



Universidad de Oviedo



Facultad de Geología

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Silicificación versus carbonatación:

Síntesis de scawtita ($\text{Ca}_7\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) mediante la silicificación de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) en medio hidrotermal y sus implicaciones en relación al problema del secuestro geológico del CO_2

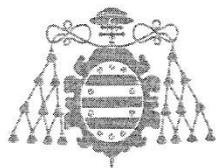
SANDRA NAVAZ RUBIO

MÁSTER EN RECURSOS GEOLÓGICOS
E INGENIERÍA GEOLÓGICA

JULIO - 2016

10 μm





D. SANDRA NAVAZ RUBIO, autor del Trabajo Fin de Máster titulado "*Silicificación versus carbonatación: Síntesis de scawtita ($Ca_7Si_6O_{18}CO_3 \cdot 6H_2O$) mediante la silicificación de dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) en medio hidrotermal y sus implicaciones en relación al problema del secuestro geológico del CO_2* ", confirma que es un trabajo original y solicita su presentación en el Máster Universitario Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 13 de julio de 2016

Fdo. Sandra Navaz Rubio

El Dr. MANUEL PRIETO RUBIO, Catedrático de Universidad, del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, confirma que ha tutelado el trabajo "*Silicificación versus carbonatación: Síntesis de scawtita ($Ca_7Si_6O_{18}CO_3 \cdot 6H_2O$) mediante la silicificación de dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) en medio hidrotermal y sus implicaciones en relación al problema del secuestro geológico del CO_2* ", realizado por D. SANDRA NAVAZ RUBIO. y autoriza su presentación y defensa como Trabajo Fin de Máster en el Máster Universitario en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, , a 13 de julio de 2016

Fdo. Manuel Prieto Rubio



Índice

Índice general

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
1 INTRODUCCIÓN.....	3
Carbonatación.....	3
Silicificación versus carbonatación.....	6
Objetivos de la Tesis.....	7
2 MÉTODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	7
Preparación de la disolución inicial.....	9
Preparación del reactivo sólido.....	9
Caracterización de las fases sólidas.....	11
Experimentos ad-hoc.....	12
Análisis de las disoluciones acuosas.....	12
Modelización con geoquímica.....	12
3 RESULTADOS.....	13
3.1 Determinación de las fases sólidas mediante difracción de rayos X.....	13
Evolución de las reflexiones de los carbonatos.....	16
Evolución de la composición mineralógica con el tiempo de reacción.....	19
3.2 Estudio de la silicificación mediante SEM-EDX.....	24
Experimentos ad-hoc.....	24
Caracterización de los precipitados.....	26
3.3 Caracterización de la scawtita mediante TEM, STEM y difracción de electrones ...	29
3.4 Evolución de la composición de la disolución acuosa.....	35
3.5 Evolución de la composición química global de las fases sólidas.....	40
4 CÁLCULOS TERMODINÁMICOS.....	41
4.1 Energía libre de formación y solubilidad de la scawtita.....	41
4.2 Evolución de los estados de saturación de las fases relevantes.....	42
Modelización de la reacción en el estado estándar.....	42
Modelización del estado de saturación de las fases en la disolución final.....	46
5 DISCUSIÓN.....	49
El proceso de silicificación de la dolomita.....	49
Efecto de la concentración de SiO ₂ en el proceso de silicificación.....	52
Silicificación y secuestro de CO ₂	53



6	CONCLUSIONES	53
7	BIBLIOGRAFÍA	55

Índice de figuras

- Figura 1.1.1: Emisiones de combustibles fósiles en $\text{GtCO}_2 \cdot \text{año}^{-1}$ desde 1959 hasta 2014. Valores obtenidos de Le Quére et al (2015). 3
- Figura 2.1: Curvas típicas de calentamiento (a) y enfriamiento (b). 8
- Figura 2.2: Imagen de microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios que muestra el rango de tamaños de la dolomita empleada como reactivo. El rango de tamaños varía desde aproximadamente $500\mu\text{m}$ a decenas de micras. 10
- Figura 3.1: Comparación de la muestra M8 (naranja) con los patrones de la scawtita (gris) y de la dolomita (rojo). Como puede observarse, las reflexiones correspondientes a la dolomita son más intensas que las de la scawtita. 14
- Figura 3.2: Esta figura corresponde a la muestra M2.4 obtenida tras 168 horas de reacción. Las reflexiones más intensas de la scawtita, el cuarzo y la dolomita se han etiquetado en el diagrama. En la Figura 3.3 puede observarse un detalle de la anterior que comprende el rango entre 20 y $30^\circ 2\text{Theta}$ en el que se aprecia claramente la correspondencia entre las reflexiones principales. 15
- Figura 3.3 Detalle de la figura anterior en el que se puede apreciar mejor la comparación entre las reflexiones más intensas características de las distintas fases con M1.4. 16
- Figura 3.4: Detalle de las reflexiones correspondientes a los planos (104) de las distintas fases carbonatadas presentes en las muestras M1.1, M1.2, M1.3, M1.4 y M1.5, correspondientes a tiempos de reacción de 1, 3, 5, 7 y 10 días respectivamente, utilizando una disolución D1. Se puede apreciar un proceso progresivo de separación de las reflexiones, atribuible a una desmezcla creciente. Las líneas verticales continuas y discontinuas corresponden a los picos α_1 y α_2 , respectivamente. 17
- Figura 3.5: Relación de la proporción (% en peso) de las fases principales de las muestras, obtenidas mediante el refinamiento de Rietveld, respecto al tiempo en días. 20
- Figura 3.6: Detalle de los diagramas de difracción de las muestras M1.1 y M1.3 de 3 y 5 días respectivamente. Se puede observar la desaparición de la reflexión (015) (equivalente a (105)), situada a $35,27^\circ 2\text{Theta}$. Esto es indicativo de que la dolomita se ha desordenado. 21
- Figura 3.7: Proporción de scawtita y carbonatos respecto al tiempo (izda) y correlación entre la concentración de dolomita/pseudo dolomita y la de scawtita. 22
- Figura 3.8: Gráfico en el que se muestra la proporción de las distintas fases observadas a diferentes tiempos de reacción. 23



- Figura 3.9 : Aspecto general de la muestra tras ser sometida a silicificación. Se puede apreciar una costra rodeando el cristal de dolomita y una zona más oscura en el borde que representaría la zona silicificada..... 25
- Figura 3.10: Detalle de la corona interna, de color gris oscuro que rodea la dolomita original..... 25
- Figura 3.11: Detalle de la corona externa en el que se aprecia su disposición en torno a fragmentos de dolomita o formando agregados esferulíticos..... 26
- Figura 3.12: Fragmento macroscópico de dolomita completamente recubierto por la costra externa..... 27
- Figura 3.13: Cambios de composición para el calcio (rosa), silicio (azul), magnesio (aguamarina), sodio (verde), oxígeno (amarillo) y carbono (rojo) observados a lo largo de la línea representada en la imagen de la izquierda. 28
- Figura 3.14: Esta figura muestra el aspecto de los cristales aciculares de la costra, que por su contenido en silicio, carbono y calcio pueden atribuirse a la scawtita. No obstante, por su importancia en el marco de los objetivos del presente estudio, merece un tratamiento específico (M1.3). 29
- Figura 3.15: Scawtita observada mediante TEM. En el centro se encuentra un agregado esférico de cristales..... 30
- Figura 3.16: Mapa de composiciones en el que se observa la distribución de calcio, magnesio, sodio, silicio y carbono. 31
- Figura 3.17: Distribución de calcio, magnesio, sodio, carbono, oxígeno y sílice a lo largo de una sección transversal de un cristal de scawtita. 32
- Figura.3.18: Enriquecimiento en sodio hacia los bordes observado en uno de los cristales de scawtita. 33
- Figura 3.19: Imagen STEM de una capa rica en sodio adherida a los cristales de scawtita..... 34
- Figura 3.20: (a) Localización de la zona difractada por el haz de electrones. (b) Distancias interplanares correspondientes a los planos (-222), (042), (130) y (002) en orden de menor a mayor espaciado. (c) Distancias interplanares correspondientes a los planos (020) y (011) en orden de menor a mayor espaciado. (d) Distancias interplanares correspondientes a los planos (-130) y (-121) en orden de menor a mayor espaciado. 35
- Figura 3.21: Concentración de silicio respecto al tiempo. 37
- Figura 3.22: Concentración de magnesio respecto al tiempo para las disoluciones tipo D1. 37
- Figura 3.23: Concentración de calcio respecto al tiempo para las disoluciones tipo D1. 38
- Figura 3.24: Concentración de silicio respecto al tiempo para las disoluciones tipo D2. 38



- Figura 3.25: Concentración de magnesio respecto al tiempo para las disoluciones tipo D2. 39
- Figura 3.26: Concentración de calcio respecto al tiempo para las disoluciones tipo D2. 39
- Figura 3.27: Evolución de los principales cationes (Ca, Na y Mg) respecto al tiempo. 40
- Figura 3.28: Correlación entre el SiO₂ y la pérdida por ignición (LOI). 41
- Figura 4.1: Índices de saturación de los silicatos de las disoluciones D1 (izda) y D2(dcha). 48
- Figura 4.2 Índices de saturación de los carbonatos de las disoluciones D1 (izda) y D2(dcha). 48
- Figura 5.1: Croquis en el que se muestra a la izquierda, la situación inicial. Por un lado existe una disolución acuosa de silicato sódico y, por otro lado, cristales de dolomita. A la derecha se representa una situación ideal en la que todas las especies químicas se encuentran en disolución. 49
- Figura 5.2: Diagrama de fases del Sistema magnesita-dolomita-calcita en el que se muestran las estructuras estables de cada campo. El esquema incluye la transición de dolomita ordenada a desordenada. Las áreas a y b, son aquellas en las que podrían coexistir en el equilibrio fases con ambos tipos de estructura. También se incluye en el esquema una aproximación visual del efecto que supondría la precipitación de scawtita en las condiciones del equilibrio. Al desplazarse la composición global hacia el extremo magnésico, el nuevo equilibrio se encontraría dentro del gap de miscibilidad, de ahí que se produzca la desmezcla de la dolomita (Modificado de Buob, 2003).
Figura: (Modificado de Buob, 2003). 51

Índice de tablas

- Tabla 2.1: Código de los experimentos realizados 9
- Tabla 2.2: Composición química de la dolomita empleada como reactivo, determinada mediante fluorescencia de rayos X 11
- Tabla 3.1: Evolución de las reflexiones de los tres tipos de carbonatos detectados con el tiempo de reacción 19
- Tabla 3.2: Microanálisis en % atómico correspondientes a la Figura 3.15 30
- Tabla 3.3: Composición química de las disoluciones acuosas (en µg/g) de las disoluciones 36
- Tabla 3.4: Composición química de los precipitados en % en peso. 40
- Tabla 4.1: Parámetros utilizados en el cálculo (Woods y Garrels, 1987; Zhang et al., 2013) 42
- Tabla 4.2: Constante de equilibrio asociada a la reacción de precipitación (4.1). 42



- Tabla 4.3: Concentración molal y cantidad moles de los elementos de las disoluciones D1 y D2. 43
- Tabla 4.4: Características de las disoluciones 43
- Tabla 4.5: Especies en disolución para la reacción con menor concentración de SiO₂ (D1). 44
- Tabla 4.6: Especies en disolución para la reacción con mayor concentración de SiO₂ (D2). 45
- Tabla 4.7: Se muestra el estado de saturación de las fases estables tras la reacción a 25°C y 1atm. 46
- Tabla 4.8: Índices de saturación de la calcita, aragonito, dolomita, magnesita, scawtita, sepiolita y cuarzo para las distintas muestras acuosas. 47
- Tabla 4.9: Especies en disolución. Actividad del calcio, magnesio y carbonato, junto con el pH, alcalinidad, balance de cargas y carbono total..... 47



RESUMEN

La captura de CO₂ en la estructura de minerales carbonatados podría ser una solución prometedora y eficaz a largo plazo del problema del incremento de la concentración de este gas de efecto invernadero en la atmósfera, mitigando así sus severas consecuencias. Sin embargo, el proceso de carbonatación es complejo y, lo que es más importante, reversible. Por ello, investigar la carbonatación desde el punto de vista del proceso contrario, es decir, la silicificación, podría ofrecer nuevos importantes datos acerca de la geoquímica global del proceso de almacenamiento geológico de CO₂.

El presente trabajo, estudia el proceso de silicificación de la dolomita (CaMg(CO₃)₂) en medio hidrotermal, haciéndola reaccionar con una disolución de Na₂SiO₃ a 180°C de temperatura y ~9 bares de presión. Durante la experimentación, se produce la síntesis de la scawtita (Ca₇Si₆O₁₈CO₃ · 6H₂O), un mineral perteneciente al grupo de los silicatos carbonatados, como principal producto de la reacción de silicificación, junto con otras fases silicatadas, fundamentalmente cuarzo y sepiolita. Dicha reacción se ha estudiado con dos concentraciones distintas de SiO₂: 1.02M y 2.06M, para determinar su influencia en el desarrollo de la reacción.

Por otra parte, junto a la precipitación de silicatos, se han observado procesos de desmezcla y de desorden Ca/Mg en la dolomita que influyen notablemente en el desarrollo de la reacción, dificultando la precipitación de scawtita.

La silicificación de fases carbonatadas es un proceso que podría llegar a ocurrir durante los estadios tardíos del secuestro de CO₂, cuando el fluido inyectado se empobrecido en CO₃²⁻ y enriquecido en SiO₂, reaccione con los minerales carbonatados originados durante la inyección. En este contexto la precipitación de silicatos carbonatados como la scawtita es altamente probable. Los resultados de la experimentación ponen de manifiesto la importancia de la influencia de los procesos de desmezcla, las transformaciones orden-desorden y la precipitación de fases metaestables en el conjunto del proceso.



ABSTRACT

CO₂ sequestration in the structure of carbonated minerals might be a promising and effective long-term solution to the problem of the increasing concentration of this greenhouse gas in the atmosphere, mitigating its severe consequences. Nevertheless, the carbonation process is complex and, what it is more important, reversible. Thus, studying the carbonation process from the point of view of the reverse process, that is, the silicification, could pose new and important insights into the global geochemistry of the CO₂ sequestration process.

The present work studies the silicification process of dolomite (CaMg(CO₃)₂) in an hydrothermal medium, reacting with a solution of Na₂SiO₃ at 180°C of temperature and ~9 bars of pressure. During the experimentation, a carbonated silicate, the scawtite (Ca₇Si₆O₁₈CO₃ · 6H₂O), is synthesized as the main product of the silicification reaction, along with other silicate phases, mainly quartz and sepiolite. This reaction has been studied with two different SiO₂ concentrations: 1.02M and 2.06M, to determine its influence on the development of the reaction.

On the other hand, along with the precipitation of silicates, the processes of exsolution and Ca/Mg disorder of dolomite have been observed, affecting notably on the development of the reaction, hindering scawtite's precipitation.

Silicification of carbonated phases is a process that might happen in the later stages of the CO₂ sequestration process, when the fluid depleted in CO₃²⁻ and enriched in SiO₂ would react with the carbonates originated during the previous injection. On this context, the precipitation of carbonated silicate phases, such as scawtite, is highly probable. Results of the present experimentation evidence the importance of exsolution processes, order-disorder transformations and the precipitation of metastable phases on the global process.

1 INTRODUCCIÓN

El interés por las interacciones químicas entre disoluciones acuosas carbonatadas y silicatos minerales se ha incrementado drásticamente en la última década, debido a sus implicaciones en el almacenamiento geológico de CO₂. La concentración de CO₂ en la atmósfera ha sufrido un aumento significativo (Fig. 1) desde las 280 ppm de la época preindustrial, hasta 380 ppm registradas en la actualidad (Matter y Kellemen, 2009). El uso continuado y creciente de combustibles fósiles ha sido el principal causante de este incremento, alcanzándose en 2015 una emisión media de 35.88 GtCO₂·año⁻¹ según los datos de “The Global Carbon Project” (2015). El aumento de la temperatura media global y la acidificación oceánica causada por la disolución de CO₂ son las principales consecuencias y el reto impedir la continuación de este proceso.

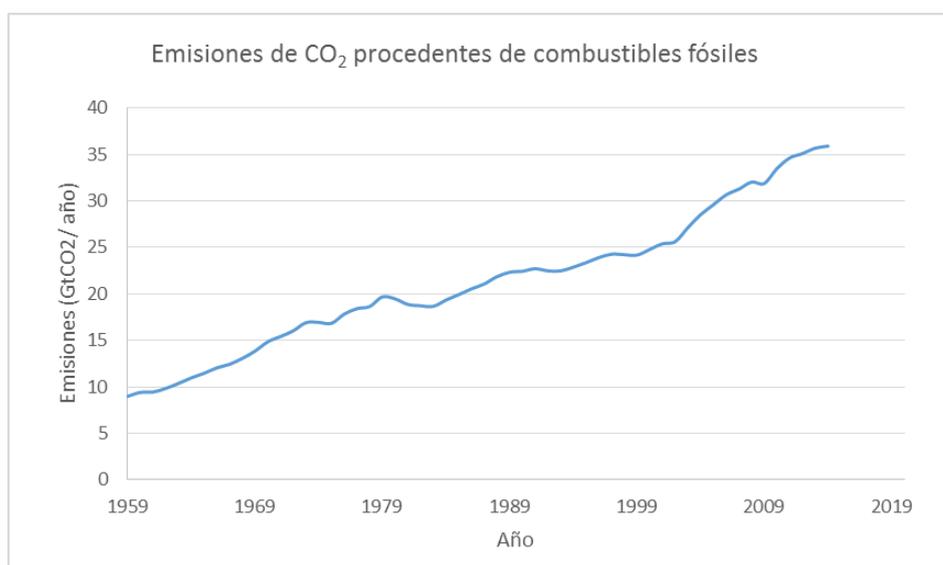


Figura 1.1: Emisiones de combustibles fósiles en GtCO₂ · año⁻¹ desde 1959 hasta 2014. Valores obtenidos de Le Quéré et al (2015).

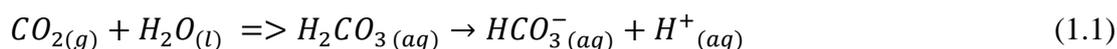
Carbonatación

Entre las alternativas que se barajan para superar este reto, el almacenamiento geológico de CO₂ podría ser un método prometedor, por lo que se ha convertido en tema prioritario de investigación (Oelkers y Schott, 2005; Matter y Kellemen, 2009). El proceso de almacenamiento, implica la inyección de CO₂ en estado supercrítico en formaciones geológicas del subsuelo y, en consecuencia, su reacción con los minerales presentes en las rocas almacén. El proceso de reacción depende de la naturaleza de las rocas afectadas y requiere una evaluación específica en cada caso, pero el producto final esperable es la formación de carbonatos. La principal ventaja de la carbonatación es que es un mecanismo

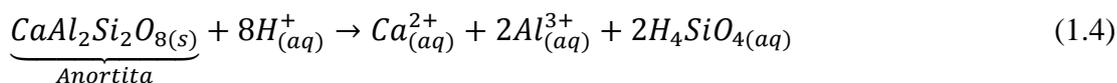
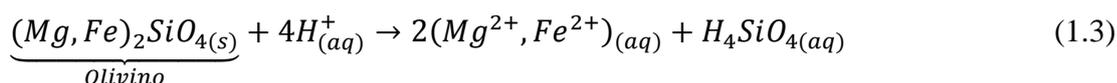


quasi-irreversible de “secuestro mineral” de CO₂ que impediría su liberación a la atmósfera, al menos a corto plazo (Oelkers y Schott, 2005). Existen numerosos ejemplos de formaciones geológicas idóneas para el almacenamiento geológico del CO₂, tales como acuíferos salinos profundos o antiguas trampas petrolíferas ya explotadas. También se podría almacenar en rocas basálticas y peridotitas ya que los minerales que las componen (olivinos, plagioclasas, piroxenos, y serpentinita) tienen un alto potencial de reacción con el CO₂ (Matter y Kellemen, 2009). De hecho, uno de los programas piloto en marcha, el proyecto CarbFix, consiste en la realización de inyecciones test (Hellisheidi, Islandia) de CO₂ supercrítico en formaciones basálticas (Matter et al., 2011; Gislason and Oelkers, 2014).

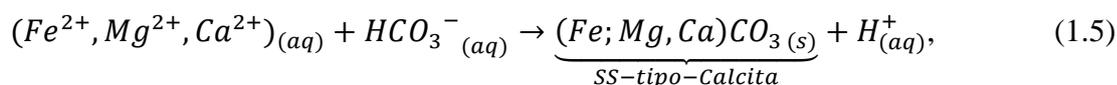
La formación de carbonatos requiere la presencia cationes en disolución junto con el CO₂. Dichos cationes procederían de la hidrólisis previa de los silicatos en un medio acidificado por la presencia de CO₂ disuelto (Oelkers y Schott, 2005), de acuerdo con la secuencia de reacciones:



Los protones liberados por la disolución de CO₂ promoverían la hidrólisis ácida de los silicatos, liberando sílice. Por ejemplo, en el caso del olivino y las plagioclasas, constituyentes fundamentales de los basaltos:



Estas reacciones con los silicatos implican consumo de protones y tenderían a neutralizar la acidificación provocada por la disolución inicial del CO₂. Como consecuencia, la concentración de HCO₃⁻ y CO₃²⁻ se incrementaría y podría permitir la precipitación de los metales de acuerdo con reacciones del tipo:

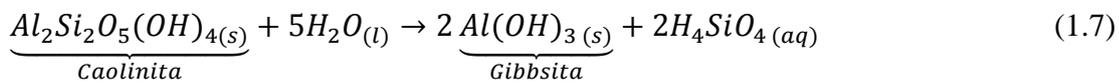
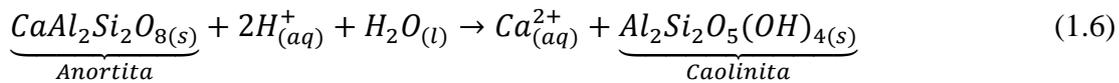


generándose carbonatos comunes como calcita y aragonito (ambos CaCO₃), dolomita CaMg(CO₃)₂, magnesita MgCO₃, siderita FeCO₃ y soluciones sólidas (Fe,Mg,Ca)CO₃, en las que Fe²⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺ se sustituyen aleatoriamente en posiciones equivalentes de una



estructura tipo calcita (grupo espacial $R\bar{3}c$). La dolomita constituye un caso especial, ya que posee una estructura similar a la de la calcita, pero en la que Ca y Mg se encuentran ordenados ocupando capas (004) alternantes. Este ordenamiento provoca que el grupo espacial pase de $R\bar{3}c$ a $R\bar{3}$ (Althoff, 1977; Antao et al. 2004; Buob, 2003). La dolomita no es una solución sólida, sino un carbonato estequiométrico doble, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. A alta temperatura la estructura de la dolomita se desordena y tanto el Ca como el Mg pasan a encontrarse indistintamente en cualquiera de los huecos catiónicos. Por razones cinéticas este tipo de soluciones sólidas de composición intermedia puede precipitar también de forma metaestable a baja temperatura. La distinción entre dolomita y una solución sólida de composición equivalente (en adelante utilizaremos el término pseudo-dolomita, $\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CO}_{3(ss)}$, para referirnos a esta fase) es crucial y fácil de detectar mediante difracción de rayos X, ya que las reflexiones correspondientes a los planos (101), (201) y (105) desaparecen cuando no hay ordenación (Antao et al. 2004).

Aunque las ecuaciones (1.1-1.5) aportan una idea general, el proceso real involucra estadios intermedios, como la disolución incongruente de la anortita de acuerdo con la secuencia:

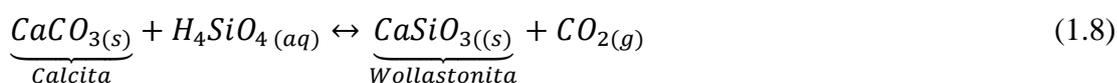


Descifrar los caminos complejos de reacción en los procesos de carbonatación es el principal reto para cualquier progreso en este campo. En su conjunto, el proceso de carbonatación puede describirse como una reacción de remplazamiento. Durante los procesos de remplazamiento, el mineral (o asociación mineral) primario se desestabiliza debido a los cambios en temperatura, presión y ambiente químico producidos por su interacción con otras fases (fluidos, gases y/o sólidos). Como consecuencia, se produce la de-cristalización de la(s) fase(s) inicial(es) y la consiguiente cristalización de nuevos minerales, termodinámicamente más estables en las nuevas condiciones. Cuando el remplazamiento se produce por la interacción con una fase fluida el proceso conlleva disolución y cristalización. Ambos subprocesos se suceden de forma inmediata, por lo que, en ocasiones, se conserva la morfología del mineral anterior, generándose pseudomorfos. En el caso de la carbonatación, el remplazamiento se produce de forma muy rápida, en ocasiones en pocos días. (Oelkers y Schott, 2009).



Silicificación versus carbonatación

La interacción entre carbonatos y sílice (SiO_2) da lugar a la formación de silicatos y constituye un proceso inverso a la carbonatación, típico del metamorfismo de contacto y del metasomatismo (Bowen, 1940). A medida que la temperatura asciende, la coexistencia de carbonatos y cuarzo se vuelve inestable, produciéndose la reacción entre ambos y dando lugar a la formación de silicatos, frecuentemente de calcio, hierro y magnesio. Análogamente, la interacción entre fluidos ricos en sílice y rocas carbonáticas se traduce en el remplazamiento progresivo de los carbonatos incluso a temperaturas y presiones bajas, de acuerdo con reacciones del tipo:



Como puede observarse en la ecuación (1.8), durante estas reacciones se emite CO_2 , por lo que se denominan reacciones de des-carbonatación: La silicificación es cierta medida el reverso de la carbonatación y su estudio puede aportarnos conocimiento sobre el proceso directo y su reversibilidad. Tal es la hipótesis de partida de la presente Tesis. De hecho, en varios skarns de alta temperatura, como Scawt Hill, en Irlanda del Norte (Tilley, 1937) (McConnell, 1954), o Crestmore, California (Murdoch, 1955), se observan procesos de retro-metamorfismo de baja temperatura, en presencia de agua y a una concentración de CO_2 relativamente baja. Dichos procesos dan lugar a la carbonatación de los silicatos de alta temperatura (Bowen, 1940) y a la generación de asociaciones de minerales poco comunes. Uno de estos grupos minerales es el de los silicatos carbonatados, es decir, silicatos que contienen grupos CO_3^{2-} en su estructura. Aparecen de forma natural como resultado del metamorfismo de contacto y/o metasomatismo entre rocas silíceas (basaltos, peridotitas etc.) y carbonatadas, y durante la fabricación de cementos industriales. Ejemplos de este tipo de minerales son la scawtita $\text{Ca}_7\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tilleyita $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$, tobermorita $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y espurrita $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ (Grice, 2005) (Harker, 1965). Estas localizaciones se están estudiando actualmente (Rochelle and Milodowski, 2013, Milodowski et al., 2011) como análogos naturales de las interacciones $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -roca que cabría esperar que se produjesen durante el proceso de secuestro geológico de CO_2 . Recientemente, el estudio de las características y las condiciones de formación de los silicatos carbonatados, ha ganado interés, ya que presuntamente se formarían junto con otros carbonatos metálicos, tales como calcita, ankerita $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$, magnesita, etc. Por lo tanto, una mejor



comprensión de sus condiciones de formación podría ser crucial para poder modelizar la geoquímica de las reacciones que tienen lugar durante este proceso.

Objetivos de la Tesis

Teniendo en cuenta que el proceso de captura de CO₂ mediante la carbonatación de silicatos posee una química extraordinariamente compleja, en este trabajo se pretende abordar el problema desde el punto de vista del proceso contrario. Con este fin, se han llevado a cabo experimentos de interacción entre disoluciones acuosas con elevadas concentraciones de sílice y cristales de dolomita a 180 °C y una presión de ~9 bares. El estudio comprende: (i) la caracterización del proceso de silicificación en este sistema, atendiendo tanto a la naturaleza de las fases neo-formadas como a los caminos de reacción y su reversibilidad. (ii) La caracterización termodinámica, química, morfológica y estructural de los minerales neo-formados, particularmente en aquellos casos en los que los datos disponibles son deficitarios. (iii) La modelización termodinámica del proceso mediante el código hidro-geoquímico PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013).

La hipótesis de partida es que un estudio experimental de estas características puede proporcionar datos acerca de la solubilidad y equilibrio entre distintas fases que son susceptibles de formarse durante la captura de CO₂. Además, tal y como demostró Bowen (1940), el proceso de metasomatismo se puede dar en ambas direcciones, por lo que, a largo plazo, la des-carbonatación sería un factor a tener en cuenta en los estudios de secuestro geológico de CO₂.

2 MÉTODOLÓGÍA EXPERIMENTAL.

Los experimentos de interacción entre cristales de dolomita y disoluciones acuosas ricas en sílice se han realizado en un reactor de alta presión Berghof con controlador temperatura-tiempo y medidor de presión. El cuerpo del reactor incluye un vaso de teflón como continente, y se mantuvo cerrado herméticamente durante los experimentos. La disolución se mantuvo agitada (500 rpm) durante todo el proceso. En todos los casos se emplearon 5 g de dolomita y 200 mL de disolución. Se emplearon disoluciones con dos concentraciones de sílice (1.03 M y 2.06 M) con el objeto de comparar el efecto de la concentración en las especies minerales que se forman.

Aunque a lo largo de cada experimento la temperatura se mantuvo constante a 180 °C durante un periodo de tiempo determinado, en realidad el experimento consiste en un ciclo de calentamiento-mantenimiento-enfriamiento. El calentamiento se produce de forma gradual, alcanzándose los 180°C aproximadamente a los 90 min. El enfriamiento dura aproximadamente 3.5 horas. La Figura 2.1 muestra una curva típica de calentamiento y otra de enfriamiento.

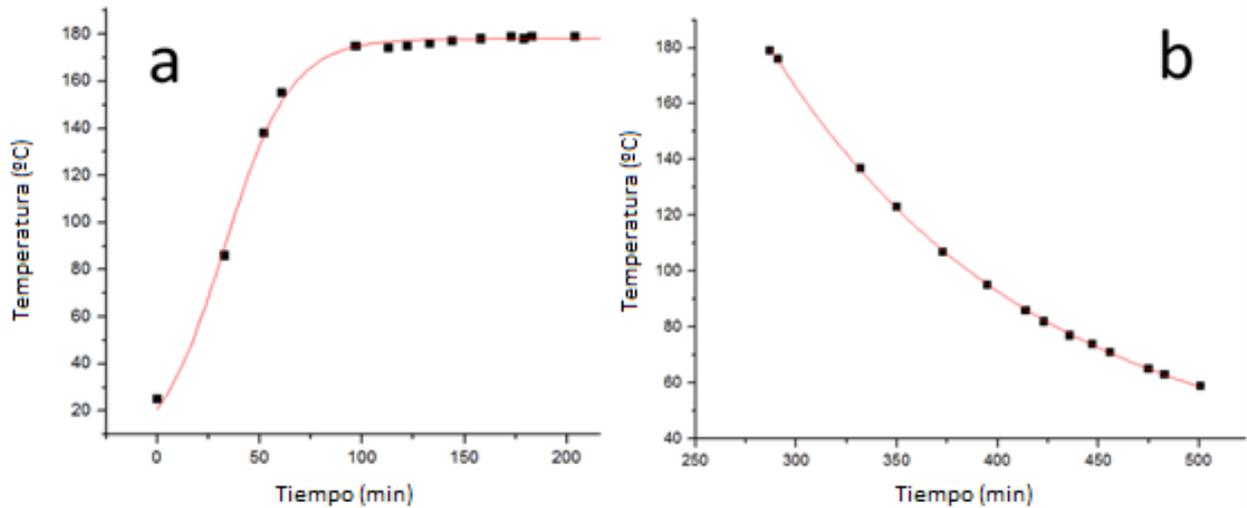


Figura 2.1: Curvas típicas de calentamiento (a) y enfriamiento (b).

En total se han realizado 10 experimentos de interacción. La duración y código de cada experimento se muestran en la Tabla 2.1.



Tabla 2.1: Código de los experimentos realizados.

Experimentos disolución D1	Tiempo (días)	Peso Dolomita (g)	Peso Na ₂ SiO ₃ (g)	Peso Total (g)	Concentración (moles/L)	pH antes	pH después	Presión (bares)	Densidad
M1.1	1	5,02	25,34	204,36	1,04	10,99	11,26	8,50	1,02
M1.2	3	5,1	25,01	204,39	1,02	11,53	11,27	8,50	1,02
M1.3	5	5,08	25,4	207,60	1,04	11,27	10,63	8,50	1,04
M1.4	7	5,03	25,27	204,78	1,04	11,26	10,93	8,50	1,02
M1.5	10	5,08	23,37	206,65	0,96	11,11	10,26	8,50	1,03
Media		5,062	24,878	205,56	1,02	11,23	10,87	8,50	1,03
Desvest		0,03	0,86	1,48	0,04	0,20	0,43	0,00	0,01

Experimentos disolución D2	Tiempo (días)	Peso Dolomita (g)	Peso Na ₂ SiO ₃ (g)	Peso Total (g)	Concentración (moles/L)	pH antes	pH después	Presión (bares)	Densidad
M2.1	1	5,03	50,21	213,34	2,06	11,54	11,72	9,00	1,07
M2.2	3	5,06	50,18	211,86	2,06	11,32	11,40	9,00	1,06
M2.3	5	5,03	50,2	213,49	2,06	11,90	11,76	9,00	1,07
M2.4	7	5,05	50,12	215,79	2,05	11,37	12,15	9,00	1,08
M2.5	10	5,02	50,40	211,38	2,06	11,24	12,27	9,00	1,06
Media		5,04	50,22	213,17	2,06	11,47	11,86	9,00	1,07
Desvest		0,02	0,11	1,73	0,00	0,26	0,35	0,00	0,01

Preparación de la disolución inicial

Se utilizaron dos disoluciones acuosas de silicato sódico con concentración media de 1.02 M (disolución D1 de menor concentración de SiO₂) y 2.06 M (disolución D2 con mayor concentración de SiO₂). Las disoluciones se prepararon tomando 25 ó 50 g de una disolución de silicato sódico (Na₂SiO₃) PANREAC de una densidad aproximada de 1.37g/cm³ y disolviéndola posteriormente en 200 mL de agua MilliQ. El resultado es una disolución con una densidad media de 1.029 g/cm³, en el caso de la de menor concentración de silicato sódico, y de 1.074 g/cm³ en el caso de la disolución de mayor concentración. El pH de las disoluciones de partida fue de 11.23 y de 11.37 para las disoluciones de baja y alta concentración, respectivamente.

Preparación del reactivo sólido

Se han empleado muestras de dolomita procedentes de Haley, Ontario, Canadá. Su estructura y composición químicas se analizaron previamente mediante difracción (Método de polvo, PANALITICAL X'PERT PRO) y fluorescencia de rayos X (PHILIPS PW2404). El diagrama de difracción muestra todas las reflexiones típicas, de la dolomita, incluidas las *h0l*

(*l* impar) características de la ordenación Ca/Mg en capas alternantes. La reflexión 105 está muy bien definida, lo que implica un alto grado de ordenación. En cuanto a la composición, los datos de fluorescencia de rayos X indican un alto grado de pureza y una proporción Ca/Mg muy próxima a la unidad. Una vez caracterizadas las muestras, se pulverizaron con un mortero de ágata y se tamizaron, seleccionándose partículas de tamaño menor de 500 μ m (Figura 2.2).

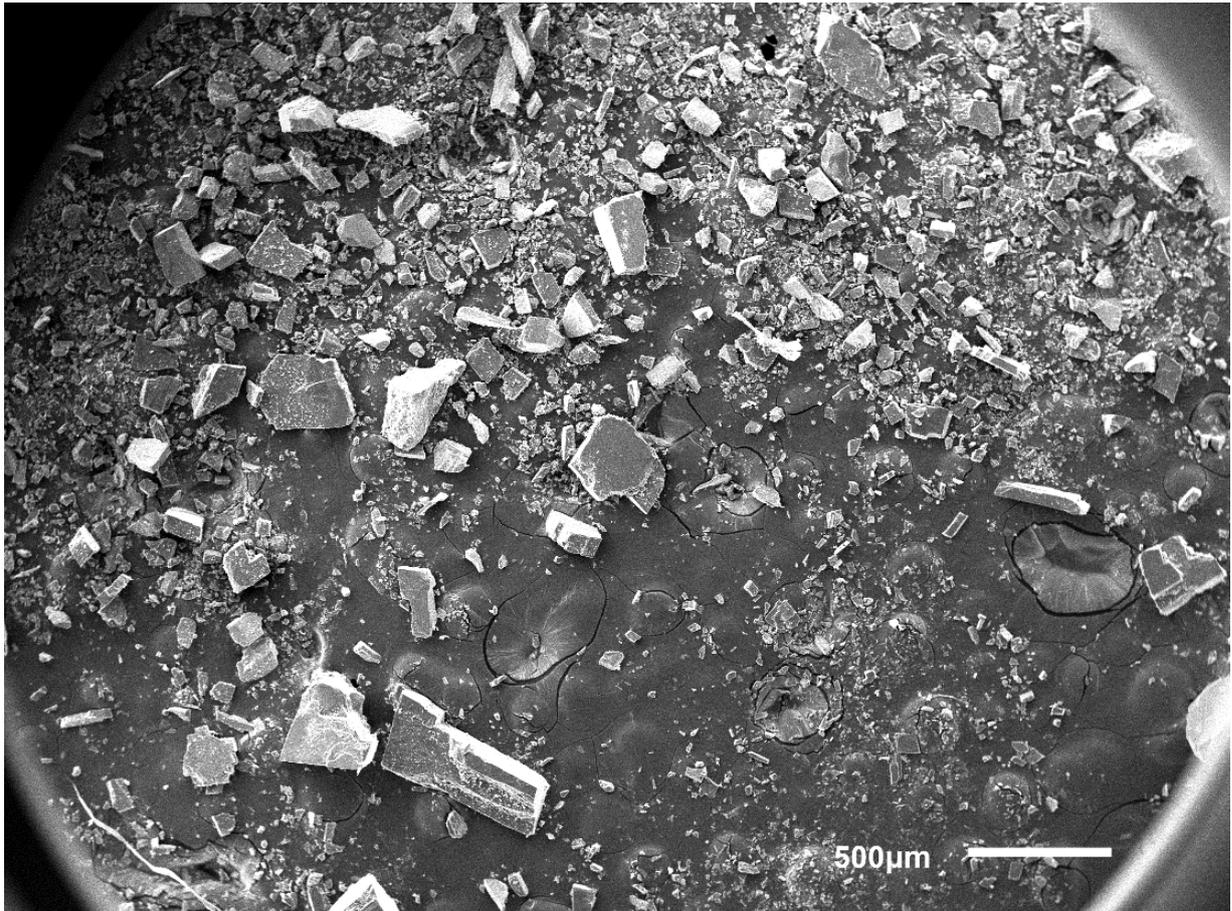


Figura 2.2: Imagen de microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios que muestra el rango de tamaños de la dolomita empleada como reactivo. El rango de tamaños varía desde aproximadamente 500 μ m a decenas de micras.

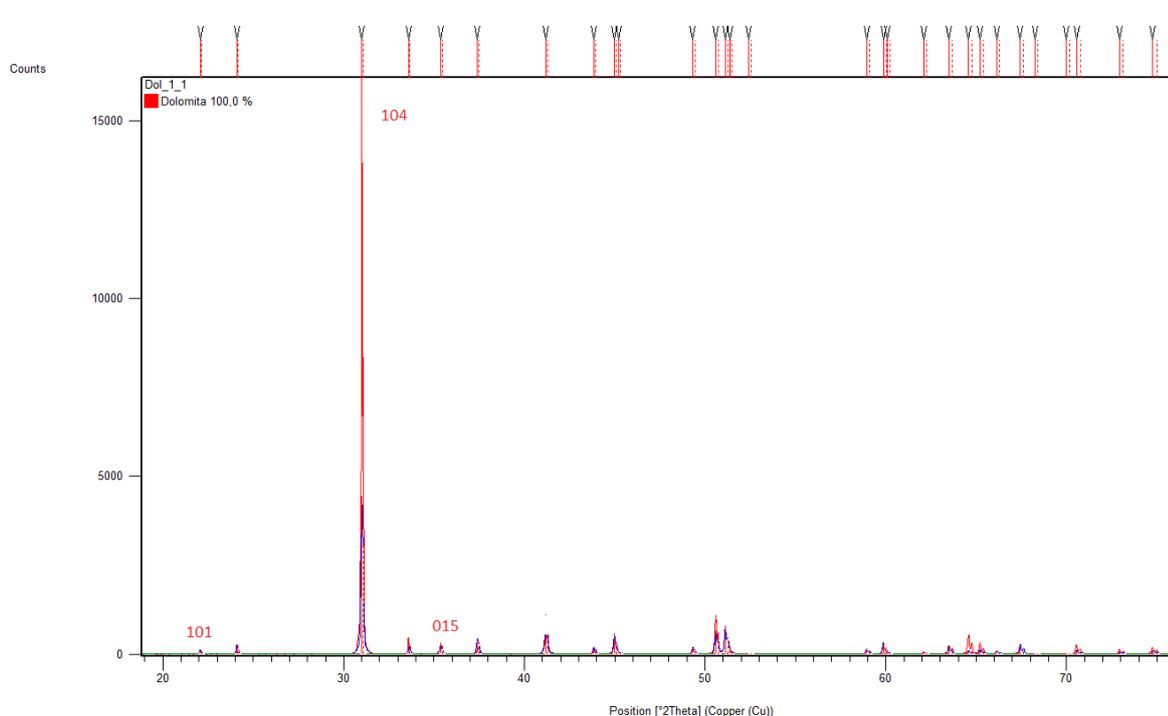


Figura 2.3: Detalle del diagrama de difracción de la dolomita utilizada como reactivo en el que puede apreciarse la reflexión más intensa (104) y la reflexión 105, característica de la ordenación.

En la tabla 2.2 se muestra la composición química, analizada mediante fluorescencia de rayos X. La relación CaO/MgO de la muestra es 1.45, siendo por tanto ligeramente más rica en calcio que en magnesio. Del mismo modo, contiene trazas de SiO₂, Fe₂O₃, MnO, Na₂O y K₂O. Su fórmula estructural, calculada a partir de este análisis es Ca_{1.01}(Mg_{0.97} Fe_{0.01})(CO₃)₂.

Tabla 2.2: Composición química de la dolomita empleada como reactivo, determinada mediante fluorescencia de rayos X.

Muestra	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	L.O.I	TOTAL
Dol-1	0,35	0,08	1,44	0,1	20,77	30,12	0,04	0,01	0	0	46,68	99,59

Caracterización de las fases sólidas

Una vez finalizados los experimentos los sólidos precipitados se estudiaron mediante difracción de rayos X (XRD), utilizándose el método de polvo en un equipo PANALITICAL X'PERT PRO. El tratamiento y análisis de los diagramas se realizó mediante los programas "X'Pert Plus" y "HighScore Plus" (Panalytical). La identificación de las fases se ha realizado comparando las reflexiones de los diagramas con los patrones de la base de datos (ICDD PDF2), empleándose ficheros CIF (Crystallographic Information File) como punto de partida para refinar los parámetros de celda. Para calcular el % en peso aproximado de cada fase presente en el precipitado se utilizó la herramienta Rietveld de X'Pert Plus.



La composición química de las muestras se ha analizado mediante fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo PHILIPS PW2404. Además, se han observado y analizado los sólidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM JEOL-6610LV) dotada con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX) para la realización de microanálisis.

Para la caracterización de algunas especies minerales poco comunes, además de XRD y SEM-EDX, se ha empleado microscopía electrónica de transmisión (JEOL JEM-2100), tanto en modo TEM (Transmission Electron Microscopy) como STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), ya que permite un análisis muy preciso tanto morfológico, como químico y estructural (mediante difracción de electrones).

Experimentos ad-hoc

Con el fin de estudiar en detalle el avance del proceso de silificación, se ha realizado un experimento ad-hoc. Con este fin, un cristal ideomórfico de dolomita, de aproximadamente 1cm de diámetro, se ha sometido a silificación en medio acuoso a 180 °C con una concentración de silicato sódico de 2M aproximadamente durante 7 días. Con el material resultante se ha preparado una probeta pulida que se ha examinado mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis.

Análisis de las disoluciones acuosas

Al final de cada experimento las disoluciones acuosas se analizaron mediante ICP-MS con celda de colisión (modelo HP 7500c de Agilent). Se analizaron el Na, Ca, Si y Mg. El pH fue medido antes y después de cada experimento mediante un equipo CRISON pH meter basic 20.

Modelización con geoquímica

La modelización geoquímica de los resultados analíticos obtenidos se realizó mediante el programa PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) para establecer la evolución de los índices de saturación de las fases susceptibles de formarse a 25 °C y 180 °C y discutir la consistencia de los resultados obtenidos con las previsiones termodinámicas. La base de datos utilizada ha sido la “phreeqc”. Tanto la scawtita como la magnesita se han añadido como fases. El producto de solubilidad de la scawtita se ha obtenido a partir de los datos termodinámicos de Woods y Garrels, (1987) y Zhang et al. (2013). Los datos termodinámicos de la magnesita se han obtenido de la base de datos “llnl”.



3 RESULTADOS

3.1 Determinación de las fases sólidas mediante difracción de rayos X

Mediante difracción de rayos X se ha podido identificar las fases principales que componen las muestras obtenidas a distintos tiempos de reacción, así como su proporción, calculada mediante el método de Rietveld. Principalmente se han identificado dos minerales: Dolomita en la que se observa un proceso de desmezcla que se detallará más adelante y scawtita, un silicato carbonatado de calcio, poco común, formado por la silicificación del carbonato disuelto. Además, cuando la silicificación se produce con una alta concentración de silicato, es muy característica la precipitación de cuarzo, que produce unas reflexiones muy intensas y definidas y de sepiolita $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$. La scawtita, por otro lado, da lugar a reflexiones intensas siendo la más característica la (024) o (240) a 29.55° (según la orientación que se escoja para los ejes cristalográficos). Otras fases que pueden estar presentes son la kenyaíta $Na_2Si_{22}O_{41}(OH)_8 \cdot 6H_2O$, el aragonito y el ópalo, aunque normalmente en proporción minoritaria e, incluso, apareciendo sólo puntualmente en algunas muestras, posiblemente en condiciones de metaestabilidad.

Las Figuras 3.1 y 3.2 muestran dos diagramas típicos obtenidos en estos experimentos. Junto con el diagrama experimental se muestran los diagramas patrón mediante los que se han identificado las fases. La Figura 3.1 corresponde a la muestra M1.4 obtenida tras 168 horas de reacción. Las reflexiones más intensas de la scawtita y la dolomita se han etiquetado en el diagrama.

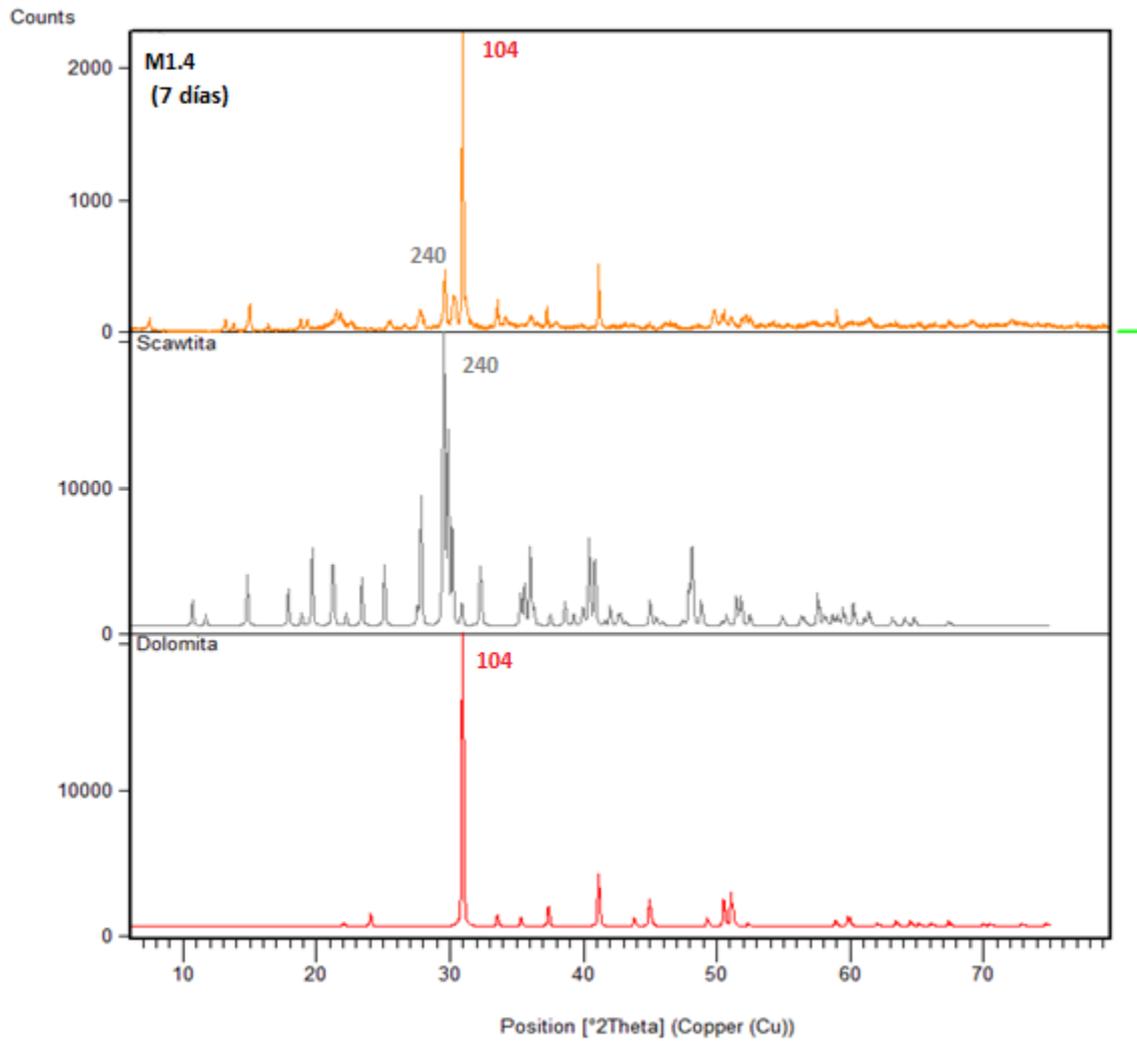


Figura 3.1: Comparación de la muestra M8 (naranja) con los patrones de la scawtita (gris) y de la dolomita (rojo). Como puede observarse, las reflexiones correspondientes a la dolomita son más intensas que las de la scawtita.

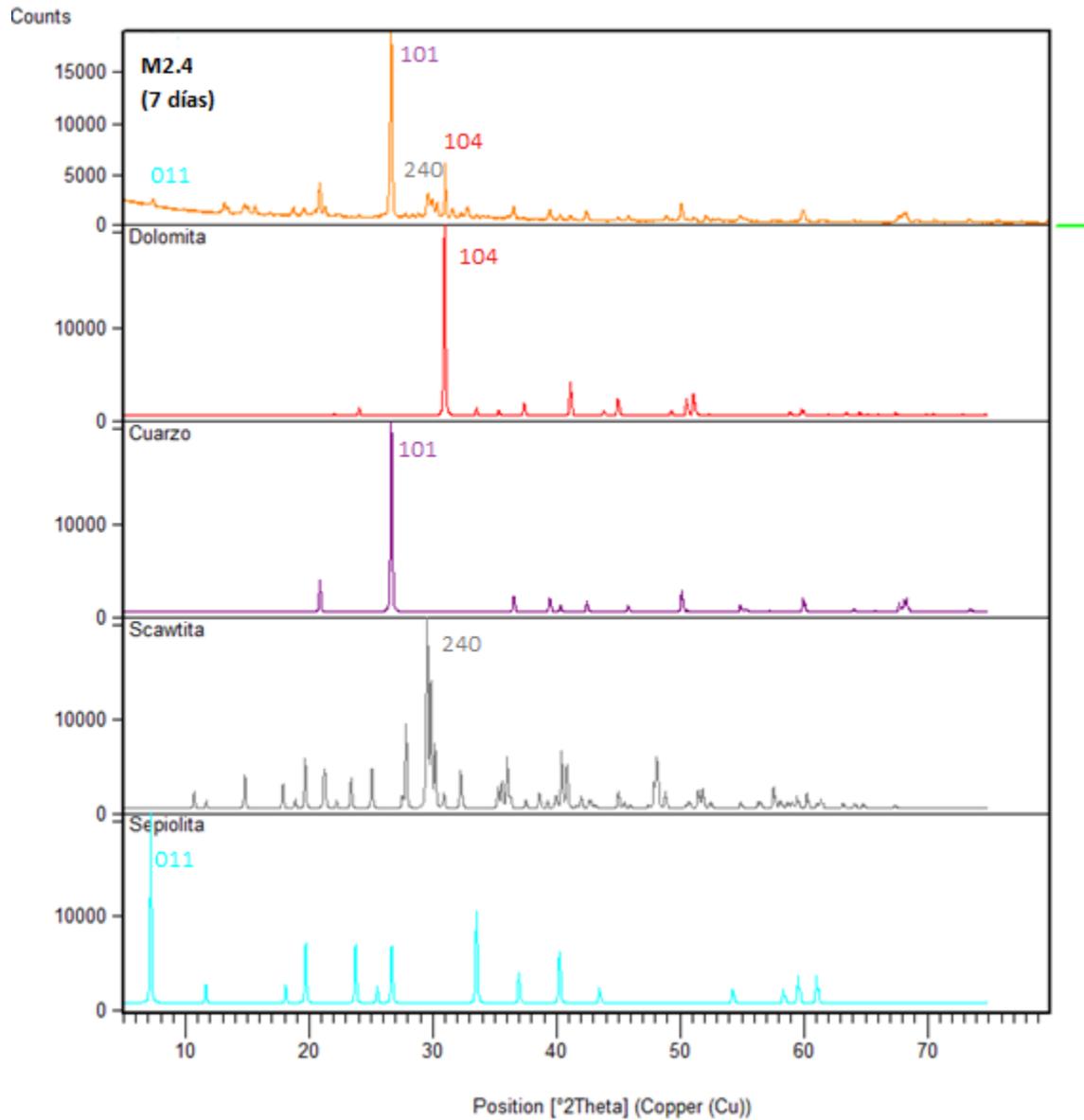


Figura 3.2: Esta figura corresponde a la muestra M2.4 obtenida tras 168 horas de reacción (7 días). Las reflexiones más intensas de la scawtita, el cuarzo y la dolomita se han etiquetado en el diagrama. En la Figura 3.3 puede observarse un detalle de la anterior que comprende el rango entre 20 y 30 $^{\circ}2\theta$ en el que se aprecia claramente la correspondencia entre las reflexiones principales.

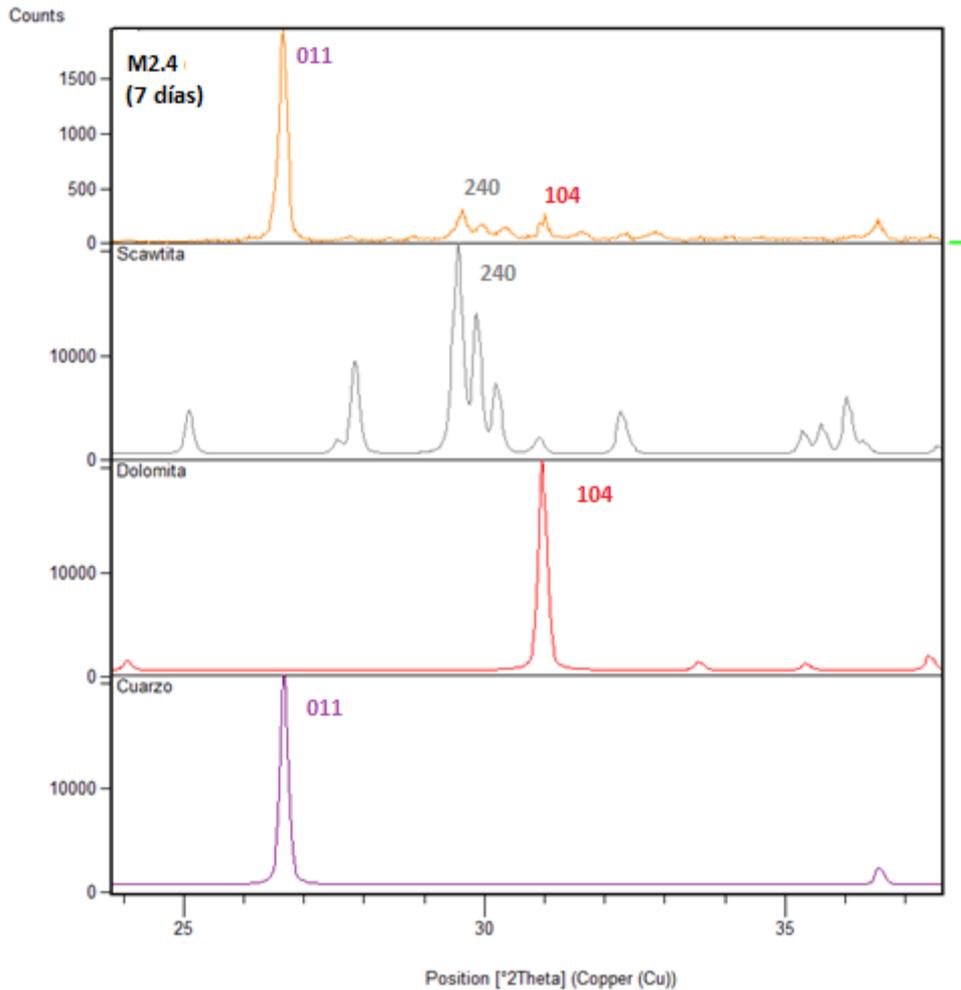


Figura 3.3 Detalle de la Figura anterior en el que se puede apreciar mejor la comparación entre las reflexiones más intensas características de las distintas fases con M1.4.

Evolución de las reflexiones de los carbonatos

A medida que avanza el tiempo de reacción, la reflexión 104 de la dolomita se divide en tres reflexiones contiguas de intensidades variables, fenómeno que como se verá, indica la existencia de un proceso de desmezcla mediatizado por la disolución. La Figura 3.4 muestra una secuencia de difractogramas en la que puede observarse este efecto.

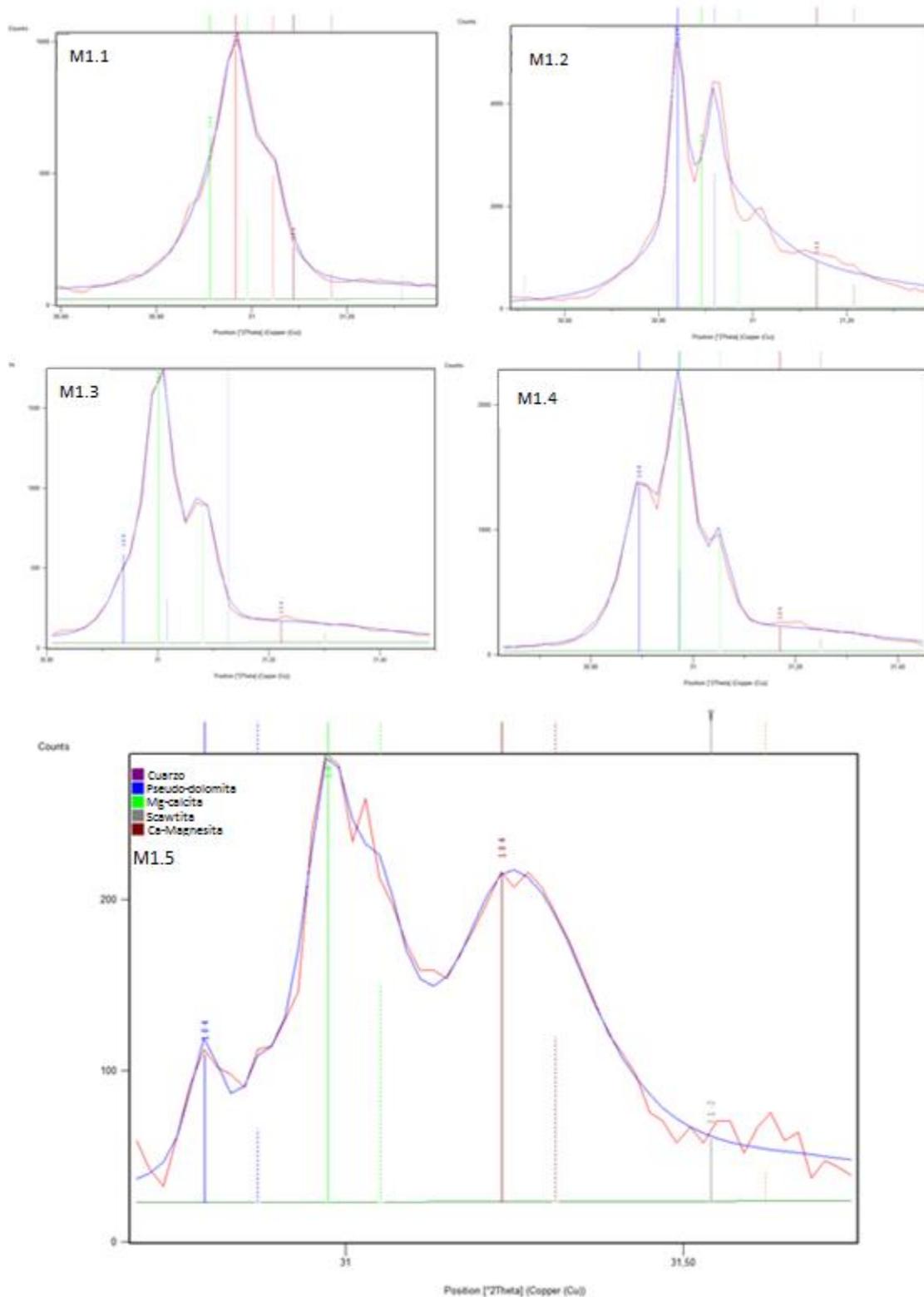


Figura 3.4: Detalle de las reflexiones correspondientes a los planos (104) de las distintas fases carbonatadas presentes en las muestras M1.1, M1.2, M1.3, M1.4 y M1.5, correspondientes a tiempos de reacción de 1, 3, 5, 7 y 10 días respectivamente, utilizando una disolución D1. Se puede apreciar un proceso progresivo de separación de las reflexiones, atribuible a una desmezcla creciente. Las líneas verticales continuas y discontinuas corresponden a los picos ka1 y ka2, respectivamente.



Al aumentar el tiempo de reacción, los carbonatos que se forman a partir de la dolomita original son tres: una calcita magnesiana más rica en calcio (Mg-Calcita), un carbonato tipo magnesita que, por la posición de la reflexión 104 , situada más hacia la izquierda, es decir, hacia mayores espaciados que la magnesita pura, se puede deducir que contiene calcio (Ca-Magnesita). La presencia de estos dos carbonatos parece indicar que existe una tendencia hacia la desmezcla de la dolomita original, catalizada por la temperatura y mediatizada por la disolución. Durante la interacción con la disolución acuosa, la dolomita se disolvería y subsiguientemente precipitarían dos carbonatos de composiciones extremas, uno rico en calcio y otro en magnesio. No es factible que ese proceso se produzca en estado sólido a esa temperatura y con esa cinética.

Por último, se puede observar un carbonato con una composición similar a la de la dolomita (50% Ca y 50% Mg). Este carbonato, en las muestras M1.1 y M1.2, en las que la reacción ha durado 24 horas y 3 días respectivamente, se atribuye a la dolomita que no ha terminado de disolverse. Sin embargo, a mayor tiempo de reacción, observamos que este carbonato se desordena, perdiendo las reflexiones características de la estructura ordenada de la dolomita, $h0l$ con l impar, en especial la reflexión 105 , que es la más intensa. Se trataría de pseudo-dolomita, una fase de composición $Mg_{0.5}Ca_{0.5}CO_{3(ss)}$, y estructura tipo calcita en la que Ca y Mg se sustituyen aleatoriamente.

La evolución de la posición de las reflexiones 104 puede observarse en la Tabla 3.1, en la que se muestran también las intensidades relativas (I/I_0). La posición de la reflexión de la magnesita calcoana (Ca-Magnesita) se desplaza valores mayores de 2θ , indicando un decrecimiento de los espaciados (d) de la familia de planos (104). Dicho decrecimiento puede atribuirse a un enriquecimiento progresivo en magnesio, de menor tamaño que el calcio.



Tabla 3.1: Evolución de las reflexiones de los tres tipos de carbonatos detectados con el tiempo de reacción.

Disoluciones tipo D1									
Muestra	Mg-Calcita			Dolomita /Pseudo-dolomita			Ca-Magnesita		
	2Theta	d (Å)	I/Io	2Theta	d (Å)	I/Io	2Theta	d (Å)	I/Io
M1.1	30,7038	2,90957	44,48636436	30,791	2,90153	100	31,4069	2,84602	4,17922478
M1.2	30,8315	2,89781	43,23383703	30,904	2,89117	100	31,5295	2,83523	1,83582222
M1.3	30,93585	2,88803	33,44960351	31,0018	2,88228	100	31,2219	2,86246	8,09747384
M1.4	30,8944	2,89205	70,80939055	30,9735	2,88485	100	31,1699	2,86711	10,45649713
M1.5	30,7629	2,90412	54,84693878	30,873	2,89401	100	31,4586	2,84146	36,5646259
Disoluciones tipo D2									
Muestra	Mg-Calcita			Dolomita/ Pseudo-dolomita			Ca-Magnesita		
	2Theta	d (Å)	I/Io	2Theta	d (Å)	I/Io	2Theta	d (Å)	I/Io
M2.1	30,8861	2,89281	17,74007375	30,9601	2,88606	100	31,579	2,8309	2,36973156
M2.2	30,8744	2,89388	27,65710085	30,9517	2,88683	100	31,5259	2,83555	10,2409419
M2.3	30,882	2,89262	23,55656851	30,9575	2,88631	100	31,5486	2,83356	6,2808495
M2.4	30,9628	2,88582	51,40008753	31,0246	2,88021	100	31,5764	2,83113	18,74603256
M2.5	30,7672	2,90372	100	30,8552	2,89563	59,192002	31,4579	2,84152	5,8085812

Evolución de la composición mineralógica con el tiempo de reacción

Mediante la herramienta de análisis cuantitativo Rietveld del programa X'Pert Plus se ha estimado la proporción relativa de las fases más relevantes, es decir: (i) La dolomita (ordenanda)/ pseudo-dolomita (Mg-calcita) (desordenada) que constituye el reactivo inicial; (ii) dos carbonatos producto de la desmezcla calcita magnesiana rica en calcio (Mg-Calcita) y magnesita calcoana (Ca-Magnesita) y (iii) scawtita, sepiolita y cuarzo, precipitadas durante la interacción de la disolución rica en SiO₂ con la dolomita.

Caso 1: Disoluciones tipo D1

Las fases cuantificadas, en este caso, han sido: dolomita/pseudo-dolomita, magnesita calcoana, calcita magnesiana, scawtita y cuarzo. La sepiolita, en este caso no se ha cuantificado, debido a su baja proporción.

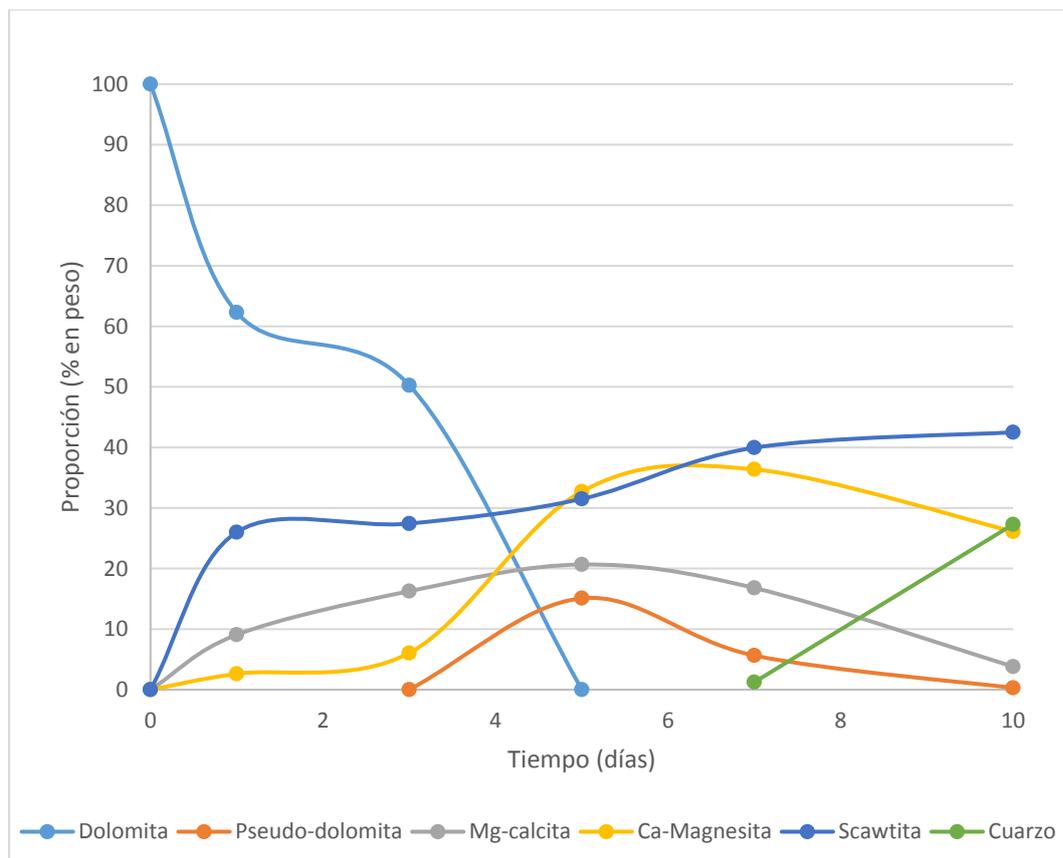


Figura 3.5: Relación de la proporción (% en peso) de las fases principales de las muestras, obtenidas mediante el refinamiento de Rietveld, respecto al tiempo en días.

La Figura 3.5 muestra la variación de la composición mineralógica (% en peso) con el tiempo de reacción. En dicha figura se pueden apreciar al menos cinco procesos bien diferenciados:

- 1) **Disolución de la dolomita:** Se produce de forma relativamente rápida. A los 3 días, su proporción es ligeramente superior al 50% y a los 5 días ya ha desaparecido por completo.
- 2) **Transformación de la dolomita en pseudo-dolomita:** A los 5 días, las reflexiones características de la dolomita ordenada (105) han desaparecido (Fig. 3.6), indicando que se está produciendo una transformación hacia una fase desordenada (pseudo-dolomita) que guarda una composición similar a la de la dolomita. Como en el caso de la desmezcla, lo más probable es que esta transformación se produzca por disolución-precipitación, es decir, que a medida que la dolomita se disuelve, se esté produciendo la precipitación simultánea de pseudo dolomita ($Mg_{0.5}Ca_{0.5}CO_{3(ss)}$) desordenada hasta que, al final, la dolomita se consume por completo. Como puede

observarse en la Figura 3.5, la concentración de pseudo dolomita es aproximadamente estable, en torno al 10%, lo que podría indicar que se encuentra cerca del equilibrio.

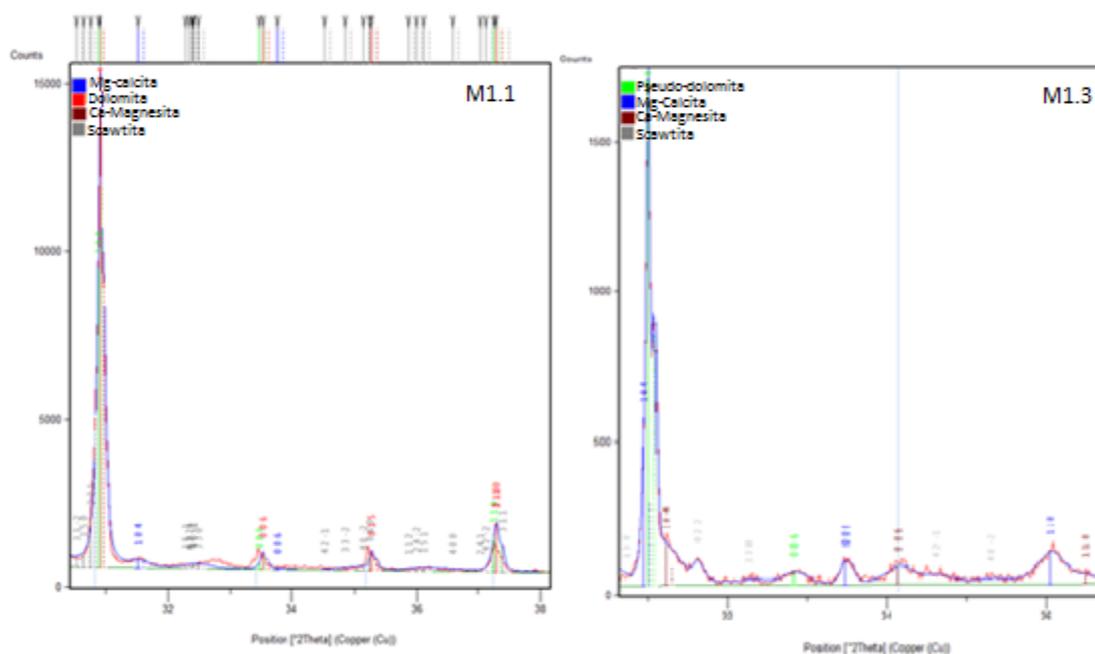


Figura 3.6: Detalle de los diagramas de difracción de las muestras M1.1 y M1.3 de 3 y 5 días respectivamente. Se puede observar la desaparición de la reflexión (015) (equivalente a (105)), situada a $35,27^\circ$ 2Theta. Esto es indicativo de que la dolomita se ha desordenado.

- 3) **Desmezcla de la dolomita:** A medida que transcurre el tiempo, se puede observar un proceso de desmezcla que da lugar a dos composiciones extremas, correspondientes a una calcita magnésiana más rica en calcio (Mg-Calcita) y a una magnesita calcoana (Ca-magnesita). En el intervalo de tiempo que abarca de 1 a 7 días, la proporción de al menos una de estas fases aumenta. El extremo más rico en calcio alcanza su máxima proporción a los 5 días y el extremo más rico en magnesio, a los 7. Esto indica que en este intervalo de tiempo el proceso de desmezcla predomina sobre la disolución. A partir de ese momento, la proporción de ambas fases disminuye progresivamente, indicando que el proceso predominante es la disolución.
- 4) **Precipitación de scawtita:** La scawtita ($\text{Ca}_7\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) es el principal silicato que se forma a partir de la disolución. Aparece ya a las 24 horas y su proporción aumenta con el tiempo de forma casi continua, alcanzando su valor máximo a los 10 días. No obstante, en el intervalo comprendido entre uno y cinco días, este aumento de proporción es muy bajo, mostrando incluso un pequeño mínimo a los tres días.

- 5) **Precipitación de cuarzo:** El cuarzo aparece por primera vez a los 7 días, aunque en muy pequeña proporción. A los 10 días su proporción aumenta hasta rondar el 30%..

Aunque no parezca muy evidente, si comparamos la proporción total de carbonatos con la de scawtita a lo largo del tiempo, podemos ver que ambos siguen tendencias opuestas, lo cual apunta a que la scawtita se forma a medida que los carbonatos se disuelven, existiendo una correlación inversa especialmente alta entre la proporción de dolomita/ pseudo-dolomita y la scawtita. La Figura 3.7 ilustra este fenómeno que se discutirá posteriormente.

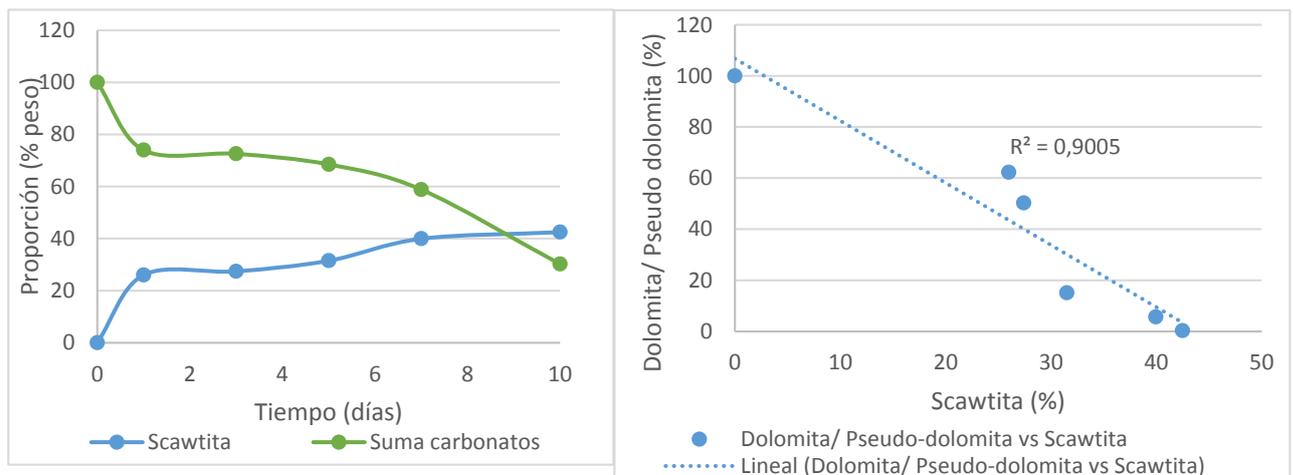


Figura 3.7: Proporción de scawtita y carbonatos respecto al tiempo (izda) y correlación entre la concentración de dolomita/pseudo dolomita y la de scawtita.

Caso 2: Disoluciones tipo D2

En este caso, dos nuevas fases ganan protagonismo: el cuarzo por un lado, que aparece en alta concentración ya a las veinticuatro horas de reacción y la sepiolita, por otro lado. Es destacable también el alto nivel de “background”, que se sitúa aproximadamente en 500 cuentas, llegando a sobrepasar las 2000 a bajos ángulos de 2θ . Esto es indicativo de la presencia de otras fases de baja cristalinidad (sílice amorfa y residuos de silicato sódico). En una de las muestras se ha identificado un silicato sódico, conocido como kenyaíta ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{41}(\text{OH})_8 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$), pero no se ha cuantificado, ya que su presencia es muy puntual.

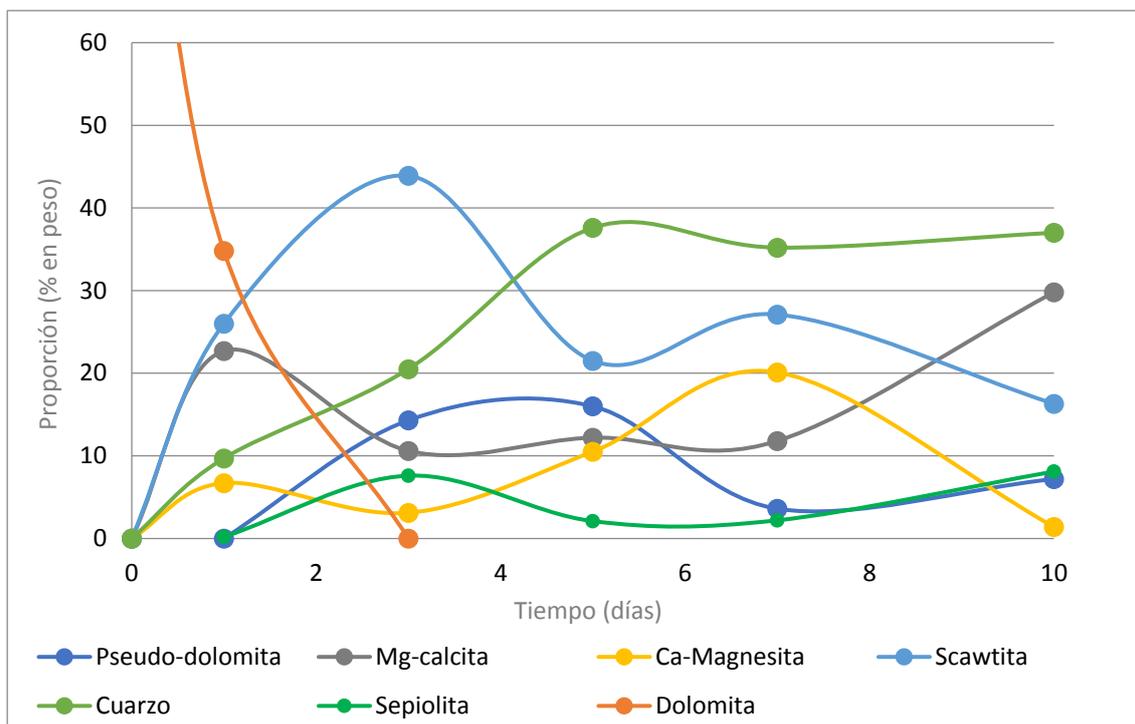


Figura 3.8: Gráfico en el que se muestra la proporción de las distintas fases observadas a diferentes tiempos de reacción.

Los procesos observados en este caso son los siguientes:

- 1) **Disolución de la dolomita:** A las veinticuatro horas ya no queda rastro de dolomita ordenada.
- 2) **Transformación de la dolomita en calcita magnesiana desordenada:** Al igual que ocurre en el caso anterior, la dolomita se desordena originando calcita magnesiana. Esta transformación se produce más rápidamente que en el caso anterior, ya que a las 24 horas la reflexión (015) ha reducido considerablemente su intensidad y a los tres días ya ha desaparecido por completo.
- 3) **Desmezcla de la dolomita:** Se observan signos de desmezcla ya a las 24 horas. El extremo más rico en calcio mantiene una proporción aproximada en torno al 10% pero se observa un mínimo a los 7 días de reacción. En cambio, el extremo rico en magnesio alcanza su proporción máxima a los 7 días y, posteriormente desciende.
- 4) **Precipitación de silicatos:** Los principales silicatos que precipitan son: sepiolita, scawtita y cuarzo. Los tres aparecen ya a las 24 horas de reacción. La sepiolita es el silicato más abundante en los instantes iniciales (24h). La scawtita, en cambio, alcanza su proporción máxima a los tres días. Por último el cuarzo, mantiene una



proporción moderada, aunque siempre en alza (15-25%) durante los primeros siete días y, de los siete a los diez días, se observa un aumento muy marcado en su proporción, llegando a superar el 50%.

3.2 Estudio de la silicificación mediante SEM-EDX

Experimentos ad-hoc

El proceso general de avance de la silicificación se ha estudiado con la ayuda de experimentos ad-hoc (ver sección 2). Con este fin, un cristal ideomórfico de dolomita, de aproximadamente 1cm de diámetro, se ha sometido a silicificación en medio acuoso a 180 °C con una concentración de silicato sódico de 2M durante 7 días. Con el material resultante se ha preparado una probeta pulida que se ha examinado mediante microscopía electrónica de barrido. Empleando electrones retro-dispersados se pueden apreciar tres zonas claramente diferenciadas en densidad y, por lo tanto, en composición: La dolomita original, la corona interna y la corona externa de silicificación (Fig. 3.9).

La dolomita original, de color gris medio, en la imagen se ha mantenido prácticamente intacta, salvo en los bordes, donde se pueden apreciar fácilmente zonas corroídas, que corresponden a la zona afectada por la silicificación. Presenta además fracturas, especialmente cerca de los bordes que, como se observará más adelante, han sido aprovechadas por el fluido rico en SiO₂ para infiltrarse, provocando un reemplazamiento del carbonato en sus inmediaciones.

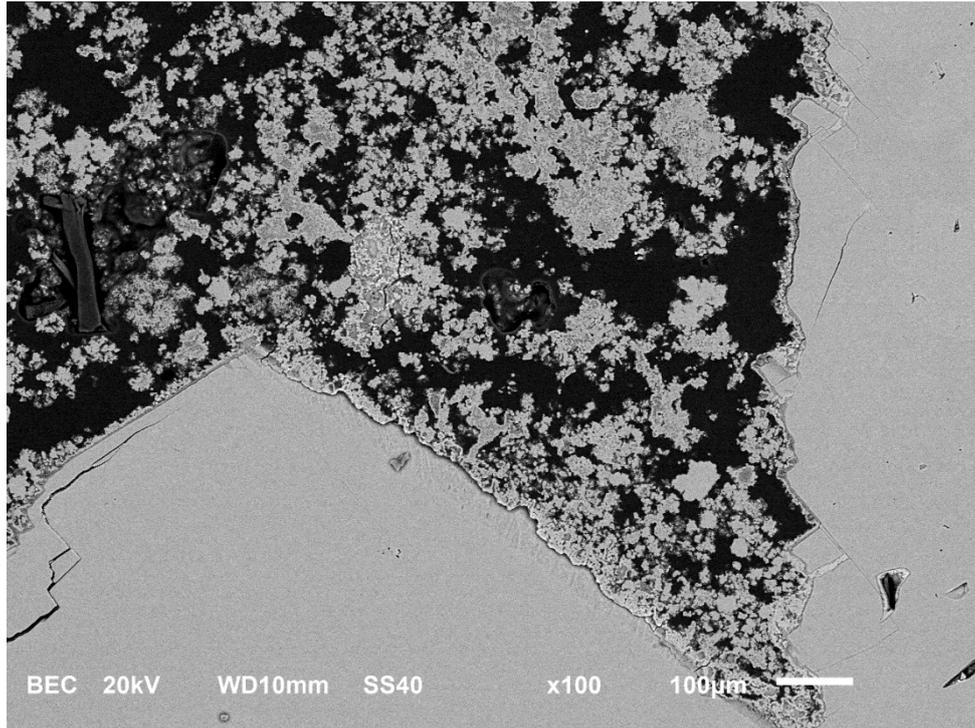


Figura 3.9 : Aspecto general de la muestra tras ser sometida a silicificación. Se puede apreciar una costra rodeando el cristal de dolomita y una zona más oscura en el borde que representaría la zona silicificada.

La corona interna o zona de transición forma una estrecha franja alrededor de la dolomita original que se distingue, mediante electrones retrodispersados, por su coloración más oscura, que indica una menor densidad. En la Figura 3.10 puede apreciarse esta zona con mayor detalle.

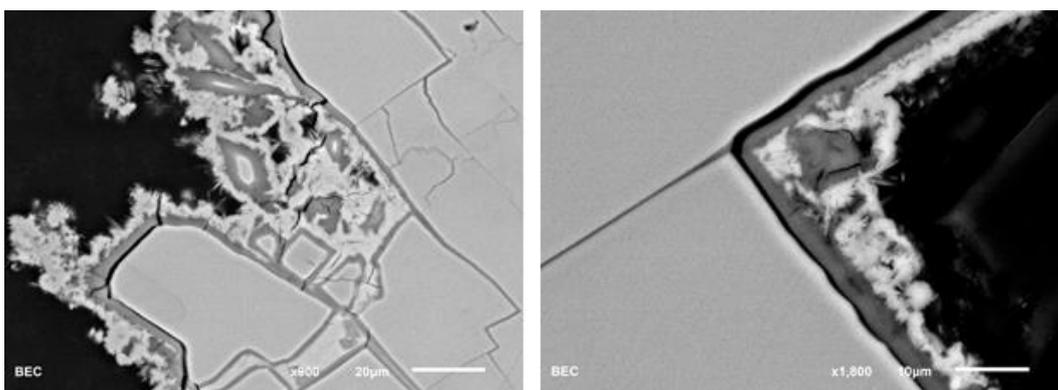


Figura 3.10: Detalle de la corona interna, de color gris oscuro que rodea la dolomita original.

En las Figuras 3.9 y 3.10 se puede observar que la reacción progresa desde la superficie hacia adentro, aprovechando las grietas para progresar hacia el interior del mineral.

El remplazamiento parece conservar en gran medida la morfología externa de la dolomita, por lo que posiblemente, si continuase, acabaría por pseudomorfizarla por completo. No obstante, debido a que el cristal es de gran tamaño, con una superficie específica de reacción relativamente pequeña, el proceso se ralentiza considerablemente. El espesor observado de la zona “silicificada” es de muy pocas micras.

La corona exterior es una costra formada por minerales de mayor densidad (colores más claros) que se han identificado, fundamentalmente como scawtita, sílice (cuarzo) y restos de silicato sódico, aunque puede contener también otros silicatos (por ejemplo, sepiolita) e, incluso carbonatos (Figura 3.11). Se caracteriza por presentar unas morfologías aciculares que se agrupan radialmente en agregados esféricos. En ocasiones se puede observar que irradian desde un fragmento de carbonato.

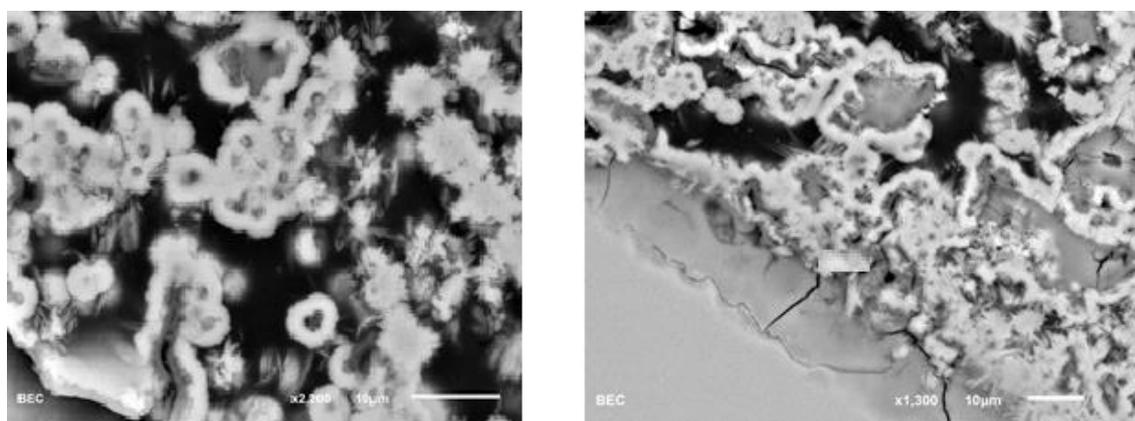


Figura 3.11: Detalle de la corona externa en el que se aprecia su disposición en torno a fragmentos de dolomita o formando agregados esferulíticos.

Caracterización de los precipitados

Utilizando electrones secundarios y muestras sin pulir, se observa que los cristales iniciales de dolomita están completamente recubiertos por una costra de silicatos (Fig. 3.12). En algunos casos, como en el de la figura 3.11, en la zona inferior derecha, se puede observar que dicha costra presenta un aspecto similar a un gel, en el que, en ocasiones, se pueden observar grietas de silicificación. Una consecuencia muy probable de la precipitación de esta costra es que se frene el avance de la silicificación al aislar la dolomita de la disolución, impidiendo que se continúe disolviendo. Esto tendría una mayor influencia en los cristales de este experimento *ad hoc* que en los experimentos originales, en los que las muestras están pulverizadas, y, por lo tanto, presentan una mayor superficie específica, favoreciendo los procesos de disolución y reacción.

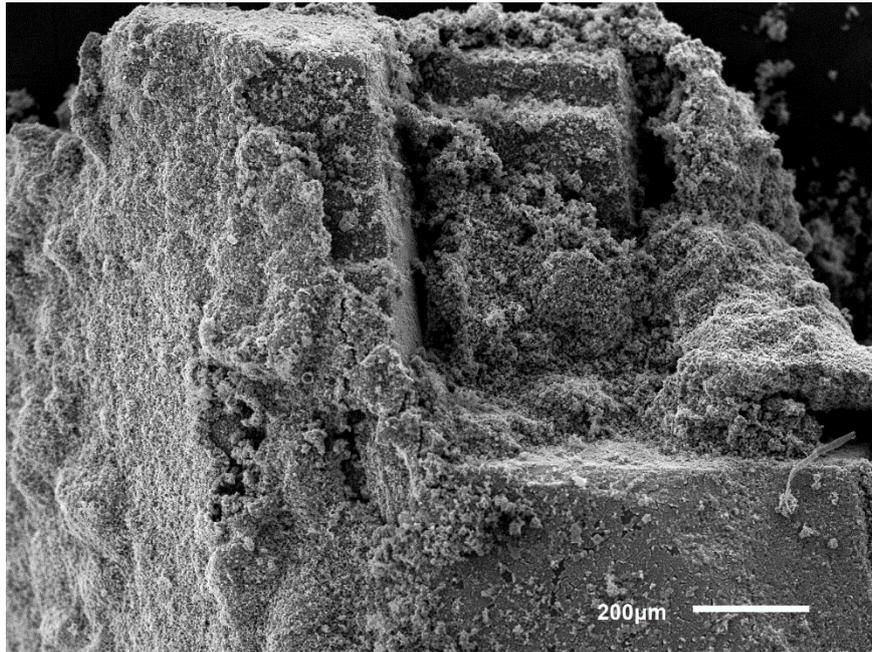


Figura 3.12: Fragmento macroscópico de dolomita completamente recubierto por la costra externa.

En este experimento *ad hoc*, se pueden apreciar tendencias y cambios de composición relativos desde el núcleo de la dolomita inalterada hasta la costra externa (Fig. 3.13). Destaca, especialmente, el enriquecimiento en sílice hacia las zonas externas. En cambio, tanto el calcio como el magnesio disminuyen su concentración drásticamente al pasar de la dolomita inalterada a la zona silicificada. El sodio, en cambio, es prácticamente inexistente en la dolomita y, a medida que pasamos a las zonas alteradas, comienza a tener un poco más de presencia. Sin embargo, no muestra una tendencia clara. Se mantiene aproximadamente constante tanto en la zona de transición como en la costra. Algo similar ocurre con el carbono, que es más abundante en la dolomita que en las zonas silicificadas, pero que permanece siempre presente.

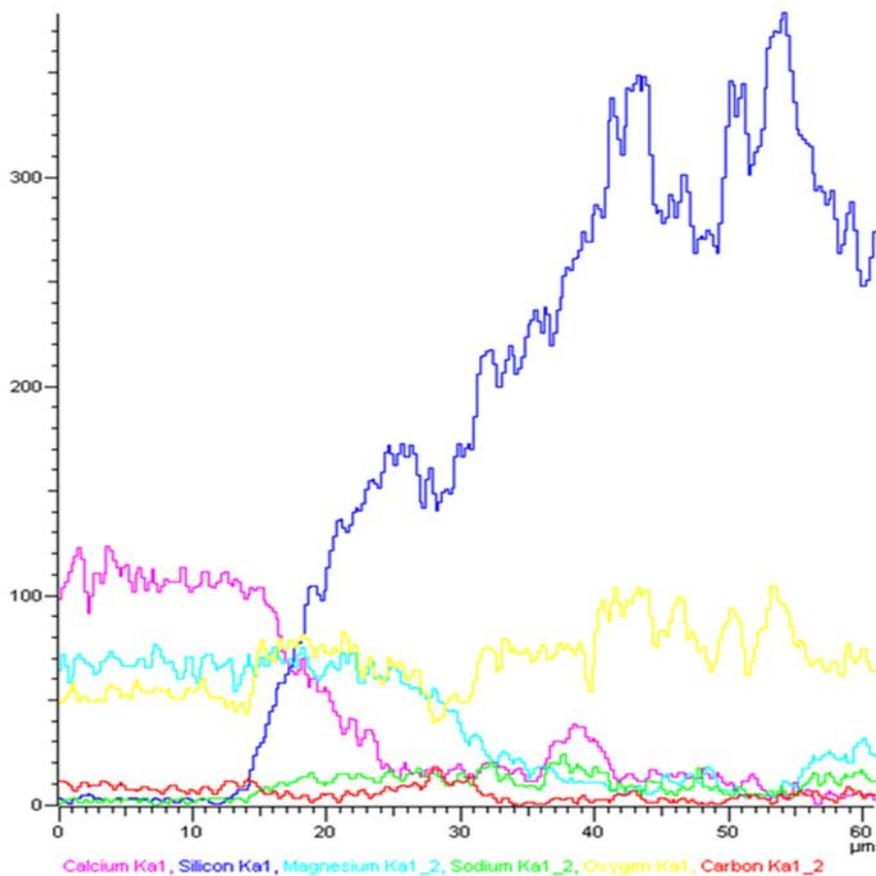
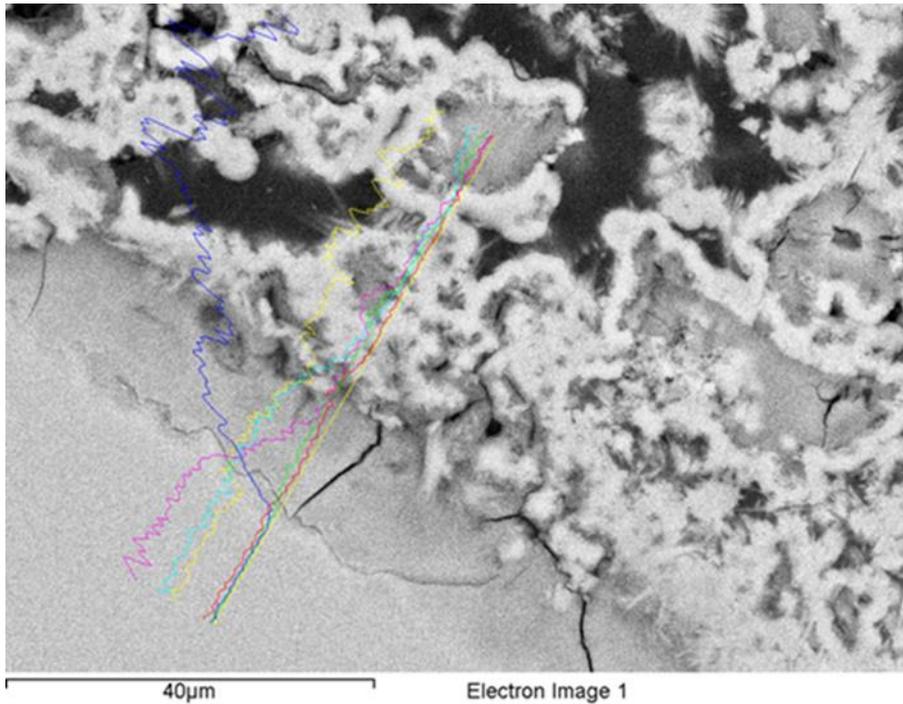


Figura 3.13: Cambios de composición para el calcio (rosa), silicio (azul), magnesio (aguamarina), sodio (verde), oxígeno (amarillo) y carbono (rojo) observados a lo largo de la línea representada en la imagen de la izquierda.

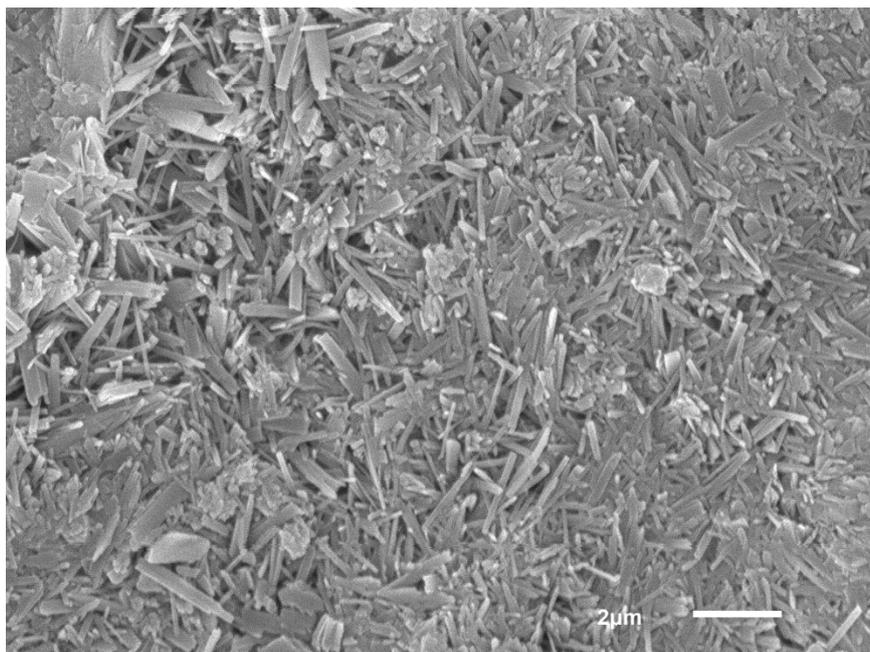


Figura 3.14: Esta figura muestra el aspecto de los cristales aciculares de la costra, que por su contenido en silicio, carbono y calcio pueden atribuirse a la scawtita. No obstante, por su importancia en el marco de los objetivos del presente estudio, merece un tratamiento específico (MI.3).

3.3 Caracterización de la scawtita mediante TEM, STEM y difracción de electrones

La scawtita forma cristales prismáticos alargados de unas pocas micras (aproximadamente entre 1 y 2µm) de longitud que se disponen, o bien dispersos o bien en agregados concéntricos, formando unos agregados esférulíticos que se asemejan a lo que se ha observado en la probeta pulida. La Figura 3.14 muestra el aspecto de dichos cristales observados mediante TEM. Se han realizado 3 microanálisis sobre diferentes zonas. Los resultados se han recogido en la Tabla 3.2. Como puede observarse, el espectro 1 se ha tomado sobre una masa de cristales y se ha detectado la presencia de Mg, Al y Na, no atribuibles a la scawtita. El Al está presente como impureza en el silicato sódico utilizado para preparar las disoluciones. Los análisis aportan una idea esencialmente cualitativa de la composición de este mineral. La Figura 3.15 muestra un mapa de composiciones, en el que pueden observarse algunos detalles significativos.

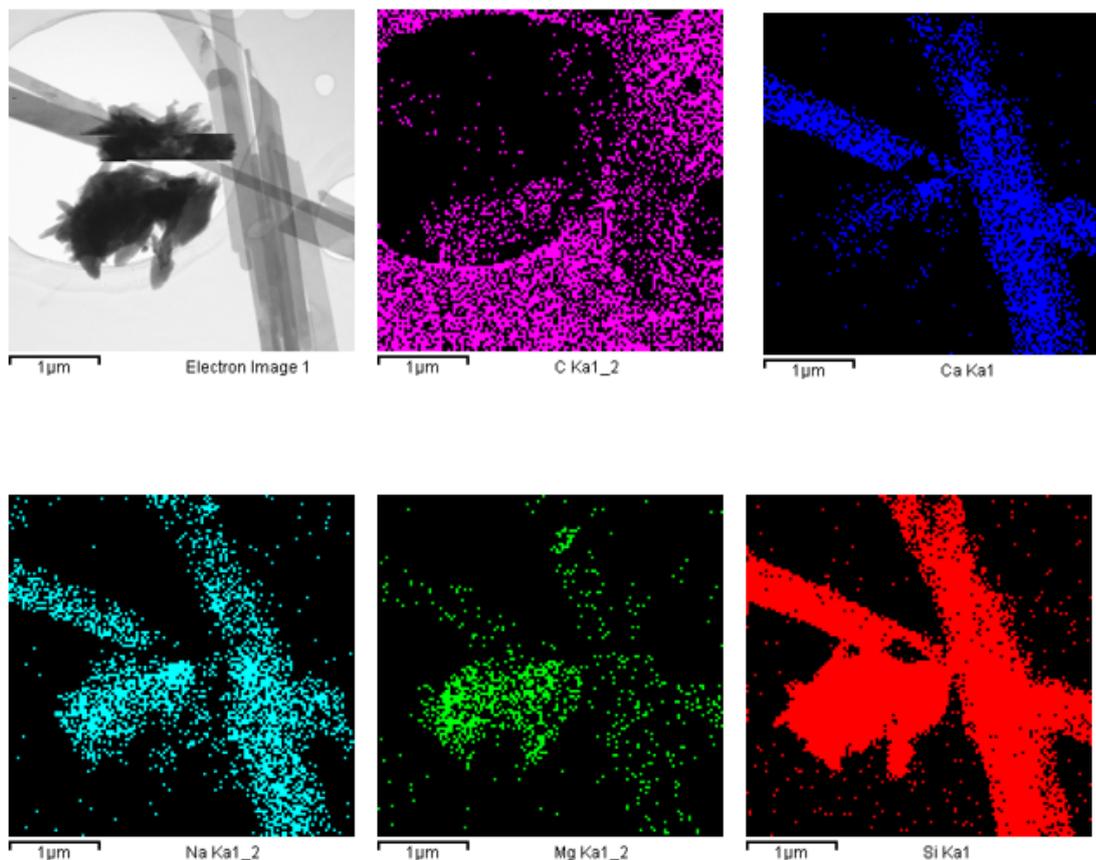


Figura 3.15: Scawtita observada mediante TEM. En el centro se encuentra un agregado esférico de cristales.

Tabla 3.2: Microanálisis en % atómico correspondientes a la Figura 3.15.

Espectro	O	Na	Mg	Al	Si	Ca
1	47.59	0.99	0.27	0.23	42.24	8.68
2	59.92				35.28	4.80
3	30.90				62.85	6.25

Figura 3.16: Mapa de composiciones en el que se observa la distribución de calcio, magnesio, sodio,



silicio y carbono.

Tal y como puede verse en la Figura 3.16, la scawtita tiene un elevado contenido en calcio, aunque también posee algo de magnesio, que podría encontrarse sustituyendo al calcio. El mayor enriquecimiento en magnesio se encuentra, sin embargo, en los agregados. Los agregados son, comparativamente, pobres en calcio y contienen carbono. Estas composiciones se podrían atribuir a la presencia de magnesita calcoana. El sodio puede proceder de residuos desecados de la disolución de silicato sódico.

En las Figuras 3.17 y 3.18 se muestra un perfil transversal de un cristal de scawtita. No se observa una zonación clara. Lo que sí se observa, tal y como se ve en la Figura 3.18, es un enriquecimiento en sodio hacia los bordes.

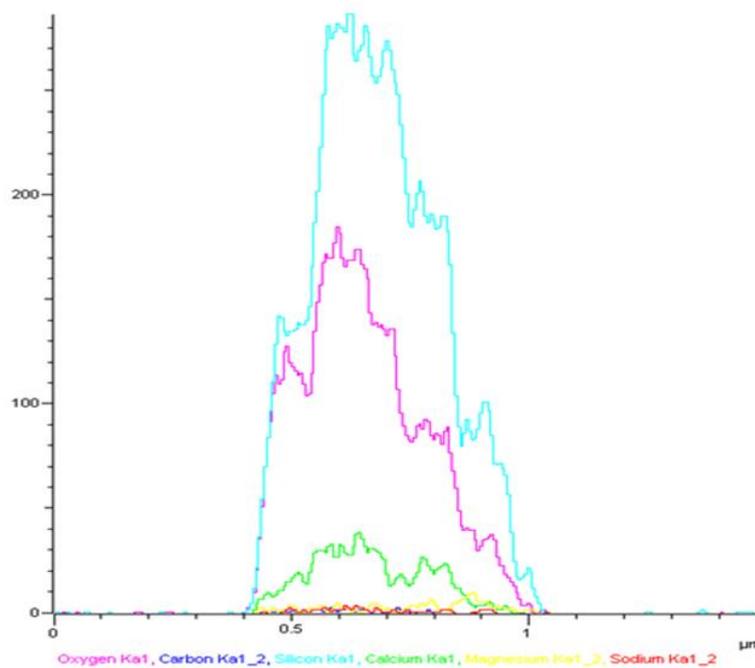
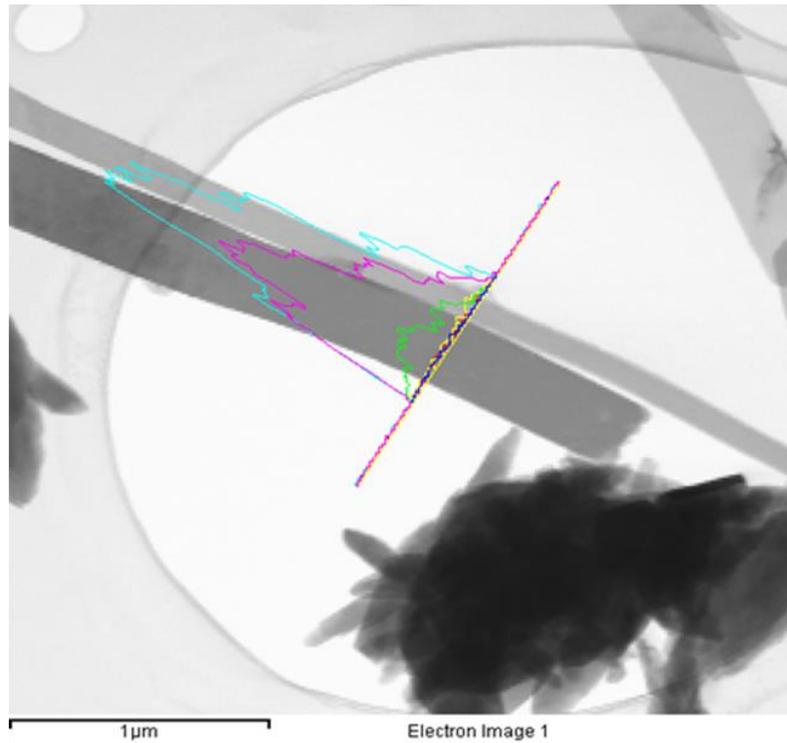


Figura 3.17: Distribución de calcio, magnesio, sodio, carbono, oxígeno y sílice a lo largo de una sección transversal de un cristal de scawtita.

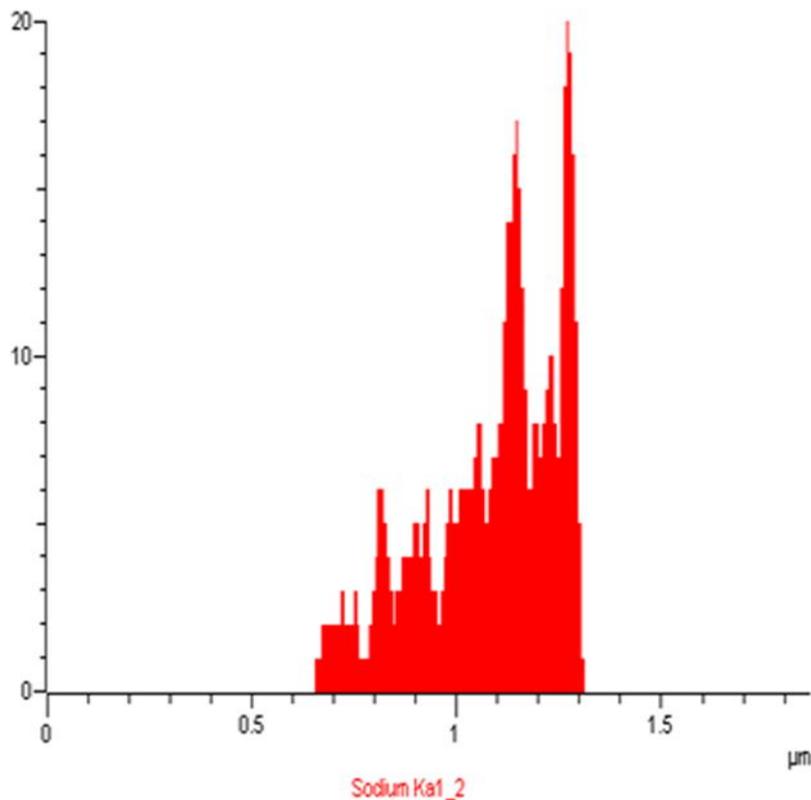
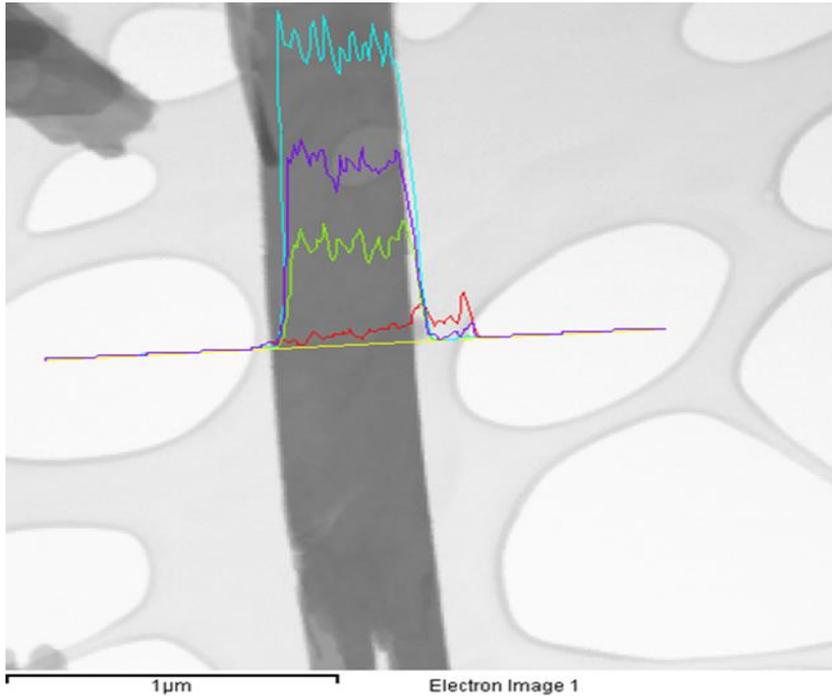


Figura.3.18: Enriquecimiento en sodio hacia los bordes observado en uno de los cristales de scawtita.

Buena parte de este enriquecimiento en sodio podría estar relacionado con la precipitación de óxidos e hidróxidos de sodio de tamaño nanométrico durante el secado, como demuestra la capa adherida a los cristales de scawtita (Fig. 3.19).

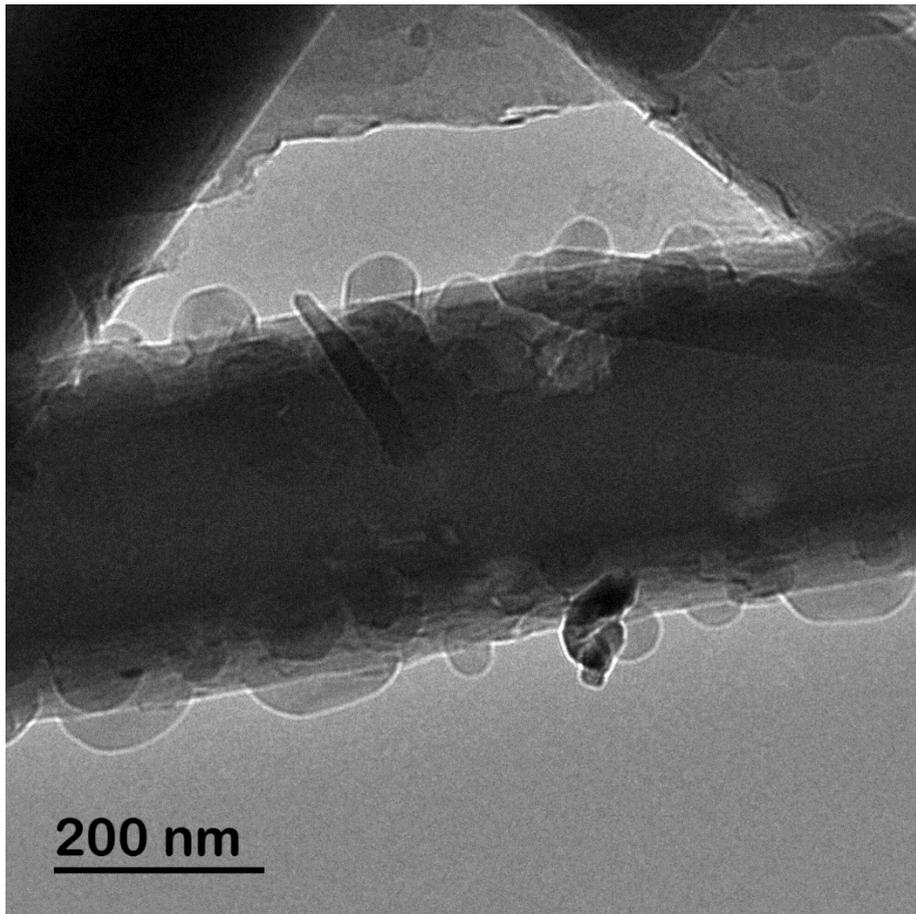


Figura 3.19: Imagen STEM de una capa rica en sodio adherida a los cristales de scawtita.

Se ha realizado difracción de electrones en algunos cristales de scawtita para corroborar su identificación a partir de los datos estructurales, medir espaciados interplanares, etc. La Figura 3.20 muestra un el área afectada por el haz de electrones y distancias interplanares medidas sobre tres diagramas de difracción.

Los planos (042) y (-222) son especialmente diagnósticos ya que originan reflexiones de alta intensidad, apareciendo estos o uno de sus equivalentes en los diagramas de polvo. Los planos (020) y (011) son los de mayor espaciado, por lo tanto, son también diagnósticos de la estructura de la scawtita.

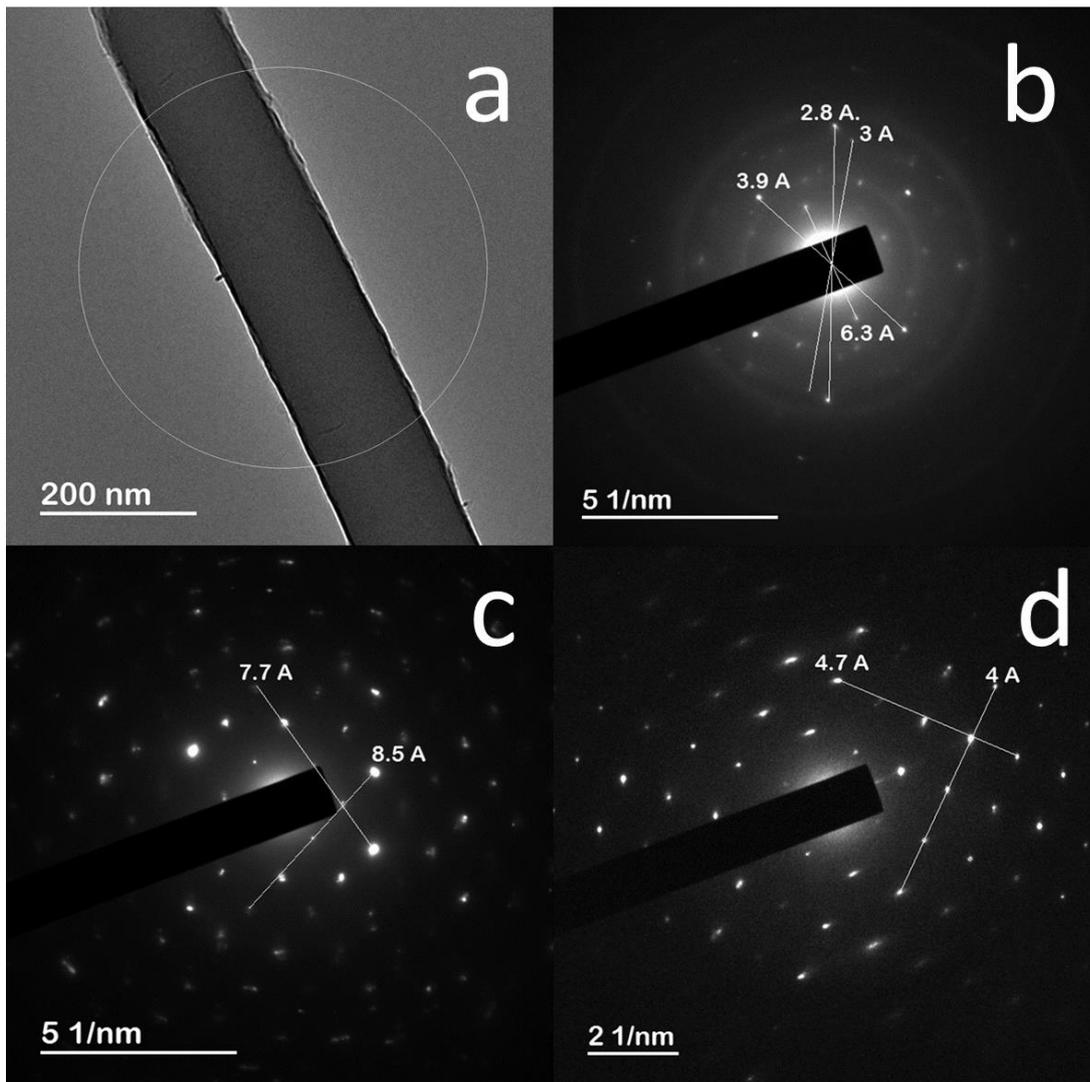


Figura 3.20: (a) Localización de la zona difractada por el haz de electrones. (b) Distancias interplanares correspondientes a los planos (-222), (042), (130) y (002) en orden de menor a mayor espaciado. (c) Distancias interplanares correspondientes a los planos (020) y (011) en orden de menor a mayor espaciado. (d) Distancias interplanares correspondientes a los planos (-130) y (-121) en orden de menor a mayor espaciado.

3.4 Evolución de la composición de la disolución acuosa

Se han analizado disoluciones correspondientes a distintos tiempos de reacción empleando espectrometría de masas para el sodio, el silicio, el calcio y el magnesio. La tabla 3.3 muestra los resultados de los análisis. La concentración de C(IV) total se ha calculado por balance de cargas utilizando Phreeqc.



Tabla 3.3: Composición química de las disoluciones acuosas (en $\mu\text{g/g}$) de las disoluciones.

D1											
Muestra	Tiempo (días)	Na	SD (n=3)	Si	SD (n=3)	Mg	SD (n=3)	Ca	SD (n=3)	C	pH
M1.1	1	12805	180	11813	12	0,0049	0,0002	3,4	0,1	0,1789	11,26
M1.2	3	6757	26	3548	29	0,0055	0,0002	5,4	0,2	0,1588	11,27
M1.3	5	15225	14	23824	48	0,0096	0,0002	5,6	0,3	0,1388	11,9
M1.5	10	6083	13	989	9	0,0286	0,0009	7,62	0,08	0,0997	10,26
D2											
Muestra	Tiempo (días)	Na	SD (n=3)	Si	SD (n=3)	Mg	SD (n=3)	Ca	SD (n=3)	C	pH
M2.1	1	14214	34	18717	18	0,0024	0,0001	9,5	0,1	0,1486	11,35
M2.2	3	12580	30	8705	11	0,0042	0,0001	5,01	0,06	0,1673	12,27
M2.3	5	10974	26	8357	10	0,0026	0,0001	5,8	0,1	0,1598	11,76
M2.4	7	14718	18	8251	14	0,0088	0,0003	3,8	0,1	0,2254	12,15
M2.5	10	12612	36	8025	19	0,0023	0,0002	7,2	0,2	0,1753	12,27

Como puede observarse, todas las disoluciones se encuentran especialmente enriquecidas en Na y Si. Parte del Na podría encontrarse en “forma” de NaOH, contribuyendo así a incrementar el pH de las disoluciones.

Por otro lado, tanto el Si como el Mg muestran tendencias significativamente distintas dependiendo de la concentración de silicato sódico inicial. Por lo tanto, ambos datos deben tratarse por separado.

Caso 1: Disolución tipo D1

En este primer caso, la concentración de silicio desciende con el tiempo. Hasta el tercer día, este descenso es muy pronunciado, lo cual indica una alta tasa de precipitación de silicatos, y posteriormente el descenso se produce de forma más suave.

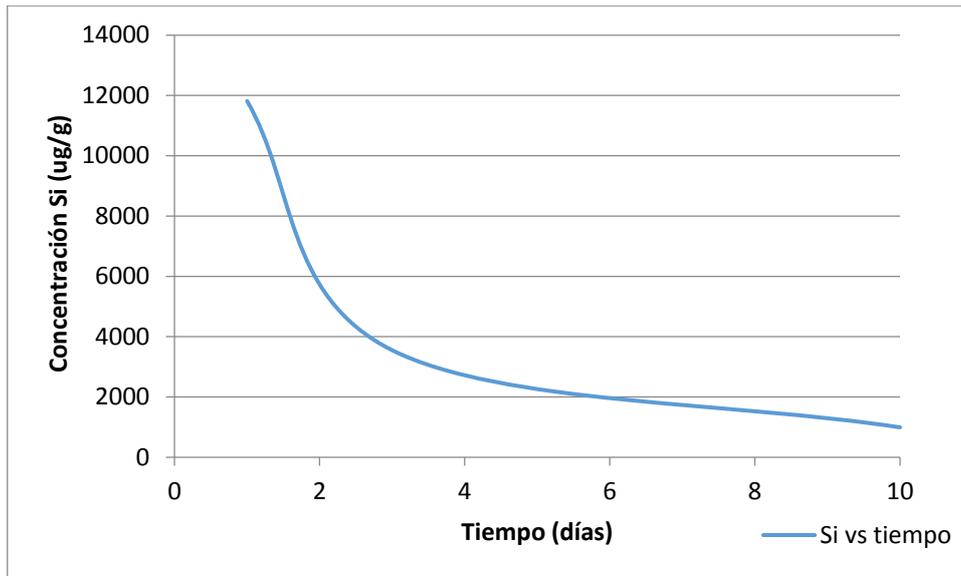


Figura 3.21: Concentración de silicio respecto al tiempo.

En cuanto al calcio y el magnesio, ocurre lo contrario (Figuras 3.21 y 3.22). La concentración del magnesio aumenta respecto al tiempo, excepto para el intervalo comprendido entre uno y tres días, en el que la concentración permanece más o menos estable. Como vemos, este comportamiento refleja el juego de los procesos de disolución-cristalización de carbonatos portadores de Mg. La curva de la concentración del calcio, por otro lado, muestra un incremento de concentración muy rápido entre el primer y el tercer día. Después, su concentración sigue aumentando, aunque de forma gradual.

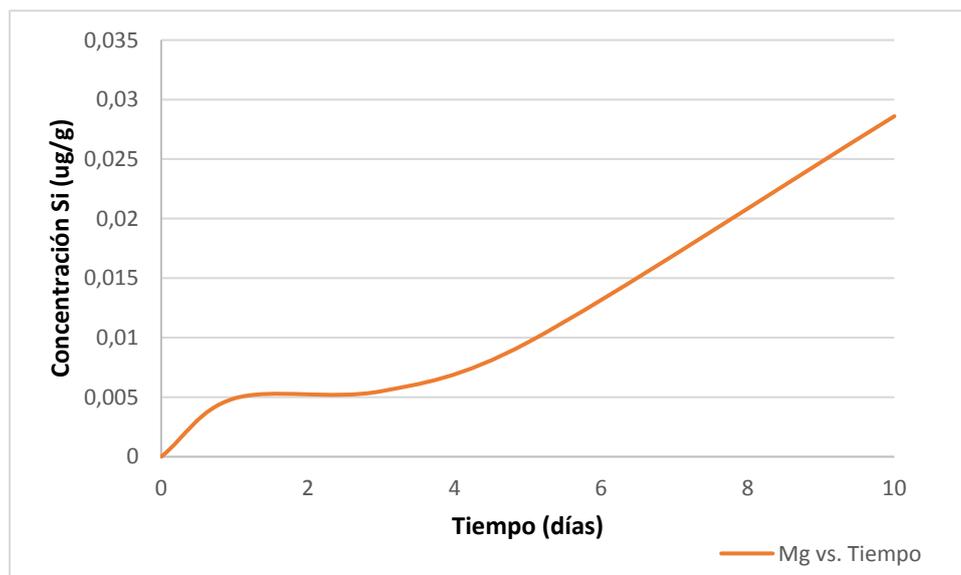


Figura 3.22: Concentración de magnesio respecto al tiempo para las disoluciones tipo D1.

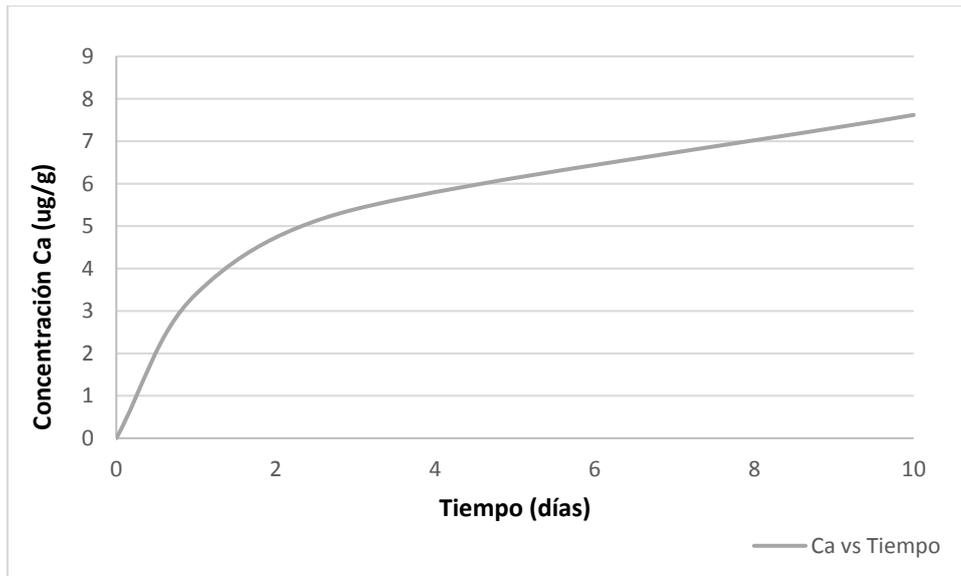


Figura 3.23: Concentración de calcio respecto al tiempo para las disoluciones tipo D1.

Caso 2: Disoluciones tipo D2

En este segundo caso, la concentración de silicio desciende pronunciadamente hasta los cinco días y luego se vuelve aproximadamente estable a una concentración en torno a los 8000 μ g/ g (Figura 3.24).

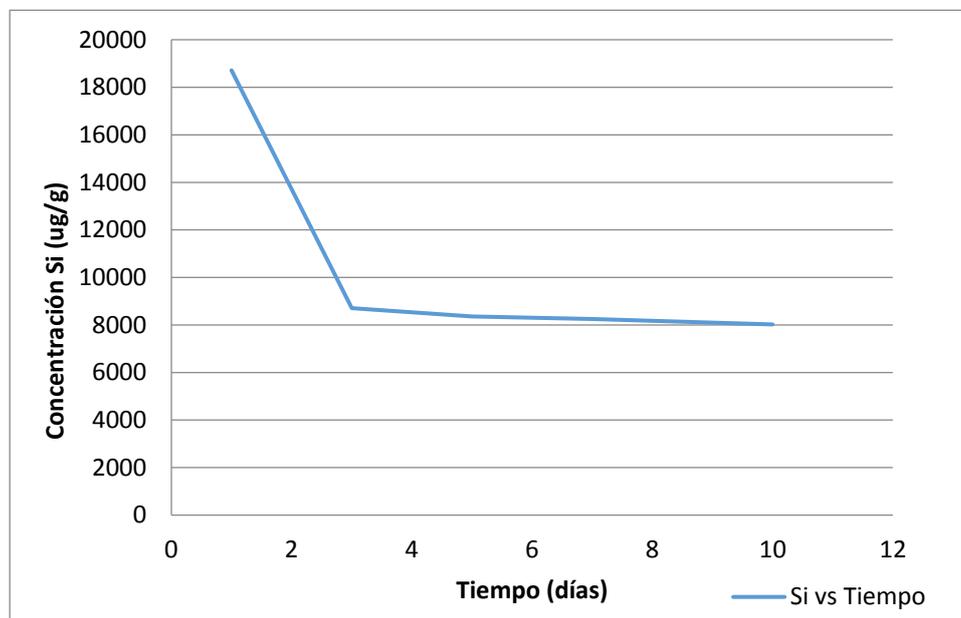


Figura 3.24: Concentración de silicio respecto al tiempo para las disoluciones tipo D2.

El magnesio muestra una tendencia considerablemente distinta al caso anterior. Durante los primeros cinco días, su concentración crece, produciéndose un máximo a los 3 días. Después decrece hasta alcanzar un mínimo relativo a los cinco días. A los siete días, se produce un nuevo máximo, mayor que el anterior. Y, por último, a los diez días vuelve a una

concentración similar a la que posee a los cinco días. De nuevo este comportamiento refleja el juego de los procesos de disolución cristalización de carbonatos portadores de Mg.

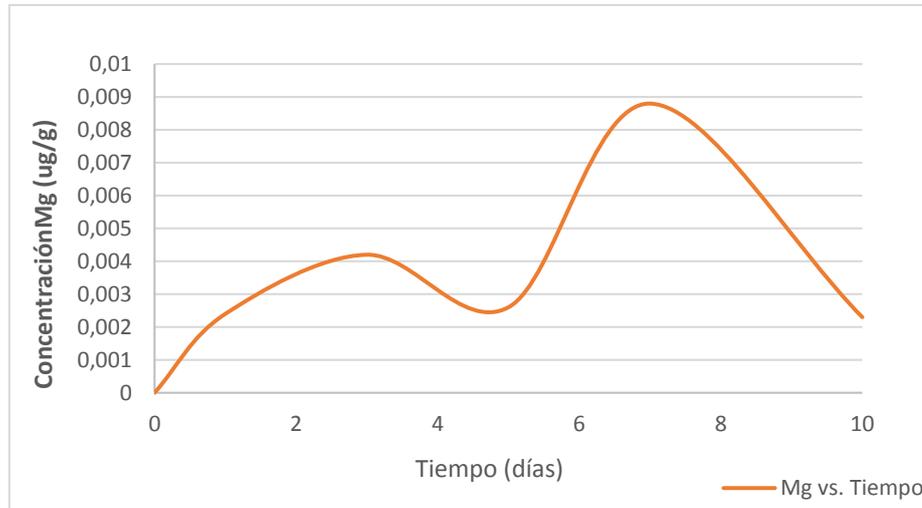


Figura 3.25: Concentración de magnesio respecto al tiempo para las disoluciones tipo D2.

El calcio, por otro lado, muestra una tendencia prácticamente opuesta a la del magnesio. Su concentración es muy alta a las 24 horas, después desciende hasta alcanzar un mínimo a los 3 días. Después aumenta ligeramente hasta alcanzar un máximo a los 5 días. Luego vuelve a disminuir hasta alcanzar un nuevo mínimo a los 7 días, mayor que el anterior. Por último, la concentración aumenta hasta los 10 días.

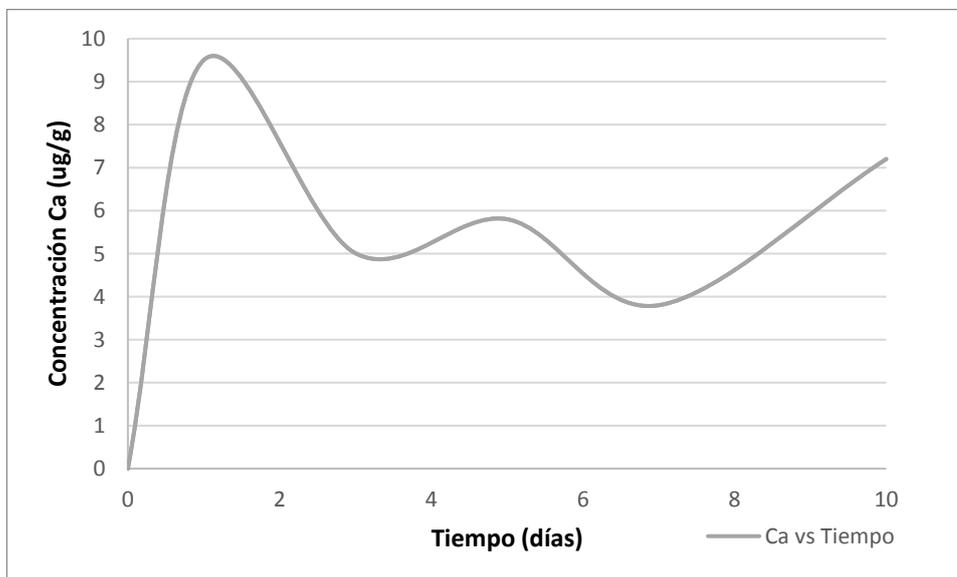


Figura 3.26: Concentración de calcio respecto al tiempo para las disoluciones tipo D2.

Esta variación de las concentraciones del calcio y el magnesio, son totalmente distintas de las que se observaban en las disoluciones tipo D1, lo cual apunta a una gran influencia de la concentración de silicato sódico en la precipitación de las fases.

3.5 Evolución de la composición química global de las fases sólidas

Se han analizado muestras de las fases sólidas presentes mediante fluorescencia de rayos X. La Tabla 3.3 muestra la evolución de la composición de química global de los sólidos presentes con el tiempo de reacción.

Tabla 3.4: Composición química de los precipitados en % en peso.

Experimento	Tiempo (días)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI ((CO ₃) ₂ + H ₂ O)	TOTAL
Dolomita	0	0,35	0,08	1,44	0,1	20,77	30,12	0,04	0,01	0	0	46,68	99,59
M2.1	1	47,62	0,23	0,73	0,04	8,44	12,26	4,85	0,03	0,03	0,00	24,90	99,14
M2.3	5	55,74	0,16	0,66	0,04	7,43	10,76	5,12	0,03	0,03	0,01	19,89	99,87
M2.4	7	63,43	0,19	0,54	0,03	5,86	8,51	5,72	0,06	0,03	0,01	15,51	99,89
M2.5	10	61,67	0,48	0,58	0,03	6,08	8,83	4,76	0,10	0,04	0,01	16,56	99,14

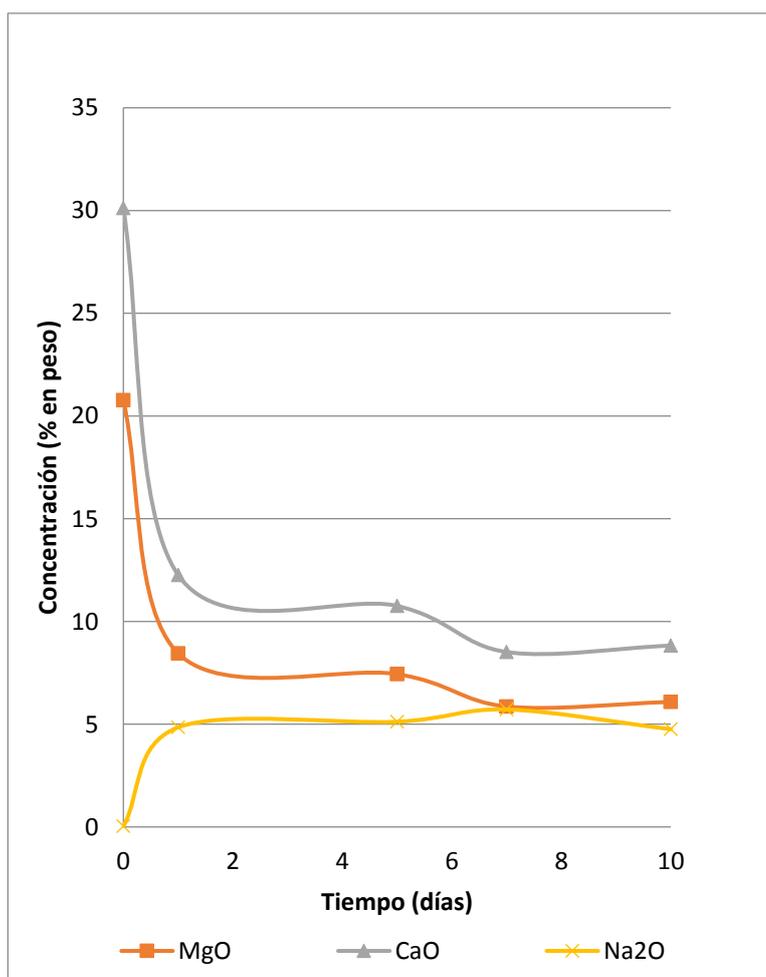


Figura 3.27: Evolución de los principales cationes (Ca, Na y Mg) respecto al tiempo.

En la Figura 3.28 se puede apreciar que, tanto el calcio como el magnesio siguen tendencias muy similares, siendo siempre mayor la proporción de calcio que la de magnesio. Su concentración va disminuyendo con el tiempo, primero de forma muy abrupta y, tras las primeras 24 horas, de forma más progresiva. El sodio, por otra parte, mantiene siempre una proporción aproximadamente estable, en torno al 5%.

La correlación inversa entre la proporción de pérdida por ignición (LOI) y la de SiO₂, que aparece en la Figura 3.29, es muy alta. En este caso, se ha asumido que toda la pérdida por ignición se atribuye al CO₃²⁻ y al H₂O,

siendo por tanto un buen indicativo del avance de la silicificación.

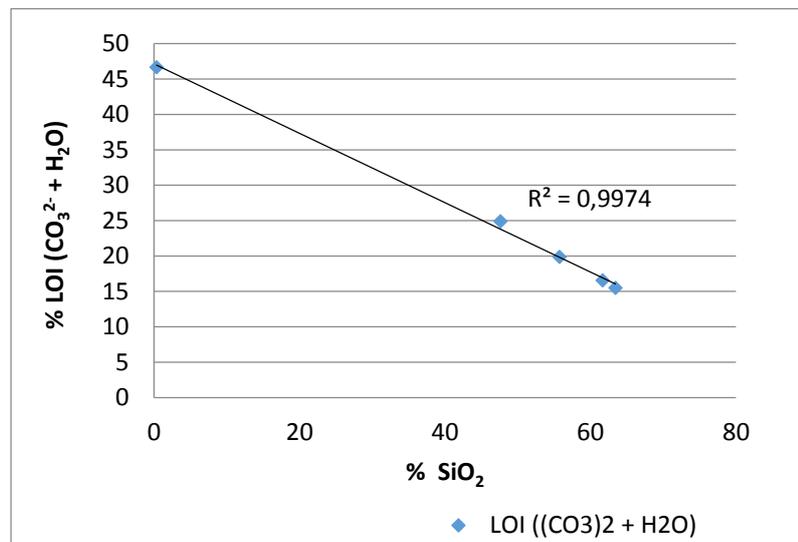
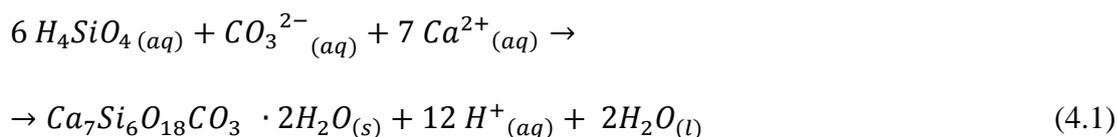


Figura 3.28: Correlación entre el SiO₂ y la pérdida por ignición (LOI).

4 CÁLCULOS TERMODINÁMICOS

4.1 Energía libre de formación y solubilidad de la scawtita

Para determinar el estado de saturación de la scawtita en la disolución, mediante la modelización con Phreeqc, es necesario conocer primero las constantes de equilibrio de la reacción de precipitación de scawtita (Ca₇Si₆O₁₈CO₃ · 2H₂O) a partir de especies en disolución acuosa. Dicha reacción podría escribirse según la ecuación (4.1):



Conociendo los valores de entalpía, entropía y energía libre de la formación de los iones y de la scawtita a partir de los elementos, se puede calcular la energía libre de la reacción de disolución en el estado estándar (ΔG°_r):

$$\Delta G^\circ_r = 7 \times (\Delta G^\circ_f Ca^{2+}) + 6 \times (\Delta G^\circ_f H_4SiO_4) + (\Delta G^\circ_f CO_3^{2-}) - 4 \times (\Delta G^\circ_f H_2O) - (\Delta G^\circ_f Ca_7Si_6O_{18}CO_3)$$

Donde la energía libre de formación de la scawtita se ha calculado previamente a partir de los valores de entalpía (ΔG°_f) y entropía (S°) de formación a partir de los elementos obtenidos de Zhang et al. (2013), mediante la ecuación:



$$\Delta G^{\circ}_f(\text{scawtita}) = \Delta H^{\circ}_f(\text{scawtita}) - T(K)S^{\circ}$$

Los valores empleados para los cálculos (obtenidos de Woods y Garrels, (1987) figuran en la Tabla 4.1

Tabla 4.1: Parámetros utilizados en el cálculo (Woods y Garrels, 1987; Zhang et al., 2013).

Ión	ΔH°_f (KJ/mol)	ΔG°_f (KJ/mol)	S° (KJ/mol)
CO_3^{2-}	-677,1	-527,9	-0,0569
Ca^{2+}	-542,7	-522,7	-0,0552
H_4SiO_4	-1462,1	-1309,9	0,1795
H_2O	-241,8	-228,6	0,1887
Scawtita	-11564,5	-11763,7536	0,6683

A partir de ahí, se ha calculado la constante de equilibrio K para la reacción de la ecuación reacción de precipitación mediante la siguiente fórmula:

$$\Delta G^{\circ}_r = -RT \cdot \text{LnK}$$

Siendo R la constante de los gases ideales ($0.008314 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y T la temperatura en kelvin en el estado estándar (298,15K). Los resultados se muestran en la Tabla 4.2. Cabe destacar que la constante de equilibrio para la reacción de disolución (K(d))sería la inversa.

Tabla 4.2: Constante de equilibrio asociada a la reacción de precipitación (4.1).

ΔG°_r	LnK	K	LogK	K(d)
1089,1537	439,60524	8,28E+190	190,91813	1,2075E-191

Nótese que se ha calculado el logaritmo en base diez de K para poder emplearlo más adelante en la modelización con PHREEQC.

4.2 Evolución de los estados de saturación de las fases relevantes.

Modelización de la reacción en el estado estándar

Sin tener en cuenta la temperatura, se ha realizado una primera modelización en el estado estándar para calcular qué especies en disolución y precipitadas habría tras hacer reaccionar la dolomita con la disolución de partida. La scawtita, una fase identificada mediante difracción de rayos x, se ha añadido como fase (PHASE) en el programa PHREEQC ya que no se encontraba en las bases de datos. Se han empleado para esto los valores de logK calculados en el apartado anterior y el valor de ΔH°_f calculado por Zhang et al (2013) (ver tabla 4.1).



Las tablas 4.3 y 4.4 contienen las características físico-químicas de las disoluciones, así como su composición química atendiendo a los elementos mayoritarios (C,Ca,Mg, Na y Si).

Tabla 4.3: Concentración molal y cantidad moles de los elementos de las disoluciones D1 y D2.

Composición de la disolución				
Disolución	D1		D2	
Elementos	Molalidad	Moles	Molalidad	Moles
C	4,37E-01	9,00E-02	4,37E-01	9,00E-02
Ca	2,19E-01	4,50E-02	2,19E-01	4,50E-02
Mg	2,19E-01	4,50E-02	2,19E-01	4,50E-02
Na	2,30E+00	4,73E-01	5,24E+00	1,08E+00
Si	1,15E+00	2,37E-01	2,62E+00	5,39E-01

Tabla 4.4: Características de las disoluciones

Características de las disoluciones			
Disolución:	D1	D2	
pH	11,082	11,091	Blance de cargas
pe	-5,669	6,833	Ajustado al equilibrio redox
Conductividad específica ($\mu\text{S}/\text{cm}$, 25°C)	100684	275722	
Densidad (g/cm^3)	1,16605	1,30375	
Volumen (L)	0,21242	0,22269	
Actividad del agua	0,933	0,858	
Fuerza iónica (mol/kgw)	2,19E+00	4,476	
Peso del agua (kg)	2,06E-01	0,2058	
Alcalinidad total (eq/kg)	2,06E+00	3,601	
CO ₂ total (mol/kg)	4,37E-01	0,4373	
Temperatura (°C)	25	25	
Balance eléctrico (eq)	2,29E-01	0,5167	
Error porcentual, $100 \cdot (\text{Cat} - \text{An}) / (\text{Cat} + \text{An})$	28,53	29,98	
Iteraciones	16	12	
H total	2,36E+01	24,4645	
O total	11,082	13,86078	

Las tablas 4.5 y 4.6 contienen la composición de especies disueltas de la disolución calculadas con Phreeqc, así como su concentración molal y actividad, para las disoluciones D1 y D2 respectivamente.



Tabla 4.5: Especies en disolución para la reacción con menor concentración de SiO₂ (D1).

D1	Especies	Molalidad	Actividad	Log Molalidad	Log Actividad	Log Gamma	V. molar cm ³ /mol
	OH ⁻	2,17E-03	1,14E-03	-2,663	-2,943	-0,279	-0,35
	H ⁺	1,14E-11	8,28E-12	-10,941	-11,082	-0,14	0
	H ₂ O	5,55E+01	9,33E-01	2	0	0	18,07
C(-4)		1,52E-27					
	CH ₄	1,52E-27	2,52E-27	-27	-26,598	0,219	32,22
C(4)		4,37E-01					
	NaCO ₃ ⁻	1,60E-01	1,71E-01	-1	-1	0,031	10,65
	CaCO ₃	1,33E-01	2,20E-01	-0,877	-0,657	0,219	-14,6
	MgCO ₃	1,07E-01	1,77E-01	-0,971	-0,751	0,219	-17,09
	CO ₃ ⁻²	3,47E-02	5,09E-03	-1,46	-2,293	-0,833	1,24
	HCO ₃ ⁻	1,45E-03	8,99E-04	-2,838	-3,046	-0,208	31,1
	MgHCO ₃ ⁺	6,93E-04	3,84E-04	-3	-3	-0,256	5,92
	NaHCO ₃	5,51E-04	9,14E-04	-3	-3	0,219	1,8
	CaHCO ₃ ⁺	4,60E-04	2,95E-04	-3	-4	-0,193	10,03
	CO ₂	1,08E-08	1,79E-08	-8	-8	0,219	29,09
	(CO ₂) ₂	2,19E-01					
Ca		1,33E-01	2,20E-01	-1	-1	0,219	-14,6
	CaCO ₃	8,48E-02	2,57E-02	-1,071	-1,59	-0,518	-15,84
	Ca ⁺²	4,60E-04	2,95E-04	-3,337	-3,53	-0,193	10,03
	CaHCO ₃ ⁺	4,48E-04	4,81E-04	-3	-3	0,031	0
	CaOH ⁺	1,28E-14					
H(0)		6,38E-15	1,06E-14	-14	-14	0,219	28,61
	H ₂	2,19E-01					
Mg		1,07E-01	1,77E-01	-1	-1	0,219	-17,09
	MgCO ₃	8,82E-02	3,65E-02	-1,055	-1,438	-0,383	-19,52
	Mg ⁺²	2,27E-02	1,49E-02	-1,644	-1,826	-0,181	0
	MgOH ⁺	6,93E-04	3,84E-04	-3	-3	-0,256	5,92
	MgHCO ₃ ⁺	2,30E+00					
Na		2,14E+00	1,81E+00	0	0	-0,073	0,21
	Na ⁺	1,60E-01	1,71E-01	-0,797	-0,766	0,031	10,65
	NaCO ₃ ⁻	5,51E-04	9,14E-04	-3,259	-3,039	0,219	1,8
	NaHCO ₃	1,24E-13	2,06E-13	-12,905	-12,686	0,219	0
	NaOH	0,00E+00					
O(0)		0,00E+00	0,00E+00	-65	-64	0,219	30,4
	O ₂	1,15E+00					
Si		1,10E+00	6,07E-01	0	0	-0,256	29,34
	H ₃ SiO ₄ ⁻	3,39E-02	4,98E-03	-1,469	-2,302	-0,833	0
	H ₂ SiO ₄ ⁻²	2,06E-02	3,41E-02	-1,687	-1,468	0,219	52,08
	H ₄ SiO ₄	2,17E-03	1,14E-03	-2,663	-2,943	-0,279	-0,35



Tabla 4.6: Especies en disolución para la reacción con mayor concentración de SiO₂ (D2).

D2	Especies	Molalidad	Actividad	Log Molalidad	Log Actividad	Log Gamma	V. molar cm ³ /mol
	OH ⁻	2,21E-03	1,07E-03	-2,656	-2,97	-0,314	2,74
	H ⁺	1,14E-11	8,11E-12	-10,942	-11,091	-0,149	0
	H ₂ O	5,55E+01	8,59E-01	1,744	-0,066	0	18,07
C(-4)		0,00E+00					
	CH ₄	0,00E+00	0,00E+00	-127,198	-126,75	0,448	32,22
C(4)		4,37E-01					
	NaCO ₃ ⁻	1,89E-01	4,11E-01	-0,725	-0,386	0,338	21,98
	CaCO ₃	1,22E-01	3,42E-01	-0,914	-0,466	0,448	-14,6
	MgCO ₃	9,41E-02	2,64E-01	-1,026	-0,579	0,448	-17,09
	CO ₃ ⁻²	2,91E-02	3,59E-03	-1,537	-2,445	-0,908	4,72
	HCO ₃ ⁻	1,08E-03	5,59E-04	-2,967	-3,252	-0,285	5,98
	MgHCO ₃ ⁺	1,05E-03	6,21E-04	-2,98	-3,207	-0,227	36,96
	NaHCO ₃	7,66E-04	2,15E-03	-3,116	-2,668	0,448	1,8
	CaHCO ₃ ⁺	7,26E-04	4,49E-04	-3,139	-3,348	-0,209	10,06
	CO ₂	4,70E-09	1,32E-08	-8,328	-7,88	0,448	29,09
Ca		2,19E-01					
	CaCO ₃	1,22E-01	3,42E-01	-0,914	-0,466	0,448	-14,6
	Ca ⁺²	9,54E-02	5,67E-02	-1,02	-1,246	-0,226	-14,87
	CaHCO ₃ ⁺	7,26E-04	4,49E-04	-3,139	-3,348	-0,209	10,06
	CaOH ⁺	4,57E-04	9,96E-04	-3,34	-3,002	0,338	0
H(0)		7,17E-40					
	H ₂	3,58E-40	1,00E-39	-39,446	-38,998	0,448	28,61
Mg		2,19E-01					
	MgCO ₃	9,41E-02	2,64E-01	-1,026	-0,579	0,448	-17,09
	Mg ⁺²	7,70E-02	7,70E-02	-1,114	-1,113	0	-18,45
	MgOH ⁺	4,64E-02	2,96E-02	-1,333	-1,529	-0,196	0
	MgHCO ₃ ⁺	1,08E-03	5,59E-04	-2,967	-3,252	-0,285	5,98
Na		5,24E+00					
	Na ⁺	5,05E+00	6,15E+00	0,703	0,789	0,086	0,89
	NaCO ₃ ⁻	1,89E-01	4,11E-01	-0,725	-0,386	0,338	21,98
	NaHCO ₃	7,66E-04	2,15E-03	-3,116	-2,668	0,448	1,8
	NaOH	2,35E-13	6,59E-13	-12,629	-12,181	0,448	0
O(0)		2,18E-15					
	O ₂	1,09E-15	3,05E-15	-14,964	-14,516	0,448	30,4
Si		2,62E+00					
	H ₃ SiO ₄ ⁻	2,51E+00	1,30E+00	0,399	0,113	-0,285	29,94
	H ₂ SiO ₄ ⁻²	8,81E-02	1,09E-02	-1,055	-1,963	-0,908	0
	H ₄ SiO ₄	2,55E-02	7,14E-02	-1,594	-1,146	0,448	52,08



Las fases que podrían formarse durante ambas reacciones en condiciones estándar se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.7: Se muestra el estado de saturación de las fases estables tras la reacción a 25°C y 1atm.

Phase	Alta [Na ₂ SiO ₃]			Baja [Na ₂ SiO ₃]			Formula
	SI	log IAP	log K (298 K, 1 atm)	SI	log IAP	log K (298 K, 1 atm)	
Aragonite	4,64	-3,69	-8,34	4,45	-3,88	-8,34	CaCO ₃
Calcite	4,79	-3,69	-8,48	4,6	-3,88	-8,48	CaCO ₃
CH ₄ (g)	-123,91	126,75	-2,84	-23,76	-26,6	-2,84	CH ₄
Chalcedony	2,54	-1,01	-3,55	2,14	-1,41	-3,55	SiO ₂
Chrysotile	28,65	60,85	32,2	27,01	59,21	32,2	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
CO ₂ (g)	-6,42	-7,88	-1,46	-6,28	-7,75	-1,46	CO ₂
Dolomite	9,84	-7,25	-17,09	9,48	-7,61	-17,09	CaMg(CO ₃) ₂
H ₂ (g)	-35,9	-39	-3,1	-10,87	-13,98	-3,1	H ₂
H ₂ O(g)	-1,57	-0,07	1,5	-1,53	-0,03	1,5	H ₂ O
O ₂ (g)	-11,62	-14,52	-2,89	-61,6	-64,49	-2,89	O ₂
Quartz	2,97	-1,01	-3,98	2,57	-1,41	-3,98	SiO ₂
Scawtita	306,35	115,44	-190,91	301,67	110,76	-190,91	Ca ₇ Si ₆ O ₁₈ CO ₃ :6H ₂ O
Sepiolite	22,97	38,73	15,76	21,3	37,06	15,76	Mg ₂ Si ₃ O ₇ .5OH:3H ₂ O
Sepiolite(d)	20,07	38,73	18,66	18,4	37,06	18,66	Mg ₂ Si ₃ O ₇ .5OH:3H ₂ O
SiO ₂ (a)	1,7	-1,01	-2,71	1,3	-1,41	-2,71	SiO ₂
Talc	37,49	58,89	21,4	35,03	56,43	21,4	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂

La scawtita destaca por su alto índice de saturación respecto al resto de fases, lo que indicaría que tiende a formarse mucho más favorablemente y, por lo tanto, posiblemente en mayor proporción que el resto. Su índice de saturación es mayor cuando la concentración de silicato es alta. Lo mismo ocurre con el resto de silicatos y también con los carbonatos. También es importante destacar que no aparecen fases con sodio, a pesar de su elevada concentración. De esto se puede deducir que este catión es más soluble y, por lo tanto, tiende a permanecer disuelto.

Modelización del estado de saturación de las fases en la disolución final

A partir de las concentraciones de los elementos analizadas en el ICP-MS se ha modelizado con Phreeqc (ver Anexo 1) el estado de saturación de las fases a distintos tiempos de reacción. Los resultados se muestran en las Tablas 4.8 y 4.9.



Tabla 4.8: Índices de saturación de la calcita, aragonito, dolomita, magnesita, scawtita, sepiolita y cuarzo para las distintas muestras acuosas.

Disolución	Muestra	Tiempo (días)	SI Calcita	SI Dolomita	SI Scawtita	SI Sepiolita	SI Cuarzo	SI Magnesita
D1	M1.1	1	1,1601	0,0115	271,8065	6,4232	1,6455	-1,7235
	M1.2	3	1,3563	-0,1188	275,1716	5,7658	0,9756	-2,05
	M1.3	5	1,4988	-0,3737	261,2572	0,55	1,5216	-2,4474
	M1.5	10	1,3057	0,2156	280,2033	8,6077	1,257	-1,665
D2	M2.1	1	1,5874	0,0874	277,2626	6,6447	1,7497	-2,0749
	M2.2	3	1,3202	-0,0865	277,6453	6,2227	0,388	-1,9816
	M2.3	5	1,3878	-0,0863	275,3406	5,7452	0,9701	-2,049
	M2.4	7	1,2213	0,2238	275,6571	6,7276	0,5075	-1,5724
	M2.5	10	1,4813	-0,1752	278,4297	5,5735	0,353	-2,2315

Tabla 4.9: Especies en disolución. Actividad del calcio, magnesio y carbonato, junto con el pH, alcalinidad, balance de cargas y carbono total.

Disolución	Muestra	Tiempo (días)	pH	Alk	Balance de cargas	C(4)	Log (aCa ⁺²)	Log (aCO ₃ ⁻²)	Log (aMg ⁺²)
D1	M1.1	1	11,26	0,557156	1,11E-11	0,1789	-5,4702	-1,8495	-7,9093
	M1.2	3	11,76	0,477612	-1,49E-09	0,1588	-5,2741	-1,8494	-8,2358
	M1.3	5	10,26	0,264976	6,22E-13	0,1388	-5,1679	-1,8131	-8,6695
	M1.5	10	11,9	0,66253	2,38E-14	0,0997	-4,9823	-2,1918	-7,5085
D2	M2.1	1	11,35	0,618748	2,18E-13	0,1486	-4,9138	-1,9787	-8,1315
	M2.2	3	12,27	0,54745	1,91E-11	0,1673	-5,2868	-1,8729	-8,144
	M2.3	5	11,76	0,477632	-2,02E-09	0,1598	-5,2457	-1,8463	-8,2379
	M2.4	7	12,15	0,640387	3,42E-12	0,2254	-5,4798	-1,7788	-7,8289
	M2.5	10	12,27	0,548951	2,11E-11	0,1753	-5,148	-1,8504	-8,4163

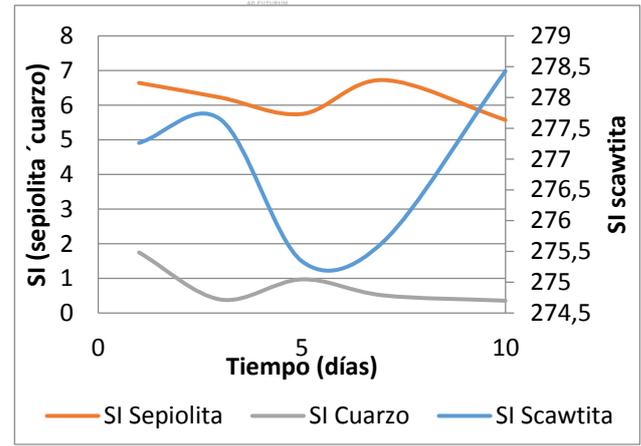
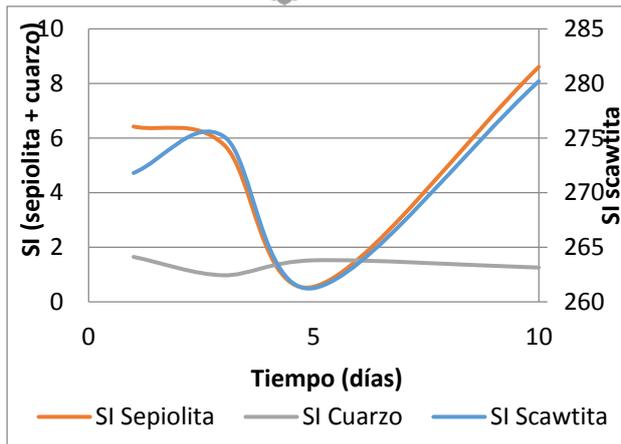


Figura 4.1: Índices de saturación de los silicatos de las disoluciones D1 (izda) y D2(dcha).

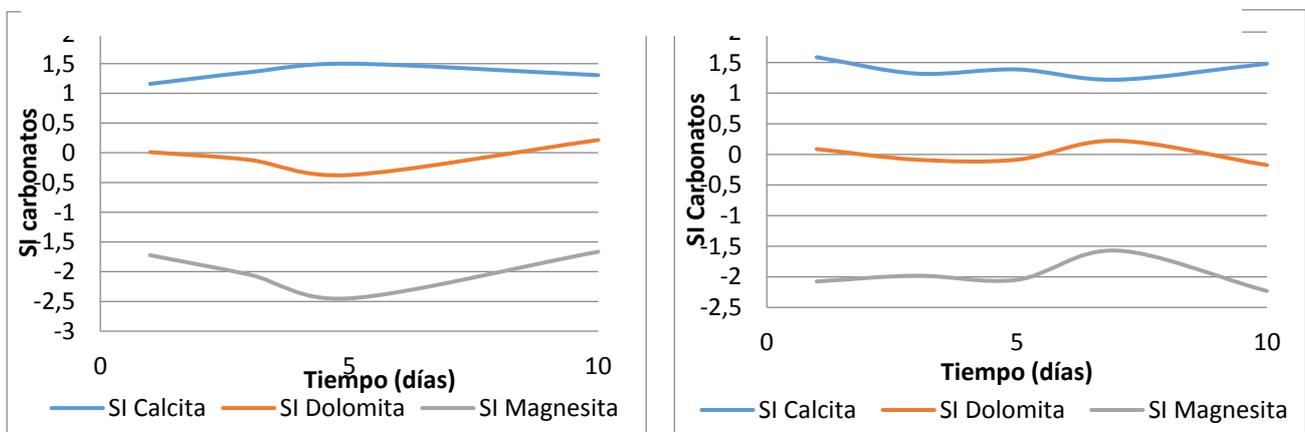


Figura 4.2 Índices de saturación de los carbonatos de las disoluciones D1 (izda) y D2(dcha).

Como puede observarse en la Figura 4.1, la scawtita presenta un mínimo claro en su solubilidad a los cinco días en ambos tipos de disolución. Por otro lado, la sepiolita sigue una tendencia similar a la scawtita en las disoluciones D1 y similar al cuarzo en las disoluciones D2. La mayor proporción de sílice de las disoluciones D2 podría ser el causante de que el índice de saturación de la sepiolita se mantenga elevado durante prácticamente todo el tiempo de reacción. El cuarzo, paradójicamente, presenta índices de saturación mayores en las disoluciones D1 que en las D2, aunque puede ser debido a que en las disoluciones D2, la mayor parte se encuentra ya precipitado.

En cuanto a los carbonatos (Figura 4.2), en la disolución tipo D1, tanto la dolomita como la magnesita presentan un mínimo a los 5 días, mientras que en la tipo D2, ambas presentan un máximo a los 7. La magnesita se encuentra subsaturada en todas las disoluciones. Esto implica que tendería a disolverse, en cambio la calcita es la fase que se encuentra más sobresaturada. En este caso, la existencia de una solución sólida tiene implicaciones en la solubilidad de las fases, como se tratará más adelante (ver sección 5).

5 DISCUSIÓN.

El proceso de silicificación de la dolomita

Inicialmente, se había planteado un sistema aparentemente sencillo de interacción entre dolomita y una disolución silicatada a alta temperatura que, aunque no es frecuente encontrarlo en la naturaleza (los ejemplos de skarns de Crestmore y Scawt Hill no dejan de ser excepcionales), sí podrían llegar a observarse durante el proceso de secuestro de CO_2 . La interacción entre carbonatos y fluidos silicatados supone el proceso contrario al de carbonatación que tiene lugar al inyectar el CO_2 y podría llegar a tener importancia en la modelización geoquímica del proceso.

Sin embargo, lo que se observa empíricamente es que en el resultado final entran en juego varios procesos que actúan de forma conjunta. Factores como la presión, la temperatura, la composición y la presión de CO_2 van a determinar las condiciones del equilibrio y, por lo tanto, influir tanto en los procesos que ocurren como en las fases minerales que precipitan. En ese sentido, el valor de este trabajo es prácticamente descriptivo, pero muestra las características de algunos de estos procesos y su influencia en el proceso de silicificación.

En líneas generales, tenemos un sistema en el que existe una disolución de silicato sódico que interactúa con dolomita. Esta, al disolverse, aporta a la disolución calcio, magnesio y CO_3^{2-} .

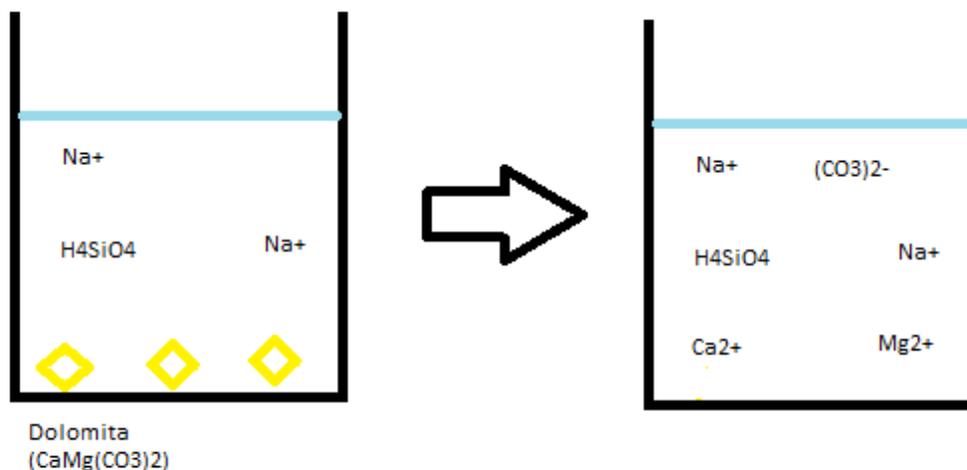
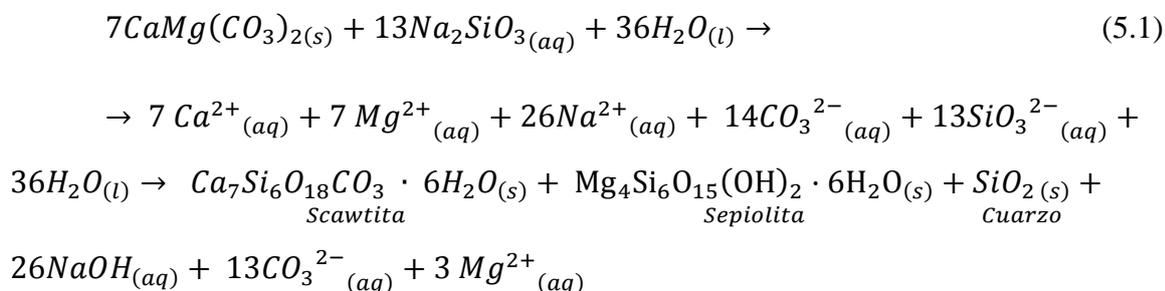


Figura 5.1: Croquis en el que se muestra a la izquierda, la situación inicial. Por un lado existe una disolución acuosa de silicato sódico y, por otro lado, cristales de dolomita. A la derecha se representa una situación ideal en la que todas las especies químicas se encuentran en disolución.



Al reaccionar con la sílice aportada por el silicato sódico, precipitan fases silicatadas: sepiolita, cuarzo y scawtita, siendo esta última un ejemplo de silicificación parcial, ya que contiene carbono en su estructura. La fórmula general de la reacción de precipitación de los silicatos podría escribirse de la siguiente forma:



Por otro lado, los diagramas de difracción de rayos X muestran que la dolomita inicial, por un lado, se desordena, transformándose en pseudo-dolomita ($Ca_{0.5}Mg_{0.5}CO_{3(ss)}$) y, por otro lado, se desmezcla, dando lugar a dos carbonatos con composiciones extremas: calcita magnesiana y magnesita calcoana.

Probablemente, esta desmezcla se deba a la precipitación de scawtita ($Ca_7Si_6O_{18}CO_3 \cdot 6H_2O$), que provoca que se consuma buena parte del calcio presente en la disolución, por lo que la composición global de la disolución se enriquece en magnesio. La dolomita sólo es estable cuando esta composición es de 0,5Ca-0,5Mg. Al empobrecerse la disolución en calcio, el equilibrio se desplaza. Dentro del diagrama de fases, nos estaríamos desplazando hacia el gap de miscibilidad presente entre la dolomita y la magnesita (Figura 5.2):

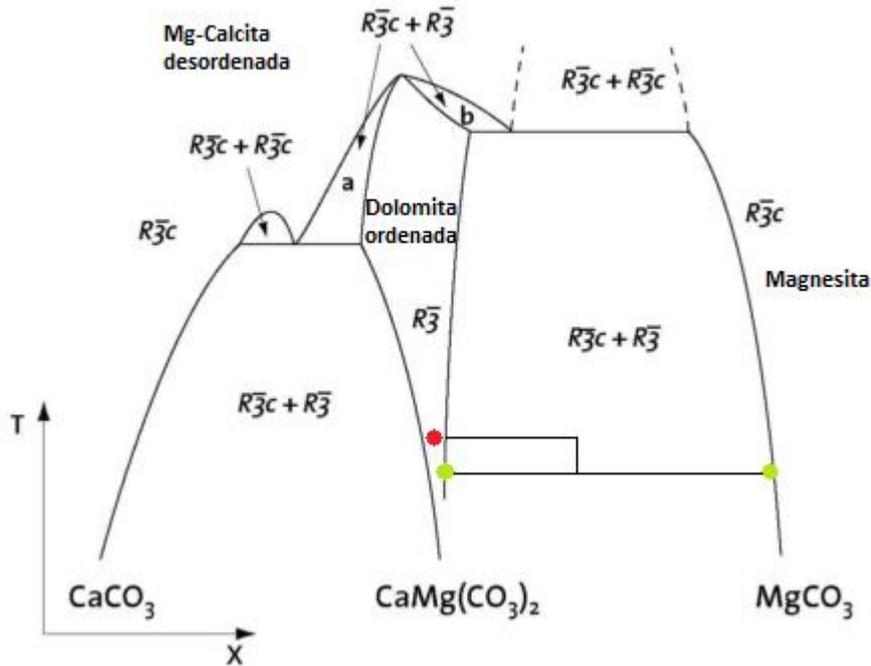


Figura 5.2: Diagrama de fases del Sistema magnesita-dolomita-calcita en el que se muestran las estructuras estables de cada campo. El esquema incluye la transición de dolomita ordenada a desordenada. Las áreas a y b, son aquellas en las que podrían coexistir en el equilibrio fases con ambos tipos de estructura. También se incluye en el esquema una aproximación visual del efecto que supondría la precipitación de scawtita en las condiciones del equilibrio. Al desplazarse la composición global hacia el extremo magnésico, el nuevo equilibrio se encontraría dentro del gap de miscibilidad, de ahí que se produzca la desmezcla de la dolomita (Modificado de Buob, 2003).
Figura: (Modificado de Buob, 2003).

La presencia de una fase acuosa favorece la aparición de desmezcla a una temperatura considerablemente menor que en condiciones anhidras. Se sugiere que el mecanismo por el cual se produce dicha desmezcla es la disolución-precipitación, en lugar de hablar de desorden en estado sólido. De igual modo, el desorden Ca/Mg de la pseudodolomita, también estaría mediatizado por la disolución acuosa, aunque la temperatura juega un papel importante.

Aunque el pseudomorfismo es característico de los procesos de disolución-precipitación, teniendo en cuenta lo observado en el experimento *ad hoc*, se puede concluir que la scawtita no reemplaza a la dolomita guardando su morfología externa, sino que lo hace en forma de prismas aciculares que recubren la dolomita como una costra. Posiblemente esto se deba a que ambos minerales presentan hábitos y estructuras muy distintos. No obstante, sí se observa cierto pseudomorfismo en la corona de reacción interna. Sin embargo, no se han podido identificar los minerales presentes en dicha corona.



La composición de la scawtita es fundamentalmente calcosilicatada. Sin embargo, existe la posibilidad (véase sección 3.3) de que pueda contener magnesio, que muy posiblemente se encuentre sustituyendo al calcio en su estructura. Sin embargo, no existen evidencias de que forme solución sólida con otros silicatos carbonatados, por lo que, lo más probable es que la capacidad de sustitución Ca/Mg sea muy baja.

Como se había visto en la modelización con PHREEQC, la calcita se vuelve más insoluble con la temperatura. Este descenso de la solubilidad podría causar que, al producirse la desmezcla, la cantidad de Ca^{2+} presente en la disolución disminuya. Este es, por lo tanto, un factor limitante. Si predomina la desmezcla frente a la disolución, la precipitación de calcita magnésiana va a dificultar que se forme la scawtita. Debido a esto, la precipitación de scawtita en estos experimentos está íntimamente relacionada con la disolución de la dolomita ordenada o pseudo-dolomita, tal y como parece sugerir la figura 3.7.

Por otro lado, a pesar de que la magnesita se encuentra permanentemente subsaturada en todas las disoluciones (figura 4.2; tabla 4.8), en los experimentos aparece el extremo rico en magnesio (Ca-Magnesita), si bien es cierto que es la fase carbonatada de menor concentración. Existen dos circunstancias que podrían explicar este hecho. La primera, que la fase que precipita corresponde a una solución sólida, no es magnesita pura. La presencia de calcio disminuye la solubilidad de la magnesita calcoana. Por otro lado, tal y como se mencionaba anteriormente, esta fase tendería a volverse más insoluble con la temperatura. Por lo tanto, a 180°C podría precipitar, aunque a temperatura ambiente tiende a disolverse. Esto podría explicar también el aumento de la concentración de Mg respecto al tiempo que se observa en las disoluciones D1.

Es importante destacar que, la variedad de interacciones agua-mineral que tienen lugar durante todo el proceso, pone de manifiesto la gran importancia de (i) la precipitación de fases metaestables, como la pseudo-dolomita, (ii) de la cinética de los distintos procesos que pueden tener lugar (por ejemplo: desmezcla versus precipitación) y (iii) la evolución de la solubilidad de las fases respecto a la temperatura.

Efecto de la concentración de SiO_2 en el proceso de silicificación

Aunque, a grandes rasgos, el proceso de silicificación sigue las mismas líneas generales, existen diferencias constatables, dependiendo del tipo de disolución inicial, que ponen de manifiesto la importancia de la concentración de SiO_2 en las reacciones de silicificación.



La concentración de sílice influye en la saturación de las fases. Mayores concentraciones favorecen la aparición de silicatos, como la sepiolita y el cuarzo, a parte de la scawtita, como puede comprobarse al comparar los índices de saturación de las fases dependiendo del tipo de disolución. Al influir en la solubilidad, es comprensible que ambos tipos de disoluciones presenten tendencias distintas en lo que se refiere a la evolución de su composición química.

Por otro lado, también influye en el proceso de desorden de la dolomita. Concentraciones más elevadas de sílice parecen favorecer el desorden, tal y como se observa en la figura 3.8.

Silicificación y secuestro de CO₂

La hidrólisis de minerales silicatados que tiene lugar durante la inyección de CO₂, va a provocar un enriquecimiento de los fluidos en sílice, a medida que vayan precipitando los carbonatos. Al final del proceso de inyección, es factible que los fluidos vuelvan a reaccionar con los carbonatos dando lugar, nuevamente, a fases silicatadas. La modelización geoquímica del proceso global de secuestro debe tener en cuenta, por tanto, la posibilidad de que este se revierta parcialmente.

Asimismo, es de gran importancia tener en cuenta que, paralelamente tanto al proceso de silicificación, como de carbonatación, pueden darse procesos de exolución e incluso transformaciones polimórficas, que van a influir tanto termodinámicamente como cinéticamente en el resultado final.

Por último, hay que destacar el papel que podrían jugar los silicatos carbonatados como la scawtita, en el proceso de secuestro de CO₂, ya que son susceptibles de originarse tanto por carbonatación parcial de silicatos como, por ejemplo, las plagioclasas, como por silicificación parcial de los carbonatos neoformados.

6 CONCLUSIONES

- (1) Se ha estudiado experimentalmente la interacción de dolomita con un fluido rico en sílice a 180 °C y 9 bar. Como disolución reactiva se ha empleado silicato sódico (Na₂SiO₃) dos concentraciones distintas: 1.03M (D1) y 2.06M (D2)
- (2) Como consecuencia se produce la interacción de dolomita con un fluido rico en sílice. Como consecuencia, se produce la precipitación de scawtita, (Ca₇Si₆O₁₈CO₃ · 6H₂O), un ciclosilicato carbonatado característico en algunos



skarns, como Crestmore (California) o Scawt Hill (Irlanda del Norte). Además de scawtita, se produce la precipitación de cuarzo y sepiolita, como principales fases silicatadas.

- (3) Paralelamente a la silicificación, tiene lugar la desmezcla de la dolomita, propiciada por la precipitación de scawtita, ya que esta consume parte del calcio presente en la disolución y provoca un desplazamiento del equilibrio hacia el extremo magnésico.
- (4) Por otro lado, la dolomita restante se desordena, dando lugar a una pseudo-dolomita. Ambos procesos se producen por disolución-precipitación al interaccionar el mineral con la fase acuosa e influyen negativamente en el proceso de síntesis de scawtita, debido a que, a diferencia de la dolomita, la solubilidad de la calcita disminuye con la temperatura.
- (5) La concentración de sílice influye en el estado de saturación de las distintas fases y en la estabilidad de la dolomita, ya que esta se desordena más rápidamente a mayores concentraciones de sílice.
- (6) El factor limitante más importante para la precipitación de las fases es la disponibilidad de cationes, ya que se encuentran en menor concentración.
- (7) La silicificación de fases carbonatadas puede ser un proceso importante a tener en cuenta durante el secuestro de CO₂, especialmente en los estadios tardíos, ya que es posible que los fluidos enriquecidos en sílice, vuelvan a interaccionar con los carbonatos para dar lugar a fases silicatadas. En este contexto, también es importante conocer las condiciones de formación, tanto termodinámicas como cinéticas, de los silicatos carbonatados.



7 BIBLIOGRAFÍA

- Antao S.M., Mulder W.H., Hassan I., (2004). Cation disorder in dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, and its influence on the aragonite + magnesite \leftrightarrow reaction boundary. *American Mineralogist*, **89**, 1142–1147.
- Bowen, N. L. (1940). Progressive Metamorphism of Siliceous Limestone and Dolomite. *The Journal of Geology*, **48**, 225–274.
- Buob, A. (2003). Experiments and Thermodynamic Modeling of the Trigonal and Orthorhombic Solid Solutions at High Pressure and Temperature. *Swiss Federal Institute of Technology Zurich*, (14953), 99 p.
- Gislason, S. R. and Oelkers E. H. (2014) Carbon storage in basalt. *Science*, **344**, 373-374.
- Grice, J. (2005). The Structure of Spurrite, Tilleyite and Scawtite, and Relationships To Other Silicate – Carbonate Minerals. *The Canadian Mineralogist*, **43**, 1489–1500.
- Harker, R. I. (1965). Scawtite and its synthesis. *Mineralogical Magazine*, **34**(1935), 232–236.
- Le Quèrè, C., Moriarty, R., Andrew, R. M., Canadell, J. G., Sitch, S., Korsbakken, J. I., ... Zeng, N. (2015). Global Carbon Budget 2015. *Earth System Science Data*, **7**, 349–396.
- Matter, J.M., Broecker, W.S., Gislason, S.R., Gunnlaugsson, E., Oelkers, E.H., Stute, M., Sigurdardóttir, H., Stefansson, A., Alfreðsson, H.A., Aradóttir, E.S., Axelsson, G., Sigfússon, B. and Wolff-Boenisch, D. (2011) The CarbFix Pilot Project – Storing Carbon Dioxide in Basalt. *Energy Procedia*, **4**, 5579-5585.
- Matter, J. M., & Kelemen, P. B. (2009). Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nature Geoscience*, **2**, 837–841.
- McConnell, J. D. C. (1954). A chemical, optical and X-ray study of scawtite from Ballycraigy, Larne, N. Ireland. *American Mineralogist*, **40**, 510–514.
- Milodowski, A. E., Rochelle, C. A., Lacinska, A., & Wagner, D. (2011). Energy Procedia A natural analogue study of CO₂-cement interaction: Carbonation of calcium silicate hydrate-bearing rocks from Northern Ireland. *Energy Procedia*, **4**, 5235–5242.
- Murdoch, J. (1955). Scawtite from Crestmore, California. *American Mineralogist*, **40**, 505–509.
- Oelkers, E. H. (2005). Geochemical aspects of CO₂ sequestration. *Chemical Geology*, **217**, 183–186.
- Oelkers, E.H. and Gislason, S. R. (2010) Water-CO₂-rock interaction during carbon sequestration. *EMU-Notes in Mineralogy* **10**, 325-344.



- Rochelle, C. A., & Milodowski, A. E. (2013). Applied Geochemistry Carbonation of borehole seals: Comparing evidence from short-term laboratory experiments and long-term natural analogues. *Applied Geochemistry*, **30**, 161–177.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: *U.S. Geological Survey Techniques and Methods*, book 6, A**43**, 497 pp.
- Putnis A. (1992). An Introduction to Mineral Sciences. *Cambridge University Press*, **457** pp
- Tilley, B. C. E., November, R., Hill, S., Mountains, L. B., & Hill, S. (1937). On scawtite pseudomorphs after spurrite at Scawt Hill, Co. Antrim. *Mineralogical Magazine*, **22**, 38–40.
- Woods, T.L & Garrels, R.M. (1987) Thermodynamic values at low temperature for natural inorganic materials: An uncritical summary. *Oxford University Press*, **242** pp.
- Zhang, Y., Radha, A. V., & Navrotsky, A. (2013). Thermochemistry of two calcium silicate carbonate minerals : scawtite, $\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and spurrite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **115**, 92–99.



ANEXO 1

Input file: C:\Users\geologia\Desktop\modelo saturacion.pqi
Output file: C:\Users\geologia\Desktop\modelo saturacion.pqo
Database file: C:\Program Files (x86)\USGS\Phreeqc Interactive 3.3.7-11094\database\phreeqc.dat

Reading data base.

SOLUTION_MASTER_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
PHASES
EXCHANGE_MASTER_SPECIES
EXCHANGE_SPECIES
SURFACE_MASTER_SPECIES
SURFACE_SPECIES
RATES
END

Reading input data for simulation 1.

DATABASE C:\Program Files (x86)\USGS\Phreeqc Interactive 3.3.7-11094\database\phreeqc.dat

PHASES
Scawtita
Ca7Si6O18CO3: 6H2O + 12H+ = CO3-2 + 7Ca+2 + 6H4SiO4
log_k -190.91
delta_h -11564.5 kJ
END

End of simulation.

Reading input data for simulation 2.

PHASES
Magnesite
MgCO3 +1.0000 H+ = + 1.0000 HCO3- + 1.0000 Mg++
log_k 2.2936
delta_h -44.4968 kJ
END

End of simulation.

Reading input data for simulation 3.

SELECTED_OUTPUT 1
file modelizacion2.sel
reset false
simulation true
step true
ph true
alkalinity true
charge_balance true



```

totals          C(4)
molalities     CO3-2
activities     Ca+2 CO3-2 Mg+2
saturation_indices Calcite Aragonite Dolomite Scawtita
                Sepiolite Quartz Magnesite
  
```

END

End of simulation.

Reading input data for simulation 4.

```

SOLUTION 1
  temp      25
  pH        11.35
  pe        4
  redox     pe
  units     mg/kgw
  density   1.074
  C         0.15 charge
  Ca        9.5
  Mg        0.0024
  Na        14214
  Si        18717
  water    1 # kg
  
```

END

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 1.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles	
C	1.486e-01	1.486e-01	Charge balance
Ca	2.370e-04	2.370e-04	
Mg	9.872e-08	9.872e-08	
Na	6.183e-01	6.183e-01	
Si	3.115e-01	3.115e-01	

-----Description of solution-----

```

pH = 11.350
pe = 4.000
Specific Conductance (µS/cm, 25°C) = 27735
Density (g/cm³) = 1.04086
Volume (L) = 1.01149
Activity of water = 0.983
Ionic strength (mol/kgw) = 5.808e-01
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = 6.187e-01
Total CO2 (mol/kg) = 1.486e-01
Temperature (°C) = 25.00
Electrical balance (eq) = 2.182e-13
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 0.00
  
```



Iterations = 9
Total H = 1.119441e+02
Total O = 5.720161e+01

-----Distribution of species-----

mole V Species cm ³ /mol	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma	
OH-	3.590e-03	2.228e-03	-2.445	-2.652	-0.207	
-2.79						
H+	5.881e-12	4.467e-12	-11.231	-11.350	-0.119	
0.00						
H2O	5.551e+01	9.833e-01	1.744	-0.007	0.000	
18.07						
C(-4)	0.000e+00					
CH4	0.000e+00	0.000e+00	-106.444	-106.386	0.058	
35.46						
C(4)	1.486e-01					
NaCO3-	9.862e-02	7.282e-02	-1.006	-1.138	-0.132	
2.39						
CO3-2	4.813e-02	1.050e-02	-1.318	-1.979	-0.661	
-2.24						
HCO3-	1.464e-03	1.000e-03	-2.835	-3.000	-0.165	
26.71						
CaCO3	1.882e-04	2.152e-04	-3.725	-3.667	0.058	-
14.60						
NaHCO3	1.832e-04	2.095e-04	-3.737	-3.679	0.058	
1.80						
CaHCO3+	2.226e-07	1.557e-07	-6.652	-6.808	-0.155	
9.95						
MgCO3	6.478e-08	7.405e-08	-7.189	-7.130	0.058	-
17.09						
CO2	8.939e-09	1.022e-08	-8.049	-7.991	0.058	
34.43						
MgHCO3+	1.353e-10	8.649e-11	-9.869	-10.063	-0.194	
5.81						
(CO2)2	1.677e-18	1.917e-18	-17.776	-17.717	0.058	
68.87						
Ca	2.370e-04					
CaCO3	1.882e-04	2.152e-04	-3.725	-3.667	0.058	-
14.60						
Ca+2	4.795e-05	1.220e-05	-4.319	-4.914	-0.595	-
16.77						
CaOH+	6.034e-07	4.455e-07	-6.219	-6.351	-0.132	
(0)						
CaHCO3+	2.226e-07	1.557e-07	-6.652	-6.808	-0.155	
9.95						
H(0)	2.471e-34					
H2	1.236e-34	1.413e-34	-33.908	-33.850	0.058	
28.61						
Mg	9.872e-08					
MgCO3	6.478e-08	7.405e-08	-7.189	-7.130	0.058	-
17.09						
Mg+2	2.550e-08	7.388e-09	-7.594	-8.131	-0.538	-
20.49						
MgOH+	8.302e-09	5.905e-09	-8.081	-8.229	-0.148	
(0)						



MgHCO3+	1.353e-10	8.649e-11	-9.869	-10.063	-0.194
5.81					
Na	6.183e-01				
Na+	5.195e-01	3.723e-01	-0.284	-0.429	-0.145
-0.57					
NaCO3-	9.862e-02	7.282e-02	-1.006	-1.138	-0.132
2.39					
NaHCO3	1.832e-04	2.095e-04	-3.737	-3.679	0.058
1.80					
NaOH	7.257e-14	8.295e-14	-13.139	-13.081	0.058
(0)					
O(0)	3.534e-25				
O2	1.767e-25	2.020e-25	-24.753	-24.695	0.058
30.40					
Si	3.115e-01				
H3SiO4-	2.934e-01	1.876e-01	-0.532	-0.727	-0.194
28.66					
H2SiO4-2	1.309e-02	2.857e-03	-1.883	-2.544	-0.661
(0)					
H4SiO4	4.973e-03	5.684e-03	-2.303	-2.245	0.058
52.08					

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(298 K, 1 atm)	
Aragonite	1.44	-6.89	-8.34	CaCO3
Calcite	1.59	-6.89	-8.48	CaCO3
CH4 (g)	-103.58	-106.39	-2.80	CH4
Chalcedony	1.32	-2.23	-3.55	SiO2
Chrysotile	7.01	39.21	32.20	Mg3Si2O5(OH)4
CO2 (g)	-6.52	-7.99	-1.47	CO2
Dolomite	0.09	-17.00	-17.09	CaMg(CO3)2
H2 (g)	-30.75	-33.85	-3.10	H2
H2O (g)	-1.51	-0.01	1.50	H2O
Magnesite	-2.07	0.22	2.29	MgCO3
O2 (g)	-21.80	-24.69	-2.89	O2
Quartz	1.75	-2.23	-3.98	SiO2
Scawtita	277.26	86.35	-190.91	Ca7Si6O18CO3:6H2O
Sepiolite	6.64	22.40	15.76	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
Sepiolite(d)	3.74	22.40	18.66	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
SiO2 (a)	0.48	-2.23	-2.71	SiO2
Talc	13.35	34.75	21.40	Mg3Si4O10(OH)2

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
For ideal gases, phi = 1.

End of simulation.

Reading input data for simulation 5.

SOLUTION 2
temp 25
pH 12.27
pe 4
redox pe



```
units      mg/kgw
density    1.074
C          0.17 charge
Ca         5.01
Mg         0.0042
Na         12580
Si         8705
water     1 # kg
```

END

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 2.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles	
C	1.673e-01	1.673e-01	Charge balance
Ca	1.250e-04	1.250e-04	
Mg	1.728e-07	1.728e-07	
Na	5.472e-01	5.472e-01	
Si	1.449e-01	1.449e-01	

-----Description of solution-----

```

pH = 12.270
pe = 4.000
Specific Conductance (µS/cm, 25°C) = 29705
Density (g/cm³) = 1.03094
Volume (L) = 1.00576
Activity of water = 0.987
Ionic strength (mol/kgw) = 5.388e-01
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = 5.474e-01
Total CO2 (mol/kg) = 1.673e-01
Temperature (°C) = 25.00
Electrical balance (eq) = 1.910e-11
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 0.00
Iterations = 9
Total H = 1.114385e+02
Total O = 5.661740e+01
```

-----Distribution of species-----

mole V Species cm ³ /mol	Molality	Activity	Log	Log	Log
			Molality	Activity	Gamma
OH-	2.968e-02	1.860e-02	-1.528	-1.731	-0.203
-2.86					
H+	7.048e-13	5.370e-13	-12.152	-12.270	-0.118
0.00					
H2O	5.551e+01	9.867e-01	1.744	-0.006	0.000
18.07					
C(-4)	0.000e+00				



CH4	0.000e+00	0.000e+00	-115.538	-115.484	0.054	
35.46						
C(4)	1.673e-01					
NaCO3-	1.071e-01	7.873e-02	-0.970	-1.104	-0.133	
2.16						
CO3-2	5.992e-02	1.340e-02	-1.222	-1.873	-0.651	
-2.37						
HCO3-	2.231e-04	1.534e-04	-3.651	-3.814	-0.163	
26.58						
CaCO3	1.027e-04	1.163e-04	-3.988	-3.934	0.054	-
14.60						
NaHCO3	2.405e-05	2.723e-05	-4.619	-4.565	0.054	
1.80						
MgCO3	8.108e-08	9.179e-08	-7.091	-7.037	0.054	-
17.09						
CaHCO3+	1.439e-08	1.012e-08	-7.842	-7.995	-0.153	
9.94						
CO2	1.659e-10	1.878e-10	-9.780	-9.726	0.054	
34.43						
MgHCO3+	1.999e-11	1.289e-11	-10.699	-10.890	-0.191	
5.80						
(CO2) 2	5.717e-22	6.472e-22	-21.243	-21.189	0.054	
68.87						
Ca	1.250e-04					
CaCO3	1.027e-04	1.163e-04	-3.988	-3.934	0.054	-
14.60						
Ca+2	2.010e-05	5.167e-06	-4.697	-5.287	-0.590	-
16.81						
CaOH+	2.142e-06	1.576e-06	-5.669	-5.803	-0.133	
(0)						
CaHCO3+	1.439e-08	1.012e-08	-7.842	-7.995	-0.153	
9.94						
H(0)	3.607e-36					
H2	1.804e-36	2.042e-36	-35.744	-35.690	0.054	
28.61						
Mg	1.728e-07					
MgCO3	8.108e-08	9.179e-08	-7.091	-7.037	0.054	-
17.09						
MgOH+	6.699e-08	4.789e-08	-7.174	-7.320	-0.146	
(0)						
Mg+2	2.466e-08	7.178e-09	-7.608	-8.144	-0.536	-
20.53						
MgHCO3+	1.999e-11	1.289e-11	-10.699	-10.890	-0.191	
5.80						
Na	5.472e-01					
Na+	4.401e-01	3.155e-01	-0.356	-0.501	-0.145	
-0.60						
NaCO3-	1.071e-01	7.873e-02	-0.970	-1.104	-0.133	
2.16						
NaHCO3	2.405e-05	2.723e-05	-4.619	-4.565	0.054	
1.80						
NaOH	5.183e-13	5.868e-13	-12.285	-12.232	0.054	
(0)						
O(0)	1.720e-21					
O2	8.600e-22	9.736e-22	-21.066	-21.012	0.054	
30.40						
Si	1.449e-01					
H3SiO4-	1.060e-01	6.832e-02	-0.975	-1.165	-0.191	
28.64						
H2SiO4-2	3.870e-02	8.654e-03	-1.412	-2.063	-0.651	
(0)						



H4SiO4 2.198e-04 2.488e-04 -3.658 -3.604 0.054
52.08

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(298 K,	1 atm)
Aragonite	1.18	-7.16	-8.34	CaCO3
Calcite	1.32	-7.16	-8.48	CaCO3
CH4(g)	-112.68	-115.48	-2.80	CH4
Chalcedony	-0.04	-3.59	-3.55	SiO2
Chrysotile	9.77	41.97	32.20	Mg3Si2O5(OH)4
CO2(g)	-8.26	-9.73	-1.47	CO2
Dolomite	-0.09	-17.18	-17.09	CaMg(CO3)2
H2(g)	-32.59	-35.69	-3.10	H2
H2O(g)	-1.51	-0.01	1.50	H2O
Magnesite	-1.98	0.31	2.29	MgCO3
O2(g)	-18.12	-21.01	-2.89	O2
Quartz	0.39	-3.59	-3.98	SiO2
Scawtita	277.65	86.74	-190.91	Ca7Si6O18CO3:6H2O
Sepiolite	6.22	21.98	15.76	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
Sepiolite(d)	3.32	21.98	18.66	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
SiO2(a)	-0.88	-3.59	-2.71	SiO2
Talc	13.40	34.80	21.40	Mg3Si4O10(OH)2

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
For ideal gases, phi = 1.

End of simulation.

Reading input data for simulation 6.

```

SOLUTION 3
  temp      25
  pH        11.76
  pe         4
  redox     pe
  units     mg/kgw
  density   1.074
  C         0.16 charge
  Ca        5.8
  Mg        0.0026
  Na        10974
  Si        8251
  water    1 # kg

```

END

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 3.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
----------	----------	-------



C	1.598e-01	1.598e-01	Charge balance
Ca	1.447e-04	1.447e-04	
Mg	1.069e-07	1.069e-07	
Na	4.773e-01	4.773e-01	
Si	1.373e-01	1.373e-01	

-----Description of solution-----

pH = 11.760
 pe = 4.000
 Specific Conductance ($\mu\text{S}/\text{cm}$, 25°C) = 24691
 Density (g/cm^3) = 1.02733
 Volume (L) = 1.00627
 Activity of water = 0.988
 Ionic strength (mol/kgw) = 4.522e-01
 Mass of water (kg) = 1.000e+00
 Total alkalinity (eq/kg) = 4.776e-01
 Total CO2 (mol/kg) = 1.598e-01
 Temperature (°C) = 25.00
 Electrical balance (eq) = -2.023e-09
 Percent error, $100 \cdot (\text{Cat} - |\text{An}|) / (\text{Cat} + |\text{An}|)$ = -0.00
 Iterations = 9
 Total H = 1.114217e+02
 Total O = 5.654395e+01

-----Distribution of species-----

mole V			Log	Log	Log	
Species	Molality	Activity	Molality	Activity	Gamma	
cm^3/mol						
OH-	8.986e-03	5.757e-03	-2.046	-2.240	-0.193	
-3.01						
H+	2.263e-12	1.738e-12	-11.645	-11.760	-0.115	
0.00						
H2O	5.551e+01	9.884e-01	1.744	-0.005	0.000	
18.07						
C(-4)	0.000e+00					
CH4	0.000e+00	0.000e+00	-110.405	-110.360	0.045	
35.46						
C(4)	1.598e-01					
NaCO3-	9.871e-02	7.219e-02	-1.006	-1.142	-0.136	
1.70						
CO3-2	6.015e-02	1.424e-02	-1.221	-1.846	-0.626	
-2.64						
HCO3-	7.567e-04	5.279e-04	-3.121	-3.277	-0.156	
26.33						
CaCO3	1.225e-04	1.359e-04	-3.912	-3.867	0.045	-
14.60						
NaHCO3	7.280e-05	8.079e-05	-4.138	-4.093	0.045	
1.80						
MgCO3	7.083e-08	7.860e-08	-7.150	-7.105	0.045	-
17.09						
CaHCO3+	5.371e-08	3.825e-08	-7.270	-7.417	-0.147	
9.93						
CO2	1.880e-09	2.087e-09	-8.726	-8.681	0.045	
34.43						



MgHCO3+	5.432e-11	3.571e-11	-10.265	-10.447	-0.182	
5.78						
(CO2)2	7.202e-20	7.992e-20	-19.143	-19.097	0.045	
68.87						
Ca	1.447e-04					
CaCO3	1.225e-04	1.359e-04	-3.912	-3.867	0.045	-
14.60						
Ca+2	2.146e-05	5.679e-06	-4.668	-5.246	-0.577	-
16.89						
CaOH+	7.330e-07	5.361e-07	-6.135	-6.271	-0.136	
(0)						
CaHCO3+	5.371e-08	3.825e-08	-7.270	-7.417	-0.147	
9.93						
H(0)	3.853e-35					
H2	1.927e-35	2.138e-35	-34.715	-34.670	0.045	
28.61						
Mg	1.069e-07					
MgCO3	7.083e-08	7.860e-08	-7.150	-7.105	0.045	-
17.09						
Mg+2	1.955e-08	5.782e-09	-7.709	-8.238	-0.529	-
20.61						
MgOH+	1.651e-08	1.194e-08	-7.782	-7.923	-0.141	
(0)						
MgHCO3+	5.432e-11	3.571e-11	-10.265	-10.447	-0.182	
5.78						
Na	4.773e-01					
Na+	3.786e-01	2.722e-01	-0.422	-0.565	-0.143	
-0.67						
NaCO3-	9.871e-02	7.219e-02	-1.006	-1.142	-0.136	
1.70						
NaHCO3	7.280e-05	8.079e-05	-4.138	-4.093	0.045	
1.80						
NaOH	1.412e-13	1.567e-13	-12.850	-12.805	0.045	
(0)						
O(0)	1.606e-23					
O2	8.028e-24	8.909e-24	-23.095	-23.050	0.045	
30.40						
Si	1.373e-01					
H3SiO4-	1.231e-01	8.093e-02	-0.910	-1.092	-0.182	
28.58						
H2SiO4-2	1.338e-02	3.168e-03	-1.874	-2.499	-0.626	
(0)						
H4SiO4	8.595e-04	9.539e-04	-3.066	-3.021	0.045	
52.08						

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(298 K,	1 atm)
Aragonite	1.24	-7.09	-8.34	CaCO3
Calcite	1.39	-7.09	-8.48	CaCO3
CH4 (g)	-107.56	-110.36	-2.80	CH4
Chalcedony	0.54	-3.01	-3.55	SiO2
Chrysotile	7.60	39.80	32.20	Mg3Si2O5(OH)4
CO2 (g)	-7.21	-8.68	-1.47	CO2
Dolomite	-0.09	-17.18	-17.09	CaMg(CO3)2
H2 (g)	-31.57	-34.67	-3.10	H2
H2O (g)	-1.51	-0.01	1.50	H2O
Magnesite	-2.05	0.24	2.29	MgCO3
O2 (g)	-20.16	-23.05	-2.89	O2



Quartz	0.97	-3.01	-3.98	SiO2
Scawtita	275.34	84.43	-190.91	Ca7Si6O18CO3:6H2O
Sepiolite	5.75	21.51	15.76	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
Sepiolite(d)	2.85	21.51	18.66	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
SiO2(a)	-0.30	-3.01	-2.71	SiO2
Talc	12.39	33.78	21.40	Mg3Si4O10(OH)2

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
For ideal gases, phi = 1.

End of simulation.

Reading input data for simulation 7.

```
SOLUTION 4
temp      25
pH        12.15
pe         4
redox     pe
units     mg/kgw
density   1.074
Ca         3.8
Mg         0.0088
Na        14718
Si         8251
C          0.23 charge
water     1 # kg
```

END

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 4.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles	
C	2.254e-01	2.254e-01	Charge balance
Ca	9.481e-05	9.481e-05	
Mg	3.620e-07	3.620e-07	
Na	6.402e-01	6.402e-01	
Si	1.373e-01	1.373e-01	

-----Description of solution-----

```

pH = 12.150
pe = 4.000
Specific Conductance (µS/cm, 25°C) = 33036
Density (g/cm³) = 1.03554
Volume (L) = 1.00591
Activity of water = 0.985
Ionic strength (mol/kgw) = 5.997e-01
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = 6.404e-01
```



Total CO2 (mol/kg) = 2.254e-01
 Temperature (°C) = 25.00
 Electrical balance (eq) = 3.425e-12
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 0.00
 Iterations = 9
 Total H = 1.114176e+02
 Total O = 5.675436e+01

-----Distribution of species-----

mole V			Log	Log	Log	
Species	Molality	Activity	Molality	Activity	Gamma	
cm ³ /mol						
OH-	2.279e-02	1.408e-02	-1.642	-1.851	-0.209	
-2.75						
H+	9.334e-13	7.079e-13	-12.030	-12.150	-0.120	
0.00						
H2O	5.551e+01	9.851e-01	1.744	-0.007	0.000	
18.07						
C(-4)	0.000e+00					
CH4	0.000e+00	0.000e+00	-114.248	-114.188	0.060	
35.46						
C(4)	2.254e-01					
NaCO3-	1.478e-01	1.094e-01	-0.830	-0.961	-0.131	
2.48						
CO3-2	7.706e-02	1.664e-02	-1.113	-1.779	-0.666	
-2.19						
HCO3-	3.685e-04	2.512e-04	-3.434	-3.600	-0.166	
26.76						
CaCO3	8.068e-05	9.263e-05	-4.093	-4.033	0.060	-
14.60						
NaHCO3	4.343e-05	4.986e-05	-4.362	-4.302	0.060	
1.80						
MgCO3	2.051e-07	2.355e-07	-6.688	-6.628	0.060	-
17.09						
CaHCO3+	1.522e-08	1.062e-08	-7.818	-7.974	-0.156	
9.95						
CO2	3.536e-10	4.060e-10	-9.451	-9.392	0.060	
34.43						
MgHCO3+	6.841e-11	4.359e-11	-10.165	-10.361	-0.196	
5.81						
(CO2) 2	2.635e-21	3.025e-21	-20.579	-20.519	0.060	
68.87						
Ca	9.481e-05					
CaCO3	8.068e-05	9.263e-05	-4.093	-4.033	0.060	-
14.60						
Ca+2	1.308e-05	3.313e-06	-4.883	-5.480	-0.596	-
16.75						
CaOH+	1.034e-06	7.651e-07	-5.985	-6.116	-0.131	
(0)						
CaHCO3+	1.522e-08	1.062e-08	-7.818	-7.974	-0.156	
9.95						
H(0)	6.181e-36					
H2	3.091e-36	3.548e-36	-35.510	-35.450	0.060	
28.61						
Mg	3.620e-07					
MgCO3	2.051e-07	2.355e-07	-6.688	-6.628	0.060	-
17.09						



MgOH+	1.055e-07	7.491e-08	-6.977	-7.125	-0.149	
(0)						
Mg+2	5.125e-08	1.483e-08	-7.290	-7.829	-0.539	-
20.47						
MgHCO3+	6.841e-11	4.359e-11	-10.165	-10.361	-0.196	
5.81						
Na	6.402e-01					
Na+	4.923e-01	3.529e-01	-0.308	-0.452	-0.145	
-0.56						
NaCO3-	1.478e-01	1.094e-01	-0.830	-0.961	-0.131	
2.48						
NaHCO3	4.343e-05	4.986e-05	-4.362	-4.302	0.060	
1.80						
NaOH	4.329e-13	4.970e-13	-12.364	-12.304	0.060	
(0)						
O(0)	5.598e-22					
O2	2.799e-22	3.213e-22	-21.553	-21.493	0.060	
30.40						
Si	1.373e-01					
H3SiO4-	1.068e-01	6.803e-02	-0.972	-1.167	-0.196	
28.67						
H2SiO4-2	3.026e-02	6.537e-03	-1.519	-2.185	-0.666	
(0)						
H4SiO4	2.845e-04	3.266e-04	-3.546	-3.486	0.060	
52.08						

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(298 K,	1 atm)	
Aragonite	1.08	-7.26	-8.34	CaCO3	
Calcite	1.22	-7.26	-8.48	CaCO3	
CH4(g)	-111.39	-114.19	-2.80	CH4	
Chalcedony	0.08	-3.47	-3.55	SiO2	
Chrysotile	10.23	42.43	32.20	Mg3Si2O5(OH)4	
CO2(g)	-7.92	-9.39	-1.47	CO2	
Dolomite	0.22	-16.87	-17.09	CaMg(CO3)2	
H2(g)	-32.35	-35.45	-3.10	H2	
H2O(g)	-1.51	-0.01	1.50	H2O	
Magnesite	-1.57	0.72	2.29	MgCO3	
O2(g)	-18.60	-21.49	-2.89	O2	
Quartz	0.51	-3.47	-3.98	SiO2	
Scawtita	275.66	84.75	-190.91	Ca7Si6O18CO3·6H2O	
Sepiolite	6.73	22.49	15.76	Mg2Si3O7.5OH:3H2O	
Sepiolite(d)	3.83	22.49	18.66	Mg2Si3O7.5OH:3H2O	
SiO2(a)	-0.76	-3.47	-2.71	SiO2	
Talc	14.10	35.50	21.40	Mg3Si4O10(OH)2	

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
For ideal gases, phi = 1.

End of simulation.

Reading input data for simulation 8.

SOLUTION 5



```
temp      25
pH        12.27
pe        4
redox     pe
units     mg/kgw
density   1.074
Ca        7.2
Mg        0.0023
Na        12612
Si        8025
C         0.18 charge
water     1 # kg
```

END

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 5.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles	
C	1.753e-01	1.753e-01	Charge balance
Ca	1.796e-04	1.796e-04	
Mg	9.460e-08	9.460e-08	
Na	5.486e-01	5.486e-01	
Si	1.336e-01	1.336e-01	

-----Description of solution-----

```

pH = 12.270
pe = 4.000
Specific Conductance (µS/cm, 25°C) = 29996
Density (g/cm³) = 1.03062
Volume (L) = 1.00552
Activity of water = 0.987
Ionic strength (mol/kgw) = 5.354e-01
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = 5.490e-01
Total CO2 (mol/kg) = 1.753e-01
Temperature (°C) = 25.00
Electrical balance (eq) = 2.115e-11
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 0.00
Iterations = 9
Total H = 1.114076e+02
Total O = 5.659595e+01
```

-----Distribution of species-----

mole V Species cm³/mol	Log		Log		Log
	Molality	Activity	Molality	Activity	Gamma
OH- -2.87	2.966e-02	1.860e-02	-1.528	-1.731	-0.203



H+	7.047e-13	5.370e-13	-12.152	-12.270	-0.118	
0.00						
H2O	5.551e+01	9.868e-01	1.744	-0.006	0.000	
18.07						
C(-4)	0.000e+00					
CH4	0.000e+00	0.000e+00	-115.516	-115.462	0.054	
35.46						
C(4)	1.753e-01					
NaCO3-	1.119e-01	8.226e-02	-0.951	-1.085	-0.134	
2.14						
CO3-2	6.297e-02	1.411e-02	-1.201	-1.850	-0.650	
-2.38						
HCO3-	2.349e-04	1.616e-04	-3.629	-3.792	-0.162	
26.57						
CaCO3	1.490e-04	1.686e-04	-3.827	-3.773	0.054	-
14.60						
NaHCO3	2.515e-05	2.845e-05	-4.599	-4.546	0.054	
1.80						
MgCO3	4.565e-08	5.164e-08	-7.341	-7.287	0.054	-
17.09						
CaHCO3+	2.084e-08	1.466e-08	-7.681	-7.834	-0.153	
9.94						
CO2	1.748e-10	1.977e-10	-9.757	-9.704	0.054	
34.43						
MgHCO3+	1.124e-11	7.250e-12	-10.949	-11.140	-0.190	
5.80						
(CO2) 2	6.343e-22	7.175e-22	-21.198	-21.144	0.054	
68.87						
Ca	1.796e-04					
CaCO3	1.490e-04	1.686e-04	-3.827	-3.773	0.054	-
14.60						
Ca+2	2.764e-05	7.111e-06	-4.558	-5.148	-0.590	-
16.81						
CaOH+	2.950e-06	2.169e-06	-5.530	-5.664	-0.134	
(0)						
CaHCO3+	2.084e-08	1.466e-08	-7.681	-7.834	-0.153	
9.94						
H(0)	3.610e-36					
H2	1.805e-36	2.042e-36	-35.744	-35.690	0.054	
28.61						
Mg	9.460e-08					
MgCO3	4.565e-08	5.164e-08	-7.341	-7.287	0.054	-
17.09						
MgOH+	3.578e-08	2.558e-08	-7.446	-7.592	-0.146	
(0)						
Mg+2	1.317e-08	3.835e-09	-7.880	-8.416	-0.536	-
20.53						
MgHCO3+	1.124e-11	7.250e-12	-10.949	-11.140	-0.190	
5.80						
Na	5.486e-01					
Na+	4.367e-01	3.131e-01	-0.360	-0.504	-0.145	
-0.60						
NaCO3-	1.119e-01	8.226e-02	-0.951	-1.085	-0.134	
2.14						
NaHCO3	2.515e-05	2.845e-05	-4.599	-4.546	0.054	
1.80						
NaOH	5.147e-13	5.823e-13	-12.288	-12.235	0.054	
(0)						
O(0)	1.722e-21					
O2	8.609e-22	9.738e-22	-21.065	-21.012	0.054	
30.40						



Si	1.336e-01				
H3SiO4-	9.772e-02	6.305e-02	-1.010	-1.200	-0.190
28.63					
H2SiO4-2	3.564e-02	7.987e-03	-1.448	-2.098	-0.650
(0)					
H4SiO4	2.030e-04	2.296e-04	-3.692	-3.639	0.054
52.08					

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(298 K,	1 atm)	
Aragonite	1.34	-7.00	-8.34		CaCO3
Calcite	1.48	-7.00	-8.48		CaCO3
CH4(g)	-112.66	-115.46	-2.80		CH4
Chalcedony	-0.08	-3.63	-3.55		SiO2
Chrysotile	8.89	41.09	32.20		Mg3Si2O5(OH)4
CO2(g)	-8.24	-9.70	-1.47		CO2
Dolomite	-0.18	-17.27	-17.09		CaMg(CO3)2
H2(g)	-32.59	-35.69	-3.10		H2
H2O(g)	-1.51	-0.01	1.50		H2O
Magnesite	-2.23	0.06	2.29		MgCO3
O2(g)	-18.12	-21.01	-2.89		O2
Quartz	0.35	-3.63	-3.98		SiO2
Scawtita	278.43	87.52	-190.91		Ca7Si6O18CO3:6H2O
Sepiolite	5.57	21.33	15.76		Mg2Si3O7.5OH:3H2O
Sepiolite(d)	2.67	21.33	18.66		Mg2Si3O7.5OH:3H2O
SiO2(a)	-0.92	-3.63	-2.71		SiO2
Talc	12.44	33.84	21.40		Mg3Si4O10(OH)2

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
For ideal gases, phi = 1.

End of simulation.

Reading input data for simulation 9.

```

SOLUTION 6
  temp      25
  pH        11.26
  pe         4
  redox     pe
  units     mg/kgw
  density   1.029
  Ca        3.4
  Mg        0.0049
  Na        12805
  Si        11813
  C         0.18 charge
  water    1 # kg

```

END

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 6.



-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles	
C	1.789e-01	1.789e-01	Charge balance
Ca	8.483e-05	8.483e-05	
Mg	2.015e-07	2.015e-07	
Na	5.570e-01	5.570e-01	
Si	1.966e-01	1.966e-01	

-----Description of solution-----

pH	=	11.260
pe	=	4.000
Specific Conductance ($\mu\text{S}/\text{cm}$, 25°C)	=	26703
Density (g/cm^3)	=	1.03366
Volume (L)	=	1.00835
Activity of water	=	0.986
Ionic strength (mol/kgw)	=	5.115e-01
Mass of water (kg)	=	1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg)	=	5.572e-01
Total CO2 (mol/kg)	=	1.789e-01
Temperature (°C)	=	25.00
Electrical balance (eq)	=	1.108e-11
Percent error, $100 \cdot (\text{Cat} - \text{An}) / (\text{Cat} + \text{An})$	=	0.00
Iterations	=	9
Total H	=	1.116052e+02
Total O	=	5.683217e+01

-----Distribution of species-----

mole V Species cm^3/mol	Molality	Activity	Log	Log	Log
			Molality	Activity	Gamma
OH-	2.880e-03	1.816e-03	-2.541	-2.741	-0.200
-2.91 H+	7.197e-12	5.495e-12	-11.143	-11.260	-0.117
0.00 H2O	5.551e+01	9.860e-01	1.744	-0.006	0.000
18.07 C(-4)	0.000e+00				
CH4	0.000e+00	0.000e+00	-105.411	-105.360	0.051
35.46 C(4)	1.789e-01				
NaCO3-	1.140e-01	8.363e-02	-0.943	-1.078	-0.134
2.01 CO3-2	6.218e-02	1.414e-02	-1.206	-1.849	-0.643
-2.45 HCO3-	2.400e-03	1.657e-03	-2.620	-2.781	-0.161
26.50 NaHCO3	2.631e-04	2.960e-04	-3.580	-3.529	0.051
1.80 CaCO3	7.152e-05	8.046e-05	-4.146	-4.094	0.051
14.60					-



MgCO3	1.478e-07	1.663e-07	-6.830	-6.779	0.051	-
17.09						
CaHCO3+	1.015e-07	7.161e-08	-6.994	-7.145	-0.151	
9.94						
CO2	1.846e-08	2.076e-08	-7.734	-7.683	0.051	
34.43						
MgHCO3+	3.684e-10	2.389e-10	-9.434	-9.622	-0.188	
5.80						
(CO2) 2	7.035e-18	7.914e-18	-17.153	-17.102	0.051	
68.87						
Ca	8.483e-05					
CaCO3	7.152e-05	8.046e-05	-4.146	-4.094	0.051	-
14.60						
Ca+2	1.307e-05	3.387e-06	-4.884	-5.470	-0.587	-
16.83						
CaOH+	1.374e-07	1.009e-07	-6.862	-6.996	-0.134	
(0)						
CaHCO3+	1.015e-07	7.161e-08	-6.994	-7.145	-0.151	
9.94						
H(0)	3.801e-34					
H2	1.900e-34	2.138e-34	-33.721	-33.670	0.051	
28.61						
Mg	2.015e-07					
MgCO3	1.478e-07	1.663e-07	-6.830	-6.779	0.051	-
17.09						
Mg+2	4.217e-08	1.232e-08	-7.375	-7.909	-0.534	-
20.55						
MgOH+	1.119e-08	8.028e-09	-7.951	-8.095	-0.144	
(0)						
MgHCO3+	3.684e-10	2.389e-10	-9.434	-9.622	-0.188	
5.80						
Na	5.570e-01					
Na+	4.428e-01	3.176e-01	-0.354	-0.498	-0.144	
-0.62						
NaCO3-	1.140e-01	8.363e-02	-0.943	-1.078	-0.134	
2.01						
NaHCO3	2.631e-04	2.960e-04	-3.580	-3.529	0.051	
1.80						
NaOH	5.127e-14	5.768e-14	-13.290	-13.239	0.051	
(0)						
O(0)	1.576e-25					
O2	7.882e-26	8.867e-26	-25.103	-25.052	0.051	
30.40						
Si	1.966e-01					
H3SiO4-	1.860e-01	1.207e-01	-0.730	-0.918	-0.188	
28.62						
H2SiO4-2	6.567e-03	1.494e-03	-2.183	-2.826	-0.643	
(0)						
H4SiO4	3.997e-03	4.497e-03	-2.398	-2.347	0.051	
52.08						

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(298 K, 1 atm)	
Aragonite	1.02	-7.32	-8.34	CaCO3
Calcite	1.16	-7.32	-8.48	CaCO3
CH4 (g)	-102.56	-105.36	-2.80	CH4
Chalcedony	1.22	-2.33	-3.55	SiO2
Chrysotile	6.93	39.13	32.20	Mg3Si2O5 (OH) 4



CO2 (g)	-6.21	-7.68	-1.47	CO2
Dolomite	0.01	-17.08	-17.09	CaMg (CO3) 2
H2 (g)	-30.57	-33.67	-3.10	H2
H2O (g)	-1.51	-0.01	1.50	H2O
Magnesite	-1.72	0.57	2.29	MgCO3
O2 (g)	-22.16	-25.05	-2.89	O2
Quartz	1.65	-2.33	-3.98	SiO2
Scawtita	271.81	80.90	-190.91	Ca7Si6O18CO3:6H2O
Sepiolite	6.42	22.18	15.76	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
Sepiolite(d)	3.52	22.18	18.66	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
SiO2(a)	0.38	-2.33	-2.71	SiO2
Talc	13.07	34.47	21.40	Mg3Si4O10(OH)2

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
For ideal gases, phi = 1.

End of simulation.

Reading input data for simulation 10.

```
SOLUTION 7
  temp      25
  pH        11.76
  pe         4
  redox     pe
  units     mg/kgw
  density   1.029
  Ca        5.4
  Mg        0.0026
  Na       10974
  Si       8357
  C         0.16 charge
  water     1 # kg
```

END

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 7.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles	
C	1.588e-01	1.588e-01	Charge balance
Ca	1.347e-04	1.347e-04	
Mg	1.069e-07	1.069e-07	
Na	4.773e-01	4.773e-01	
Si	1.391e-01	1.391e-01	

-----Description of solution-----

pH = 11.760
pe = 4.000
Specific Conductance (µS/cm, 25°C) = 24659



```

Density (g/cm³) = 1.02739
Volume (L) = 1.00632
Activity of water = 0.988
Ionic strength (mol/kgw) = 4.525e-01
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = 4.776e-01
Total CO2 (mol/kg) = 1.588e-01
Temperature (°C) = 25.00
Electrical balance (eq) = -1.491e-09
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.00
Iterations = 9
Total H = 1.114268e+02
Total O = 5.654807e+01
  
```

-----Distribution of species-----

mole V Species cm ³ /mol	Molality	Activity	Log	Log	Log
			Molality	Activity	Gamma
OH-	8.987e-03	5.756e-03	-2.046	-2.240	-0.193
-3.01 H+	2.264e-12	1.738e-12	-11.645	-11.760	-0.115
0.00 H2O	5.551e+01	9.883e-01	1.744	-0.005	0.000
18.07 C(-4)	0.000e+00				
CH4	0.000e+00	0.000e+00	-110.408	-110.363	0.045
35.46 C(4)	1.588e-01				
NaCO3-	9.816e-02	7.179e-02	-1.008	-1.144	-0.136
1.70 CO3-2	5.974e-02	1.414e-02	-1.224	-1.849	-0.626
-2.64 HCO3-	7.514e-04	5.241e-04	-3.124	-3.281	-0.156
26.33 CaCO3	1.139e-04	1.264e-04	-3.943	-3.898	0.045
14.60 NaHCO3	7.239e-05	8.033e-05	-4.140	-4.095	0.045
1.80 MgCO3	7.066e-08	7.842e-08	-7.151	-7.106	0.045
17.09 CaHCO3+	4.996e-08	3.557e-08	-7.301	-7.449	-0.148
9.93 CO2	1.867e-09	2.072e-09	-8.729	-8.684	0.045
34.43 MgHCO3+	5.419e-11	3.563e-11	-10.266	-10.448	-0.182
5.78 (CO2)2	7.101e-20	7.881e-20	-19.149	-19.103	0.045
68.87 Ca	1.347e-04				
CaCO3	1.139e-04	1.264e-04	-3.943	-3.898	0.045
14.60 Ca+2	2.010e-05	5.319e-06	-4.697	-5.274	-0.577
16.89 CaOH+	6.865e-07	5.021e-07	-6.163	-6.299	-0.136
(0) CaHCO3+	4.996e-08	3.557e-08	-7.301	-7.449	-0.148
9.93					



H(0)	3.853e-35					
H2	1.926e-35	2.138e-35	-34.715	-34.670	0.045	
28.61						
Mg	1.069e-07					
MgCO3	7.066e-08	7.842e-08	-7.151	-7.106	0.045	-
17.09						
Mg+2	1.964e-08	5.810e-09	-7.707	-8.236	-0.529	-
20.61						
MgOH+	1.659e-08	1.200e-08	-7.780	-7.921	-0.141	
(0)						
MgHCO3+	5.419e-11	3.563e-11	-10.266	-10.448	-0.182	
5.78						
Na	4.773e-01					
Na+	3.791e-01	2.726e-01	-0.421	-0.565	-0.143	
-0.67						
NaCO3-	9.816e-02	7.179e-02	-1.008	-1.144	-0.136	
1.70						
NaHCO3	7.239e-05	8.033e-05	-4.140	-4.095	0.045	
1.80						
NaOH	1.414e-13	1.569e-13	-12.850	-12.804	0.045	
(0)						
O(0)	1.605e-23					
O2	8.027e-24	8.909e-24	-23.095	-23.050	0.045	
30.40						
Si	1.391e-01					
H3SiO4-	1.247e-01	8.197e-02	-0.904	-1.086	-0.182	
28.58						
H2SiO4-2	1.355e-02	3.208e-03	-1.868	-2.494	-0.626	
(0)						
H4SiO4	8.704e-04	9.660e-04	-3.060	-3.015	0.045	
52.08						

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(298 K,	1 atm)
Aragonite	1.21	-7.12	-8.34	CaCO3
Calcite	1.36	-7.12	-8.48	CaCO3
CH4(g)	-107.56	-110.36	-2.80	CH4
Chalcedony	0.55	-3.00	-3.55	SiO2
Chrysotile	7.62	39.82	32.20	Mg3Si2O5(OH)4
CO2(g)	-7.22	-8.68	-1.47	CO2
Dolomite	-0.12	-17.21	-17.09	CaMg(CO3)2
H2(g)	-31.57	-34.67	-3.10	H2
H2O(g)	-1.51	-0.01	1.50	H2O
Magnesite	-2.05	0.24	2.29	MgCO3
O2(g)	-20.16	-23.05	-2.89	O2
Quartz	0.98	-3.00	-3.98	SiO2
Scawtita	275.17	84.26	-190.91	Ca7Si6O18CO3:6H2O
Sepiolite	5.77	21.53	15.76	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
Sepiolite(d)	2.87	21.53	18.66	Mg2Si3O7.5OH:3H2O
SiO2(a)	-0.29	-3.00	-2.71	SiO2
Talc	12.41	33.81	21.40	Mg3Si4O10(OH)2

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
For ideal gases, phi = 1.

End of simulation.



Species cm ³ /mol	Molality	Activity	Molality	Activity	Gamma
OH-	2.669e-04	1.831e-04	-3.574	-3.737	-0.164
-3.38					
H+	6.976e-11	5.495e-11	-10.156	-10.260	-0.104
0.00					
H2O	5.551e+01	9.939e-01	1.744	-0.003	0.000
18.07					
C(-4)	0.000e+00				
CH4	0.000e+00	0.000e+00	-95.360	-95.334	0.026
35.46					
C(4)	1.388e-01				
NaCO3-	5.851e-02	4.313e-02	-1.233	-1.365	-0.132
0.63					
CO3-2	5.400e-02	1.538e-02	-1.268	-1.813	-0.546
-3.35					
HCO3-	2.467e-02	1.802e-02	-1.608	-1.744	-0.136
25.73					
NaHCO3	1.438e-03	1.526e-03	-2.842	-2.816	0.026
1.80					
CaCO3	1.653e-04	1.755e-04	-3.782	-3.756	0.026
14.60					-
CO2	2.110e-06	2.240e-06	-5.676	-5.650	0.026
34.43					
CaHCO3+	2.105e-06	1.562e-06	-5.677	-5.806	-0.130
9.90					
MgCO3	2.959e-08	3.140e-08	-7.529	-7.503	0.026
17.09					-
MgHCO3+	6.455e-10	4.512e-10	-9.190	-9.346	-0.156
5.74					
(CO2) 2	8.677e-14	9.210e-14	-13.062	-13.036	0.026
68.87					
Ca	1.901e-04				
CaCO3	1.653e-04	1.755e-04	-3.782	-3.756	0.026
14.60					-
Ca+2	2.264e-05	6.794e-06	-4.645	-5.168	-0.523
17.12					-
CaHCO3+	2.105e-06	1.562e-06	-5.677	-5.806	-0.130
9.90					
CaOH+	2.766e-08	2.039e-08	-7.558	-7.691	-0.132
(0)					
H(0)	4.029e-32				
H2	2.014e-32	2.138e-32	-31.696	-31.670	0.026
28.61					
Mg	3.702e-08				
MgCO3	2.959e-08	3.140e-08	-7.529	-7.503	0.026
17.09					-
Mg+2	6.599e-09	2.140e-09	-8.181	-8.670	-0.489
20.83					-
MgHCO3+	6.455e-10	4.512e-10	-9.190	-9.346	-0.156
5.74					
MgOH+	1.871e-10	1.405e-10	-9.728	-9.852	-0.124
(0)					
Na	2.646e-01				
Na+	2.047e-01	1.506e-01	-0.689	-0.822	-0.133
-0.86					
NaCO3-	5.851e-02	4.313e-02	-1.233	-1.365	-0.132
0.63					
NaHCO3	1.438e-03	1.526e-03	-2.842	-2.816	0.026
1.80					



NaOH	2.598e-15	2.758e-15	-14.585	-14.559	0.026
(0)					
O(0)	1.698e-29				
O2	8.488e-30	9.009e-30	-29.071	-29.045	0.026
30.40					
Si	1.646e-02				
H3SiO4-	1.318e-02	9.216e-03	-1.880	-2.035	-0.156
28.42					
H4SiO4	3.236e-03	3.435e-03	-2.490	-2.464	0.026
52.08					
H2SiO4-2	4.006e-05	1.141e-05	-4.397	-4.943	-0.546
(0)					

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(298 K,	1 atm)	
Aragonite	1.36	-6.98	-8.34	CaCO3	
Calcite	1.50	-6.98	-8.48	CaCO3	
CH4(g)	-92.53	-95.33	-2.80	CH4	
Chalcedony	1.09	-2.46	-3.55	SiO2	
Chrysotile	-1.58	30.62	32.20	Mg3Si2O5(OH)4	
CO2(g)	-4.18	-5.65	-1.47	CO2	
Dolomite	-0.37	-17.46	-17.09	CaMg(CO3)2	
H2(g)	-28.57	-31.67	-3.10	H2	
H2O(g)	-1.51	-0.00	1.50	H2O	
Magnesite	-2.45	-0.15	2.29	MgCO3	
O2(g)	-26.15	-29.05	-2.89	O2	
Quartz	1.52	-2.46	-3.98	SiO2	
Scawtita	261.26	70.35	-190.91	Ca7Si6O18CO3·6H2O	
Sepiolite	0.55	16.31	15.76	Mg2Si3O7·5OH·3H2O	
Sepiolite(d)	-2.35	16.31	18.66	Mg2Si3O7·5OH·3H2O	
SiO2(a)	0.25	-2.46	-2.71	SiO2	
Talc	4.31	25.71	21.40	Mg3Si4O10(OH)2	

**For a gas, SI = log10(fugacity). Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
For ideal gases, phi = 1.

End of simulation.

Reading input data for simulation 12.

```

SOLUTION 9
temp      25
pH        11.9
pe         4
redox     pe
units     mg/kgw
density   1.029
Ca         5.6
Mg         0.0096
Na        15225
Si        23824
C         0.1 charge
water     1 # kg

```

END



Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 9.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles	
C	9.967e-02	9.967e-02	Charge balance
Ca	1.397e-04	1.397e-04	
Mg	3.949e-07	3.949e-07	
Na	6.623e-01	6.623e-01	
Si	3.965e-01	3.965e-01	

-----Description of solution-----

pH	=	11.900
pe	=	4.000
Specific Conductance (μS/cm, 25°C)	=	28923
Density (g/cm ³)	=	1.04590
Volume (L)	=	1.01261
Activity of water	=	0.981
Ionic strength (mol/kgw)	=	6.806e-01
Mass of water (kg)	=	1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg)	=	6.625e-01
Total CO2 (mol/kg)	=	9.967e-02
Temperature (°C)	=	25.00
Electrical balance (eq)	=	2.378e-14
Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An)	=	0.00
Iterations	=	9
Total H	=	1.121612e+02
Total O	=	5.740424e+01

-----Distribution of species-----

mole V Species cm ³ /mol	Molality	Activity	Log	Log	Log
			Molality	Activity	Gamma
OH-	1.297e-02	7.889e-03	-1.887	-2.103	-0.216
-2.62					
H+	1.669e-12	1.259e-12	-11.778	-11.900	-0.122
0.00					
H2O	5.551e+01	9.812e-01	1.744	-0.008	0.000
18.07					
C(-4)	0.000e+00				
CH4	0.000e+00	0.000e+00	-112.164	-112.096	0.068
35.46					
C(4)	9.967e-02				
NaCO3-	6.828e-02	5.104e-02	-1.166	-1.292	-0.126
2.91					
CO3-2	3.100e-02	6.429e-03	-1.509	-2.192	-0.683
-1.96					
HCO3-	2.558e-04	1.726e-04	-3.592	-3.763	-0.171
27.00					



CaCO3	9.619e-05	1.125e-04	-4.017	-3.949	0.068	-
14.60						
NaHCO3	3.537e-05	4.138e-05	-4.451	-4.383	0.068	
1.80						
MgCO3	1.627e-07	1.903e-07	-6.789	-6.721	0.068	-
17.09						
CaHCO3+	3.317e-08	2.294e-08	-7.479	-7.639	-0.160	
9.96						
CO2	4.256e-10	4.979e-10	-9.371	-9.303	0.068	
34.43						
MgHCO3+	9.970e-11	6.263e-11	-10.001	-10.203	-0.202	
5.82						
(CO2)2	3.890e-21	4.550e-21	-20.410	-20.342	0.068	
68.87						
Ca	1.397e-04					
CaCO3	9.619e-05	1.125e-04	-4.017	-3.949	0.068	-
14.60						
Ca+2	4.170e-05	1.042e-05	-4.380	-4.982	-0.602	-
16.69						
CaOH+	1.803e-06	1.347e-06	-5.744	-5.870	-0.126	
(0)						
CaHCO3+	3.317e-08	2.294e-08	-7.479	-7.639	-0.160	
9.96						
H(0)	1.919e-35					
H2	9.593e-36	1.122e-35	-35.018	-34.950	0.068	
28.61						
Mg	3.949e-07					
MgCO3	1.627e-07	1.903e-07	-6.789	-6.721	0.068	-
17.09						
MgOH+	1.246e-07	8.776e-08	-6.904	-7.057	-0.152	
(0)						
Mg+2	1.075e-07	3.101e-08	-6.969	-7.508	-0.540	-
20.41						
MgHCO3+	9.970e-11	6.263e-11	-10.001	-10.203	-0.202	
5.82						
Na	6.623e-01					
Na+	5.939e-01	4.263e-01	-0.226	-0.370	-0.144	
-0.50						
NaCO3-	6.828e-02	5.104e-02	-1.166	-1.292	-0.126	
2.91						
NaHCO3	3.537e-05	4.138e-05	-4.451	-4.383	0.068	
1.80						
NaOH	2.875e-13	3.363e-13	-12.541	-12.473	0.068	
(0)						
O(0)	5.452e-23					
O2	2.726e-23	3.188e-23	-22.565	-22.496	0.068	
30.40						
Si	3.965e-01					
H3SiO4-	3.394e-01	2.132e-01	-0.469	-0.671	-0.202	
28.72						
H2SiO4-2	5.555e-02	1.152e-02	-1.255	-1.939	-0.683	
(0)						
H4SiO4	1.556e-03	1.820e-03	-2.808	-2.740	0.068	
52.08						

-----Saturation indices-----

Phase	SI**	log IAP	log K(298 K,	1 atm)
Aragonite	1.16	-7.17	-8.34	CaCO3



Calcite	1.31	-7.17	-8.48	CaCO3
CH4(g)	-109.29	-112.10	-2.80	CH4
Chalcedony	0.83	-2.72	-3.55	SiO2
Chrysotile	11.19	43.39	32.20	Mg3Si2O5(OH)4
CO2(g)	-7.83	-9.30	-1.47	CO2
Dolomite	0.22	-16.87	-17.09	CaMg(CO3)2
H2(g)	-31.85	-34.95	-3.10	H2
H2O(g)	-1.51	-0.01	1.50	H2O
Magnesite	-1.67	0.63	2.29	MgCO3
O2(g)	-19.60	-22.50	-2.89	O2
Quartz	1.26	-2.72	-3.98	SiO2
Scawtita	280.20	89.29	-190.91	Ca7Si6O18CO3·6H2O
Sepiolite	8.61	24.37	15.76	Mg2Si3O7·5OH·3H2O
Sepiolite(d)	5.71	24.37	18.66	Mg2Si3O7·5OH·3H2O
SiO2(a)	-0.01	-2.72	-2.71	SiO2
Talc	16.55	37.95	21.40	Mg3Si4O10(OH)2

**For a gas, $SI = \log_{10}(\text{fugacity})$. Fugacity = pressure * phi / 1 atm.
For ideal gases, phi = 1.

End of simulation.

Reading input data for simulation 13.

End of Run after 0.06 Seconds.
