

# Estudio Experimental de la Disolución de Pseudowollastonita en Condiciones Hidrotermales

/LUIS MONASTERIO-GUILLOT (1\*), FULVIO DI LORENZO (1), CARLOS RODRÍGUEZ-NAVARRO (1), ENCARNACIÓN RUIZ-AGUDO (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 18071, Granada (Spain)

## INTRODUCCIÓN

El actual aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico es un problema de creciente interés tanto social como científico y su reducción mediante diferentes métodos de captura es clave. Un mecanismo con el que la naturaleza controla la disminución de este gas de efecto invernadero es la meteorización de los silicatos primarios de Ca y Mg con la consecuente formación de carbonatos según la reacción de Urey (Urey & Korff, 1952) que forma parte del ciclo del carbono. Este proceso natural es la base de la captura y almacenamiento mineral del CO<sub>2</sub>. Es por tanto clave determinar en detalle los mecanismos que controlan la alteración (disolución) de tales silicatos primarios y su posterior carbonatación para poder así optimizar los procesos de captura mineral de CO<sub>2</sub> (Oelkers et al. 2008).

En este trabajo se presenta un estudio sobre la cinética de disolución y carbonatación de un silicato de calcio de origen sintético: la pseudowollastonita. El metasilicato de calcio (CaSiO<sub>3</sub>) presenta tres polimorfos: (i) la pseudowollastonita (β-CaSiO<sub>3</sub>) es el polimorfo de alta temperatura (> 1100°C) (Taylor & Dinsdale 1990) y presenta una estructura monoclinica formada por capas de anillos trisilicados [Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>6-</sup> separados por capas de átomos de Ca (Schott et al. 2012), (ii) la wollastonita triclinica, y (iii) la wollastonita monoclinica, ambas con estructura de cadenas de tetraedros de SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> unidos por los vértices, asociados a una capa de Ca. Estos dos polimorfos son de baja temperatura, α-CaSiO<sub>3</sub>. La fase monoclinica de α-CaSiO<sub>3</sub> es frecuentemente citada en la literatura como parawollastonita (wollastonita-2M) (Deer et al. 1992). En este caso hemos seleccionado la pseudowollastonita (β-CaSiO<sub>3</sub>) debido a su metaestabilidad en las condiciones de temperatura y presión de nuestros experimentos.

No existen un gran número de estudios previos de pseudowollastonita. Tan solo unos pocos autores como Banfield et al. (1995) u Ohlin et al. (2010) han hecho referencia a la alteración de este mineral.

Este trabajo experimental pretende profundizar en el conocimiento de la cinética de disolución de la pseudowollastonita y ofrecer nuevas perspectivas a la hora de estudiar la posible formación superficial de capas de alteración ricas en silice (Weissbart & Rimstidt 2000, Casey 2008).

## METODOLOGÍA

La pseudowollastonita, utilizada en este estudio, es un material sintético con grado analítico de pureza suministrado por "Sigma-Aldrich". A raíz de la ausencia de dicha fase en la base de datos PDF-2, su identificación mediante difracción de rayos X (DRX) se ha llevado a cabo con un diagrama simulado por HighScore Plus (PANalytical) a partir de su estructura cristalográfica (Yang & Prewitt 1999).

Los experimentos se han realizado por triplicado en reactores de acero para alta temperatura y presión que han sido recubiertos con vasos de PTFE de 3mL (PolyTetraFluoroEthylene) para evitar la corrosión del acero. Los experimentos

de disolución hidrotermal (150°C) han sido desarrollados añadiendo 0.5g de β-CaSiO<sub>3</sub> a 1mL de una disolución básica de NaOH. Por otro lado, los experimentos de carbonatación se han desarrollado introduciendo en el reactor la cantidad equimolar (ratio Ca<sup>2+</sup>:CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 1:1) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.46g) y 1mL de agua ultrapura (18.2MΩ-cm, Millipore®). Una vez cerrados los reactores de acero, se calentaron en un horno a 150°C durante diferentes tiempos hasta un máximo de 2 semanas.

Transcurrido ese tiempo, las soluciones fueron enfriadas a temperatura ambiente. Se separó el líquido del sólido por decantación, los sólidos recuperados se lavaron con 2mL de H<sub>2</sub>O ultrapura y se filtraron bajo vacío (φ = 0.45µm). Sucesivamente fueron introducidos en un horno a 60°C durante 15h para su secado. Posteriormente las muestras fueron molidas y analizadas mediante DRX (PANalytical, X'Pert plus). La interpretación de los difractogramas se llevó a cabo utilizando el software High Score Plus versión 2.2.4 (PANalytical). La cuantificación de las fases cristalinas formadas durante los experimentos de carbonatación se ha obtenido mediante el método de Rietveld utilizando las estructuras cristalográficas conformes a las fases identificadas en las muestras, tal y como se indica en la Tabla 1. Para minimizar la presencia de artefactos en los difractogramas se ha usado una resolución angular de 0.002 [°2θ] con un tiempo de medida por punto de 20.3 segundos.

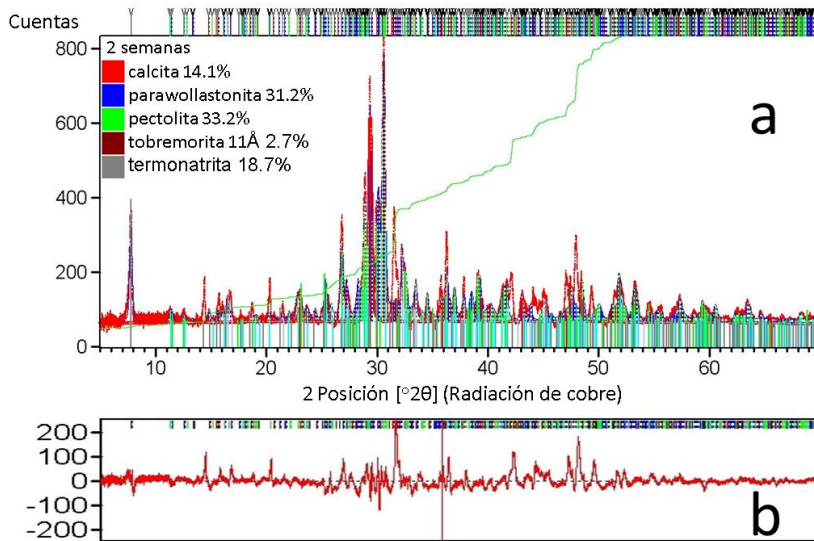
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comparando los diagramas de DRX se observa una clara diferencia entre las muestras resultantes del ataque con disoluciones con NaOH y las muestras sometidas a disolución y carbonatación en presencia de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: aun en las mismas condiciones de temperatura, tiempo, ratio solido/líquido y pH. La presencia del ion carbonato juega un

Mineral	Ficha PDF-2	Fórmula	Ref: CIF (AMCSD)
calcita	05-0586	CaCO <sub>3</sub>	00098
para wollastonita	43-1460	CaSiO <sub>3</sub>	07360
tobermorita 11A	43-1488	Ca <sub>4.5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	06885
pectolita 1A	33-1223	NaCa <sub>2</sub> HSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	10648
termonatrita	08-0448	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	09532

Tabla 1. Códigos de referencia de las fases cristalinas utilizadas por el refinamiento de Rietveld de las muestras de pseudowollastonita alteradas por la interacción con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (las muestras con NaOH no mostraron ningún cambio de fase).

**palabras clave:** Alteración de Silicatos, Pseudowollastonita, Hidrotermal **key words:** Alteration of Silicates, Pseudowollastonite, Hydrothermal.



**fig 1.** a) difractograma de un sólido recuperado después de un experimento de disolución/carbonatación tras 2 semanas a 150 °C en el que se indican los resultados del análisis semicuantitativo con el método de Rietveld; b) valores residuales generados por el análisis de Rietveld. La base de datos cristalográficos PDF-2 no ha permitido la identificación clara de ninguna fase como posible responsable de esta discordancia entre valores calculados y valores medidos.

papel clave como catalizador de la transformación de la pseudowollastonita. Tanto en las condiciones del ensayo hidrotermal como en las ambientales, la pseudowollastonita es metaestable respecto a la transformación hacia uno de los polimorfos  $\alpha$ - $\text{CaSiO}_3$  (Taylor & Dinsdale 1990). No obstante, nuestros ensayos demuestran que en las mismas condiciones experimentales la presencia del  $\text{CO}_3^{2-}$  es imprescindible para que la transformación polimórfica pueda tener lugar. La presencia del medio acuoso básico durante el ciclo de calentamiento es una condición necesaria pero no suficiente para que la pseudowollastonita pueda transformarse en wollastonita: la reacción de carbonatación es el catalizador de la transformación entre  $\alpha$ -y  $\beta$ - $\text{CaSiO}_3$ .

Los difractogramas de los experimentos de disolución/carbonatación son de difícil interpretación porque coexisten diferentes fases como hemos indicado en la Tabla 1. Mediante un análisis de Rietveld es posible estimar los porcentajes en peso de cada una de ellas (fig 1). Mientras que, por un lado, los experimentos de disolución han demostrado no ser capaces de inducir una transición de fase en el  $\beta$ - $\text{CaSiO}_3$ , la presencia de carbonato de sodio cambia completamente el resultado final del proceso. Esta circunstancia parece sugerir que tiene lugar un proceso acoplado de disolución-reprecipitación

mediado por el solvente.

Es interesante destacar que en el difractograma de la figura 1 se ha podido identificar la presencia de tobermorita-11Å, un silicato de calcio hidratado (Tabla 1) típico de cementos y hormigones (Richardson 2004). Este mineral tiene interés ya que es considerado prometedor para el atrapamiento de metales pesados y radionúclidos (Komarneni et al. 1988, Coleman et al. 2006). Por otro lado, queremos centrar la atención acerca de la elevada cantidad de pectolita formada. Este silicato de Na y Ca tiene una estructura cristalina análoga a la de la wollastonita triclinica (Buerger & Prewitt 1961) y su formación es frecuentemente asociada a la alteración del cemento a alta temperatura y en presencia de sales de sodio (Nelson & Kalousek 1977). Estudios futuros serán realizados con el fin de aclarar si alguna fase actúa como intermedio soluble durante la conversión del sustrato meta-estable en los productos finales. La presencia de fases como la pectolita y la tobermorita indica que parte del Ca lixiviado tras la alteración de la pseudowollastonita, no va a terminar formando carbonatos, por lo que la formación de estos silicatos secundarios, puede ser considerada como un hándicap para la captura eficaz de  $\text{CO}_2$  mediante alteración y carbonatación de silicatos de calcio.

## AGRADECIMIENTOS

Ministerio de Economía y Competitividad (CGL2015-70642-R y CGL2015-73103-EXP) a través de contrato FPI, y a Unidad Científica de Excelencia UCE-PP2016-05 de UGR.

## REFERENCIAS

- Buerger, M. J., & Prewitt, C. T. (1961): The crystal structures of wollastonite and pectolite. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **47**(12), 1884-1888.
- Banfield, J. F., Ferruzzi, G. G., Casey, W. H., Westrich, H. R. (1995): HRTEM study comparing naturally and experimentally weathered pyroxenoids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 19-31.
- Casey, W. H. (2008): Glass and mineral corrosion: Dynamics and durability. *Nature Materials*, **7**(12), 930-932.
- Coleman, N. J. (2006): Sorption of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  by waste-derived 11Å tobermorite. *Waste Management*, **26**, 260-267.
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1992): *Wollastonite en: An introduction to the rock-forming minerals*. London. Longman. pp 696.
- Komarneni, S., Breval, E., Roy, D. M., Roy, R. (1988): Reactions of some calcium silicates with metal cations. *Cement and Concrete Research*, **18**, 204-220.
- Nelson, E. B. & Kalousek, G. L. (1977): Effects of  $\text{Na}_2\text{O}$  on calcium silicate hydrates at elevated temperatures. *Cement and Concrete Research*, **7**, 687-694.
- Oelkers, E. H., Gislason, S. R., Matter, J. (2008): Mineral carbonation of  $\text{CO}_2$ . *Elements*, **4**(5), 333-337.
- Ohlin, C. A., Villa, E. M., Rustad, J. R., & Casey, W. H. (2010): Dissolution of insulating oxide materials at the molecular scale. *Nature Materials*, **9**(1), 11-19.
- Richardson, I. G. (2004): tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*, **34**, 1733-1777.
- Schott, J., Pokrovsky, O. S., Spalla, O., Devreux, F., Gloter, A., & Mielczarski, J. A. (2012): Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **98**, 259-281.
- Taylor, J. R., & Dinsdale, A. T. (1990): Thermodynamic and phase diagram data for the  $\text{CaO-SiO}_2$  system. *Calphad*, **14**(1), 71-88.
- Urey, H. C., & Korff, S. A. (1952): The planets: their origin and development. *Physics Today*, **5**(8), 12.
- Weissbart, E. J. & Rimstidt, J. D. (2000): Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**(23), 4007-4016.
- Yang, H., & Prewitt, C. T. (1999): On the crystal structure of pseudowollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ). *American Mineralogist*, **84**, 929-932.