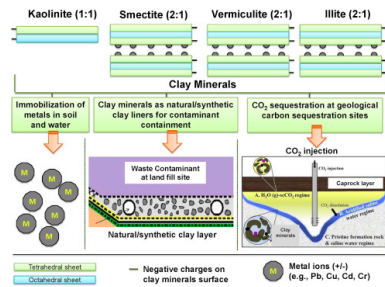


.....emerging role in the immobilization of hazardous heavy metals and organic contaminants; highlights their significance in natural and engineered environments to reduce and manage mobilization of toxic metals; and partially elucidates the role of clay minerals for the sequestration of carbon dioxide at geological carbon sequestration sites.

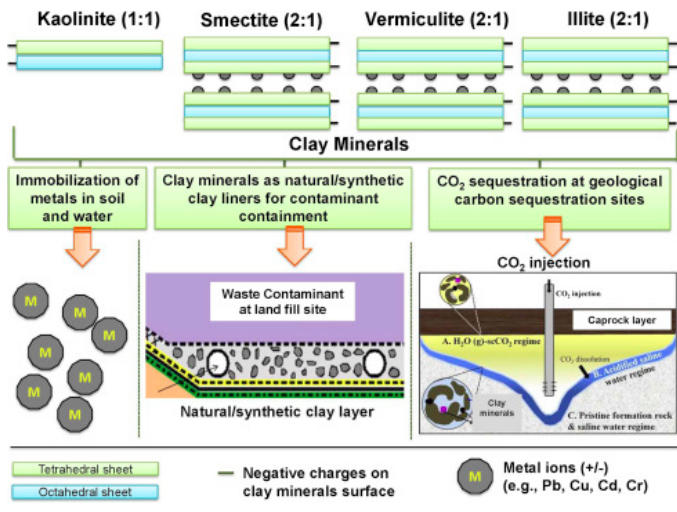


— Tetrahedral sheet
— Octahedral sheet
— Negative charges on clay minerals surface
● Metal ions (+/-) (e.g., Pb, Cu, Cd, Cr)

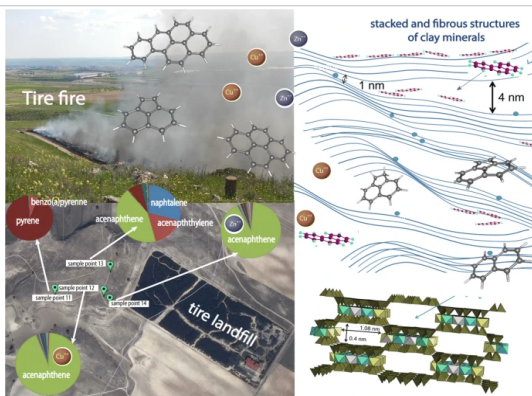
Environmental Materials and Waste
Resource Recovery and Pollution Prevention
2016, Pages 543-567

Chapter 21 - Clay Minerals: Structure, Chemistry, and Significance in Contaminated Environments and Geological CO₂ Sequestration

L. Bibi^{1,2}, J. Iqbal¹, N.K. Niazi^{1,2}, T. Naz¹, M. Shahid¹, S. Bashir¹



— Tetrahedral sheet
— Octahedral sheet
— Negative charges on clay minerals surface
● Metal ions (+/-) (e.g., Pb, Cu, Cd, Cr)



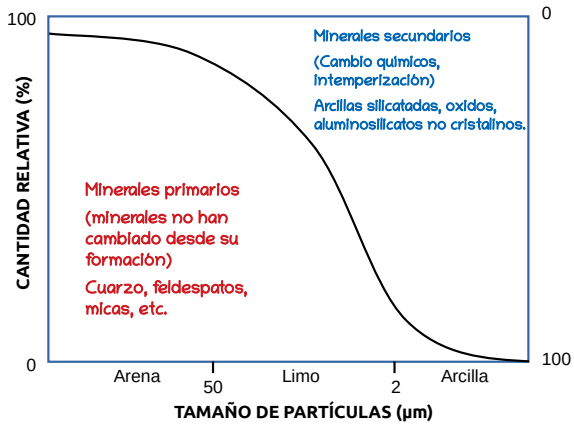
tire fire → clay minerals-adsorption → air pollution geo-indicators

Original Paper | Published: 17 December 2019
Impact of a tire fire accident on soil pollution and the use of clay minerals as natural geo-indicators

Jairam Kumar, Daniel E. González-Soto, María C. Carlos García-Delgado, Aitor Ruiz, Antonio Garralón, Ana I. Ruiz, Raquel Fernández, Enrique Estévez & Bernardino Jiménez-Balboa

Environmental Geochemistry and Health | Cite this article

Se estudió la capacidad de la fracción arcilla para reflejar la contaminación atmosférica generada.



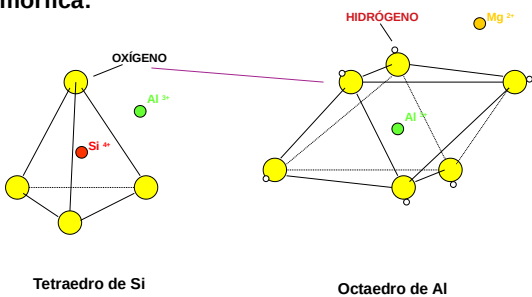
Sustitución isomórfica: Ocurre durante la formación de los minerales. Un elemento componente del mineral es reemplazado por otro elemento que presenta la **misma forma (radio iónico)**, **pero diferente carga**. Generalmente Si es substituido por Al.

En capas tetraédricas: Si ⁴⁺ es reemplazado por Al ³⁺

En capas octaédricas: Al ³⁺ es reemplazado por Mg ²⁺, Fe ³⁺, Fe ²⁺

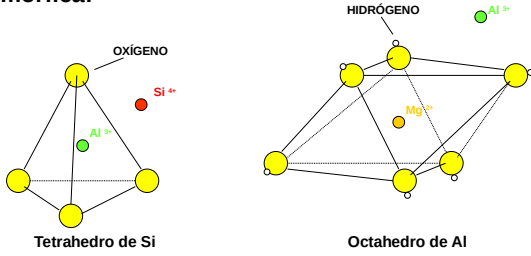
Estos reemplazos **conllevar a que las capas tengan una carga neta negativa**. Esta carga negativa es balanceada por cationes localizados en la superficie de las capas o en posiciones entre capas.

Sustitución isomórfica:



Recordar que estas son las dos estructuras básicas que componen a las arcillas silicatadas. Estas estructuras minerales básicas se unen unas a otras al compartir los oxígenos. En este sentido, láminas de tetraedros se unen a láminas de octaedros para formar las capas, ya sea del tipo 1:1, 2:1 o 2:1:1. El proceso de sustitución isomórfica ocurre paralelamente durante la conformación de las capas.

Sustitución isomórfica:

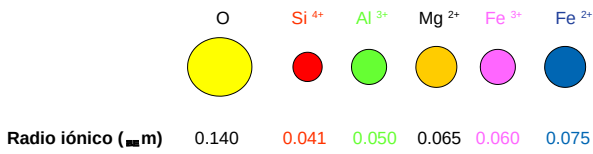


La sustitución ocurre durante la formación de las arcillas silicatadas laminares, en las capas tetraédricas u octaédricas.

La sustitución es limitada y gobernada por el radio atómico del ión. El ión entrante altera mínimamente la estructura original.

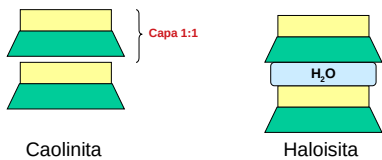
Dependiendo del número de sustituciones y dónde se efectúe (capas tetrahédricas u octahédricas) se tendrán diferentes tipos de arcillas

Comparen en esta gráfica los diferentes tamaños de los átomos.



Dentro de los minerales de la fracción arcilla silicatados y que conforman láminas o capas hemos visto, hasta ahora, dos tipos de organización de las capas:

1. Combinación de una lámina de tetrahedros de Si y una lámina de octahedros de Al (Mineral del tipo 1:1)



Los minerales del tipo 1:1 se les conoce como el grupo de las **Kanditas**.

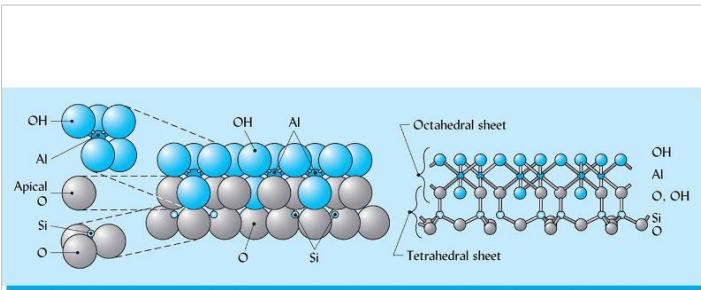


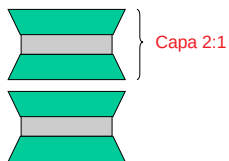
Diagrama más complejo de una caolinita. Nótese cómo se comparten los oxígenos entre las láminas octahédricas y tetrahédricas.

Características principales del grupo de las kaolinitas:

- Poca sustitución isomórfica. Por lo tanto con muy poca carga.
- Presencia de puentes de hidrógeno entre las capas 1:1.
- Muy poca contracción y expansión de las capas.
- Muy poco reactiva (Por ejemplo la caolinita es utilizada en la industria de la porcelana y como sustituto de la crema en el café!!).



2. Combinación de dos láminas de tetrahedros de Si y una lámina de octahedros de Al (Mineral del tipo 2:1)



Hay tres grupos principales de minerales del tipo 2:1
La **esmectitas**, las **vermiculitas** y las **illitas**.

Esmectitas:

Características principales de las esmectitas:

No hay enlaces de hidrógeno.

Gran sustitución isomórfica en la capa octaédrica.

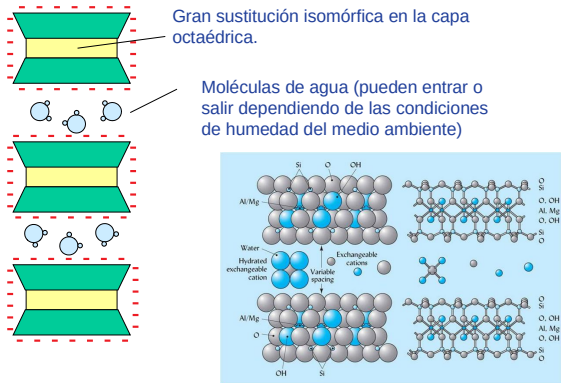
Las cargas son balanceadas por cationes que se ubican entre las capas.

Las zonas entre las capas están disponibles para recibir agua y cationes.

Presentan contracción y expansión (0.98 – 1.8 nm)



Un ejemplo de arcilla del grupo de las esmectitas es la Montmorillonita:



Vermiculitas:

Características principales de las vermiculitas:

Es una arcilla del tipo 2:1.

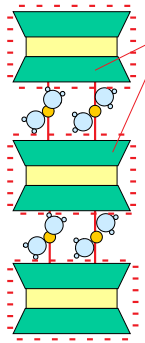
Gran sustitución isomórfica en la capa tetraédrica.

Las cargas también son balanceadas por agua y cationes (principalmente Mg^{2+}) que se ubican entre las capas.

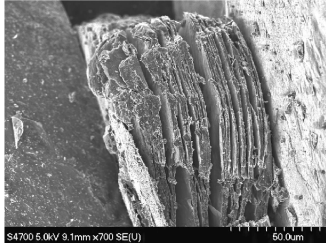
Presentan menor contracción y expansión comparadas con las esmectitas debido a que los iones entrantes entre las intercapas son atraídos con más fuerza.

La palabra vermiculita proviene de *vermicelli*, que significa pequeño gusano.

Vermiculitas



Gran sustitución isomórfica en la capas tetrahédricas.



Illitas:

Características principales de las illitas:

Es una arcilla del tipo 2:1.

Gran sustitución isomórfica en la capa tetraédrica.

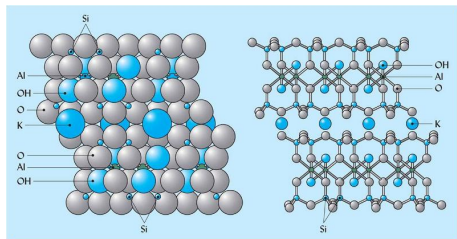
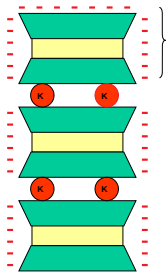
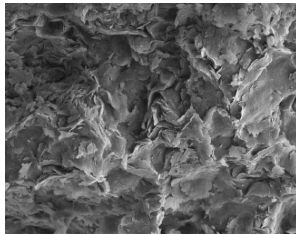
Las cargas son balanceadas por K^+ ubicado entre las capas, el cual se coordina perfectamente con los átomos de oxígeno de las capas tetrahédricas. Las moléculas de agua no pueden ubicarse entre las capas.

No presentan contracción y expansión.

También se le denomina mica hidratada debido a que se piensa que es un producto de la intemperización de las micas.

La palabra illita proviene de Illinois.

Illitas:



3. Combinación de dos láminas de tetrahedros de Si, una lámina de octahedros de Al y una entrecapa de hidróxido de Magnesio. (Mineral del tipo 2:1:1)

Cloritas:

Características principales de las cloritas:

Es una arcilla del tipo 2:1:1.

Una capa de hidróxido de magnesio ($Mg_6(OH)_{12}$) (Brucita) ocupa el espacio entre capas de las estructuras 2:1.

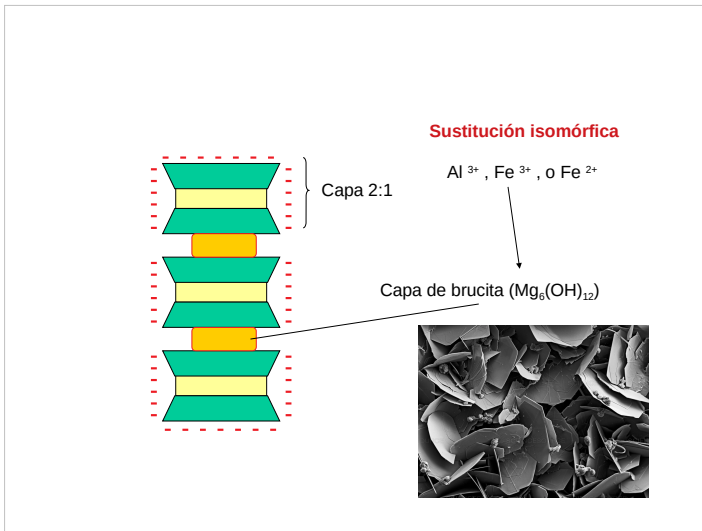
La estructura 2:1 es similar a la de las esmectitas y vermiculitas.

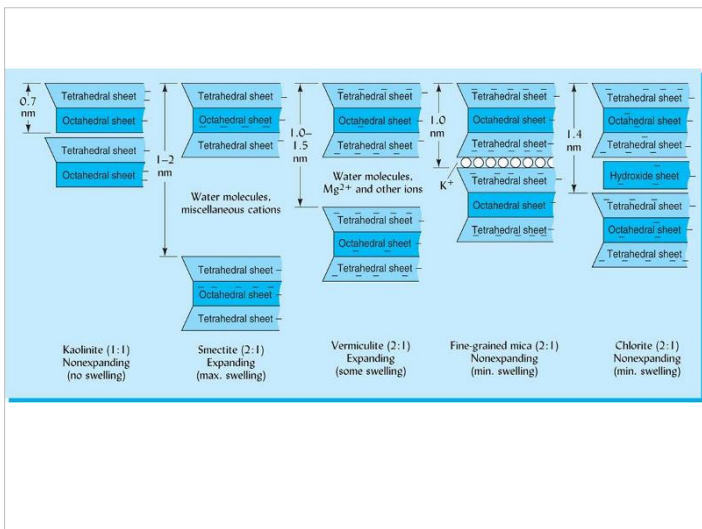
El mayor cambio es en la capa de brucita.

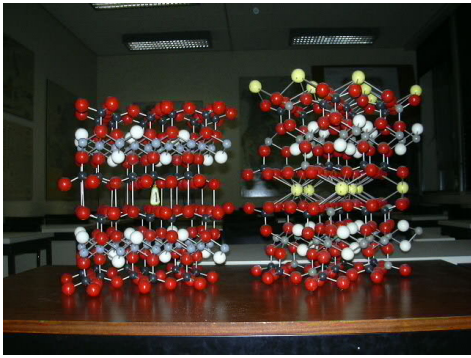
Sustitución isomórfica en la capa de brucita en que Mg^{2+} puede ser sustituido por Al^{3+} , Fe^{3+} , o Fe^{2+} .

La carga neta de la capa de brucita es positiva, lo cual promueve la formación de enlaces muy fuertes entre las capas.

No hay expansión y contracción.

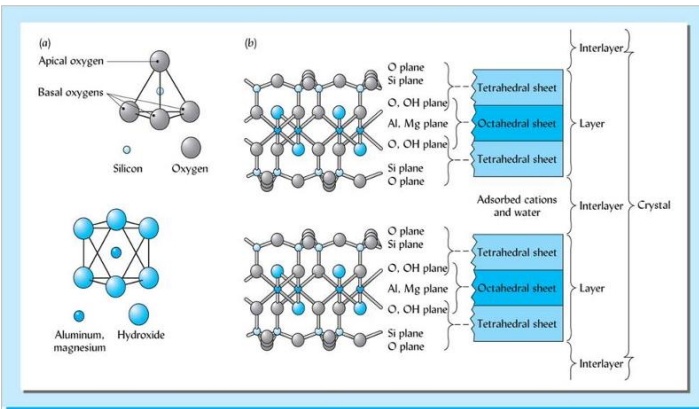






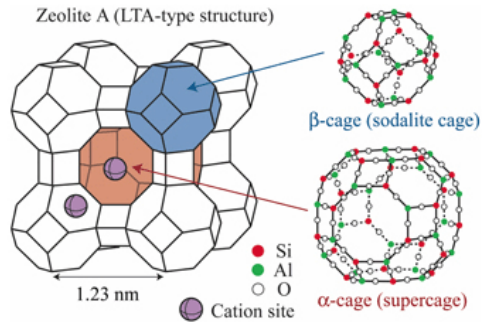
Esquema más complejo (pero muy didáctico) de visualización de la estructura mineral de una arcilla silicada. La próxima imagen sirve para captar el enlace entre estructuras mediante el compartir los oxígenos.

Representación simplificada de un cristal silicada de arcilla y cationes y aniones en la solución suelo. La vista ampliada a la derecha muestra que la arcilla está conformada de "hojuelas" o capas con superficies externas e internas cargadas negativamente. La partícula cargada negativamente actúa como un "inmenso anión" que atrae y **adsorbe** a un montón de cationes (+) (la famosa atracción de los polos opuestos!!!) La concentración de los cationes decrece con la distancia a la partícula de arcilla. Los aniones como Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻, que son repelidos desde los sitios de carga negativa de la arcilla pueden ser encontrados en la solución suelo (más a la derecha en esta figura). Algunas arcillas (no mostradas en la figura) pueden tener cargas positivas que pueden atraer a estos aniones. Texto traducido de http://faculty.uc.edu/~faculty/ags105/week08/soil_colloids/soil_colloids_print.html



Zeolita

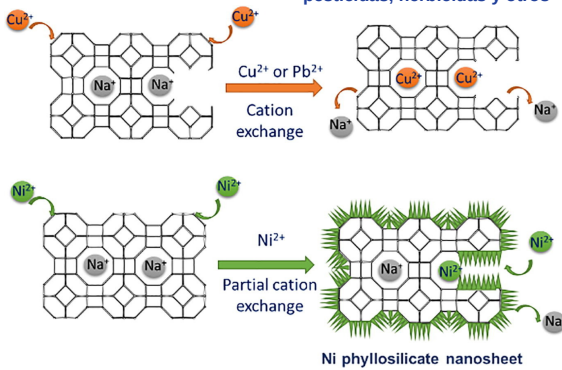
Gran capacidad de sorción de metales pesados (plomo, mercurio, cadmio y arsénico), pesticidas, herbicidas y otros compuestos tóxicos.



(image from <http://www.sssj.org/ejsnt/duan-small.jpg>)

Zeolita

Gran capacidad de sorción de metales pesados (plomo, mercurio, cadmio y arsénico), pesticidas, herbicidas y otros



Óxidos e hidróxidos de Fe y Al (Sesquióxidos)

Carecen de Si

Estos minerales pueden ser cristalinos o amorfos.

Están conformados por capas octaédricas (los cristalinos) exclusivamente.

No presentan sustitución isomórfica pero si tienen carga, la cual es variable dependiendo del pH del suelo

Arcillas no silicatadas:

Óxidos e hidróxidos de Fe y Al (Sesquióxidos)

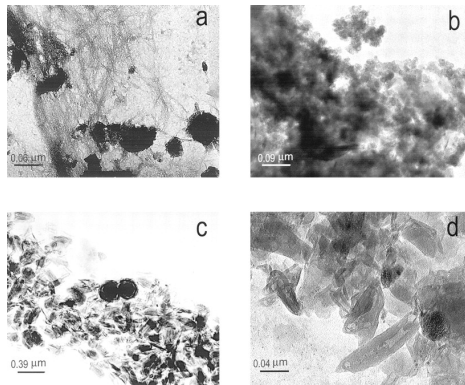
Hematita Fe_2O_3 Usualmente de color rojo

Magnetita Fe_3O_4

Ferrihidrita $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$

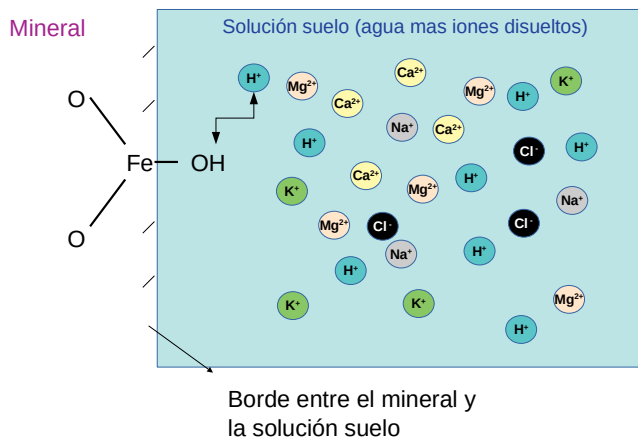
Goethita (Hidróxido de hierro) $FeOOH$

Gibbsita $Al(OH)_3$



Microfotografías de la fracción arcilla de algunos horizontes de suelo: (a) fibras lisas y onduladas de Imogolita, (b) agregados de partículas esféricas y circulares de alofán, (c y d) esferoides y tubos de haloisita (mineral cristalino 1:1). Foto obtenida de: Genesis of Tephra-derived Soils from the Roccamonfina Volcano, South Central Italy. A. Vacca^a, P. Adamo^a, M. Pigna^a and P. Violante. Soil Science Society of America Journal 67:198-207 (2003)

De qué parte provienen las cargas en estos minerales?

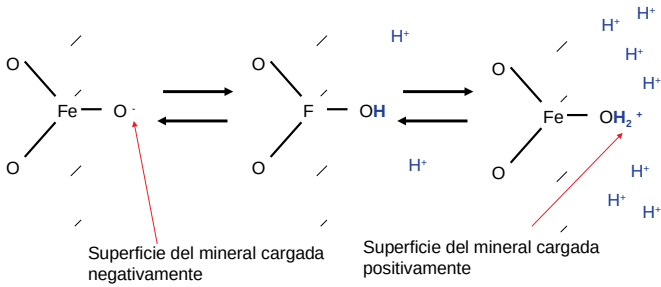


pH alto (más básico)

(pocos H⁺ en la solución suelo)

pH bajo (más ácido)

(muchos H⁺ en la solución suelo)



Las cargas del mineral varían de acuerdo al pH de la solución suelo (proceso de protonación deprotonación).

Los sesquióxidos son frecuentemente encontrados en suelos de intenso desarrollo pedogenético, ya sea por tiempo, clima (mayor precipitación y temperatura) o ambos.

Estos minerales, dado su pequeñísimo tamaño, generalmente forman capas que envuelven a otros minerales.

10.17 Oxisols

Oxisols usually lack distinct horizons, except for darkened surface layers. Soil minerals are weathered to an extreme degree and are dominated by stable sesquioxides of aluminum and iron, giving them red, yellow, and yellowish-brown colors. The soil has a very low base status because nearly all the bases have been removed. There's a small store of nutrient bases very close to the soil surface. The soil is quite easily broken apart, so rainwater and plant roots can easily penetrate.

▼ **An Oxisol in Hawaii** Sugarcane is being cultivated here on the island of Oahu.



▲ **Soil profile for an Oxisol** The intense red color is produced by iron sesquioxides. This profile shows an Oxisol of the suborder Torrox in Hawaii.

Otros minerales secundarios no silicados:

- Se forman a partir de procesos de disolución y precipitación
- Más comunes en zonas áridas

Carbonatos y sulfatos

Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Calcita CaCO_3

Yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bicarbonato de sodio $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

También cubren a modo de capas a otros minerales del suelo. El agua puede disolverlos mucho más fácilmente comparado con otros minerales. No son ractivos desde el puntode vista de atracción de cationes

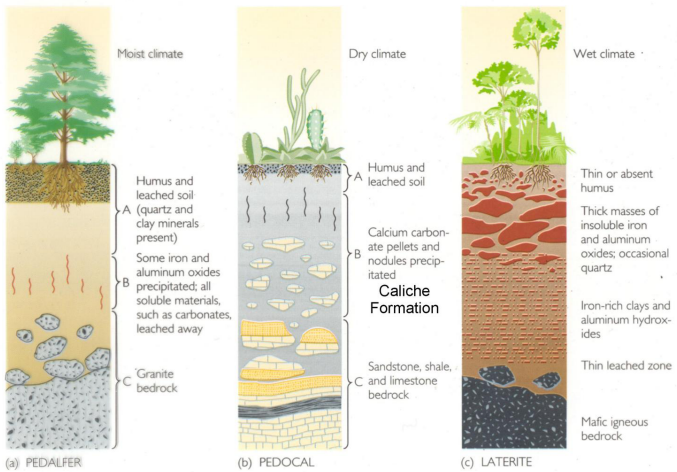
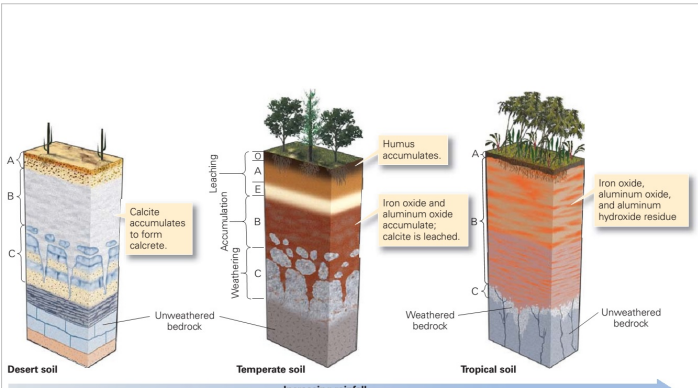


Figure 6.15
Press and Siever: *Understanding Earth*

OHT 29
Copyright © 1994 W.H. Freeman and Company



(a) Aridisols form in deserts. Rainfall is so low that no O-horizon forms, and soluble minerals accumulate in the B-horizon.
 (b) Alfisols form in temperate climates. An O-horizon forms, and less-soluble materials accumulate in the B-horizon.
 (c) Oxisols form in tropical climates where percolating rainwater leaches all soluble minerals, leaving only iron- and aluminum-rich residues.

