

# Evolución de Disoluciones de Silicato de Sodio en Condiciones Hidrotermales en Presencia de Siderita

/ BEATRIZ RODRÍGUEZ SANTOS (1), JORGE GONZÁLEZ LÓPEZ (1), AMALIA JIMÉNEZ BAUTISTA (1), ÁNGELES FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ (1\*)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n 33005, Oviedo (España)

## INTRODUCCIÓN

El enorme incremento de CO<sub>2</sub> de origen antrópico en la atmósfera que no ha dejado de producirse desde la revolución industrial es frecuentemente invocado como una causa importante de cambio climático (Cramer et al., 2001). Entre las soluciones que se vienen proponiendo para la captura del CO<sub>2</sub> atmosférico, destaca el enterramiento profundo en estado supercrítico en formaciones geológicas estables. Esta opción ya está siendo explorada en algunas plantas experimentales y es una línea de investigación en eferescencia actualmente (Matter et al., 2016).

La inyección de CO<sub>2</sub> en formaciones silicatadas produce la carbonatación de los minerales presentes en las rocas; es decir, la aparición de carbonatos de neoformación a partir de los cationes presentes en los silicatos. La estabilidad de estos carbonatos y la posible reversibilidad de las reacciones de carbonatación es una cuestión que debe ser tenida en cuenta si se quiere evitar la reemisión de CO<sub>2</sub>. En este contexto, el estudio de las reacciones de silicificación de carbonatos o, más en general, el comportamiento de los carbonatos en contacto con fluidos silicatados adquiere una significación especial.

Las formaciones peridotíticas han sido consideradas buenas candidatas para albergar almacenes de CO<sub>2</sub>, por lo que el estudio de la estabilidad de los carbonatos de Fe y/o Mg resulta de gran interés. En la naturaleza ambos cationes forman individualmente carbonatos romboédricos anhidros isoestructurales con la calcita (CaCO<sub>3</sub>) y no se conocen fases tipo aragonito. Sin embargo, ambos sistemas, Hierro-Carbonato-Agua y Magnesio-Carbonato-Agua, presentan cierta complejidad en condiciones

ambientales por la precipitación de fases hidratadas como la nesquehonita (Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH)·2H<sub>2</sub>O) o la hidromagnesita (Mg<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) en el caso del magnesio y también por los distintos estados de oxidación que puede presentar el hierro y la cinética de esta oxidación en el agua.

En este trabajo de carácter experimental se estudia el comportamiento de fragmentos de exfoliación de siderita en condiciones hidrotermales, cuando se pone en contacto con disoluciones acuosas muy ricas en silicato y en presencia de aluminio.

## EXPERIMENTAL

Se han llevado a cabo dos tipos de experimentos. Un primer grupo sirve de control para conocer cómo evoluciona una disolución 2.2 M de silicato de sodio en ciertas condiciones hidrotermales en presencia de aluminio durante una semana. Para ello, se emplazaron 50 g de la disolución en un vaso de teflón de un reactor Berghof de alta presión dotado con un sistema de agitación magnético. El reactor cerrado se llevó a 180°C (9 bares de presión) y se mantuvo en estas condiciones durante 7 días. En el mecanismo de cierre del reactor se encuentra un termopar con un encamisado de aluminio que queda parcialmente sumergido en la disolución durante el experimento. Además de servir como control de temperatura, este dispositivo es la fuente de aluminio. En las condiciones de pH del sistema (superiores a 11), el aluminio se corroe aportando este metal al sistema en exceso.

Con el segundo grupo de experimentos se pretende conocer cómo influye la presencia de siderita (FeCO<sub>3</sub>) en la evolución del sistema y especialmente qué transformaciones sufre la propia siderita cuando está en contacto con la

disolución acuosa especificada anteriormente y en las mismas condiciones. En este segundo grupo, se reprodujo el mismo experimento de control, pero se añadieron 5 gramos de fragmentos de siderita natural de aproximadamente 1 mm de arista.

Los experimentos descritos son en cierta medida una "caja negra", puesto que no se conoce la evolución del sistema durante el experimento. Para salvar al menos parcialmente esta dificultad, en ambos tipos de experimentos se llevaron a cabo varios ensayos idénticos que se detuvieron en tiempos de 1 día, 3 días y finalmente 7 días.

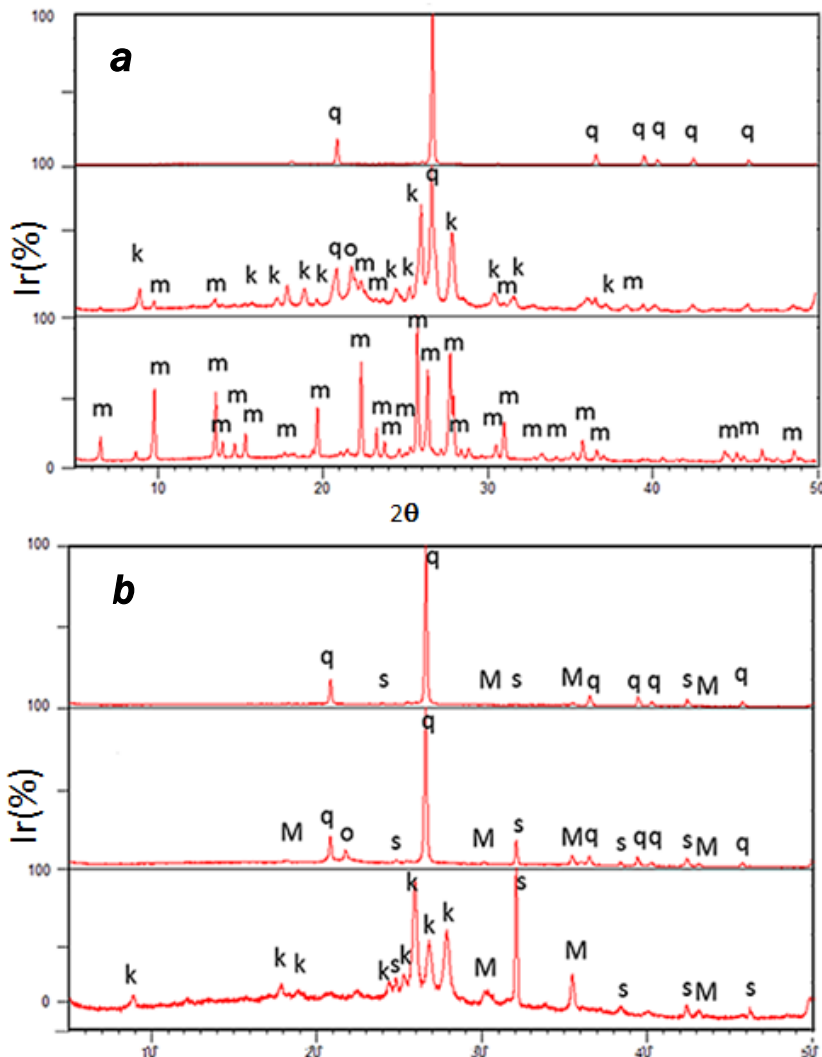
Una vez finalizado un tiempo de espera prefijado, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente y se abrió. La disolución acuosa se filtró para recuperar los sólidos y estos se analizaron mediante difracción de rayos X con el método de polvo y se observaron con microscopía electrónica de barrido en un instrumento dotado con microanálisis EDX, que también permitió su análisis químico semicuantitativo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1a muestra los diagramas de rayos X de los precipitados recuperados en los experimentos de control para los diferentes tiempos de espera. Como puede observarse, el sistema cambia con el tiempo. Los sólidos van precipitando según la secuencia: mordenita (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>24</sub>·7H<sub>2</sub>O) > kenyaíta (Na<sub>2</sub>Si<sub>22</sub>O<sub>41</sub>(OH)<sub>8</sub>·6H<sub>2</sub>O) > ópalo (SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) > cuarzo (SiO<sub>2</sub>). La evolución desde la mordenita (un aluminosilicato del grupo de las zeolitas) hasta el cuarzo implica una pérdida progresiva del sodio y aluminio estructural y la deshidratación de las fases. De los difractogramas se deduce, además, que las fases son

**palabras clave:** Silicificación, Siderita.

**key words:** Silicification, Siderite.

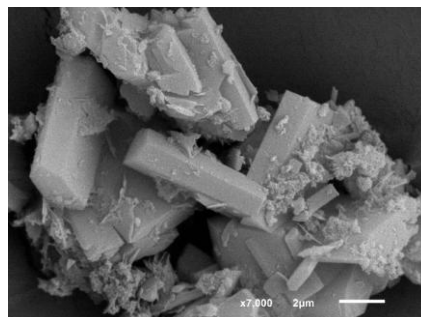


**fig 1.** Difractogramas de las muestras sólidas obtenidas en los experimentos de control (a) y con siderita (b). El diagrama inferior de cada grupo corresponde a 1 día, el segundo a 3 días y el tercero a una semana. Se han etiquetado reflexiones de siderita-s, mordenita-m, kenyaite-k, ópalo-o, cuarzo-q y magnetita-M.

progresivamente más cristalinas. Los diagramas de los sólidos obtenidos en los experimentos con siderita muestran una evolución diferente. Por una parte, el hierro siguió una evolución muy sencilla: siderita > magnetita. Por otra, la evolución de las fases con silicio fue: kenyaite > ópalo > cuarzo. En este caso, no se ha observado la precipitación de mordenita en los tiempos iniciales y la aparición de kenyaite es más precoz.

Las imágenes y los análisis químicos obtenidos en el microscopio electrónico de barrido confirman esta secuencia de fases y permiten conocer la morfología y tamaño en cada fase precipitada, así como la relación espacial entre los distintos sólidos. Los cristales de mordenita muestran una morfología prismática característica de algunas zeolitas crecidas con procedimientos

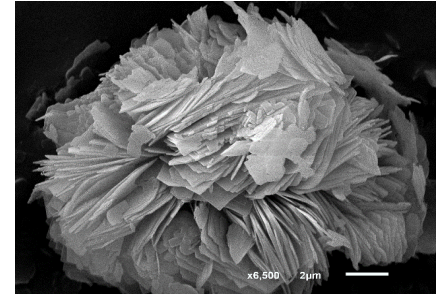
experimentales similares, aunque curiosamente muestran alargamientos según la dirección [010] en vez de la elongación [001] común en este material (Figura 2).



**fig 2.** Morfología de los cristales de mordenita obtenidos en condiciones de alta alcalinidad.

En todos los experimentos, la kenyaite muestra una morfología laminar y aparece formando agregados esféricos,

como los que muestra la Figura 3 o asociada a los cristales de magnetita recubriéndolos.



**fig 3.** Agregados de kenyaite.

Los cuarzos son idiomorfos biterminados, con tamaños de en torno a una micra y frecuentemente forman racimos o se asocian en la superficie de la magnetita, como la kenyaite.

## CONCLUSIONES

De la comparación de las secuencias observadas se puede concluir que, en condiciones hidrotermales, la presencia de siderita tiene una influencia notable en la secuencia de fases que precipita a partir de fluidos aluminio-silicatados, aunque no se ha observado que el hierro se incorpore en los silicatos de neoformación, sino que precipita como magnetita.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos MINECO (CGL2013-47988-C2-2-P y CGL2016-77138-C2-2-P).

## REFERENCIAS

- Cramer, W., Bondeau, A., Woodward, Prentice, C., Betts, R., Brovkin, V., Cox, P., Fisher, V., Foley, J., Friend, A., Kucharik, C., Lomas, M., Ramankutty, N., Sitch, S., Smith, B., White, A., Young-Molling C. (2001): *Global response of terrestrial ecosystem structure and function to CO2 and climate change: results from six dynamic global vegetation models*. *Glob. Change Biol.*, **7**, 357-373.
- Matter, J., Stute, M, Snæbjörnsdóttir, SO. et al. (2016) *Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions*. *Science*, **352** 1312-1314. & Bittner, H. (1974): *Untersuchungen zur Kristallchemie des Ilvaits*. *Tscher. Miner. Petrog. Mitt.*, **21**, 11-29.