MEDIO AMBIENTE

Las arcillas son materiales de alta reactividad química derivada de las propiedades de los minerales de la arcilla. Estos minerales se caracterizan por su estructura laminar con capas débilmente unidas, pequeño tamaño de partícula, del orden de la micra, y baja “cristalinidad” (alto desorden estructural). Como consecuencia poseen una alta superficie específica y carga laminar lo que les confiere una gran sensibilidad para reaccionar en estado sólido con líquidos y gases del ambiente.

Las propiedades específicas que deben tener las arcillas empleadas en protección ambiental son: a) alta capacidad de cambio cationico, b) alta superficie específica, c) estabilidad a la alteración, d) retención de agua, d) elevada plasticidad y resistencia mecánica, f) alta capacidad de neutralización, g) alta resistencia a la difusión y g) baja permeabilidad. Todas las arcillas tienen estas propiedades en mayor o menor grado, pero son las esmectitas, la palygorskita y la sepiolita las que de manera más conveniente cumplen la mayoría de ellas.

Las arcillas pueden adsorber en su superficie negativa cationes (incluido  $H^+$ ) moléculas orgánicas y agua; en sus bordes cargados positivamente pueden adsorber o intercambiar otros iones, o absorberlos en su interior incorporándolos en la estructura (Figura 13). También a veces pueden producirse precipitados en su superficie, o bien pueden introducirse en sus canales, como en el caso de la sepiolita y palygorskita (Figura 14).

A pesar de su gran poder sorcitivo, que depende esencialmente de su alta superficie específica y del pH, como antes se comentó, su importancia como adsorbentes es secundaria frente a los oxi-hidróxidos de hierro y la materia orgánica cuando, por ejemplo, estos com-

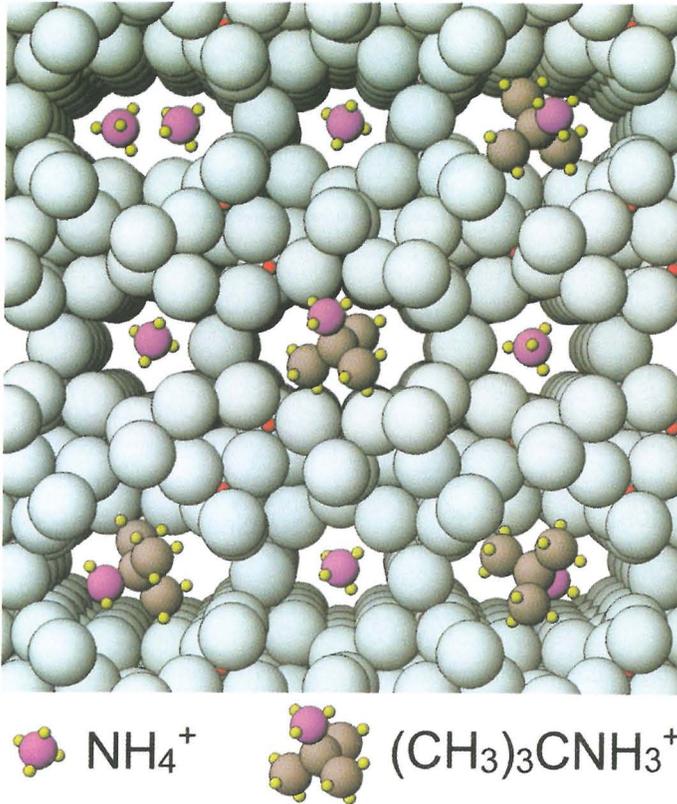


FIGURA 11. Efecto tamiz de la clionoptilolita. Los iones amonio pueden quedar adsorbidos en espacios cargados negativamente en el interior del mineral, pero el terbutilamonio es más grande que el diámetro de los canales, por lo que no es posible su acceso al interior.

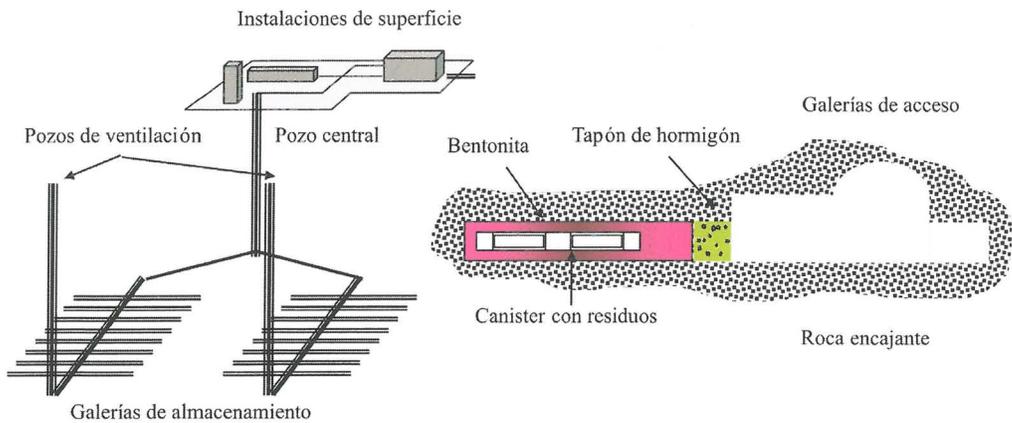


FIGURA 12. Esquema de las instalaciones del almacenamiento geológico profundo.

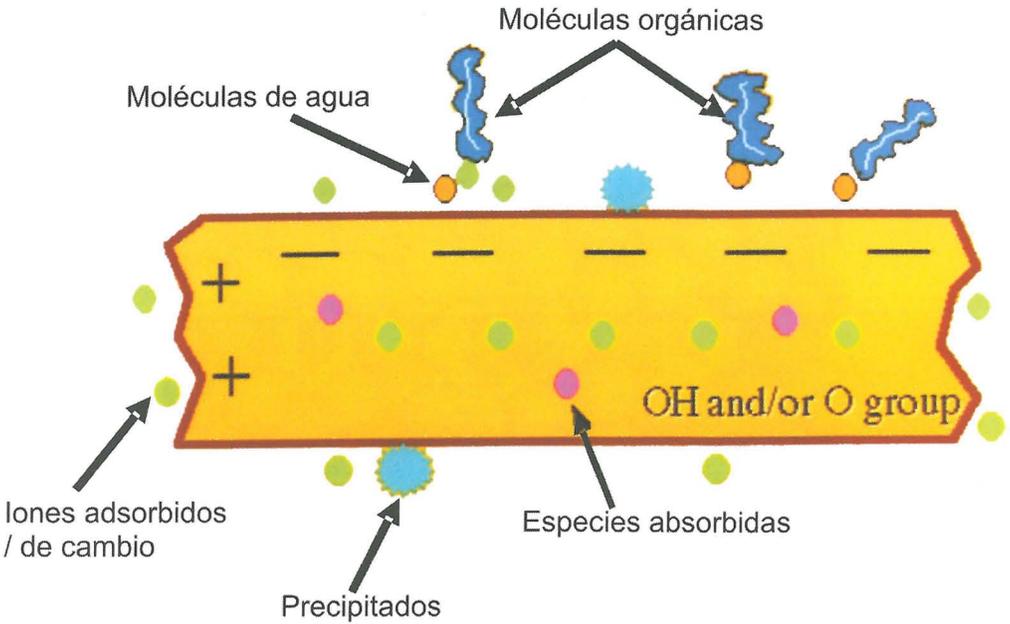


FIGURA 13. Posibles uniones entre moléculas orgánicas e iones metálicos y la superficie de un mineral de la arcilla. Estos mecanismos tienen lugar en procesos de descontaminación por arcillas.

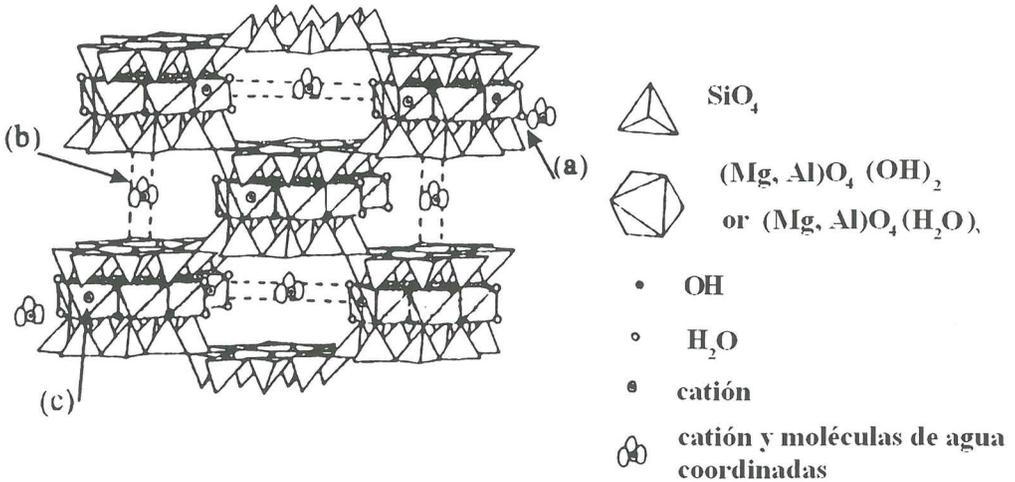


FIGURA 14. Habilidad de la sepiolita para eliminar metales pesados. La sorción de los metales ocurre en: a) la superficie de los bordes rotos, b) en los canales; c) en sitios específicos de los octaedros que están en los bordes de los canales, de acuerdo con su cristaloquímica, por ejemplo el  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  en los sitios del  $Mg^{2+}$ .

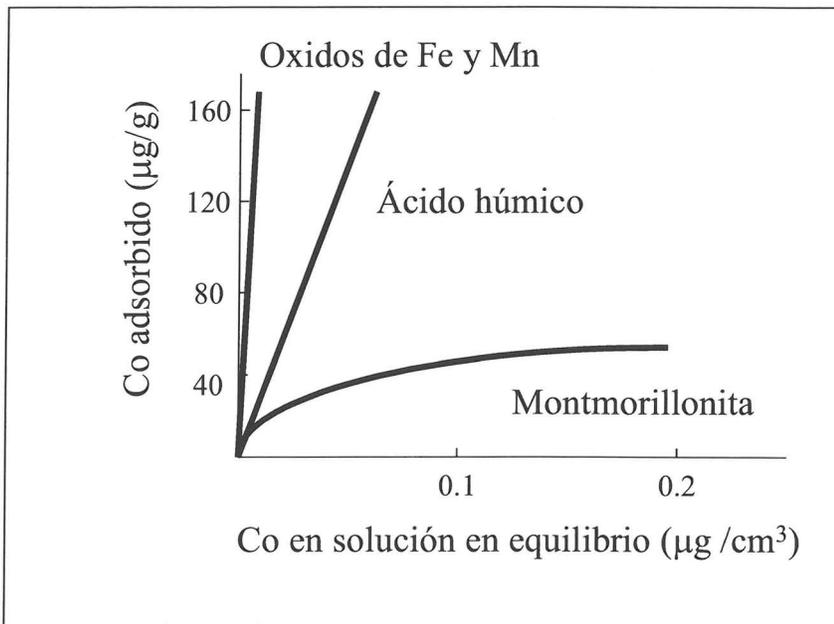


FIGURA 15. Curvas de adsorción de Co por óxidos de Fe y Mn, ácido húmico y montmorillonita.

ponentes compiten entre ellos en un suelo (Figura 15). Además su sensibilidad al ambiente y los cambios de pH pueden producir la movilización de los cationes retenidos.

El conocimiento de las interacciones arcilla-metales tóxicos-contaminantes orgánicos es de gran interés en la protección ambiental de aguas, suelos y sedimentos. Los mecanismos que pueden tener lugar en la retención de contaminantes son: intercambio iónico, adsorción, coprecipitación con óxidos de hierro, incorporación a la estructura de los minerales, formación de complejos organo-mineral y/o organometálicos, floculación de componentes por cambios de salinidad, etc. Los factores determinantes son siempre pH, el tamaño del contaminante, la estabilidad de los complejos, los fenómenos de adsorción-desorción y la especiación.

Las arcillas tienen también un papel esencial en el tratamiento y almacenamiento de residuos. Los residuos pueden ser minerales, industriales, domésticos, militares, médicos, comerciales y académicos, pero en cualquier caso hay que evitar la difusión y contaminación a corto o largo plazo de aguas, suelos, sedimentos y atmósfera. Para ello los residuos suelen ser tratados y almacenados. Parcialmente algunos de ellos pueden ser reciclados y constituyen fuentes secundarias de metales y otros materiales. La arcilla puede actuar en la descontaminación, en la eliminación de efluentes y olores, y en el almacenamiento formando barreras minerales en los vertederos y depósitos. Para este fin se pueden usar arcillas comunes, margas y pizarras. De hecho algunas explotaciones abandonadas de estas rocas pueden constituir la base del vertedero, lo que conllevaría la ventaja de restaurar la cantera y al mismo tiempo aislar los residuos. De cualquier modo los minerales con mayor garantía de aislamiento son las barreras de bentonitas, normalmente mezcladas con plásti-

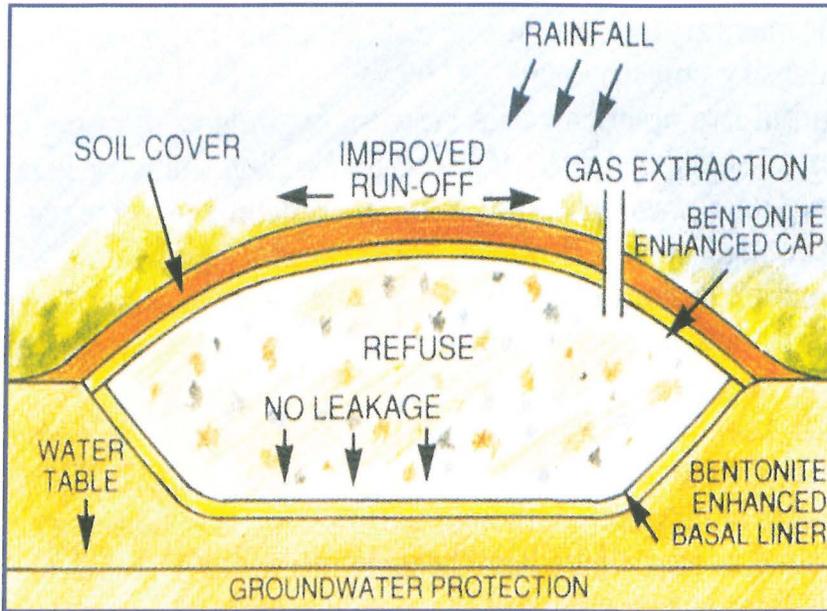


FIGURA 16. Sistema de sellado usando un suelo enriquecido en bentonita y un recubrimiento plástico.

cos (polietileno de alta densidad) o tejidos (geocompuestos) (Figura 16). Un basurero de 100.000 m<sup>3</sup> necesita del orden de 100 t de bentonita.

Para que el aislante mineral sea efectivo debe: a) impedir el paso de un contaminante, sustancia transportadora, al subsuelo y al nivel freático, b) absorber o atenuar los contaminantes en suspensión o disueltos, y c) impedir la penetración de las aguas subterráneas para disminuir al mínimo la producción de lixiviados. De especial interés es el conocimiento de la interacción de soluciones acuosas del vertedero (con concentraciones variables en el tiempo de compuestos orgánicos e inorgánicos y cambios de pH) con la barrera mineral. Con estas reacciones se producen cambios en la microfábrica, porosidad y permeabilidad del aislante, se perturba el complejo de cambio de la arcilla, y de la geoquímica de los fluidos intersticiales, que conducen a cambios en la conductividad hidráulica y resistencia mecánica del aislante.

Se puede producir también la floculación de los lixiviados por altas concentraciones iónicas en los lixiviados. Las esmectitas y los interestratificados illita/esmectitas pueden colapsar por illitización, si están expuestos a soluciones ricas en potasio a temperaturas superiores a 35°C. Puede además precipitar halita y yeso si los lixiviados están sobresaturados en Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, así como otros muchos procesos que dependerán específicamente de la naturaleza de los residuos y de las reacciones que se produzcan entre ellos.

A pesar de que la bentonita es la arcilla más empleada en las barreras de vertederos, una arcilla común, y mejor la palygorskita y sepiolita son menos sensibles a las reacciones negativas con los lixiviados. Estas últimas además son más absorbentes y no floculan con la presencia de sales.

Para el almacenamiento de residuos radioactivos, la bentonita es la principal barrera de ingeniería, cumpliendo un triple papel: a) como soporte de los contenedores en las galerías de almacenamiento, manteniendo la estabilidad mecánica de las cápsulas de los residuos y amortiguando las deformaciones de la roca encajante por desplazamiento de fracturas, b) como material de sellado que aisle los residuos de la roca encajante, debido a que la bentonita compactada tiene muy baja permeabilidad, y rellena las fisuras de la superficie de la galería por su capacidad de hinchamiento al hidratarse; además por sus propiedades de adsorción e intercambio iónico, se retarda el movimiento de muchos radionucléidos que se encuentran como cationes en disolución ( $\text{UO}^{2+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ), y c) como agente amortiguador, regulando la composición química y el pH de las aguas entre la bentonita y la roca encajante, la cápsula con los residuos y el tapón de hormigón que se coloca al cerrar la galería.

## CONCLUSIONES

En actuaciones de protección ambiental pueden utilizarse una serie de minerales y rocas industriales que tienen como objetivo evitar la dispersión de los contaminantes en el medio físico y su posibilidad de llegar a los seres vivos. Estos materiales pueden permitir fácilmente reacciones de adsorción/desorción y de intercambio iónico, o la intercalación y formación de complejos, tienen posibilidad de hinchamiento, convertirse en filtros moleculares, presentar propiedades aislantes, etc. No obstante, todas estas reacciones pueden modificarse por factores externos como los cambios de temperatura, de pH y Eh, microorganismos, etc.

Las investigaciones en este campo de aplicación son aún escasas y están en continuo avance y abierta a nuevos descubrimientos.

## BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- Bigham, J.M. Fitzpatrick, R.W., Schulze, D.G. (2002). Iron oxides. In: Dixon, J.B., Schulze, D.G. (Eds). *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, n.7 S.S.S.A. Book Series: 323-366.
- Boettinger, J.L., Ming, D.W. (2002). Zeolites. In: Dixon, J.B., Schulze, D.G. (Eds). *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, n.7 S.S.S.A. Book Series: 585-610.
- Galán, E. (1996). Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals* 31: 443-453.
- Galán, E. (2003). Aportaciones de la mineralogía a la evaluación y tratamiento de suelos y sedimentos contaminados por elementos traza. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía* 26: 1-28.
- Galán, E. (2003). Arcillas especiales. II. Bentonitas, palygorskita y sepiolita. En: Galán, E. (Ed.). *Mineralogía Aplicada. Síntesis*, 137-176.
- Galán, E. (2003). Mineralogía y Medio Ambiente. En: Galán, E. (Ed.). *Mineralogía Aplicada. Síntesis*, 215-224.
- Galán, E. (2003). Contaminación de suelos por metales pesados y regeneración. En: Galán, E. (Ed.). *Mineralogía Aplicada. Síntesis*, 267-286.
- Harries-Rees, K. (1993). Clays and clay minerals in environmental research. *Industrial Minerals*, May, 29-3.

- Kuzvart, M. (1984). *Industrial Minerals and Rocks*. Developments in Economic Geology, vol 18. Elsevier. 454 pp.
- Leguey, S. (2003). Almacenamiento y gestión de residuos radioactivos. En: Galán, E. (Ed.). *Mineralogía Aplicada. Síntesis*, 287-312.
- McLaren, R.G. Lawson, D.M- Swift, R.S. (1986). Sorption and desorption of cobalt by soil components. *J.Soil.Sci.* 37: 413-426.
- Mumpton, F.A. (1981). Natural zeolites. In: Mumpton, F.A. (Ed.). *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Reviews in Mineralogy 4, Min. Soc. America: 1-17.
- Veniale, F. (1985). Interaction mechanism of clay minerals with toxic heavy metals and organic pollutants. In: *Ruolo dei minerali argillosi nelle problematiche ambientale*. ENEA. Sta. Teresa, Italia, 43-78.