



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**ESTUDIO SOBRE LA MINERALIZACIÓN DE
BASALTOS MEXICANOS EN PRESENCIA DE CO₂**

T E S I S

Que para obtener el título de:
INGENIERO PETROLERO

P R E S E N T A

ORTIZ LUCAS PILAR

DIRECTORA DE TESIS

DRA. ANA PAULINA GÓMORA FIGUEROA

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2020.



Agradecimientos

Este proyecto fue apoyado por el Proyecto PAPIIT IA102919 “Estudio de emulsiones como alternativa para el transporte de hidrocarburos” de la DGAPA-UNAM (beca de licenciatura) y por el proyecto SENER-CONACyT 274932 “Consolidación de la oferta educativa de la UNAM para el subsector hidrocarburos: Diplomados”

Se agradece a los investigadores, profesores y técnicos académicos de la Facultad de Ingeniería, Facultad de Química, Instituto de Ciencias Nucleares, Instituto de Física e Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo que a continuación se mencionan:

- Dr. Enrique González Torres (FI)
- Dr. Javier Mancera Alejández (FI)
- Ing. Gabriel Salinas Calleros (FI)
- M.I. Alberto Herrera Palomo (FI)
- Dr. Aldo Ramos Rosique (FI)
- Dr. David Diaz (FQ)
- Dr. Alejandro Heredia Barbero (ICN)
- Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa (IF)
- Técnica Marta Lagunas (IG)
- Dr. Diego Solís Ibarra (IIM)
- Mtra. Adriana Tejeda Cruz (IIM)
- Dr. Heriberto Pfeiffer (IIM)

Agradecimientos.....	2
Resumen	5
Introducción.....	6
Hipótesis.....	7
Objetivos	7
General	7
Objetivos Específicos	7
Capítulo 1: Antecedentes.....	8
1.1 Calentamiento global y gases de efecto invernadero (GEI)	8
1.1.1 Clima y cambio climático.....	8
1.1.2 Calentamiento global.....	8
1.1.3 La atmósfera	9
1.1.4 Efecto invernadero.....	10
1.1.5 Dióxido de carbono CO ₂	11
1.2 Emisiones de CO ₂ en México	12
Generación eléctrica	13
Petróleo y Gas.....	13
Fuentes móviles de autotransporte y no carreteros.....	13
Industria.....	13
Agropecuario	13
Uso del suelo, cambio de uso del suelo y silvicultura	13
Residuos sólidos urbanos y peligrosos	14
1.3 Almacenamiento de CO ₂	14
1.3.1 Formaciones salinas.....	14
1.3.2 Almacenamiento en vetas de carbón económicamente inexplorables	15
1.3.3 Yacimientos de petróleo y gas.....	15
1.3.4 Recuperación mejorada de petróleo	15
1.4 Almacenamiento geológico en basaltos	17
1.5 Propiedades de las rocas basálticas	19
1.5.1 Rocas ígneas	19
1.5.2 Basaltos.....	20
1.6 Formaciones de basalto en México	21
Capítulo 2: Metodología.....	23
2.1 Limpieza de muestras	25
2.2 Burbujeo de CO ₂ en agua a condiciones estándar (B1-B3).....	25

2.3	Inyección de CO ₂ a presión elevada (C1', C1-C3).....	26
2.4	Análisis semicuantitativo de sólidos disueltos	27
2.4.1	Preparación de soluciones	27
2.4.2	Determinación de iones Mg ²⁺	28
2.4.3	Determinación de iones Ca ²⁺	29
2.5	Inyección de CO ₂ en láminas delgadas.....	30
2.5.1	Elaboración de láminas delgadas.....	30
2.5.2	Inyección de CO ₂ a láminas delgadas a condiciones estándar (TS1-TS3)	31
Capítulo 3:	Resultados y discusión	32
3.1	Análisis petrográfico de láminas delgadas	33
3.2	Resultados difracción de rayos-X.....	38
3.3	Resultados análisis de espectroscopía mediante IR.....	46
3.3.1	Análisis silicatos.....	46
3.3.2	Análisis carbonatos.....	46
3.4	Resultados microscopía electrónica de barrido (SEM)	50
3.5	Análisis del pH del agua.....	52
3.6	Resultados de análisis semicuantitativos de iones disueltos.....	55
	Conclusiones y recomendaciones.....	57
	Bibliografía.....	58
	Lista de figuras	61
	Lista de tablas	62
	Acrónimos y símbolos.....	62
	Apéndice.....	65

Resumen

El almacenamiento geológico de CO₂ en basaltos se considera una medida confiable para la reducción de las emisiones antropogénicas de este gas, el cual es uno de los gases de efecto invernadero (GEI) más importantes. El éxito de este tipo de almacenamiento en México depende de un reconocimiento y análisis de los volúmenes disponibles de basalto en el país, estudios geológicos, petrofísicos y geoquímicos que permitan su adecuada caracterización y por consecuencia, la estimación de los volúmenes de CO₂ que eventualmente podrían ser almacenados en las rocas ígneas de México.

La hipótesis de este trabajo se basa en los trabajos e investigaciones realizados en Islandia, específicamente el proyecto CarbFix, cuya fase piloto duró cerca de una década y consistió en crear la base para la fijación de dióxido de carbono en el subsuelo a través de la carbonatación *in situ* en basaltos, mediante la fijación de aproximadamente 200 toneladas de CO₂ inyectado durante 2012 y 2013, logrando la mineralización de este gas en un 90%.

El objetivo general de este trabajo es analizar a nivel de laboratorio la transformación de basaltos mexicanos, en minerales carbonatados, a partir de la disolución de CO₂ en medio acuoso. Para alcanzar el objetivo planteado se sugirieron las actividades siguientes:

Evaluar las diferencias existentes en la roca basáltica al ser expuesta a CO₂ disuelto en agua a condiciones estándar y a condiciones de presión elevada cercanas al punto crítico.

Estudiar los cambios que ocurren en la composición del basalto al ser sometido a presión elevada en presencia de CO₂ únicamente, así como en presencia de CO₂ disuelto en agua.

Analizar y caracterizar los minerales que resulten de las pruebas tanto en medio acuoso como en sólido.

Este trabajo está dividido en 3 capítulos. El primero menciona los antecedentes y se describe el trabajo previo realizado por nuestro grupo de trabajo. El capítulo 2 describe la metodología para el desarrollo de las pruebas, incluyendo la limpieza y preparación de muestras de basalto, el análisis petrográfico para la serie de experimentos (TS1 – TS3) en este capítulo los experimentos a condiciones estándar (B1 – B3; TS1 – TS3), condiciones de alta presión (C1 – C3). También se describe el procedimiento para el análisis semicuantitativo del agua. El último capítulo (3) aborda los resultados obtenidos por difracción de rayos X de polvos, espectroscopía infrarroja y Raman, así como microscopía electrónica de barrido (SEM), así como su discusión. Finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo donde se da a conocer que los basaltos mexicanos exhiben reactividad frente al CO₂ de acuerdo con los resultados de la difracción de rayos-X y espectroscopía infrarroja, lo que indica un posible potencial para el almacenamiento de CO₂ en este tipo de rocas.

Introducción

En México la principal fuente de energía proviene del sector de hidrocarburos, la cual se considera como una de las dos principales industrias emisoras de CO₂ en México¹. La reducción de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera, principal gas de efecto invernadero (GEI), es un reto que el país debe asumir, impulsando proyectos de investigación para aplicar la Tecnología CCUS (por sus siglas en Inglés; *Carbon Capture, Use and Storage*), como una opción viable para enfrentar, junto con otras medidas, el calentamiento global. Evitar la acumulación excesiva de este gas en la atmósfera y lograr que las diferentes industrias, en colaboración con el gobierno y los centros educativos y de investigación, inviertan en nuevos mercados, así como la implementación de tecnologías para la captura, uso y almacenamiento de CO₂ es una responsabilidad que distintos países en el mundo han tomado como un compromiso en años recientes en convenciones sobre cambio el climático.

Se conoce que las formaciones geológicas profundas, con ciertas características de porosidad y permeabilidad, que presenten roca sello, esto es, que no permitan la fuga del fluido, son los sitios idóneos para el almacenamiento de CO₂, como por ejemplo, los yacimientos de hidrocarburos. En la industria petrolera el CO₂ puede representar una fuente importante para adicionar energía extra al yacimiento mediante su inyección y así seguir produciendo aceite, es decir, un Método de Recuperación Mejorada, (EOR por sus siglas en inglés *Enhanced Oil Recovery*). La combinación del almacenamiento de CO₂ con la recuperación mejorada de petróleo, potencialmente podría propiciar ingresos adicionales de la recuperación de petróleo o gas.

Otro ejemplo de formaciones geológicas que pueden emplearse para almacenar CO₂ son los basaltos. La efectividad del almacenamiento depende, entre otras cosas, del medio poroso, de la capacidad de la roca a permitir el paso de fluido a través de este medio y de la existencia de una roca sello que no permita fugas, por lo que una forma de mejorar la estabilidad a largo plazo es a través de la formación de minerales carbonatados por dar resistencia, estabilidad termodinámica y un almacenamiento benigno de carbono. La mineralización de CO₂ se puede mejorar al inyectarse dicho gas disuelto en agua y/o inyectándose en rocas como los basaltos y rocas ultramáficas.²

Es necesario evaluar las formaciones geológicas existentes en nuestro país para estimar el potencial de almacenamiento con el que se cuenta, y así implementar con seguridad el uso de tecnología CCUS y garantizar el almacenamiento “permanente” del CO₂. El almacenamiento de CO₂ en formaciones geológicas profundas en el mar o en la tierra utiliza muchas de las tecnologías desarrolladas por la industria petrolera y del gas y ha demostrado ser económicamente viable en condiciones específicas para los yacimientos de petróleo y gas y las formaciones salinas.³

En 2018, nuestro equipo de trabajo reportó en el trabajo de Cantú Apodaca “Análisis de factibilidad para la eliminación de dióxido de carbono mediante la formación de carbonatos a través de baltos” el estudio y análisis técnico de la factibilidad de la eliminación de CO₂ al ser inyectado en basaltos mexicanos, donde se comprendió el mecanismo por el cual los basaltos reaccionan con el CO₂, además se estudió la tecnología CarbFix, en Islandia.** Se identificaron las principales zonas emisoras de CO₂ en México, así como las formaciones geológicas existentes y con potencial de almacenamiento almacenadoras. Posteriormente, se hizo una comparación del método de CarbFix con otros métodos de almacenamiento para determinar si es factible desarrollar proyectos similares en México. Este trabajo se realizó con muestras de basalto recolectadas de dos formaciones; del vulcanismo máfico a intermedio del Plioceno Tardío-Cuaternario y la del Arco Volcánico andesítico del Mioceno, en las coordenadas Hexadecimales con Longitud: 98°05'13.8"W, Latitud: 19°41'24.4"N y las coordenadas decimales tienen una Longitud: -98.087166 y Latitud: 19.690107.. Las técnicas empleadas en este trabajo fueron; análisis petrográfico, difracción de rayos-X de polvos, fluorescencia de rayos-X y análisis de sólidos disueltos.

** El proyecto CarbFix fue formalmente presentado el 29 de septiembre de 2007 como un programa piloto académico-industrial, desarrollado para evaluar la factibilidad del secuestro mineral in-situ de CO₂ en rocas basálticas, y que dio como resultado la demostración de que la mineralización *in situ* del CO₂ en basaltos se puede dar en menos de 2 años.

Hipótesis

Con base en los trabajos e investigaciones realizados en Islandia a través del proyecto CarbFix, es posible asumir que los basaltos mexicanos podrían presentar propiedades adecuadas para la interacción del CO₂ con minerales presentes en los basaltos y su transformación a carbonatos, en medio acuoso, a partir de iones divalentes de Fe²⁺(FeO) Mg²⁺ (MgO) y Ca²⁺ (CaO), siendo esto uno de los métodos más efectivos de almacenamiento de CO₂, evitando su escape hacia la atmósfera.

Objetivos

General

Analizar a nivel de laboratorio la transformación de basaltos mexicanos, a partir de su interacción con CO₂ en medio acuoso, en minerales carbonatados.

Objetivos Específicos

Estudiar los cambios que ocurren en la composición del basalto al ser sometido a presión elevada en presencia de CO₂ gas, así como en presencia de CO₂ acuoso.

Evaluar las diferencias existentes en la roca basáltica al ser expuesta a CO₂ acuoso a condiciones estándar y a condiciones de presión y temperatura elevadas cercanas al punto crítico.

Analizar y caracterizar los minerales que resulten de las pruebas tanto en medio acuoso como en sólido.

Capítulo 1: Antecedentes

Calentamiento global y gases de efecto invernadero (GEI)

1.1.1 Clima y cambio climático

El clima se refiere al promedio en las condiciones de la atmósfera, las cuales son producto de la evaluación de observaciones de largos periodos de tiempo, generalmente no inferiores a 30 años, conocidos como Normales Climatológicas, en un área determinada.⁴ Hoy en día se piensa en el clima como un estado cambiante de la atmósfera, mediante sus interacciones con los mares y continentes, en diversas escalas de tiempo.

Según la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA, por sus siglas en inglés), el cambio climático responde a fluctuaciones a largo plazo de la temperatura, las precipitaciones, los vientos y los demás componentes del clima en la Tierra. Naciones Unidas define el cambio climático como una alteración del clima, atribuible directa o indirectamente a la actividad humana, que altera la composición de la atmósfera global y que se suma a la variabilidad climática natural observada durante periodos de tiempo comparables. Finalmente, la meteorología llama cambio climático a la alteración de las condiciones predominantes.

Los factores determinantes del clima se refieren a las condiciones físicas y geográficas que son relativamente constantes en el tiempo y en el espacio y que influyen en el clima en aspectos relacionados con la transferencia de energía y calor. Los de mayor importancia son la latitud, la elevación y la distancia al mar. Otros factores que intervienen en las variaciones del clima son las corrientes marinas, la cobertura vegetal, los glaciares, los grandes lagos, los ríos y la actividad humana.⁵

El clima variará en las escalas de tiempo y de espacio, esta variabilidad se refiere a las fluctuaciones observadas en el clima, alrededor de una condición promedio, durante periodos de tiempo relativamente cortos, ocasionada ya sea por forzamientos internos, como inestabilidad en la atmósfera y/o el océano; o por forzamientos externos, como un cambio en la radiación solar recibida, cambios en las características del planeta, como la concentración de gases de efecto invernadero o cambios en el uso del suelo, etc., a causa de la acción del hombre. La variación observada en el clima durante periodos continuos por décadas se llama cambio climático.⁶

Cabe notar la diferencia entre variabilidad climática y cambio climático, la primera se presenta cuando con cierta frecuencia un fenómeno (temporal y transitorio) genera un comportamiento anormal del clima, mientras que por otra parte el cambio climático no es un proceso temporal y tampoco puede verificarse en el tiempo revisando datos climáticos, por ejemplo, la temperatura.

1.1.2 Calentamiento global

El calentamiento global se entiende como el incremento gradual de la temperatura del planeta en consecuencia al aumento de la emisión de ciertos gases de efecto invernadero. Por otro lado, es un término utilizado habitualmente en dos sentidos: Es el fenómeno observado que muestra en promedio un aumento en la temperatura de la atmósfera terrestre y de los océanos en las últimas décadas. También es una teoría que predice, a partir de proyecciones basadas en simulaciones computacionales, un crecimiento futuro de la temperatura.

En los últimos 160,000 años, el incremento de la temperatura media global y de las concentraciones de CO₂ han llevado un curso bastante parecido. La concentración de CO₂, en la atmósfera, que era de 0,018% al final de la última glaciación, subió a 0.028% hacia 1800 y hoy es, como indica la Tabla 1, de 0.033%.

1.1.3 La atmósfera

La atmósfera es un sistema complejo en donde reacciones físicas y químicas se llevan a cabo constantemente. Ésta es compuesta por nitrógeno (N_2), oxígeno (O_2), argón (Ar), vapor de agua (H_2O), y gases traza que incluyen dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), ozono (O_3). Varios gases juegan papeles importantes en la atmósfera a pesar de estar presentes en concentraciones relativamente bajas.

Tabla 1. Composición actual de la atmósfera (% en volumen)⁷

<i>Composición</i>	<i>Volumen (%)</i>
Nitrógeno, N_2	78.0030
Oxígeno, O_2	20.9900
Argón, Ar	0.93400
Dióxido de carbono, CO_2	0.03300
Neón, Ne	0.01500
Helio, He	0.00520
Metano, CH_4	0.00020
Kriptón, Kr	0.00001
Hidrógeno, H_2	0.01000
Monóxido de carbono, CO	0.05000

La atmósfera de la Tierra se extiende a más de 560 km por arriba de la superficie terrestre y se divide en cuatro capas, cada una tiene propiedades físicas distintas. La mayoría de los procesos climáticos ocurren en la tropósfera, la capa más baja de la atmósfera (de 8 a 16 km por arriba de la superficie de la Tierra), aquí la temperatura disminuye alrededor de 6.5 °C por cada kilómetro de altura; la siguiente capa es la estratósfera, donde la temperatura aumenta con la altitud por la absorción del ozono de los rayos solares, cerca del 90 % del contenido de ozono en la atmósfera lo encontramos en esta sección. En la tercera capa de la atmósfera, la mesósfera, la temperatura nuevamente disminuye con el incremento de la altura alcanzando hasta -93 °C a una altitud de 85 km; arriba de este nivel, en la termósfera, una vez más la temperatura aumenta con la altitud, aumentando a más de 1,700 °C, Figura 1.

La atmósfera ejerce una presión en la superficie igual al peso del aire que lo cubre. La presión disminuye a medida que aumenta la altitud, ya que la masa del aire que lo cubre disminuye. Cae de forma exponencial porque el aire es compresible. La mayor parte de la masa de la atmósfera se comprime en sus capas más bajas. Aproximadamente la mitad de la masa de la atmósfera se encuentra en los 5.5 kilómetros más bajos y el 99% está dentro de los 30 kilómetros más bajos.

Los gases de efecto invernadero están presentes de forma natural en la atmósfera, y no todos los componentes de esta son responsables de este efecto, ya que varios de los gases que provocan este efecto son producto de la actividad humana.

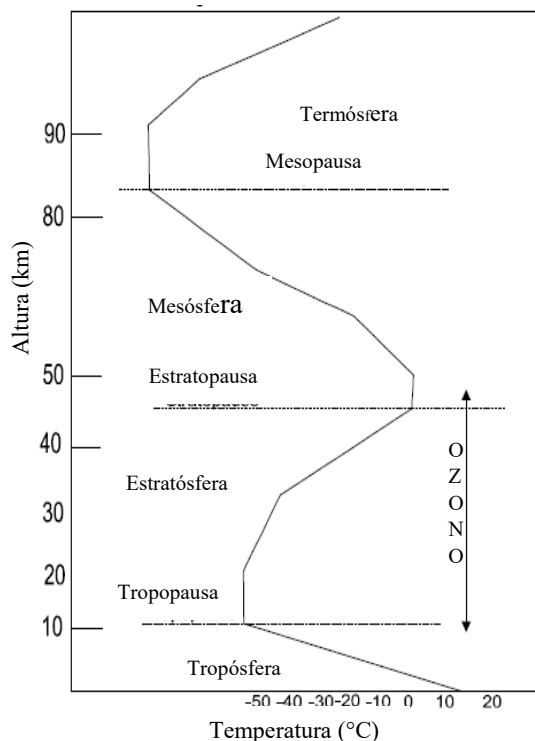


Figura 1. División de las capas de la atmósfera.

Generalmente, se considera el dióxido de carbono (CO₂), vapor de agua (H₂O), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), los compuestos clorofluorocarbonos (CFC) y el ozono troposférico como los gases que provocan el efecto invernadero (GEI). El vapor de agua es el gas que más contribuye al efecto invernadero, sin embargo, al estar vinculado al clima, es el menos relacionado por actividad humana, debido a que la evaporación depende de la temperatura de la superficie, y que el vapor de agua atraviesa la atmósfera en ciclos muy rápidos, de una duración por término medio de uno cada ocho días.²

En el caso del ozono, éste no es emitido directamente a la atmósfera, sino que se crea por reacciones fotoquímicas en las que participan sustancias conocidas como “precursores” (compuestos orgánicos volátiles no metálicos (COVNM), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), y en menor medida, metano (CH₄)) que tienen su origen en los procesos de combustión.

1.1.4 Efecto invernadero

El efecto invernadero es el fenómeno por el cual la atmósfera de la Tierra retiene la radiación solar a causa de la presencia de gases como CO₂, metano, y vapor de agua, en la atmósfera, eso permite la entrada de luz solar y a la vez la absorción de calor de la radiación proveniente superficie de la Tierra, resultando en altas temperaturas.

La atmósfera está constituida por diferentes tipos de gases, los cuales se comportan de manera diferente, por ejemplo, cada uno absorbe de manera selectiva (a diferente longitud de onda) energía. La atmósfera tiene bajo poder de absorción, pero debido al ozono absorbe significativamente la radiación ultravioleta, o radiación de onda corta, la cual procede del sol y es el principal responsable del fenómeno de efecto invernadero. Así mismo, la atmósfera

tiene buena capacidad para absorber la radiación infrarroja o de onda larga procedente de la Tierra y gracias a la presencia del vapor de agua, el dióxido de carbono y otros gases traza como el metano y el óxido nitroso.

En el efecto invernadero natural de la Tierra, la luz del sol entra a la atmósfera y se refleja, absorbe o simplemente atraviesa. La luz solar que pasa a través de la atmósfera es absorbida por la superficie de la Tierra o reflejada de vuelta al espacio. La superficie de la Tierra se calienta después de absorber esta luz solar y emite radiación de longitud de onda larga a la atmósfera. Parte de esta radiación atraviesa la atmósfera y va al espacio, pero el resto puede ser reflejado de vuelta a la superficie terrestre o absorbida por los gases de efecto invernadero, causando que el planeta se caliente.

Los gases de efecto invernadero (GEI), son aquellos componentes gaseosos de la atmósfera capaces de atrapar y re-emitar hacia el espacio la radiación infrarroja emitida por la superficie de la Tierra, en forma de calor. Esta capacidad depende de su estructura molecular y su tiempo de residencia en la atmósfera, antes de ser transformado en otro compuesto, como el metano a dióxido de carbono, para luego este ser absorbido por los océanos y plantas.

Los GEI están clasificados como directos e indirectos

Directos: contribuyen al efecto invernadero tal y como se emiten hacia la atmósfera, estos son el dióxido de carbono (CO₂), el óxido nitroso (N₂O), el metano (CH₄) y los compuestos halogenados.

Indirectos: son los que pueden influir en la concentración atmosférica de otros gases, aquí se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_x), los compuestos orgánicos volátiles distintos al metano y el monóxido de carbono (CO).

1.1.5 Dióxido de carbono CO₂

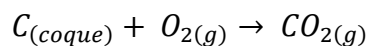
El dióxido de carbono es el GEI más importante asociado a actividades antropogénicas.

Existen dos equilibrios químico-naturales del CO₂, 1) la atmósfera y el mar y 2) la vegetación. Cada uno de estos equilibrios supone de hecho el intercambio anual de unos cien mil millones de toneladas métricas de dióxido de carbono⁷.

En relación con el ciclo del carbono, el CO₂ juega un papel importante. Algunas actividades humanas que producen emisiones de este gas son el consumo de combustibles fósiles, la tala y quema de bosques, así como por diversos procesos industriales, por ejemplo, la fabricación de cemento o la generación de energía eléctrica.

El CO₂ se encuentra distribuido sobre la superficie de la Tierra a concentraciones de aproximadamente 0.033% ó 330 ppm. Comercialmente, el CO₂ tiene usos como refrigerante (hielo seco), en las bebidas carbonatadas, y en los extinguidores de fuego.

La mayoría del CO₂ comercial es recuperado de procesos de producción de etanol por fermentación, fabricación de amoníaco y la combustión de coque u otros combustibles que contienen carbono.



A temperatura normal, el dióxido de carbono gaseoso no es reactivo. La molécula de dióxido de carbono es relativamente estable y no se descompone fácilmente en compuestos más simples. Sin embargo, se puede llevar a cabo cierta descomposición mediante el uso de alta temperatura, luz ultravioleta o descarga eléctrica. Las reacciones entre el dióxido de carbono y otras sustancias generalmente se efectúan sólo a alta temperatura o mediante el uso de catalizadores.

El creciente consumo de combustibles fósiles a nivel mundial ha producido un incremento en la concentración de CO₂ en la atmósfera en el último siglo, con concentraciones en la atmósfera de 397 ppm a 413.92 ppm en 2019⁸ y aumenta de manera constante 1.9 ppm por año.

El cambio extremo en el clima en diversos sectores de la actividad humana es lo que llevan a las instituciones gubernamentales a buscar soluciones al cambio climático.

En 1979 tuvo lugar la primera Conferencia Mundial sobre el Clima, donde por primera vez la comunidad científica debatía el problema del cambio climático. Una de las consecuencias de esta conferencia fue una serie de conferencias científicas y políticas: Villach, Toronto, (*Conference Statement*, 1988), Ottawa, Tata, La Haya, Noordwijk, El Cairo y Bergen (1989) y la Segunda Conferencia Mundial sobre el Clima (1990). En este año se creó el IPCC, Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, y tuvo lugar la primera Asamblea General de la ONU sobre cambio climático.

Para 1997, se llevó a cabo el Protocolo de Kyoto, uno de sus principales objetivos fue que, las principales economías del mundo aceptaran el protocolo, con lo que reducirían sus emisiones de GEI por debajo del 5% con respecto al del año 1990, dentro de un periodo entre los años 2008 y 2012.

Emisiones de CO₂ en México

En México la principal fuente de energía proviene de los hidrocarburos, la cual es una de las dos principales industrias emisoras de CO₂¹, en México el 71% de los GEI corresponden a este gas, seguido del metano con 21%.

El Gobierno de México, firmó en 1992 el Protocolo de Kioto y para la decimoctava Conferencia de las Partes sobre cambio climático (COP18) se refrendó el segundo periodo de vigencia desde enero de 2013 hasta diciembre de 2020.⁹

En marzo de 2014 la Secretaría de Energía (SENER) publicó un Mapa de Ruta Tecnológica (MRT), junto con la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), Petróleos Mexicanos (PEMEX), la Comisión Federal de Electricidad (CFE), y dos de las más importantes universidades del país, la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y el Instituto Politécnico Nacional (IPN).

Reducir las emisiones dióxido de carbono en las industrias es un reto que el país debe tomar, y prepararse para sobresalir ante el auge de ser proambiental. Estas industrias, en colaboración con el gobierno y los centros educativos y de investigación, deben invertir en nuevos mercados que den opciones a contrarrestar los daños al medio ambiente y la implementación de tecnologías para la captura, uso y almacenamiento de CO₂ es un ejemplo de la responsabilidad que distintos países en el mundo han tomado como un compromiso en años recientes en convenciones sobre cambio el climático; tal es el caso del Acuerdo de París y el Protocolo de Kioto entre los más sobresalientes. Particularmente,

En 2015, México emitió 683 millones de toneladas de dióxido de carbono equivalente (MtCO₂e) de GEI. Este es el resultado de la actualización del “Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero (INEGYCEI)” que presenta el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) en apego al Artículo 74 de la Ley General de Cambio Climático.

Del total de las emisiones, 64% corresponden al consumo de combustibles fósiles; 10% se originaron por los sistemas de producción pecuaria; 8% provinieron de los procesos industriales; 7% se emitieron por el manejo de residuos; 6% por las emisiones fugitivas por extracción de petróleo, gas y minerías y 5% se generaron por actividades agrícolas. En el inventario también se contabilizaron 148 MtCO₂e absorbidas por la vegetación,

principalmente en bosques y selvas. El balance neto entre emisiones y absorciones para el año 2015 fue de 535 MtCO₂e.

En 1990, las emisiones de GEI en México fueron 445 MtCO₂e. Es decir, entre 1990 y el 2015 las emisiones de México aumentaron un 54%, con una tasa de crecimiento anual (TCMA) de 1.7%. No obstante, la TCMA del 2010 al 2015 disminuyó a 0.8%.¹⁰

Para el 2015 los factores de emisión considerados por el INECC según el tipo de sector son los siguientes:

Generación eléctrica

Se toman en cuenta las centrales eléctricas de la Comisión Federal de Electricidad (CFE) y las operadas por los Productores Independientes de Energía (PIE) para servicio público. Estas centrales dan uso a los combustibles fósiles, por lo que se reportan emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O.

Petróleo y Gas

Se integran y se reportan las emisiones provenientes de la producción, transporte, el procesamiento y uso de hidrocarburos por Petróleos Mexicanos (PEMEX), en estos se incluyen fuentes de emisión como equipos de combustión, quemadores, separadores, venteo en plantas de amoníaco, de etileno y de gas natural. Se estiman emisiones de CO₂ y CH₄ por la quema de combustibles para ciertos equipos, se incluyen también estimados de fugas de CO₂ y CH₄ que existan en la producción, el venteo, quema y distribución de hidrocarburos.

Fuentes móviles de autotransporte y no carreteros

Se tiene en cuenta una estimación de CO₂, CH₄ y N₂O generados por la combustión interna del autotransporte a gasolina y diésel, así como también los vehículos no carreteros de los sectores de aviación, ferroviario, marítimo, de la construcción y agrícola.

Industria

En el sector industrial se reportan las emisiones por el uso de combustibles fósiles de los procesos industriales que generan emisiones a partir de la transformación de materias primas en productos, mediante procesos químicos y físicos; y las emisiones fugitivas por el minado y manejo del carbón (minería). Las industrias reportadas son: cemento, siderúrgica y química.

Se consideran también las emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O por la quema de combustibles en las diferentes industrias; CO₂, CH₄, N₂O, HFC, y SF₆ por procesos industriales; y CH₄ por emisiones fugitivas del minado y manejo del carbón (minería).

Agropecuaria

Se presentan las emisiones de CH₄ y N₂O de las actividades pecuarias: fermentación entérica proveniente del ganado y manejo del estiércol; así como las de las actividades agrícolas: manejo de suelos, cultivo de arroz y quema en campo de residuos de cosechas. También, se incluyen las emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O por el uso de combustibles con fines energéticos, utilizados principalmente en maquinaria fija.

Uso del suelo, cambio de uso del suelo y silvicultura

En el sector que comprende el uso del suelo, cambio de uso del suelo y silvicultura (USCUSS), se reportan las emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O generadas por los tipos de usos del suelo, según reporta el INEGI: tierras forestales,

pastizales, tierras agrícolas, asentamientos y otras tierras. También se reportan las emisiones por incendios forestales y pastizales.

Residuos sólidos urbanos y peligrosos

En el sector residuos sólidos urbanos y peligrosos, se estiman las emisiones provenientes de la disposición final de residuos sólidos urbanos (RSU), quema a cielo abierto, tratamiento biológico e incineración de residuos peligrosos.

Mientras que para los sectores residencial y comercial se reportan las emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O por el consumo de gas natural, gas L.P., queroseno, diésel y CH₄, y N₂O por la quema de leña.

Almacenamiento de CO₂

La necesidad de reducir las emisiones de CO₂ generadas por actividades humanas, hace que el almacenamiento de este gas en formaciones geológicas profundas resulte ser un proceso atractivo ya que se evita su fuga de vuelta a la atmósfera. Desde el año 2008, México ha emprendido diversas acciones con la intención de poder implantar la tecnología de Captura, Uso y Almacenamiento de CO₂ (CCUS). Esta tecnología tiene el propósito de reducir las emisiones de dióxido de carbono hacia la atmósfera capturándolo y posteriormente almacenarlo de forma segura y permanente.¹

El almacenamiento de CO₂ comprende la inyección en yacimientos maduros de petróleo y gas, formaciones geológicas de basaltos, formaciones salinas profundas y capas de carbón económicamente inexplotables.

El almacenamiento de CO₂ en formaciones geológicas profundas tanto en mar o en tierra utiliza muchas de las tecnologías desarrolladas por la industria petrolera y del gas y ha demostrado ser económicamente viable en condiciones específicas para los yacimientos de petróleo y gas y las formaciones salinas, pero todavía no para el almacenamiento en capas de carbón inexplotables.³

De los depósitos de hidrocarburos existen los que aún tienen hidrocarburo explotable y donde el CO₂ se utiliza como un método de recuperación mejorada (EOR por sus siglas en inglés). Gran parte del CO₂ que se inyecta para la recuperación mejorada de petróleo se produce del petróleo crudo, el cual es separado y luego reinyectado al yacimiento. Parte del CO₂ inyectado para propósitos de EOR retenido dentro del yacimiento, reduciendo las emisiones de CO₂ en la atmósfera.

1.1.6 Formaciones salinas

También conocidos como acuíferos salinos profundos, son formaciones de rocas sedimentarias que se encuentran a grandes profundidades y que están saturadas de salmueras, esto es importante dado que las profundidades que se procuran para la inyección de CO₂ es de más de 800 m, debido a que a esas condiciones de presión el gas se mantendría en estado supercrítico. En comparación con otros tipos de almacenamiento, este método es más factible por su disponibilidad de almacenamiento que puede llegar a ser de hasta 10,000 Gt en el mundo.¹¹ Otra posibilidad de almacenamiento de CO₂ en las profundidades oceánicas, incluye la formación de hidratos sólidos de CO₂ y/o de lagos de CO₂ líquido en el fondo del mar, junto con la disolución de minerales alcalinos, como la piedra caliza, para neutralizar la acidez producida por el CO₂.³ El CO₂ capturado podría potencialmente inyectarse directamente en las profundidades oceánicas y, en su mayor parte, permanecer aislado de la atmósfera durante centenares de años. Esto podría realizarse transportando el CO₂ al lugar de almacenamiento mediante gasoductos o barcos, donde sería inyectado en la columna de agua del océano o en el fondo del mar.

1.1.7 Almacenamiento en vetas de carbón económicamente inexplotables

Este proceso es similar al modo auxiliar de activación de carbono en la eliminación de impurezas del aire o el agua. El CO₂ inyectado en fase gaseosa, por medio de pozos, fluirá en el sistema a través de los macroporos del carbón, difundiendo en la matriz de este. Al adsorberse el CO₂ en la superficie de los microporos del carbón liberando gases con una menor afinidad por el carbón (como el CH₄). La superficie del carbono tiene una atracción química preferente para la adsorción de CO₂ en comparación al metano con una relación 2:1, favoreciendo esto a la recuperación de hidrocarburos. Por lo tanto, el CO₂ puede usarse para aumentar la recuperación del metano en capas de carbón (CBM, por sus siglas en inglés). Puede ser muy rentable, ya que la eliminación adicional de metano puede contrarrestar el costo de la operación de almacenamiento de CO₂. El potencial mundial total de CBM se estima en alrededor de 2 trillones de metros cúbicos estándar, con un potencial de almacenamiento de aproximadamente 7.1 billones de toneladas de CO₂ vinculado.¹¹

La permeabilidad del carbón es uno de los factores determinantes en la selección del lugar de almacenamiento ya que esta propiedad puede variar amplia y generalmente disminuye con la profundidad como resultado de la disminución de los macroporos debido a la compactación producida por los estratos superiores, la mayoría de los pozos con producción por medio de yacimientos de carbón en el mundo tienen menos de 1000 m de profundidad.

1.1.8 Yacimientos de petróleo y gas

El sistema petrolero se conforma de la roca generadora, roca almacenadora, roca sello, roca trampa y la sincronización en el tiempo de todos los elementos anteriores, resaltando que, para fines del almacenamiento, contar con una roca sello evita la fuga de los fluidos dentro del yacimiento promoviendo entonces que el CO₂ no escape del depósito.

Para este tipo de almacenamiento se llenan con CO₂ los espacios que quedan vacíos del yacimiento por el gas o aceite que ya fue explotado, estos fluidos petroleros tienden a acumularse en trampas geológicas y no fugarse, lo que hace a los yacimientos de hidrocarburos uno de los primeros candidatos para ser almacén.

Otra ventaja de este tipo de almacenamiento es que ya se tiene un historial con datos adquiridos alrededor de la vida productora de los yacimientos y se cuenta con una caracterización completa, incluso se desarrollan programas de simulación que predicen el comportamiento de un fluido en el yacimiento, igualmente ya existen las instalaciones e infraestructura que facilita la inyección y bombeo del CO₂.

Es necesario entonces evaluar las condiciones en las que se encuentran estos yacimientos maduros, además se debe conocer la integridad de la roca sello para prevenir migración de fluidos a través del medio poroso, así como las condiciones de los pozos, es decir, si estos son aptos para adaptarse y/o rehabilitarse para la inyección de fluidos.

Un punto importante y que requiere de desarrollo es la seguridad del almacenamiento, no todo el gas inyectado permanecerá en los yacimientos, dado que es un almacenamiento físico y no existe una reacción entre la roca y el gas, por lo que el CO₂ queda atrapado más no fijado. Adicionalmente la fuga del CO₂ inyectado a la atmósfera queda en función de la vida útil de la central de inyección. El monitoreo de estos sitios juega un papel importante para conocer el comportamiento del CO₂ en el medio del entrapamiento. De manera general el monitoreo tiene una duración de 20 a 30 años.

1.1.9 Recuperación mejorada de petróleo

La recuperación mejorada de aceite con inyección de CO₂ aumenta el factor de recuperación de la inicial que se produce con la recuperación primaria y secundaria.

La inyección de dióxido de carbono ha reportado grandes volúmenes de recuperación de aceite tanto de baja como de alta viscosidad, este método ha llegado a obtener recuperación de aceite comparable con el empleo de solventes completamente miscibles con el aceite crudo.¹² El aumento del aceite recuperado se debe a que existe reducción en la viscosidad y expansión volumétrica, efecto del CO₂ en el aceite.

Existen distintos métodos en que el CO₂ puede ser inyectado, esto va a depender de las características particulares del yacimiento:¹³

- A. Inyección continua: Es la manera más simple de inyección; el CO₂ es inyectado de manera continua en el yacimiento hasta que la relación de gas producido con el aceite sea demasiado elevada para que el costo de producción se considere que ya no es económicamente el más viable.
- B. Dióxido de Carbono seguido por un gas: Este proceso inicia con la inyección de CO₂ hasta que un volumen preseleccionado del mismo ha sido inyectado en el yacimiento; y el gas que es menos caro que el dióxido de carbono, es usado como el fluido fundamental de manejo.
- C. Inyección simultánea/alternada de CO₂ y agua (WAG): Esta variación generalmente empieza con un pequeño bache de CO₂ seguido por una inyección simultánea o alternada de CO₂ y agua, hasta que el volumen predeterminado de CO₂ ha sido inyectado.
- D. Dióxido de carbono seguido por agua: Después de que se ha realizado la inyección del volumen calculado del CO₂, el agua es usada para desplazar el CO₂ a través del yacimiento. De la misma forma que ocurre en el procedimiento WAG, se toman en cuenta los siguientes parámetros: tamaño del bache, la relación que va a tener el volumen de CO₂ inyectado con el volumen de agua inyectada y el número de baches. El agua que es inyectada provee un control de movilidad y colabora en prevenir una entrada temprana de CO₂ en los pozos productores. Una de las ventajas que va a tener este tipo de inyección, es que mejora el barrido areal del flujo del CO₂ mediante la reducción de la permeabilidad relativa del CO₂. Otra ventaja el WAG es la reducción en los requerimientos diarios de CO₂ dado que se inyecta CO₂ en algunos pozos. Como desventaja se puede encontrar que este tipo de inyección provoca problemas de segregación, por esto la movilidad la movilidad del aceite y la eficiencia de recuperación puede decrecer.
- E. Combinación de CO₂/Inyección de solvente (LPG, condensado): El proceso de inyección de CO₂ puede también incluir la inyección de solventes como un gas natural, como el H₂S o el SO₂. En general, la razón principal para poder usar un solvente es que este ayuda a mantener la miscibilidad a través del yacimiento. Otras razones que tienen que ver son, el cambio a la viscosidad, y la dispersión (esto ocurre por un flujo no uniforme y existe cuando hay movimiento del fluido a través del medio poroso). Según Taber y Martin (1983) la permeabilidad no es un factor crítico si la estructura es relativamente uniforme. Por otro lado, las características del aceite crudo son muy importantes. Una alta gravedad específica, baja viscosidad del aceite con un alto porcentaje de C₂-C₇ es esencial para alcanzar la miscibilidad.
- F. Combinación de CO₂/Inyección de calor: Bajo algunas circunstancias, el calor y el CO₂ pueden ser inyectados juntos. En yacimientos con crudos de baja gravedad API, la combinación resulta en un efecto sinérgico en la recuperación de aceite.
- G. Proceso Huff & Puff: Este proceso se aplica a yacimientos depresionados, el CO₂ es inyectado en el pozo en una condición inmisible. Teóricamente el CO₂ desplaza a gran parte del agua móvil dentro del pozo, al mismo tiempo evita al aceite en el lugar. El CO₂ será absorbido por el aceite y el agua remanente. El agua absorberá el CO₂ con rapidez, pero solamente en una cantidad limitada, de manera inversa, el aceite puede

absorber un volumen significativo de CO₂, aunque es un proceso mucho más lento. Por esta razón el pozo productor es cerrado y este tiempo de cierre se denomina “periodo de empate o saturación”.

Almacenamiento geológico en basaltos

En el mundo existen lugares potenciales para el almacenamiento geológico, tanto en superficie como en el mar, los pronósticos sobre el espacio de almacenamiento varían mucho, pero se calcula que existe el espacio suficiente para cubrir varias décadas a cientos de años de emisiones de CO₂ basándose en el ritmo actual de las emisiones. Además, gran parte de las centrales eléctricas y de las demás fuentes industriales de emisión existentes se sitúan a menos de 300 km de zonas con potencial de almacenamiento.¹⁴³

La caracterización, la selección y la predicción del rendimiento de un lugar son fundamentales para conseguir un almacenamiento geológico satisfactorio. Antes de seleccionar un lugar, las condiciones geológicas deben ser estudiadas a fin de determinar si la roca proporcionará un almacenamiento efectivo de acuerdo con sus características mineralógicas, así como permeabilidad y porosidad.

A gran escala los proyectos que se han llevado a cabo en basaltos o se encuentran en fase experimental, son CarbFix, en Islandia, Big Sky cerca de Wallula, en Estados Unidos, y en fase experimental aún sin inyectar CO₂ en la formación objetivo, en la provincia volcánica del Deccan en India.¹⁵

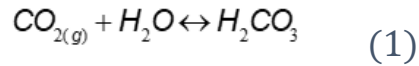
El almacenamiento permanente de CO₂ en rocas ígneas es factible y ha sido probado por el proyecto CarbFix en Islandia, cuya fase piloto duró más de una década y consistió en crear la base para la fijación de dióxido de carbono en el subsuelo a través de la carbonatación in situ, basaltos, y la demostración de esta tecnología mediante la fijación de aproximadamente 200 toneladas de CO₂ inyectado como minerales de carbonato durante 2012 y 2013. Los resultados de las pruebas indican que aproximadamente el 90% del CO₂ inyectado se mineralizó en menos de un año, sin ninguna fuga de gas detectada.¹⁶

El proceso de carbonatación mineral, es la fijación del CO₂ en forma de mineral carbonatado ya sea en forma de calcita (CaCO₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂), magnesita (MgCO₃), siderita (FeCO₃) y soluciones sólidas de Mg-Fe. En el proyecto CarbFix se capturan las emisiones de CO₂, provenientes de una planta geotérmica, la cual genera electricidad a buena parte del país. Los GEI son disueltos en agua, a una profundidad de entre 400–800 m, formando ácido carbónico (H₂CO₃), y al entrar en contacto con los basaltos, se disuelven los cationes divalentes de calcio, magnesio y hierro, promoviendo la precipitación de carbonatos minerales.²

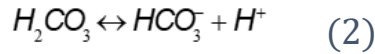
El CO₂ se disuelve en agua a condiciones de presión y temperatura críticas, que en el caso de CO₂ son 31.1 °C y 72.8 atm, ya que a condiciones estándar 1 tonelada de CO₂ ocupa 509 m³, y en estado supercrítico puede ocupar aproximadamente 1.39 m³ (35°C y 98.69 atm)¹⁷, favoreciendo esto a la necesidad del poco espacio disponible en el subsuelo, sumado a que en el estado supercrítico la viscosidad del CO₂ se comporta como un gas aunque la densidad sea como la de un líquido, ayudando a la inyección dado que la permeabilidad de la formación al CO₂ en estado supercrítico es mucho mayor que al agua.

La carbonatación mineral requiere la combinación de H₂CO₃ con metales para formar minerales carbonatados. Con pocas excepciones, los metales requeridos son cationes divalentes, incluidos Fe²⁺(FeO), Mg²⁺(MgO) y Ca²⁺(CaO). Las fuentes de cationes más abundantes para este proceso son los minerales y vidrios de silicato. La evidencia experimental y de campo sugiere que el paso más lento y, por lo tanto, que limita la velocidad de la fijación del carbón en las rocas de silicato, como la roca basáltica, es la disolución de los minerales de silicato y los vidrios que liberan los cationes divalentes.

Antes de inyectarse CO₂ este debe disolverse en agua, de acuerdo con

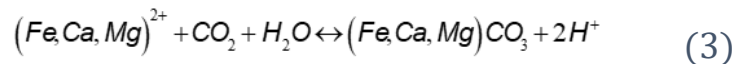


Que a su vez el ácido carbónico resultante se disocia en



Los protones liberados de esta reacción (2) disminuyen el pH del agua. El pH de la solución dependerá de la presión parcial del CO_2 , de la temperatura, la alcalinidad, y de la salinidad del agua. De acuerdo con los datos de campo reportados en el proyecto CarbFix, la solubilidad del CO_2 incrementa proporcionalmente con la presión parcial del CO_2 , a temperaturas bajas, y a salinidades también bajas. Por ejemplo, al evaluar tres tipos de agua: 1) pura, 2) subterránea y 3) de mar, se observó que a 25 bar de presión de CO_2 , la demanda de agua para disolver completamente el CO_2 es de 27 toneladas de agua pura por cada tonelada de CO_2 y 31 toneladas de agua de mar por cada tonelada de CO_2 .²

Ahora bien, las rocas basálticas son ricas en cationes divalentes, como Fe^{2+} (FeO) Mg^{2+} (MgO) y Ca^{2+} (CaO). A condiciones de oxidación de bajas de temperatura y con y pH de neutro a alto, las aguas subterráneas de las rocas basálticas son ricas en cationes metálicos divalentes, como el Ca^{2+} y el Mg^{2+} . Bajo condiciones oxidantes, la concentración de hierro es baja, pero su concentración puede ser elevada en condiciones reductoras. Los metales disueltos podrían reaccionar con el CO_2 para precipitar minerales de carbonato de acuerdo con:



Para que la fracción de cationes divalentes que precipitan en carbonatos supere a los minerales secundarios (óxidos, arcillas y zeolitas) se deben ajustar los sistemas de inyección de acuerdo a tres factores: las áreas superficiales de reacción, las velocidades de inyección y la presión parcial del CO_2 .¹⁸

Las rocas máficas y ultramáficas son abundantes en el mineral forsterita (MgSiO_4). Durante la exposición a agua desionizada y CO_2 , a condiciones superiores a las supercríticas (120 °C y 78.94 atm), la forsterita se transforma en su mayoría en magnesita, en un periodo de entre 6 y 8 días.¹⁹

El producto resultante de esta reacción es la magnesita (MgCO_3), la cual se obtiene entre 100 y 200°C, su formación incrementa con la actividad del ion carbonato (CO_3^{2-}), y disminuye con el incremento de la concentración del CO_2 (decremento del pH). La baja precipitación de la magnesita es consecuencia de la baja disolución de la forsterita (Mg_2SiO_4), lo cual sugiere a éste como el paso limitante en la carbonatación mineral en rocas ultramáficas.¹⁹

Por otro lado, se realizaron experimentos para determinar la liberación de metales traza y tóxicos a partir de los basaltos, en medio acuoso con valores de pH bajos (~4.5). Se observó que la tasa de disolución de este tipo de iones es hasta 4 órdenes de magnitud menor que la disolución de los iones divalentes; Fe^{2+} (FeO) Mg^{2+} (MgO) y Ca^{2+} (CaO). De manera general, los elementos contaminantes no sobrepasaron la recomendación de la OMS para el estándar del agua potable, sin embargo, se encontró que los niveles de Al, Cd, Mn y sobre todo As, sí excedieron los niveles recomendados. Cabe destacar que esto se observó en una etapa temprana y a pH alto, una vez que el PH disminuyó, más tarde durante el experimento, la disolución de elementos tóxicos se disminuyó, e incrementó la disolución de los iones responsables de la carbonatación.¹⁹

Propiedades de las rocas basálticas

1.1.10 Rocas ígneas

Prácticamente todas las rocas ígneas se originan derritiendo material a cierta profundidad dentro de la Tierra. Todas las rocas terrestres que ahora encontramos en la superficie de la Tierra se derivaron inicialmente del manto, aunque algunas han pasado por uno o más ciclos de sedimentación subsecuente, procesos metamórficos y/o ígneos.²⁰

El enfriamiento del magma es importante porque contribuye al aspecto físico que tendrá la roca ígnea. Conforme se enfría el material los iones del magma se acomodan en estructuras cristalinas ordenadas y van perdiendo movilidad.

Los primeros minerales que son formados tienen más espacio para crecer por lo que tienden a tener caras cristalinas mejor desarrolladas a diferencia de los últimos que rellenan el espacio sobrante, dando lugar a sólido de silicatos. El enfriamiento lento promueve la creación de cristales grandes y el enfriamiento rápido tiende a formar cristales más pequeños.

Casi todas las rocas ígneas están compuestas principalmente de minerales del grupo de los silicatos, que son los más incluidos en la serie de Bowen (Figura 2): olivino, piroxeno, hornblenda, biotita, moscovita, feldespato alcalino, plagioclasa y cuarzo. De estos, los primeros cuatro son máficos (de magnesio + hierro férrico) y los últimos cuatro (y los feldespatoideos presentes) son minerales félsicos (de feldespato + sílice). En general, el félsico se refiere a los silicatos de color claro, mientras que el máfico se refiere a los más oscuros. Además de estos minerales principales, puede tener otros minerales accesorios como apatita, zircón, esfeno, epidota, un óxido o sulfuro, o un producto de alteración de silicato como la clorita²¹.

Una clasificación ígnea moderna se basa en tres puntos de observación:

- Observaciones petrográficas cualitativas (presencia o ausencia de cuarzo)
- Datos petrográficos cuantitativos (porcentaje de cuarzo en la roca)
- Composición química (posición en un diagrama TAS)

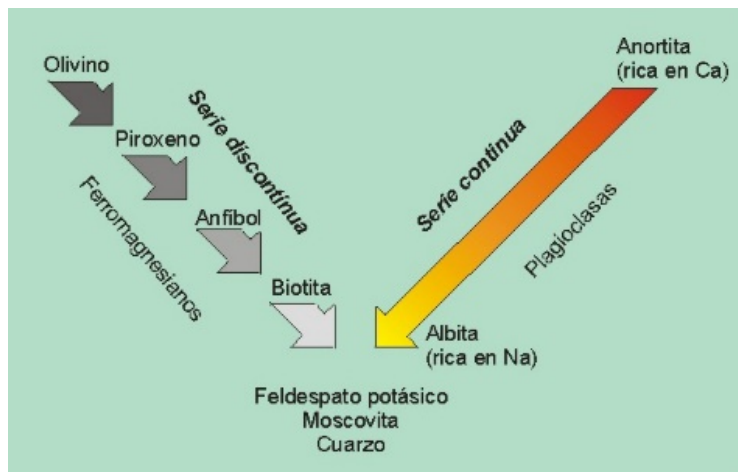


Figura 2. Diagrama Serie de Bowen.

1.1.11 Basaltos

Por definición, un basalto es una roca ígnea máfica de grano fino, que consiste esencialmente en augita + plagioclasa cálcica y olivino.²²

El basalto es una roca volcánica que se formó a partir de actividad volcánica efusiva, en la cual se solidificaron las corrientes de lava. Debido al enfriamiento rápido de las lavas el grano de este tipo de roca es fino, en tonos gris oscuro y verde oscuro a casi negro. Los minerales que contiene consisten en más del 50 % de feldespatos plagioclasas y el resto de silicatos ferromagnesianos. Muchos basaltos son demasiado finos para permitir la identificación microscópica segura de cada mineral presente, y pueden tener una matriz vidriosa de la cual uno o más minerales latentes no han cristalizado. Al ser rocas básicas, los basaltos necesariamente tienen contenidos de SiO₂ dentro del rango de 45%–52%.

Las plagioclasa son un grupo de minerales que varían de albita (Na(AlSi₃O₈)) a la anortita (Ca(Al₂Si₂O₈)). De los silicatos ferromagnesianos, el más común es la augita (Ca(Mg, Fe, Al)((Al, Si)₂O₆)) mineral del grupo de los piroxenos.

En la tabla 2 se hace un resumen de las características mineralógicas de los basaltos.

Tabla 2. Características mineralógicas de basaltos.²²

<i>Minerales esenciales</i>	<i>Augita Plagioclasa cálcica (An > 50 mol %)</i>
Minerales tipo	Piroxenos Olivino NB piroxenos bajo en calcio y feldespatoides nunca coexisten en basaltos.
Minerales accesorios comunes	Minerales de óxido como cromita, titanomagnetita o ilmenita (a menudo reportados simplemente como "opacos", ya que no son distinguibles en la luz transmitida); Apatita.
Minerales secundarios comunes (alteración o bajo grado de metamorfismo)	Serpentina o iddingsita reemplazando al olivino. Esmectita reemplazando varios minerales o vidrios. Clorita o uralita reemplazando piroxeno. Sericitita o epidota reemplazando a la plagioclasa.

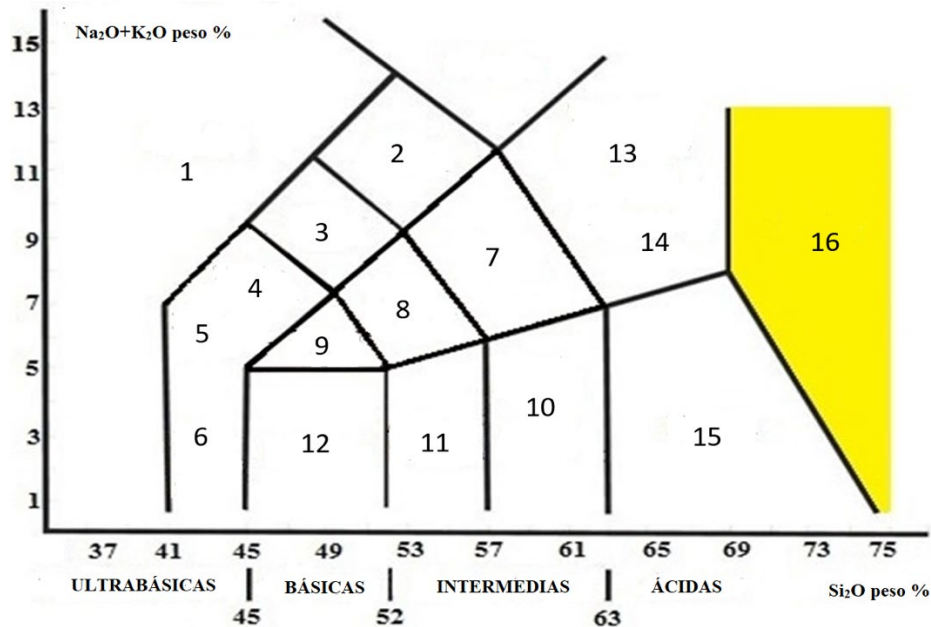


Figura 3. Esquema de TAS para la división entre series de rocas volcánicas subalcalinas y alcalinas. (1) Foidita, (2) Tefrifonolita, (3) Fonotefrita, (4) Tefrita ($O < 10\%$), (5) Basanita ($O > 10\%$), (6) Picrobasalto, (7) Traquiandesita, (8) Traquiandesita basáltica, (9) Traquibasalto, (10) Basalto, (11) Andesita basáltica, (12) Traquiandesita, (13) Andesita, (14) Traquita ($O < 20\%$), (15) Traquidacita ($O > 20\%$), (16) Dacita, (17) Riolita.

Formaciones de basalto en México

Existen grandes volúmenes de rocas máficas en la superficie terrestre, ejemplos de esto son los basaltos en Columbia River en EE.UU. con un volumen de $200,000 \text{ km}^3$ y los basaltos en Siberia con un volumen mayor a $1,000,000 \text{ km}^3$.² Islandia es la mayor masa de tierra encontrada en superficie con alrededor de $103,000 \text{ km}^2$ y su mayoría compuesta de rocas basálticas ($\sim 90\%$) y que prácticamente todo el territorio es potencial almacenador de CO_2 ,²³ y que donde actualmente el proyecto académico-industrial CarbFix se ha logrado implementar exitosamente de manera comercial. También se reconoce que México tiene un volumen importante de basaltos con potencial de mineralización de CO_2 como se muestra en la Figura 4.

La Faja Volcánica Transmexicana (FVTM) es de las provincias geológicas con mayor contenido de rocas basálticas, que a su vez se encuentra cercana a los principales focos de emisión de CO_2 de acuerdo a las áreas localizadas por el Mapa de la Ruta Tecnológica de CCUS en México en 2014, y que probablemente sea la región con mayor número de investigaciones geológicas y geofísicas pero que incluso así no se puede decir que esté debidamente y completamente estudiada.

La FVTM es un arco magmático que se extiende desde las costas del Pacífico en San Blás, Nayarit y Bahía de Banderas, Jalisco, hasta las costas del Golfo de México en Palma Sola, Veracruz, y que tiene aproximadamente $1,000 \text{ km}$ de longitud y una amplitud irregular entre los 80 y 230 km ²⁴, encontrándose los volúmenes de basalto más importantes en el sector Oeste y disminuyendo hacia el Este, con los mayores afloramientos en los estados de Nayarit y Jalisco. También existen las áreas en Tenancingo, Malinalco, Tlaxcala, Puebla, así como el campo volcánico Michoacán-Guanajuato, que tienen espesores desde 10 hasta 70 m , sin representar un volumen importante.¹⁵

El conocimiento actual que se tiene sobre las estructuras geológicas en México no es completo, a pesar de los avances en herramientas de exploración que van ofreciendo más información, sigue siendo complejo obtener una

descripción amplia de la geología nacional. Para considerar las rocas basálticas mexicanas de FVTM como un método prospectivo para el almacenamiento geológico de CO₂, es necesario comprender sus características físicas, químicas, petrofísicas, geológicas y petrogénesis.

La demanda de roca para el secuestro de mineral de carbono es grande. Se necesitan al menos 5.9 toneladas de forsterita o 8.8 toneladas de vidrio basáltico para fijar una tonelada de carbono, suponiendo que el mineral y el vidrio se disuelven completamente y que todos los cationes divalentes terminen en carbonatos.²⁵

Tabla 3. Descripción de las características de las formaciones de basaltos en México e Islandia.

México (FVTM) ^{26 24}	Islandia ²³
<ul style="list-style-type: none"> • Es un arco magmático, constituido por alrededor de 8,000 estructuras volcánicas y algunos cuerpos intrusivos. La provincia es de aproximadamente de 1,000 km de longitud y tiene una amplitud irregular de entre 80 y 230 km. • La FVTM cuenta con una geoquímica heterogénea, ya que estos se generaron de varios derrames a distintas profundidades. Cuenta con basaltos calcialcalinos. • No se conocen espesores de las formaciones por lo que no es posible estimar el volumen de almacenamiento de CO₂. Debido a su naturaleza genética, se puede inferir que no son mayores a los 250 m. 	<ul style="list-style-type: none"> • Es una dorsal oceánica que se eleva a más de 3,000 m sobre el fondo marino circundante, así como plumas del manto que ascienden por convección y cubre aproximadamente 350,000 km². • La geoquímica en las formaciones de Islandia es homogénea. Cuenta con basaltos toleíticos generados a partir de una fusión por descompresión de un manto empobrecido. • Los volúmenes de almacenamiento de CO₂ son significativamente considerables respecto a la FVTM, debido al proceso de extensión, lo cual permitió la acumulación del material magmático de manera continua y sin ninguna obstrucción.

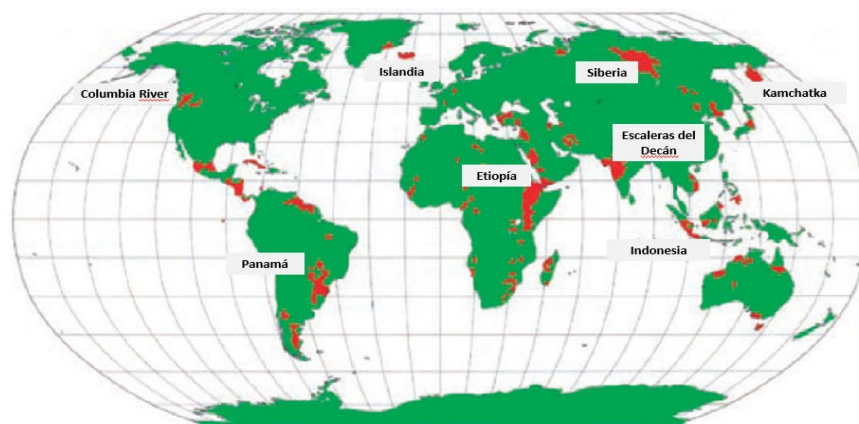


Figura 4. Ubicaciones de basaltos continentales que podrían servir como sitios de carbonatación mineral (Oelkers et al. 2008).

Capítulo 2: Metodología

Previamente, se desarrolló en nuestro grupo de investigación la tesis titulada “Análisis de la factibilidad para la eliminación de dióxido de carbono mediante la formación de carbonatos a través de basaltos” del ingeniero Erick Cantú Apodaca²⁷ donde se recolectaron siete muestras diferentes de basalto de la superficie (T-01 a T-07) correspondientes a edades desde: a) Volcanismo máfico a intermedio del Plioceno Tardío-Cuaternario (<3My) y b) Arco volcánico andesítico del Mioceno (~ 19-10 My). Estas formaciones se ubican entre los estados de Puebla, Tlaxcala e Hidalgo. Como se muestra en las siguientes secciones, las muestras T-03, T-05 y T-06 se seleccionaron debido a sus propiedades para los experimentos de inyección de CO₂. T-03, fue recogido en: Longitud: 98 ° 06'54.2"W, Latitud: 19 ° 38'15.2" N (Longitud: -98.115055 y Latitud: 19.63757); T-05 y T-06 se recolectaron en: Longitud: 98 ° 05'13.8 "O, Latitud: 19 ° 41'24.4" N (Longitud: -98.087166 y Latitud: 19.690107), ver la Figura 5. En el trabajo previo se describe el procedimiento del trabajo realizado con las muestras T-03 y T-05 a condiciones de presión y temperatura estándar y con una menor cantidad de CO₂.

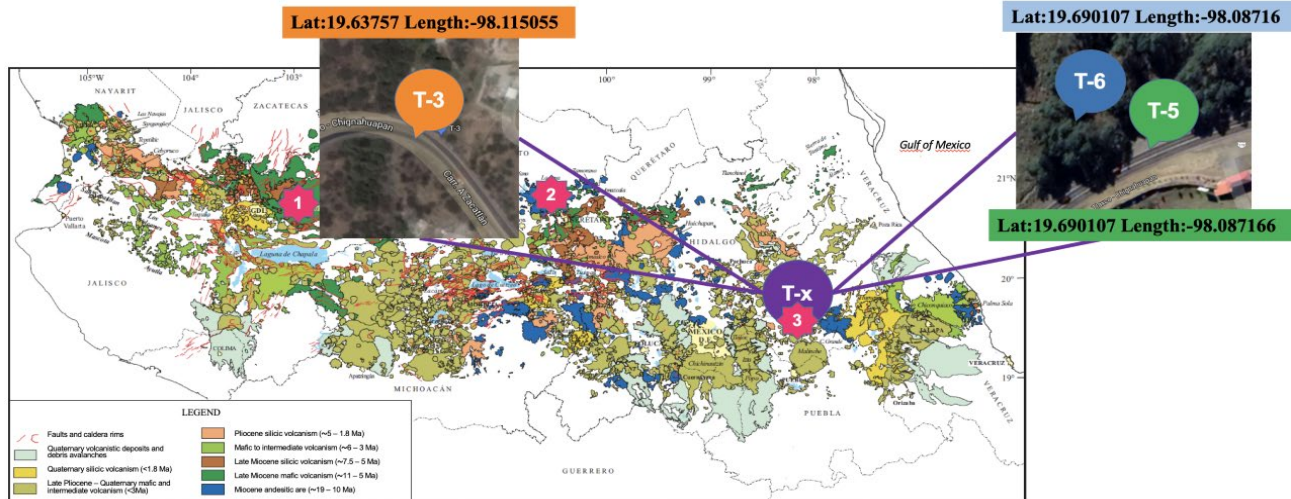


Figura 5. Las estrellas rojas 1, 2 y 3, así como T-x representan las zonas con **mayor** potencial de almacenamiento de CO₂ en México y la zona donde se colectaron las muestras. T-01 a T-07, respectivamente.

En este trabajo se realizaron pruebas con muestras del basalto recolectado (T-06), éstas se pulverizaron en algunos casos y en otros se prepararon láminas delgadas, todas las muestras fueron sometidas a condiciones atmosféricas, así como a altas presiones y temperaturas críticas para el CO₂, 72.82 atm y 31.04 °C respectivamente.

Los basaltos se consideran rocas básicas debido al bajo contenido de sílice (SiO₂). Según la literatura, las muestras más reactivas para la mineralización de CO₂ deben exhibir un bajo contenido de silicatos (<50 wt%), lo que confiere las propiedades ácidas de las muestras.²² Vale la pena mencionar que, la muestra T-06 presenta menos del 50% de aluminosilicatos, también exhibe un buen porcentaje de iones divalentes (CaO, MgO, FeO), que son necesarios para la mineralización de CO₂ en carbonatos, mostrados como calcita (CaCO₃) y/o dolomita (CaMg(CO₃)₂).

Por lo tanto, la muestra T-06 se empleó para realizar todos los experimentos descritos en las siguientes secciones, ver tabla 4, la cual se obtuvo en el trabajo de Cantú Apodaca.²⁷ La técnica empleada para la selección de las muestras a utilizar fue fluorescencia de rayos-X, y sólo se determinaron los elementos indicados en la tabla, por lo que no existe información de otros elementos mayores. Cabe señalar que las muestras son muestras superficiales e intemperizadas.

Las muestras previas a la inyección de CO₂ se caracterizaron, en condiciones atmosféricas, por: 1) Microscopía petrográfica utilizando un equipo de, 2) Difracción de rayos X en polvo (PXRD) utilizando un equipo RX Bruker AX5 D8 Advance, 1 ° / min, potencia 30 kV, 30 mA, lámpara de Cu 3) Fluorescencia de rayos X que emplea con un equipo Neko QC + de Rigaku; Tubo de rayos X: ánodo de Ag, 4W; Detector: SDD; Medio ambiente: Aire,y 4) Espectroscopia infrarroja (IR) con un equipo Bruker Alpha platinum-ATR 12140840 en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Los sólidos antes y después de cada serie experimental se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), así como espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX) para identificar los minerales primarios y secundarios, en un microscopio JEOL JSM-7800F del Instituto de Física de la UNAM.

Tabla 4. Resultados de análisis de fluorescencia de rayos-X para T-06. En gris se muestra el promedio de la composición y en azul la composición de las tres corridas realizadas.

<i>T-06</i>		
ID	Promedio %wt	Desviación Estándar %
SiO	47.503	0.0556
Al ₂ O ₃	12.205	0.1927
FeO, Fe ₂ O ₃	6.683	0.0137
MgO	4.473	0.6864
CaO	6.058	0.0093
Na ₂ O	3.824	0.8319
#	ID	Resultado %
1	SiO	47.461
1	Al ₂ O ₃	12.020
1	FeO, Fe ₂ O ₃	6.688
1	MgO	5.324
1	CaO	6.049
1	Na ₂ O	2.907
2	SiO	47.582
2	Al ₂ O ₃	12.123
2	FeO, Fe ₂ O ₃	6.664
2	MgO	4.453
2	CaO	6.070
2	Na ₂ O	3.645
3	SiO	47.466
3	Al ₂ O ₃	12.471
3	FeO, Fe ₂ O ₃	6.696
3	MgO	3.643
3	CaO	6.054
3	Na ₂ O	4.921

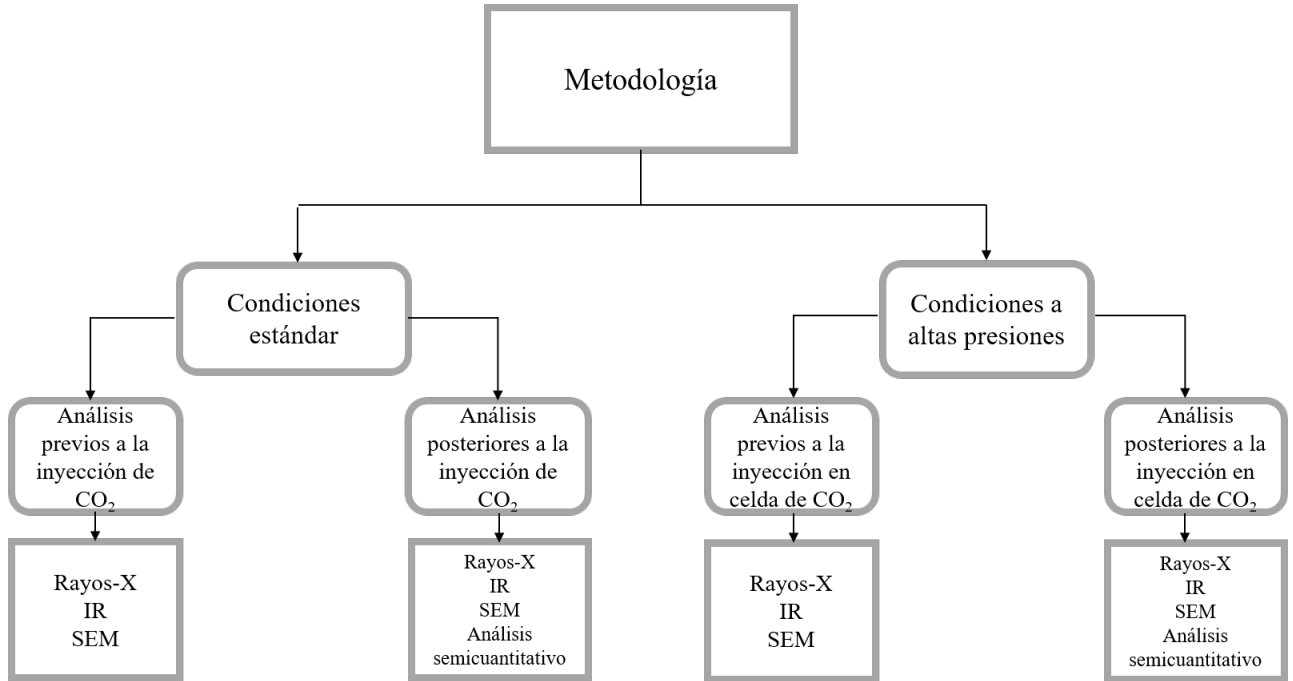


Figura 6. Diagrama de flujo para la metodología en la experimentación.

Limpieza de muestras

Se trabajaron con cuatro trozos y pedacería de T-06 los cuales presentaron menor contaminación debida a la intemperización de las muestras. A continuación, se describe el procedimiento de limpieza de las muestras: se pesaron estas muestras en una balanza antes y después de cepillar las muestras de roca para quitar exceso de polvo. Posteriormente, se limpiaron con agua destilada y se continuó cepillando para remover más residuos. Finalmente se cepillaron las muestras con isopropanol. Después de la limpieza las muestras se pesaron nuevamente.

Las muestras de roca se sumergieron en isopropanol hasta quedar completamente cubiertas y se dejaron reposando sumergidas por 24 h. Una vez pasado este tiempo, las muestras se introdujeron en un horno a una temperatura de 130°C por 24 h, el peso de las muestras se registró nuevamente.

Tres de las muestras fueron empleadas para la preparación de láminas delgadas. Mientras que la cuarta muestra fue empleada para experimentos de burbujeo de inyección de CO₂, en agua, y el resto de la pedacería se pulverizó para emplearse en el resto de los experimentos.

Burbujeo de CO₂ en agua a condiciones estándar (B1-B3)

Se suspendieron 300 mg de T-06, en un vaso de precipitados de vidrio de 50 mL, por triplicado, el volumen de agua empleado fue de 20, 30 y 40 mL de agua destilada para las pruebas **B1**, **B2** y **B3**, respectivamente. La fuente de CO₂ fue un cilindro con 99.5%, el gasto al que se inyectó el gas fue de 1.65 L/min durante tiempos distintos de exposición como se puede ver en la Tabla 13. Posterior a la inyección, el vaso de precipitados fue sellado para evitar, en la medida de lo posible fugas de gas y mantener la mayor cantidad disuelto en el agua. Antes y después

de cada burbujeo se midió el pH con un potenciómetro HANNA, modelo HI991301. Al término de cada burbujeo el vaso se selló por 72–96 h.

Al concluir los ciclos de inyección de CO₂, se filtró el sólido remanente. Las aguas madre y los sólidos pesaron y almacenaron para su análisis posterior.

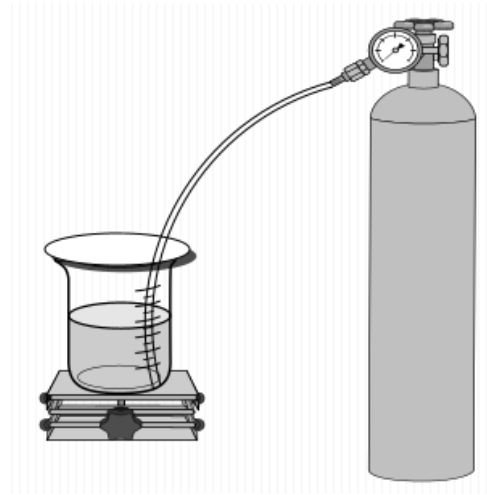


Figura 7. Esquema del sistema de burbujeo de CO₂.

Inyección de CO₂ a presión elevada (C1', C1-C3)

Para las pruebas a alta presión se utilizó una celda tipo Hoke #8HD1G de acero inoxidable, que soporta hasta 124 bar o 1800 psi de presión y con una capacidad de 4.55 L. La celda se conectó a dos válvulas, una Whitey SS-3LRF2 de hasta 344.74bar y una válvula Grove ¼ resistente de presiones y temperaturas de hasta 413.69 bar y 45.5 a 65.5 °C respectivamente, la primera válvula se conectó a un manómetro para conocer las presiones dentro de la celda, y la segunda funcionó como válvula de alivio, ver Figura 8.



Figura 8. Sistema para pruebas a altas presiones y temperaturas.

La celda se cargó con 300 mg de T-06, hielo seco (1,000 g) para los tres experimentos **C1**, **C2** y **C3**, y agua, 1,000 g agua (hielo) para **C1**, 2,000 g para **C2** y 500 g para **C3**. Para el caso del experimento **C1** únicamente se utilizó T-06 y hielo seco a manera de control. Una vez que se introdujo la muestra y los fluidos a la celda, ésta se cerró y se dejó alcanzar temperatura ambiente. La presión en el manómetro incrementó hasta aproximadamente 900 psi, entonces se cubrió la celda con las mantillas de calentamiento para incrementar la temperatura hasta 50°C. Debido a que la celda estaba completamente sellada, no fue posible medir el pH dentro de ésta, por lo que se utilizó el trabajo de Laryrn W. Diamond et al, el cual se encuentra disponible en www.geo.unibe.ch/diamond²⁸ a través de éste se obtuvo la concentración (molalidad [mol/kg]) para cada condición de presión y temperatura medidas en el sistema. De la misma forma no se pudo medir temperatura dentro de la celda, pero se midió con ayuda de un termómetro láser, en la parte baja de la celda donde se acumuló el agua con el hielo seco disuelto.

Análisis semicuantitativo de sólidos disueltos

Para analizar el contenido de sólidos disueltos en agua principalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{2+} , también conocido como análisis de dureza del agua, se utilizó la determinación de iones divalentes empleando EDTA (ácido etilendiamino-tetra-acético). El EDTA es un ácido débil para el cual $\text{pKa}_1 = 0.0$, $\text{pKa}_2 = 1.5$, $\text{pKa}_3 = 2.0$, $\text{pKa}_4 = 2.66$, $\text{pKa}_5 = 6.16$, $\text{pKa}_6 = 10.24$, dónde los primeros 4 valores se refieren a los protones ácidos que se perderán con mayor facilidad (ácidos carboxílicos; $-\text{COOH}$) y los últimos 2 a los últimos a los grupos de amonio ($-\text{HN}^+$). Para realizar la determinación de iones divalentes es necesario partir de un pH alcalino, de por lo menos 10.

El proceso consiste en agregar la solución EDTA al compuesto que se desea analizar, y si este contiene Ca^{2+} , Mg^{2+} o Fe^{2+} , el EDTA sufrirá una desprotonación (pérdida de H^+ por hidrólisis) de los grupos carboxílicos y de amonio, haciendo posible la formación de complejos estables 1:1, es decir por cada Ca^{2+} , Mg^{2+} o Fe^{2+} que se tenga el EDTA perderá un H.

El EDTA (también conocido como Y) forma con los iones metálicos, complejos 1:1, dando lugar a la siguiente reacción para el caso de iones divalentes:



Los complejos del EDTA con los cationes divalentes son muy estables en soluciones básicas, es por esto que se debe usar un buffer que mantenga el valor del pH estable. La valoración directa de los iones metálicos con EDTA es posible siempre que se disponga de algún método adecuado para la detección del punto final, para el Mg^{+2} se determina empleando el indicador metalocrómico llamado negro de eriocromo T (NET) ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$) y para la valoración del Ca^{2+} usando murexida ($\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6$, o $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_6 \cdot \text{NH}_3$).

2.1.1 Preparación de soluciones

La preparación de las soluciones amortiguadoras se llevó a cabo de la manera siguiente:

- A. Para la solución buffer a pH 10 se mezclaron 50 mL de una solución 0.1 M de solución bórax (9.53 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en 1 L H_2O) con 18.3 mL de 0.1 M de solución de NaOH (4 g NaOH en 1 L H_2O) y se diluyó hasta 100 mL con agua destilada. El cálculo de las cantidades necesarias en gramos de cada sustancia fueron las siguientes:

$$18.3 \text{ mL NaOH} \times \frac{0.1 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{40 \text{ g}}{\text{mol}} = 0.0732 \text{ g NaOH} \quad (5)$$

$$50 \text{ mL Borax} \times \frac{0.025 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{381.37 \text{ g}}{\text{mol}} = 0.4767 \text{ g Borax} \quad (6)$$

Para preparar el indicador negro eriocromo T se mezclaron en un vaso de precipitados 15 mL de trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$), 5 mL de etanol (C_2H_5OH), Y 0.1 g de negro eriocromo T. La mezcla se agitó hasta obtener un color uniforme azul. La disolución resultante se almacenó en un recipiente de vidrio ámbar para cubrirlo de la luz.

Para preparar el indicador murexida se utilizaron 25 g de NaCl, los cuales fueron molidos en un mortero y se agregaron piscas de murexida, hasta que la mezcla tomó un color rojizo/rosa. Igualmente, se guardó en un recipiente de vidrio ámbar para evitar el paso de luz.

La preparación de solución de EDTA 0.01 M inició con el cálculo de la cantidad necesaria de sal disódica de EDTA.

$$(X) \text{ mL EDTA} \times \frac{0.01 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{292.24 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = (Y) \text{ g EDTA} \quad (7)$$

Donde:

X es la cantidad de solución EDTA que se quiere obtener en mililitros

Y es la cantidad necesaria de sal disódica de EDTA en gramos que se requiere

292.24 g/mol es la masa molecular de la sal disódica de EDTA

Para este experimento se buscó obtener 100 mL de solución, entonces

$$100 \text{ mL EDTA} \times \frac{0.01 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{292.24 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.29224 \text{ g EDTA} \quad (8)$$

En un matraz aforado de 100 mL, se ocupó 20 mL de agua destilada, se añadieron los gramos calculados de EDTA y se agitó continuamente hasta que el EDTA se disolvió completamente (el EDTA se disuelve lentamente); luego se completó el volumen con agua destilada hasta la marca del matraz.

2.1.2 Determinación de iones Mg^{2+}

En un vaso de precipitados se colocó 50 mL del agua carbonatada resultante de la inyección de CO_2 y con ayuda de un agitador magnético se mezcló agregando 0.25 mL del buffer pH 10 y después 0.15 mL de negro de eriocromo T. La solución EDTA se agregó gota a gota a la muestra de agua sin dejar de agitar hasta que hubo un viraje de color de púrpura a azul.

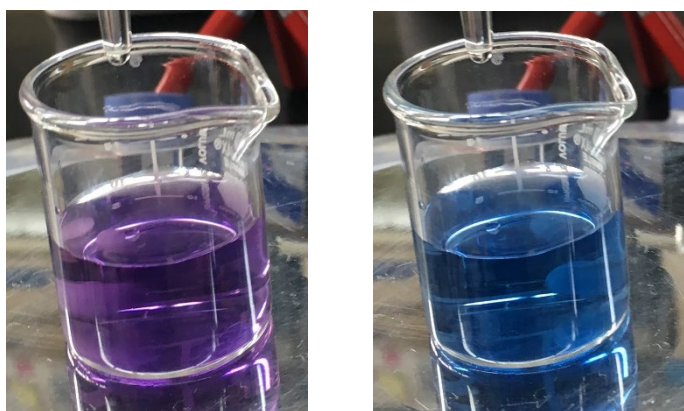


Figura 9. Titulación colorimétrica con NET, se observa el antes (izquierda) y después (derecha) del cambio de color.

La ecuación (9) se utilizó para conocer la cantidad de EDTA necesaria para quelatar a los iones divalentes libres en la solución, en este caso magnesio; posteriormente se sustituyó en la ecuación (10) para obtener la cantidad de Mg disueltos en el medio acuoso.

$$\frac{(x) \text{ mL EDTA} \times 0.01 \text{ mol}}{100 \text{ mL}} \times \frac{292.24 \text{ g EDTA}}{\text{mol}} = (y) \text{ g EDTA} \quad (9)$$

$$\frac{(y) \text{ g EDTA} \times 0.01 \text{ mol}}{\frac{292.24 \text{ g}}{\text{mol}} \text{ EDTA}} \times \frac{24 \text{ g Mg}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{1 \text{ mol EDTA}} = (z) \text{ g Mg} \quad (10)$$

Donde:

x es la cantidad de mL consumidos de EDTA durante la titulación.

y es el valor en g de los mL consumidos de EDTA durante la titulación.

z la cantidad de Mg en gramos en el agua.

Finalmente, para calcular la concentración en ppm del ion se sustituyen los gramos de Mg en (11)

$$\frac{\text{g Mg}}{1000 \text{ L}} = (m) \text{ ppm} \quad (11)$$

2.1.3 Determinación de iones Ca^{2+}

En un vaso de precipitados se colocó 50 mL del agua muestra, se disolvieron con una agitación constante de 0.1 a 0.15 mL de la solución de trietanolamina al 30% (V/V), después 4 mL de la solución de KOH al 20% (P/V), con papel indicador se corroboró un valor de pH entre 12 y 13 que se debe tener constante para posteriormente agregar el indicador murexida, del cual se agregaron pizcas hasta que hubo un cambio de color a ligeramente rosado/rojizo, evitando un color muy intenso. La solución de EDTA se agregó gota a gota a la muestra de agua sin dejar de agitar hasta que hubo un viraje de color de rojizo a lila.

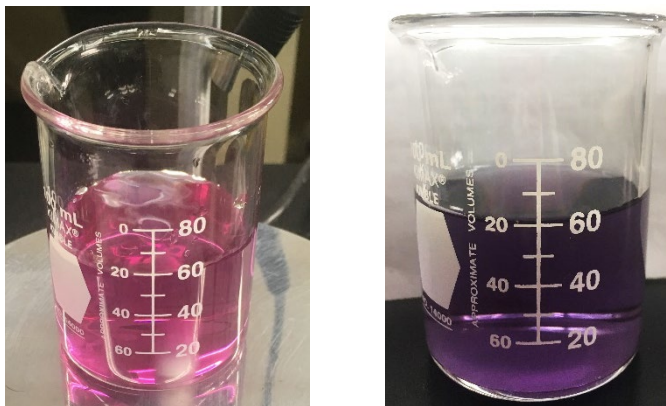


Figura 10. Titulación colorimétrica con murexida, se observa el antes (izquierda) y después (derecha) del cambio de color.

La ecuación (12) se utilizó para conocer la cantidad de EDTA necesaria para quelatar a los iones divalentes libres en la solución, en este caso calcio; posteriormente ese valor se empleó en la ecuación (13) para obtener la cantidad de Ca disuelto en el medio acuoso.

$$\frac{(x) \text{ mL EDTA} \times 0.01 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{292.24 \text{ g EDTA}}{\text{mol}} = (y) \text{ g EDTA} \quad (12)$$

$$\frac{(y) \text{ g EDTA}}{\frac{292.24 \text{ g EDTA}}{\text{mol}}} \times \frac{40 \text{ g Ca}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{1 \text{ mol EDTA}} = (m) \text{ g Ca} \quad (13)$$

Donde:

x es la cantidad de mL consumidos de EDTA durante la titulación.

y es el valor en g de los mL consumidos de EDTA durante la titulación.

m la cantidad de Mg en gramos en el agua.

Inyección de CO₂ en láminas delgadas

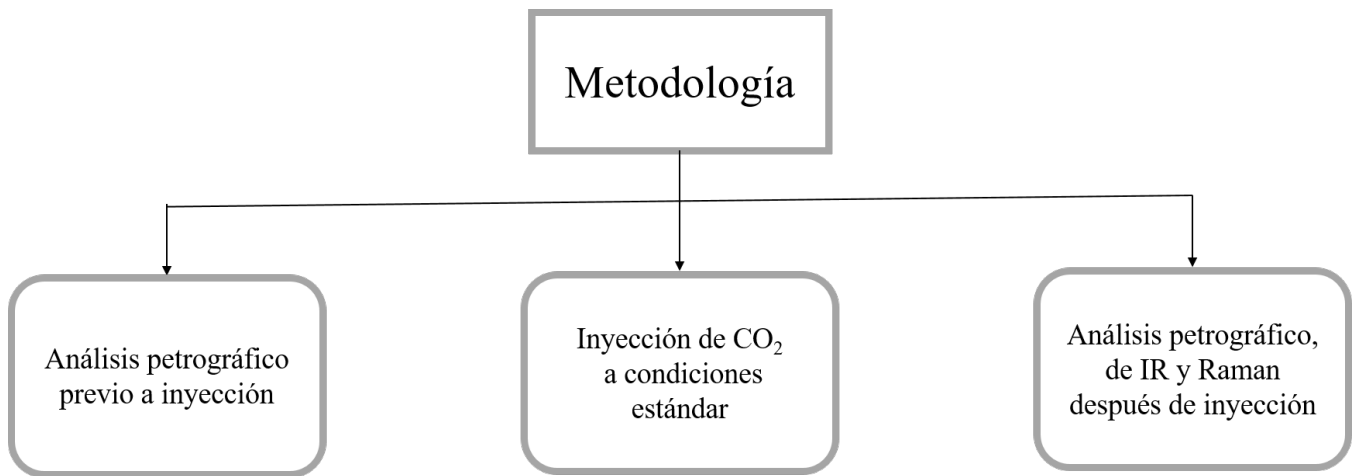


Figura 11. Diagrama de flujo de metodología de trabajo.

2.1.4 Elaboración de láminas delgadas

Se trabajó con las tres secciones seleccionadas de la muestra T-06 para realizar láminas delgadas, se etiquetaron como; TS1, TS2 y TS3. Las láminas delgadas se prepararon en el Instituto de Geología, UNAM, en el taller de laminación.

Las secciones se marcaron al tamaño de la lámina en donde se colocarían, enseguida se utilizó una cortadora para obtener la medida correcta. Posteriormente, las muestras se lijaron de una cara, para poder pegar las muestras a un portamuestras de vidrio, con ayuda de soluciones abrasivas, una rueda pulidora y agua para limpieza se pulieron las tres muestras hasta que la superficie de la roca reflejará de manera uniforme la luz, es decir que no tuviera zonas opacas, y con esto la superficie pudiera adherirse correctamente a la lámina. Las muestras se pegaron al portamuestras con ayuda de pegamento UV, que para secarse se requirió de 24 h.

Una vez pegadas las muestras de roca se empleó una laminadora Petrothin para cortar la roca hasta tener un espesor cercano a 30 μm . Las láminas obtenidas se lijaron sobre vidrios esmerilados con ayuda de soluciones abrasivas, fue necesario observar constantemente en el microscopio para ver si la luz lograba pasar a través de ellas, una vez logrado esto se consideró que las láminas estaban terminadas.

2.1.5 Inyección de CO_2 a láminas delgadas a condiciones estándar (TS1-TS3)

Las láminas delgadas (TS1, TS2 y TS3) fueron sumergidas individualmente en agua destilada, de la misma forma que en los experimentos del burbujeo, la fuente de CO_2 fue un cilindro con 99.5% de pureza, el cual se inyectó a un gasto de 1.65 L/min durante 3 h continuas cada 48 horas. El vaso fue sellado para mantener, en la medida de lo posible, la mayor cantidad de CO_2 disuelto en el agua. Antes y después de cada burbujeo se midió el pH mediante el potenciómetro Metler Toledo Multiparameter Seven Excellence, al término de los burbujeos el vaso se selló, ver Figura 12.

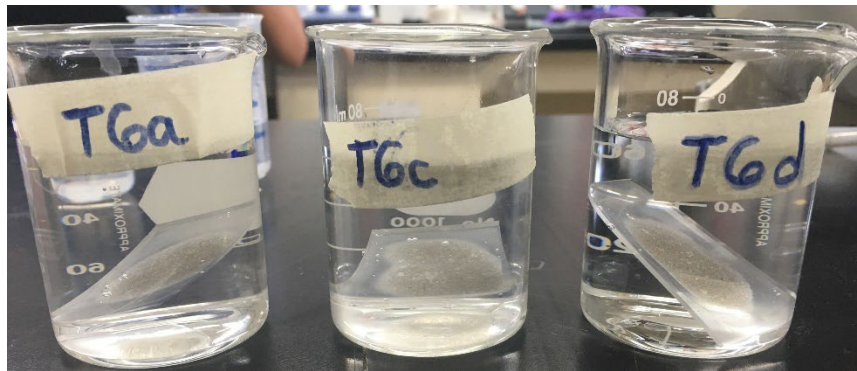


Figura 12. Burbujeo de láminas delgadas.

Capítulo 3: Resultados y discusión

Los resultados de los experimentos con T-06 pulverizada a distintas condiciones serán analizados y discutidos a continuación. Fue necesario identificar cada uno de los sólidos recuperados de los polvos sometidos al burbujeo a condiciones estándar, a altas presiones así como los recuperados de dejar evaporando el agua carbonatada en que estuvieron sumergidos, y finalmente los que se obtuvieron de la filtración del agua de la celda.

La tabla 5 presenta la nomenclatura asignada a cada muestra recolecta dependiendo del proceso al que fue sometida.

Tabla 5. Nomenclatura para las muestras recuperadas.

<i>Muestra</i>	<i>Características</i>
Blanco	Muestra sin ser sometida a ningún proceso.
B1	Primera inyección de CO ₂ disuelto en agua a condiciones estándar.
B2	Segunda inyección de CO ₂ disuelto en agua a condiciones estándar.
B2-R	Resultados de evaporación de aguas madre de B2.
B3	Tercera inyección de CO ₂ disuelto en agua a condiciones estándar.
C1'	Celda con sólo inyección de CO ₂ .
C1	Primera celda con inyección de CO ₂ (1 kg) disuelto en agua destilada (1 L).
C1-R	Resultados de evaporación de aguas madre de C1.
C1-Óxido	Polvo filtrado de polvo fino depositado después de la filtración de aguas madre.
C2	Segunda celda con inyección de CO ₂ (1 kg) disuelto en agua destilada (2 L).
C2-R	Resultados de evaporación de aguas madre de C2.
C3	Tercera celda con inyección de CO ₂ (1 kg) disuelto en agua destilada (0.5 L).
TS1	Lámina delgada 1 sometida a inyección de CO ₂ disuelto en agua a condiciones estándar.
TS2	Lámina delgada 2 sometida a inyección de CO ₂ disuelto en agua a condiciones estándar.
TS3	Lámina delgada 3 sometida a inyección de CO ₂ disuelto en agua a condiciones estándar.

Las técnicas de análisis usadas en este trabajo como son la espectroscopía IR y Raman se eligieron por su utilidad en la identificación rápida de los grupos funcionales presentes en muestras sólidas, esto con la finalidad de conocer de manera general la composición de las muestras de basalto pulverizada antes y después de ser sometidas a la inyección de CO₂ y reconocer evidencias de cambios en su composición.

La espectroscopia infrarroja es una técnica simple y confiable ampliamente utilizada en química orgánica e inorgánica, en investigación y en la industria. Se utiliza en aplicaciones de control de calidad, medición dinámica y monitoreo, como la medición a largo plazo sin supervisión de las concentraciones de CO₂ en invernaderos y cámaras de crecimiento mediante analizadores de gases infrarrojos.²⁹ Espectroscopia basada en absorción, implica la interacción de la radiación infrarroja con la materia. La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide generalmente en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, llamado así por su relación con el espectro visible, en este trabajo los análisis se realizaron en el espectro electromagnético medio. La energía más cercana al IR, aproximadamente 14000–4000 cm⁻¹ (0.7–2.5 longitud de onda (µm) puede provocar vibraciones armónicas. basada en absorción. La espectroscopia infrarroja implica el hecho de que las moléculas absorben las frecuencias que son características de su estructura.³⁰

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, y otros.³¹ Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el

infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano donde una muestra es iluminada con un rayo láser. La luz del punto iluminado es recogida con un lente y es enviada a un monocromador. Debido a la dispersión elástica de Rayleigh, las longitudes de onda cercanas a la línea del láser son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida es dispersada sobre un detector.

La técnica difracción de rayos X de polvos se seleccionó por ser un método que permite identificar a los minerales por su estructura cristalina. Esta técnica es no destructiva, lo que permite la recuperación del material estudiado sin ningún tipo de deterioro y nos indica el tipo de material que estudiamos. Cuando un compuesto cristalino es alcanzado por un haz de radiación cuya longitud de onda es de similar magnitud a la distancia interatómica, los cristales dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos X difractados, el análisis posterior por medios matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado. Dada la relación existente entre la estructura tridimensional de las moléculas y sus propiedades químicas y físicas, la cristalografía ha contribuido al avance en varias disciplinas científicas como la química, la biología molecular, la geología, la física aplicada y la ciencia de materiales.

Para el caso de la microscopía electrónica de barrido (SEM) interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia que dan como resultado imágenes mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones mencionadas. Las imágenes proporcionan información sobre topografía, composición y estructura cristalográfica.³² El microscopio posee una gran profundidad de campo, que permite enfocar a la vez gran parte de la muestra. También producen imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los microscopios sólo requieren que éstas sean conductoras. La muestra generalmente se recubre con una capa de carbono o una capa delgada de un metal, como el oro, para darle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de los electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. Este tipo de microscopías es una herramienta muy útil en estudios geométricos y morfológicos relacionados con la mineralogía y metalurgia, así como para conocer la textura de rocas y minerales.³³

Análisis petrográfico de láminas delgadas

Antes y después de la inyección de CO₂, las láminas (TS) se analizaron con un microscopio petrográfico Leitz. El análisis de lo observado se resume en la Tabla 6 y Figuras 13 y 14 Cabe recordar que la serie TS se sometió a burbujeo de CO₂ a condiciones estándar por 31 días y el análisis petrográfico se realizó antes y después del burbujeo. Este análisis se realizó con la finalidad de saber si es posible notar cambios visibles al microscopio petrográfico en la mineralogía del basalto.

Empleando el microscopio no fue posible observar cambios mineralógicos importantes entre el antes y después del burbujeo, es por esto, que el análisis petrográfico arroja prácticamente los mismos resultados. La única diferencia apreciable es la formación de una capa opaca sobre las láminas delgadas después del burbujeo. El análisis petrográfico de las láminas delgadas tras la exposición al CO₂ mediante burbujeo no resultó adecuada para analizar posibles cambios en las muestras. Por lo que se empleó espectroscopía Raman e infrarroja para identificar posibles alteraciones en las muestras que se pueden ver en las Figuras 15 y 16.

Tabla 6. Análisis petrográfico de las láminas TS1, TS2 y TS3, antes (y después) de burbujeo de CO₂ a condiciones estándar.

TS1	TS2	TS3
Clasificación: basalto andesítico.		
Descripción Microscópica		
-Esenciales: Andesina, labradorita.		
-Accesorios: Olivino, piroxenos, minerales opacos (la muestra no está preparada para identificarse)		
-Secundarios: iddingsita (alteración del olivino), piroxeno hematitalimonita.		
Porosidad: ~4%		

Muestra	Cristales presentes			Minerales Arcillosos
	Plagioclasas	Olivino	Piroxenos	
TS1 TS2 TS3	De composición sodicocálcica que varían de labradorita a andesina, se presentan en cristales subanegrales maclados, con alteración a sericita y finos cristales (microlitos) que constituyen la matriz de la roca, que no se encuentran orientados.	Se presentan en fenocristales subanegrales con ligera alteración a iddingsita.	Se observan fenocristales subanegrales a anegrales de augita con alteración en sus bordes a hematita limonita, así como finos cristales anegrales de pigionita.	Están diseminados de manera indistinta sobre toda la muestra.

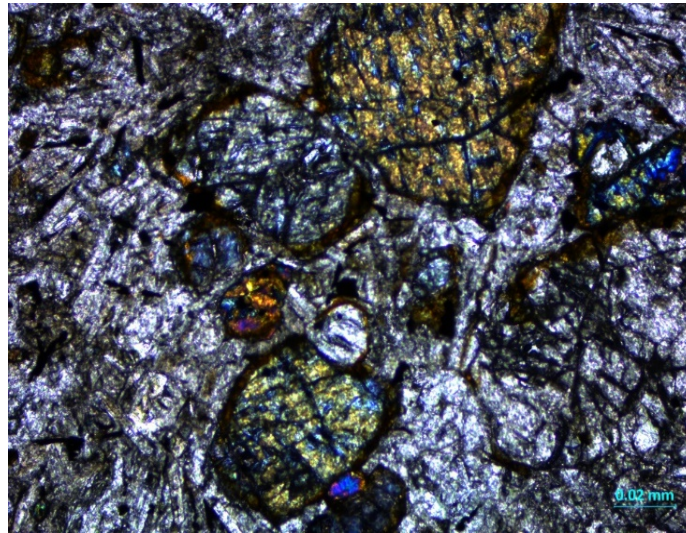


Figura 13. Lámina TS1 antes de inyección de CO₂, vista con aumento de 10x.

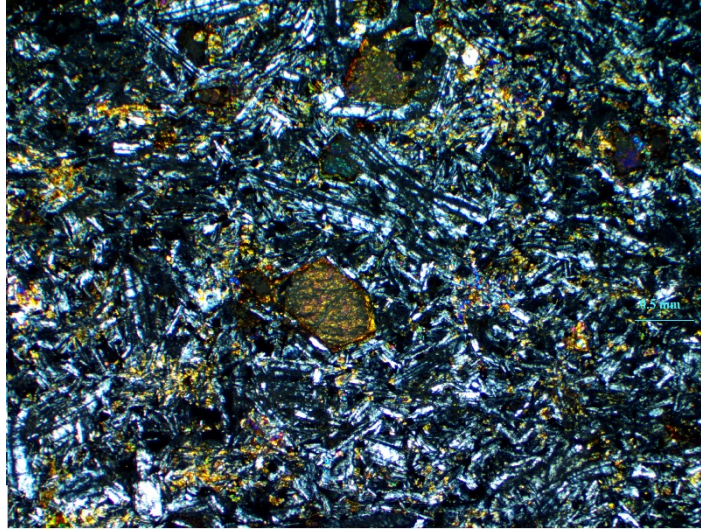


Figura 14. Lámina TS1 después de inyección de CO₂ por 1433 minutos vista a un aumento de 2.5x.

Para la serie **TS**, se analizaron longitudes de onda hasta los 400 cm⁻¹, mediante espectroscopía infrarroja (IR). Además, se utilizó espectroscopía Raman para confirmar la presencia de las especies encontradas por IR, es decir, carbonatos y óxidos metálicos. Específicamente, para Raman, se alcanzaron longitudes de onda de 100 cm⁻¹ siendo posible identificar señales correspondientes a Nahcolita (NaHCO₃) (166 cm⁻¹, 202 cm⁻¹) Diópsido (CaMgSi₂O₆) (362 cm⁻¹) y Albita (Na(AlSi₃O₈)) (516 cm⁻¹, 530 cm⁻¹ a través de <http://ruff.info>, ver Figura 15. Lo anterior concuerda con DRXP para las series **B** y **C**. No existe tendencia a el CaCO₃ en ninguna caso más que en un punto en **TS1** que no puede considerarse representativo.

La figura 16 muestra los espectros de infrarrojo para la serie **TS**. Puede observarse en la tabla 7 que para **TS1**, **TS2** y **TS3** se observó la presencia de los silicatos y se identificaron las vibraciones correspondientes a los grupos; $\nu_{as}Si-O-Al$, $\nu_{s}Si-O^-$, $\nu_{as}Si-O-Al$, ν_{Al-O^-} , $\nu_{s}Si-O-Al$, $\nu_{s}Si-O-Al$. Para **TS1** y **TS3** se observaron coincidencias con el diópsido. Cabe mencionar que también se identificaron señales correspondientes a los bicarbonatos; NaHCO₃ y KHCO₃. En la figura 16 y tablas 7 y 8 se presentan los resultados obtenidos por infrarrojo.

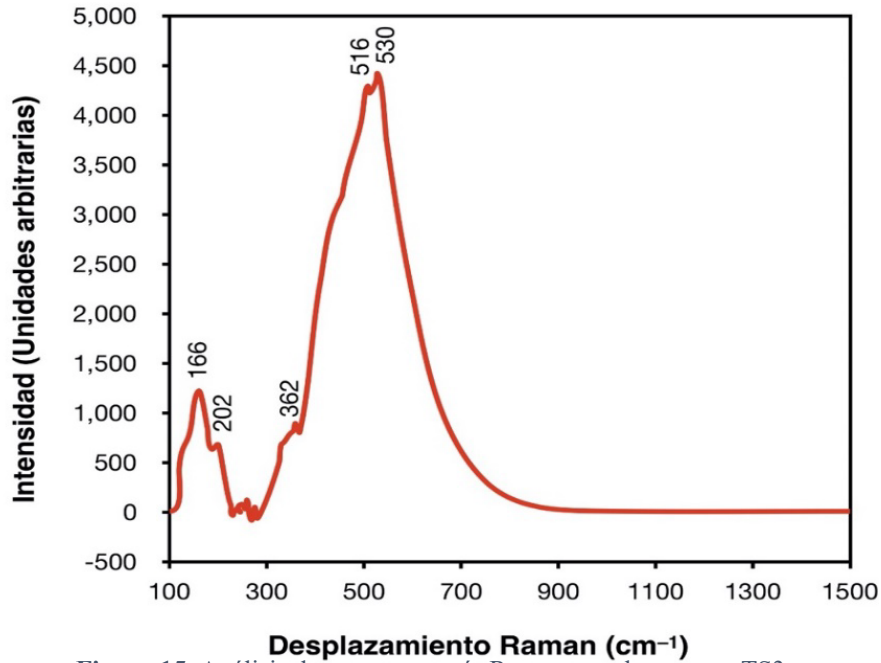


Figura 15. Análisis de espectroscopía Raman para la muestra TS3.

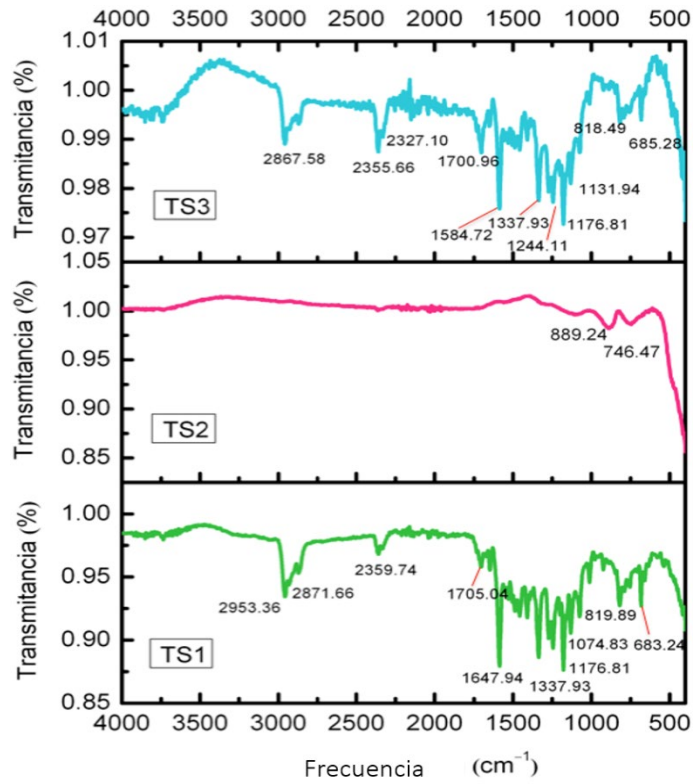


Figura 16. Resultados comparativos de IR de láminas delgadas para TS1, TS2 y TS3, después de 1,433 minutos de inyección de CO₂.

Tabla 7. Análisis de espectroscopía de silicatos para serie TS.³⁴

Vibración	Frecuencias (cm ⁻¹)	TS1	TS2	TS3
$\nu_{as}SiOSi$, $\nu_{as}SiO_3$, ν_sSiO_3	1038, 945, 901, 818, 754	1074.83, 819.89	889.24, 746.47	818.49
Diopside CaMg(Si ₂ O ₆)	672, 635	683.24	----	685.28
$\nu_{as}SiOAl$, νSiO^- , $\nu_{as}SiOAl$, νAlO^- , ν_sSiOAl , ν_sSiOAl	1200, 1180, 960, 913, 888, 820, 751, 692	1176.81, 819.89, 683.24	889.24, 746.47	1244.11, 1176.81, 818.49, 685.28

Tabla 8. Análisis de espectroscopía de carbonatos para serie TS.³⁵

Vibraciones	Frecuencias (cm ⁻¹)	TS1	TS2	TS3
3MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .3H ₂ O	3450, 1490, 1430, 885, 855, 800	1337.93, 819.89	889.24	818.49
CaCO ₃	2530, 1785, 1430, 877, 715	1405	----	----
NH ₄ HCO ₃	3169, 3060, 2550, 1890, 1655, 1620, 1400, 1325, 1045, 1030, 993, 832, 703	1647.94, 1337.93, 1074.83, 819.89	746.47	1700.96, 818.49, 685.28
NaHCO ₃	2940, 2500, 2320, 2040, 1900, 1660, 1630, 1460, 1410, 1295, 1050, 1035, 1000, 838, 698, 662	2953.36, 2359.74, 1705.04, 1337.93, 1074.83, 819.89, 683.24	----	1700.96, 818.49, 685.28
KHCO ₃	2950, 2600, 2380, 1630, 1410, 1370, 1010, 990, 833, 705	2953.36, 2359.74, 1647.94, 1337.93	889.24, 746.47	2355.66, 1584.72, 818.49, 685.28

A través del análisis de las láminas delgadas y el empleo de las técnicas de Infrarrojo y Ramán se puede sugerir la presencia de bicarbonatos de potasio y sodio en las láminas delgadas. Lo cual puede corresponder a la capa opaca observada en el microscopio petrográfico. Con la finalidad de obtener mayor información se realizaron las siguientes series de experimentos a partir de roca pulverizada.

Resultados difracción de rayos-X

Después del burbujeo de CO₂ acuoso a condiciones atmosféricas y de alta presión, se aislaron los sólidos remanentes y estos se utilizaron para identificar las fases cristalinas por medio de la técnica de difracción de Rayos X de polvos (DRXP). Se incluyó el análisis de una muestra blanco, C1' así como los residuos sólidos (B2-R) obtenidos tras la evaporación del agua resultante de la prueba B2 la muestra. En la tabla 9 se presenta la lista de fases identificadas por esta técnica y en la figura 17 se comparan los patrones de todas estas fases cristalinas. Cabe señalar que son fases sugeridas a partir de la apreciación del técnico encargado del difractor y la biblioteca del software empleado.

Tabla 9. Listado de fases cristalinas para cada muestra analizada.

<i>Blanco T-06</i>	<i>Muestra</i>	<i>Después de burbujeo CO₂</i>	<i>Muestra</i>	<i>Después de inyección de CO₂</i>
	B1	—	C1'	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Sanc, 1990) ³⁸ , (Deer et. Al, 1963) ³⁹ , (Angel et. Al., 1990) ⁴⁰ *Fase de una mezcla SiO ₂ 44.3% wt, Al ₂ O ₃ 34.8% wt, CaO 19.4% wt, Na ₂ O% wt, K ₂ O 0.3% wt (Mg _{0.990} Fe _{0.010}) (Ca _{0.99} Fe _{0.010}) (Ca _{0.999} Mg _{0.026} Fe _{0.004}) (Si ₂ O ₆) (Liang et. Al., 1994) ⁴¹ *Fase de una mezcla de 40% wt piroxeno y 60% wt olivino
(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈ , (Stewart et. Al., 1966) ³⁶ *Fase de una mezcla anortita 67.2% wt, albita 31.5% wt, ortoclasa 1.3% wt (CaMg _{0.74} Fe _{0.25}) Si ₂ O ₆ (Gualiteri, 2004) ³⁷	B2	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Sanc, 1990) ³⁸ , (Deer et. Al, 1963) ³⁹ , (Angel et. Al., 1990) ⁴⁰ *Fase de una mezcla SiO ₂ 44.3% wt, Al ₂ O ₃ 34.8% wt, CaO 19.4% wt, Na ₂ O% wt, K ₂ O 0.3% wt (Mg _{0.990} Fe _{0.010}) (Ca _{0.99} Fe _{0.010}) (Ca _{0.999} Mg _{0.026} Fe _{0.004}) (Si ₂ O ₆) (Liang et. Al., 1994) ⁴¹ *Fase de una mezcla de 40% wt piroxeno y 60% wt olivino	C1	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Sanc, 1990) ³⁸ , (Deer et. Al, 1963) ³⁹ , (Angel et. Al., 1990) ⁴⁰ *Fase de una mezcla SiO ₂ 44.3% wt, Al ₂ O ₃ 34.8% wt, CaO 19.4% wt, Na ₂ O% wt, K ₂ O 0.3% wt (Mg _{0.990} Fe _{0.010}) (Ca _{0.99} Fe _{0.010}) (Ca _{0.999} Mg _{0.026} Fe _{0.004}) (Si ₂ O ₆) (Liang et. Al., 1994) *Fase de una mezcla de 40% wt piroxeno y 60% wt olivino
	B3	(Mg _{0.990} Fe _{0.010}) (Ca _{0.999} Mg _{0.026} Fe _{0.004}) (Si ₂ O ₆) (Liang et. Al., 1994) ⁴¹ *Fase de una mezcla de 40% wt piroxeno y 60% wt olivino Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈) (Angel et. Al., 1990) ⁴⁰	C2	Na(AlSi ₃ O ₈) (Prewitt et. Al., 1976) ⁴² Mg ₂ SiO ₄ (Basso et Al., 1973) ⁴³ Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈ (Stewart et. Al., 1966) ³⁶ *Fase de una mezcla anortita 67.2% wt, albita 31.5% wt, ortoclasa 1.3% wt
		Sylvite, syn Na ₂ CO ₃ (H ₂ O) (Ahtee, 1969) ⁴⁴		Na(AlSi ₃ O ₈) (Prewitt et. Al., 1976) ⁴²

B2-R Thermonatrite, syn -
 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})$ (Wu et. Al.,
 1975)⁴⁵
 $\text{Ca}_{10}(\text{CO}_3)_7(\text{SiO}_4)\text{Cl}(\text{OH})$ (Taner
 et. Al, 1977)
 Axinite-(Fe)
 $\text{FeCa}_2\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}\text{OH}$ (Takeuchi
 et. Al, 1975)⁴⁶

C3 $\text{Mg}_{1.787}\text{Fe}_{0.213}(\text{SiO}_4)$ (Basso et
 Al., 1973)⁴³
 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Clark et. Al,
 1969)⁴⁷

En este trabajo, los patrones de difracción de los minerales identificados se analizaron a través de <https://materialsproject.org>⁴⁸ y fueron procesados con el software Crystal Diffract V6.

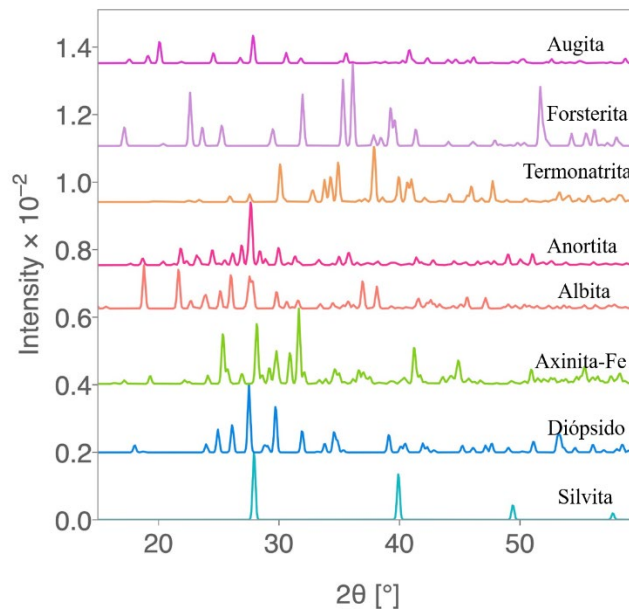


Figura 17. Patrones de difracción de fases cristalinas identificados.

En la figura 18 se presentan los espectros obtenidos para la muestra **blanco** (en rojo y ocre) y las series **B** (izquierda) y **C** (derecha), respectivamente. A simple vista no hubo cambios notables en las muestras de basalto, pues los espectros se perciben prácticamente iguales, el intervalo en el que fueron medidas estas muestras va desde 20 hasta 50° (2θ). Como recomendación para trabajos próximos se tendría que hacer una medición que incluya ángulos 2θ por debajo de 20° y por arriba de los 50° (hasta 70°). Una de las muestras que presenta alteración más notable con respecto al blanco es la muestra **B3**, ya que ésta perdió cristalinidad, y apareció evidencia de una fase cristalina nueva, la cual se observó con la presencia de señales en 35.55°, 30.67° y 27.73° (2θ), así como la desaparición de otras en 49.73° y 51.56° (2θ). Por otro lado, para la serie **C** (celda de alta presión) se observaron alteraciones más significativas en comparación con la serie **B** (burbujeo). Para el caso de la muestra **C3** (en verde agua) ésta tuvo mayor tiempo de exposición a la inyección a presión elevada (756 psi), pierde cristalinidad y al mismo tiempo se aprecia otra fase posible con señales en 32.08°, 36.47° y 48.50° (2θ), así como el desvanecimiento de las señales en 27.79°, 49.78° y 51.69° (2θ). Estos cambios sugieren que sí se alteran las fases minerales del basalto original al someterse a CO_2 disuelto en agua y condiciones elevadas de presión.¹⁶

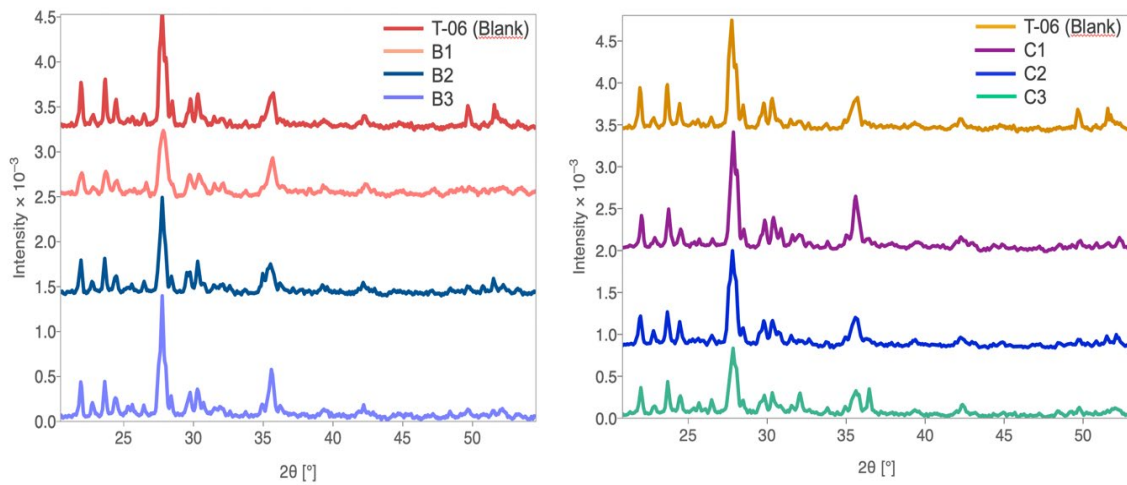


Figura 18. Izquierda: Patrón de difracción de rayos X en polvo (PXR) para pruebas de burbujeo (**B1 – B3**). Derecha: Patrón de difracción de rayos X (DRX) para pruebas en celda de altas presiones (**C1 – C3**).

Para comprender qué tipo de alteraciones sufrieron los basaltos a las condiciones ya mencionadas en las series **B** y **C**, se realizó un análisis por Difracción de Rayos X de Polvos, usando los casos reportados y disponibles en la biblioteca del software del equipo RX Bruker AX5 D8 llamada “ICSD using POWD-12++”, para otras muestras minerales. En las imágenes siguientes (19 a 26) se comparan las muestras de las series **B** y **C**, de este trabajo, con las fases cristalinas que se identificaron por DRXP. Todas las muestras se presentan de 15 a 60° (2θ). Para las muestras **B2**, **B3**, **C1**, **C2** y **C3** se identificaron las fases minerales de Diópsido y Anortita, las cuales fueron identificadas en la mayoría de las muestras estudiadas en este trabajo. Por otro lado, para la muestra **B2-R**, muestra residual del medio acuoso, se observó Silvita, Axinita-Fe y Termonatrita; mientras que para **C1** se identificó Albita, Forsterita y Diópsido. Adicionalmente, en **B2-R**, se observó un mineral no nombrado $\text{Ca}_{10}(\text{CO}_3)_7(\text{SiO}_4)\text{Cl}(\text{OH})$, presumiblemente corresponde a la Defernita, su fórmula química revela la presencia de carbonatos.

En la Figura 19 se realiza la comparación de la muestra **Blanco** (T-06) con las fases cristalinas identificadas; Anortita ($\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$) y Augita ($(\text{Ca Na})(\text{Mg Fe Al Ti})(\text{Si Al})_2\text{O}_6$). Cabe mencionar que hay mayor coincidencia con la Anortita. Se seleccionaron a estos minerales ya que se sabe, estos están presentes en los basaltos.

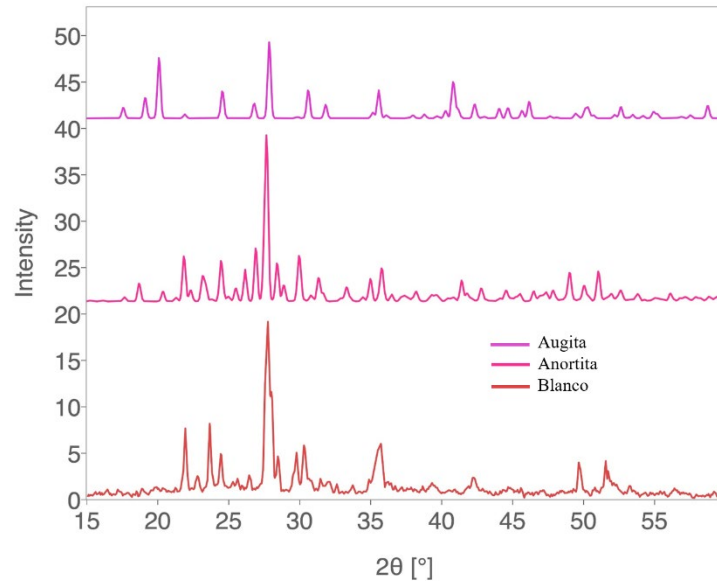


Figura 19. Difracción de rayos X de polvos para la muestra Blanco.

En la Figura 20 se presenta el patrón DRXP para la muestra **B2**, la cual se sometió a burbujeo de CO_2 a condiciones atmosféricas. Las fases cristalinas identificadas después del experimento son; Anortita ($\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$) y Diópsido ($(\text{CaMg})(\text{SiO}_4)_2$). Nuevamente, hay mayor coincidencia con la Anortita.

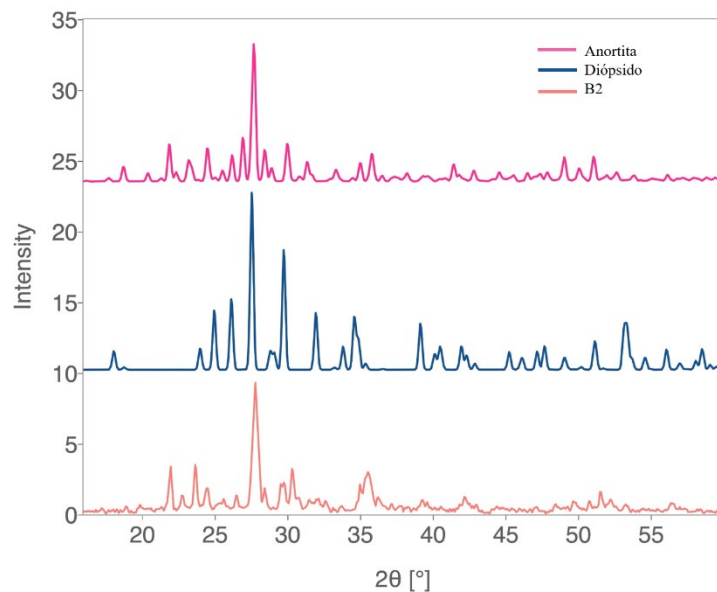


Figura 20. Difracción de rayos X de polvos para la muestra B2.

La muestra **B2-R** resultó de la evaporación de las aguas residuales de los experimentos (**B2**) a condiciones atmosféricas. En la figura 21 se presenta el patrón de DRXP para esta muestra y su comparación con las fases cristalinas identificadas con mayor coincidencia para esta muestra, éstas son; Silvita (KCl), Axinita-Fe ($\text{Ca}_2\text{FeAlBSi}_4\text{O}_{15}\text{OH}$) y Nahcolita (NaHCO_3), encontrándose mayor coincidencia con Silvita y Nahcolita. Éste último es un bicarbonato que puede considerarse como un intermediario en la formación de carbonatos.

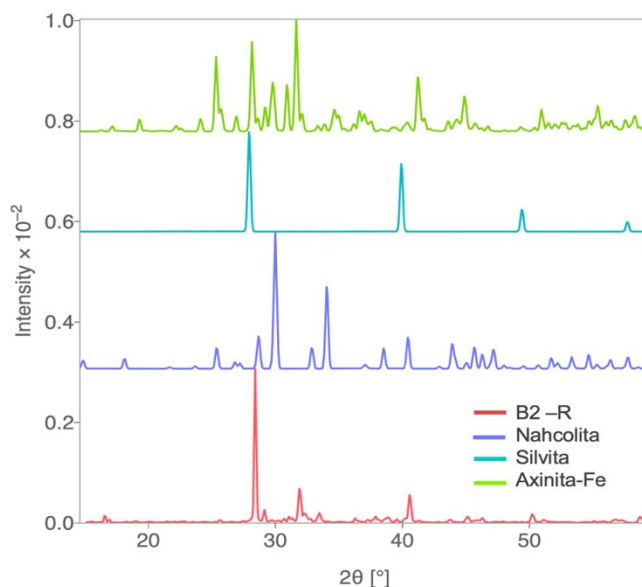


Figura 21. Difracción de rayos X para la muestra B2-R.

De manera análoga, a partir del patrón de DRXP para la muestra **B3** (Figura 22) se identificó Anortita ($\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$) y Dióxido ($(\text{CaMg})(\text{SiO}_4)_2$), también identificadas en la muestra de control, o blanco. Lo anterior es evidencia de que el burbujeo de CO_2 a condiciones atmosféricas no resultó en una alteración significativa para la muestra T-06 (polvo), lo cual es de esperarse de acuerdo con lo reportado en la literatura, ya que la evidencia muestra que a condiciones atmosféricas la carbonatación de CO_2 toma varios miles de años.

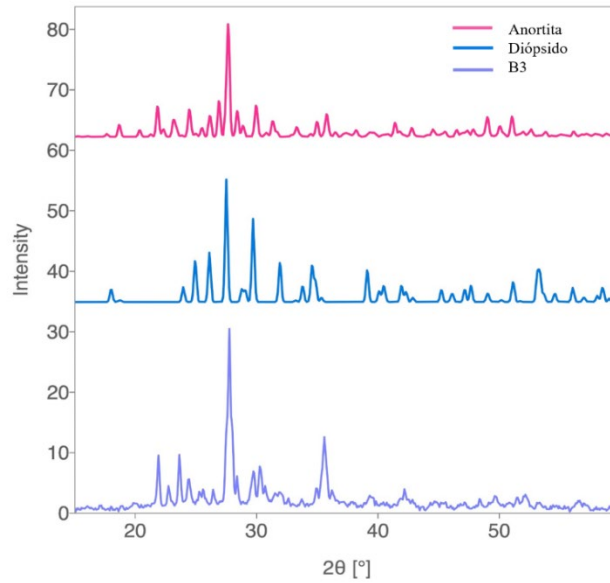


Figura 22. Difracción de rayos X para la muestra B3.

La serie de experimentos **C1 – C3** se realizó a condiciones de alta presión y temperatura, con la finalidad de comprobar si un aumento en estas propiedades podrían influir en la alteración de las fases cristalinas para la muestras empleadas. En el caso de **C1'**, el experimento se llevó a cabo con CO_2 en ausencia de agua y se llevó a la condiciones supercríticas, 33.75 kg/cm^2 y 26° C , del gas por aproximadamente 5 semanas. El patrón de DRXP puede observarse en la figura 23 junto con las fases cristalinas identificadas que son; el Diópsido $((\text{CaMg})(\text{SiO}_4)_2)$, la Albita $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_6)$ y la Forsterita $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$. Se observó mayor coincidencia con la fase de Albita y Forsterita, con lo que se comprueba que las condiciones modificadas de presión y temperatura los basaltos sufren alteraciones y se genera evidencia de otras las fases cristalinas para las muestras evaluadas.

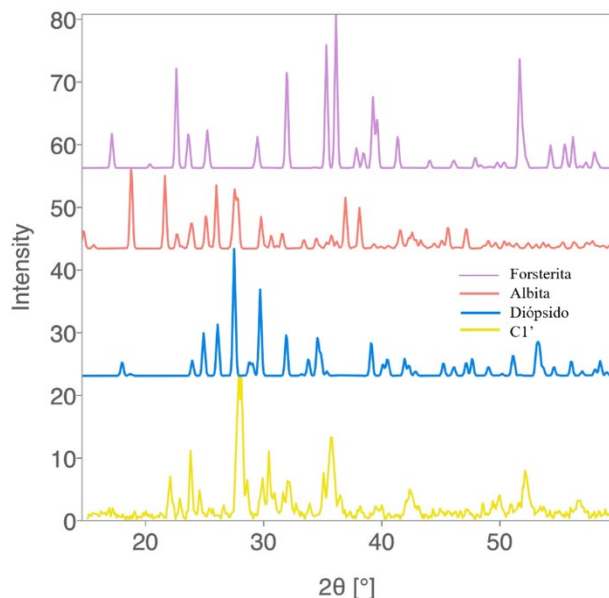


Figura 23. Difracción de rayos X para la muestra C1'.

En las figuras 24 y 25 se presentan las muestras **C1** y **C2**, nuevamente se observa la coincidencia con las fases cristalinas: Anortita ($\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$) y Diópsido ($((\text{CaMg})(\text{SiO}_4)_2$). Cabe destacar que, para estos dos experimentos, se empleó agua además de CO_2 , y la temperatura de la celda se elevó hasta 70°C con presiones de 60.745 kg/cm^2 y 56.25 kg/cm^2 respectivamente, la temperatura elevada pudo provocar que el gas no se disolviera en el agua y en consecuencia hubo menor interacción del dióxido de carbono con la muestra de basalto, de manera que no se observa ninguna diferencia entre **C1** y **C2** con el **Blanco** (T-06).

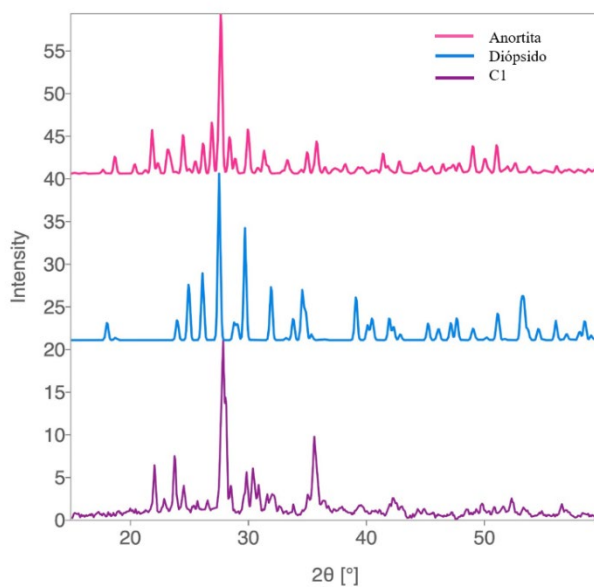


Figura 24. Difracción de rayos X para la muestra C1.

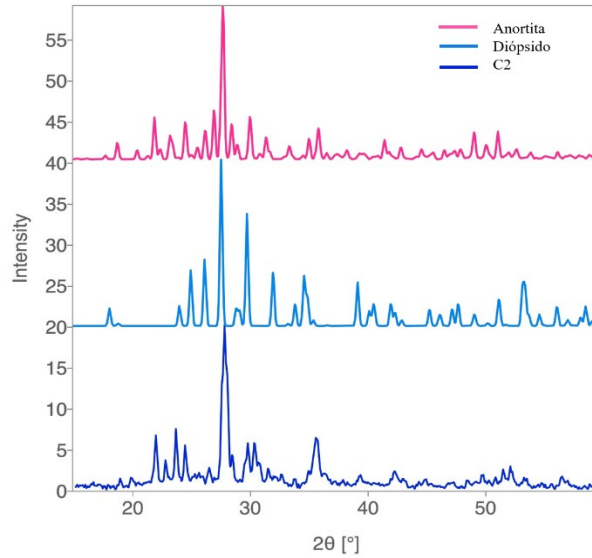


Figura 25. Difracción de rayos X para muestra C2.

Lo anterior nos llevó al siguiente experimento, el cual se realizó a una menor temperatura, la muestra **C3**, sometida a las condiciones de presión 53.17 kg/cm² y temperatura ambiente, exhibe un patrón de DRXP distinto a la muestra de basalto de partido (**Blanco**). En la Figura 26 se presentan las fases identificadas para esta muestra; destacan el Diópsido ((CaMg)(SiO₄)₂), la Albita (NaAlSi₃O₆) y la Forsterita (Mg₂SiO₄). Se observó mayor coincidencia con la fase de Albita y Forsterita, con lo que se comprobó que el incremento de presión tiene mayor impacto en la alteración de las fases cristalinas de los basaltos.

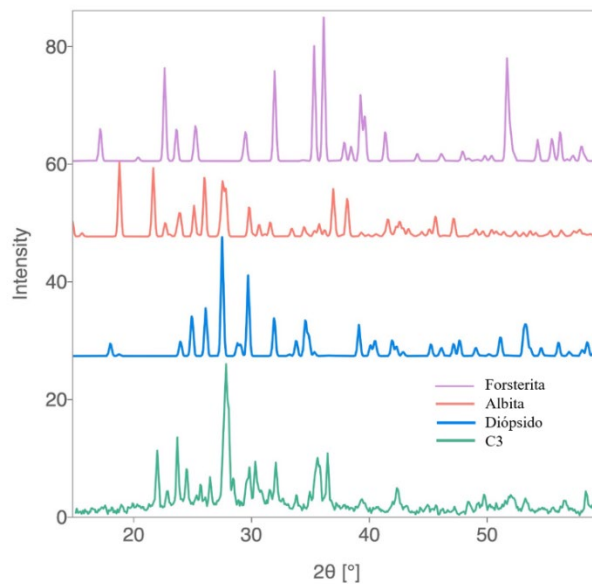


Figura 26. Difracción de rayos X para muestra C3.

Del análisis por DRXP se identificó que los basaltos mexicanos son propensos a sufrir alteraciones en su estructura y fases cristalinas mediante la metodología empleada en este trabajo. La serie d experimentos que reveló una

alteración más significativa fue la serie C, la cual se llevó a presión elevada en presencia de agua. Por otro lado, las muestras sometidas a inyección de CO₂ y condiciones estándar (serie B) sí sufren cambios, pero no son tan significativos y apreciables como para la serie C. A pesar de que se observó una alteración de las fases que componen a los basaltos no fue posible identificar presencia de carbonatos, sin embargo, las muestras de agua que estuvieron en contacto con el agua arrojaron resultados prometedores, ya que se identificaron bicarbonatos en éstas. Una hipótesis para explicar lo observado es que la fuente de CO₂ para llevar a cabo los experimentos fue limitado, y éste se consumió prácticamente al inicio permitiendo la disolución de minerales los cuales al no tener una fuente continua de gas dieron lugar sólo a alteraciones de fases cristalinas en el estado sólido.

Resultados análisis de espectroscopía mediante IR

A continuación, se discuten las mediciones de infrarrojo de las muestras de polvo. La composición de basalto presenta óxidos metálicos, representados como grupos de M–O (M = metal), así como óxidos de silicio, Si–O, los cuales, exhiben algunas vibraciones para estos grupos que se observan por debajo de 500 cm⁻¹. En este trabajo, el equipo empleado no tenía capacidad para medir por debajo de los 550 cm⁻¹, entonces la información a bajas longitudes de onda no fue estudiada. En este sentido es muy recomendable coleccionar la información a dichas longitudes y completar el análisis presentado en este trabajo. Cabe mencionar que únicamente para las láminas delgadas fue posible medir a bajas longitudes usando espectroscopía Raman.

3.1.1 Análisis silicatos

Los resultados mostrados en la tabla 10 corresponden a las señales representativas de los silicatos presentes en las muestras estudiadas. De las frecuencias 1038–635 cm⁻¹ que corresponden a $\nu_{as}Si-O-Si$, $\nu_{as}SiO_3$, ν'_sSiO_3 fue posible identificar fácilmente todas las muestras y con una diferencia de ± 50 cm⁻¹. Para el caso de la muestra blanco existieron mayores coincidencias. Para los casos **B1–B3** se observaron algunas coincidencias para las tres muestras. En las muestras blanco, **B1**, **B2** y **B3** el mineral identificado con mayor coincidencia nuevamente fue el Diópsido (CaMg(Si₂O₆)). Sin embargo, no se encontraron coincidencias para las muestras sometidas a altas presiones (serie C).

Fue posible identificar las vibraciones; $\nu_{as}Si-O-Al$, $\nu Si-O^-$, $\nu_{as}Si-O-Si$, $\nu Al-O^-$, $\nu_s Si-O-Al$, $\nu_s Si-O-Si$, para las muestras: blanco, **B1**, **C1** y **C2**, también existen coincidencias para el resto de las muestras. Para las muestras de celda, **C1–C3**, hubo coincidencias mayores en la muestra **C1** para las vibraciones de Si–O–Si. Para el último grupo de silicatos analizados, tanto en las series de burbujeo como de celda se hallan algunas compatibilidades, aunque para los casos de **B3** y **C3** que son para sus series los experimentos con mayor tiempo de exposición a la inyección del gas, existió muy poca presencia de estos. Cabe mencionar que estas vibraciones son esperadas para todas las muestras ya que los basaltos tienen abundante presencia de silicatos.

3.1.2 Análisis carbonatos

Después de los experimentos realizados a condiciones estándar (series **B** y **TS**) y a condiciones de alta presión (serie **C**), se buscó evidencia de la mineralización de CO₂ en los basaltos empleados mediante la identificación de carbonatos en las muestras. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 11 y corresponden a las señales representativas de los carbonatos resultantes de los experimentos.³⁵ Para las muestras obtenidas por evaporación de las aguas residuales, **C1-R** y **C2-R**, se buscó en la literatura sobre carbonatos, debido a la evidencia obtenida por difracción de rayos X de polvos, ver sección 3.2. Para la muestra **C1-R**, las frecuencias coinciden más para especies de bicarbonato, que para carbonatos (algunas coincidencias encontradas corresponden a MgCO₃ y KHCO₃). Por otra parte, la muestra **C2-R** igualmente la mayoría de las compatibilidades son con los bicarbonatos, lo cual confirma lo identificado por difracción de rayos X de polvos. También se encontraron señales que corresponden al CaCO₃.

Tabla 10. Análisis de espectroscopía de silicatos para series B y C.³⁴

Vibración	Frecuencias (cm ⁻¹)	Blanco	B1	B2	B3	C1'	C1	C2	C3
v _{as} SiOSi, v _{as} 'SiO ₃ , v' _s SiO ₃	1038, 945, 901, 818, 754	1045, 990, 910, 815, 745	905, 810, 745	1065, 980, 910, 810, 740	905, 985, 810	945, 910, 810, 740	1050, 1000, 910, 815, 750	1010, 955, 810, 740	1000, 745, 800,
Diopside (CaMg(Si 2O ₆))	672, 635	660, 640, 625	660	680	675	660	--	--	--
v _{as} SiOAl, vSiO ⁻ , v _{as} SiOAl, vAlO ⁻ , v _s SiOAl, v _s SiOAl	1200, 1180, 960, 913, 888, 820, 751, 692	1155, 980, 910, 655, 640	1148, 985, 810, 748	1165, 1105,	1155, 985	1215, 980, 910, 810, 740, 665	1155, 1000, 910, 810, 750	1150, 955, 910, 815, 740, 675	1150

Tabla 11. Análisis de espectroscopía de carbonatos.³⁵

Vibración	Frecuencias (cm⁻¹)	C1-Residuos	C2-Residuos
3MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .3H ₂ O	3450, 1490, 1430, 885, 855, 800	3310, 1400, 790	1400, 880, 800
CaCO ₃	2530, 1785, 1430, 877, 715	1405	1730, 1400, 880, 730
NH ₄ HCO ₃	3169, 3060, 2550, 1890, 1655, 1620, 1400, 1325, 1045, 1030, 993, 832, 703	1640, 1405, 10350, 990	1640, 1600, 1400, 1000, 880, 805, 740
NaHCO ₃	2940, 2500, 2320, 2040, 1900, 1660, 1630, 1460, 1410, 1295, 1050, 1035, 1000, 838, 698, 662	1700, 1640, 1250, 990	2940, 1640, 1600, 1400, 1000, 880
KHCO ₃	2950, 2600, 2380, 1630, 1410, 1370, 1010, 990, 833, 705	1640, 1405, 990	2940, 1640, 1400, 880, 730

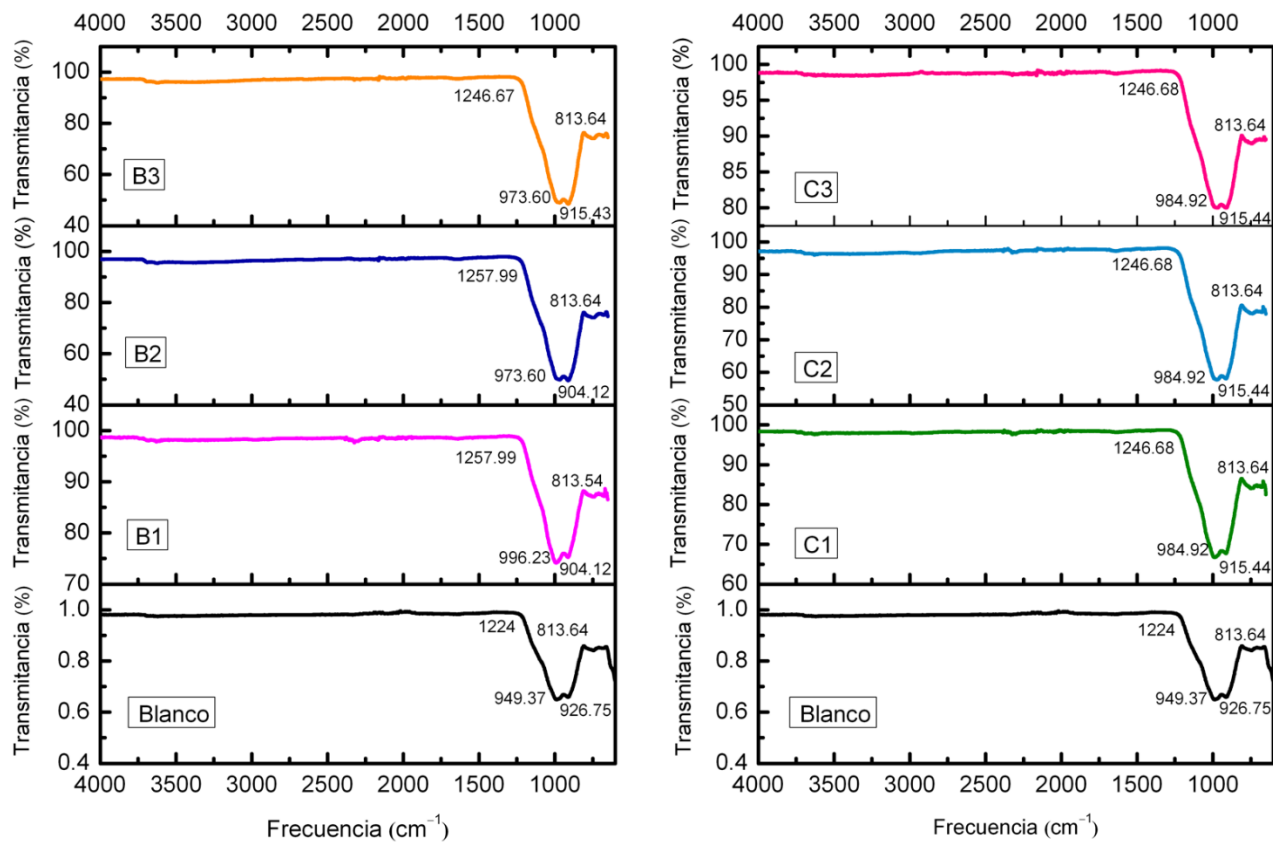


Figura 27. Resultados comparativos con la muestra blanco (negro) de IR para cada uno de los resultados de las series B (izquierda) y C (derecha).

Como se mencionó antes, las series B y C fueron analizadas con un equipo que permitió llegar hasta los 550 cm^{-1} , por lo que la información a bajas longitudes de onda donde podrían observarse las evidencias de la formación de carbonatos y óxidos metálicos no se obtuvo para estas muestras.

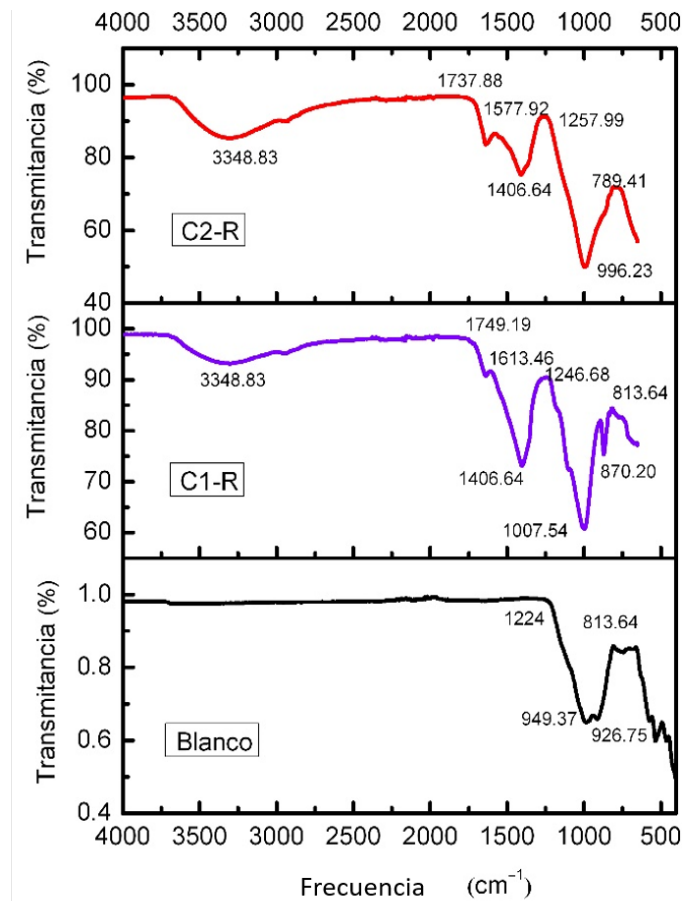


Figura 28. Resultados comparativos con la muestra blanco (negro) y con las muestras C2-R y C1-R.

Del análisis por IR se puede concluir que para todas las muestras se encontraron coincidencias con las frecuencias reportadas en la literatura para los grupos silicato y aluminosilicatos, de las series B y C, sin embargo, también es importante resaltar que se corroboró la presencia de bicarbonato, y la evidencia de carbonatos para las muestras colectadas de las aguas madre **C1-R** y **C2-R**, empleando las técnicas de DRXP, Infrarrojo y Ramán.

Resultados microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido junto con la espectrometría de energía dispersiva de Rayos-X (EDS) permitió analizar el tamaño de grano, la textura y composición de las muestras analizadas. En total se analizaron cinco muestras por esta técnica. Se tomó la muestra **Blanco** (T-06) como referencia para conocer si hubo alteración de las demás muestras luego de los experimentos donde hubo inyección de CO_2 y contacto con agua.

Las figuras 29 a 31 muestran los resultados obtenidos para las muestras; **Blanco**, **B3** y **C1-Óxido**, por esta técnica. Las demás muestras se presentan en el Apéndice. De manera general, se observó que la muestra **Blanco**, ver figura 29, y la muestra **B3** (burbujeo de CO_2 en agua a condiciones estándar), figura 30, no presentan cambios notables morfológicamente, luciendo como partículas compactas, mientras que la muestra **C1-Óxido** se observan estructuras esféricas con porosidades.

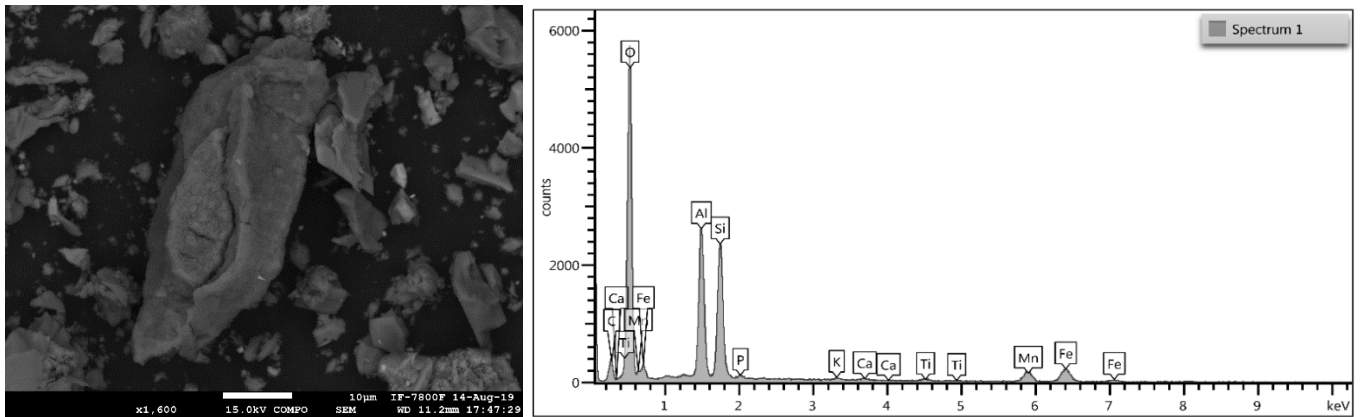


Figura 29. Muestra blanco T-06. Izquierda: microscopía SEM a 10µm. Derecha: análisis EDS mostrando composición química para el blanco.

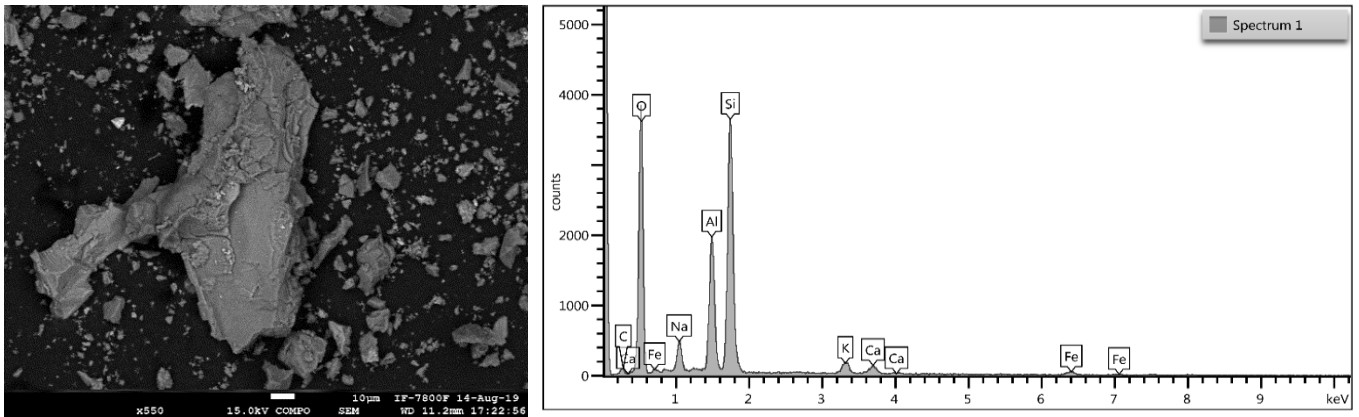


Figura 30. Muestra B3 después de inyección a condiciones estándar.

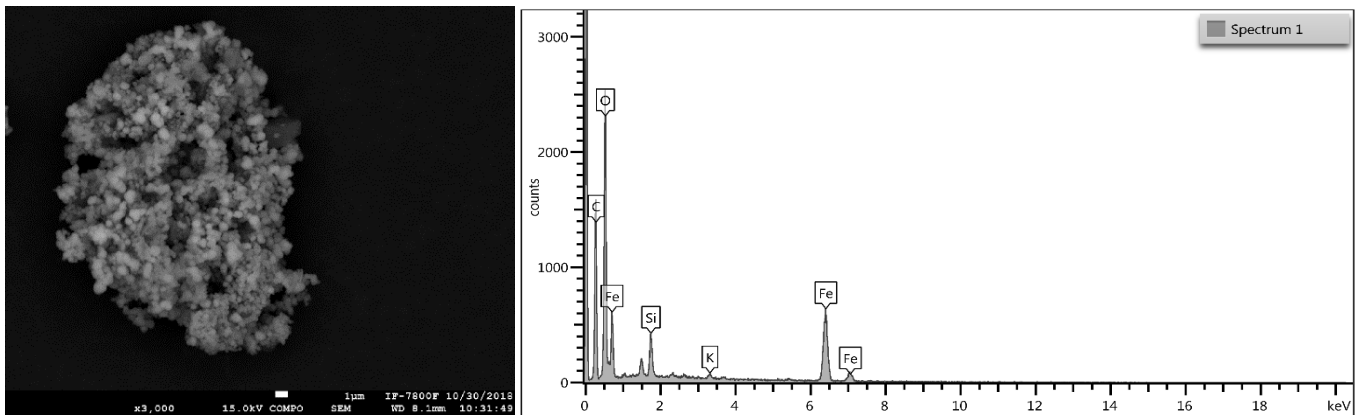


Figura 31. Muestra C1-Óxido recuperada de agua de inyección a altas presiones.

En la tabla 12 se realiza un análisis comparativo de la composición de las muestras analizadas por EDS. Para **B3** se aprecia la disminución de hierro, probablemente debido a la liberación de iones hierro de la muestra en agua. De acuerdo con la literatura, los iones hierro y magnesio son los primeros en liberarse cuando se ponen en contacto los basaltos con CO₂ disuelto en agua, a pH ácidos, y disminuye conforme la basicidad aumenta.¹⁹ Además, se observa un aumento de la proporción de silicio en la muestra. Por otro lado, la muestra **C1-óxido** exhibe como elementos más abundantes al hierro y al oxígeno, lo cual indica que esta muestra es principalmente óxido de hierro.

Se estima que la presencia de algunos elementos contaminantes, como titanio (Ti), se debieron al uso de lijas en el proceso de generación de polvo. Otra posibilidad es que estos elementos estén presentes de manera natural, como elementos traza en los basaltos, tal es el caso del manganeso (Mn).

Tabla 12. Tabla comparativa de las fracciones de las muestras B3 y C1-Óxido con las fracciones de la muestra blanco.

Elemento	Blanco	B3	C1-Óxido
C	13.60	3.82	34.11
O	47.61	49.11	31.97
Al	11.98	12.14	--
Si	11.92	25.15	2.42
P	0.32	--	--
K	0.28	2.15	0.42
Ca	0.25	1.67	--
Ti	0.51	--	--
Mn	5.39	--	--
Fe	8.15	2.39	31.08
Na	--	3.57	--
Total:	100.00	100.00	100.00

Análisis del pH del agua

En la sección anterior se discutió sobre la caracterización de las fases cristalinas obtenidas a partir del análisis de las muestras sólidas (polvo y roca) empleadas durante los experimentos. En esta sección se presentan y discuten los resultados del agua empleada para el desarrollo de los experimentos.

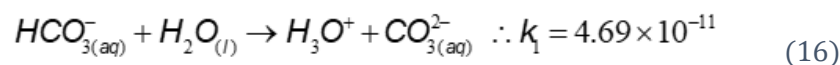
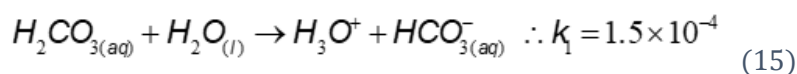
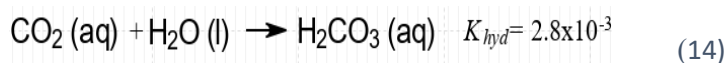
La tabla 13 muestra algunas de las mediciones realizadas para la serie **B** y **TS**. De manera general se observa que el pH antes del burbujeo de CO₂ oscila entre 6.00 y 7.01 y al término de la inyección el pH de las muestras es ácido. Puede observarse que la serie **TS** se dejó por más tiempo bajo burbujeo de CO₂. La tendencia es la misma; pH inicial es prácticamente neutro, mientras que el pH final es ácido (4.5 aproximadamente).

En todos los experimentos, se observó que la inyección de CO₂ en agua redujo el pH del sistema, como resultado de la solubilidad del CO₂ en el medio acuoso. A medida que el CO₂ disuelto en agua se dejaba en reposo para reaccionar con la muestra (T-06), los valores de pH aumentaron, por lo que se inyectó más CO₂ en el sistema para mantener un pH ácido y asegurar la interacción del dióxido de carbono con la muestra sólida de basalto. Como se muestra a continuación, sugerimos que el CO₂ se convierte en el reactivo limitante en el medio acuoso, lo que sólo conduce a la disolución de algunos iones de la roca, sin embargo, como el CO₂ se consume, o libera a la atmósfera, durante este proceso y no hay una fuente de dióxido de carbono continuo, no se produce la mineralización de este gas en carbonatos como podría suponerse.

Tabla 13. Mediciones pH a condiciones estándar.

Muestra	Tiempo de inyección (min)	Temperatura (°C)	pH (0 min)	pH (final)
B1	261	25	6.0	3.9
B2	309	25	7.01	6.5
B3	540	25	7.0	5.95
TS1	1433	25	6.395	4.448
TS2	1433	25	6.843	4.502
TS3	1433	25	7.673	4.406

Debido a que los experimentos de la serie **C** se llevan a cabo en una celda de alta presión y no es posible medir el pH durante el experimento; sólo se tiene medición del pH al inicio y al término del experimento. Sin embargo, llevando a cabo el balance de materia y empleando el software mencionado en la sección 2.3, fue posible estimar el pH para las tres muestras respecto al tiempo, ver tabla 14. Las ecuaciones 14 – 27 describen la disolución de CO₂ en agua para formar ácido carbónico, así como la disociación de ácido carbónico en bicarbonato y carbonato. Estas ecuaciones fueron utilizadas para describir las constantes de equilibrio expresadas en las ecuaciones 14 y 15, y a partir de eso obtener los valores de pH calculados dentro de la celda.

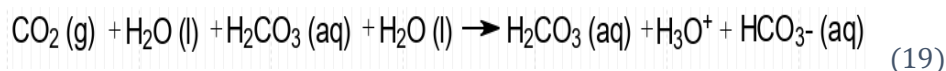


La ecuación 16 se desprecia ya que la constante de equilibrio es muy pequeña, lo que quiere decir que la reacción no es favorable. Despejando K de (14) y (15) tenemos:

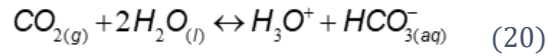
$$k_{hyd} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = 2.8 \times 10^{-3} \quad (17)$$

$$k_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1.5 \times 10^{-4} \quad (18)$$

Al igualarse reactivos y productos tomando en cuenta las ecuaciones (17) y (18), se obtiene la reacción siguiente:



Simplificando (19) obtenemos (20):



$$k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}; \quad k = k_{hyd} \times k_1 \quad (21)$$

$$\therefore k = (2.8 \times 10^{-3})(1.5 \times 10^{-4}) = 4.2 \times 10^{-7} \quad (22)$$

Tomando en cuenta el equilibrio que resultó (21) se asume que se parte de una concentración denominada “N” pero sólo una porción “x” se disolverá en agua para formar iones hidronio y bicarbonato

$\text{CO}_{2(g)}$	$2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	H_3O^+	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$
N (mol/kg)		0	0
-x		+x	+x
(N-x)		x	x

Sustituyendo las concentraciones formadas y resultantes, la ecuación 24 queda de la manera siguiente:

$$\therefore \frac{x^2}{(N-x)} = k = 4.2 \times 10^{-7} \quad (23)$$

Donde N es igual a la concentración de CO_2 original que se inyecta al sistema (en este caso a la celda de alta presión) y su concentración es mucho mayor que la cantidad de CO_2 que se disuelve en agua (x).

$$\therefore x^2 = N \times (4.2 \times 10^{-7}) \quad (24)$$

$$x = \sqrt{N \times (4.2 \times 10^{-7})} \quad (25)$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = x \quad (26)$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (27)$$

Tabla 14. pH calculado dentro de celda a altas presiones.

Muestra	Presión (MPa)	Temperatura (°C)	Tiempo de inyección (días)	pH día 1 – 3 de confinamiento*	pH final, sin confinamiento
C1	5.95704954	34	13	3.139908188	5.26
C2	5.51624060	53	37	3.123084652	7.58
C3	5.21419580	22	52	3.107603015	8.16

*pH calculado por www.geo.unibe.ch/diamond

Se observó un cambio del pH medido entre las condiciones estándar y el caso de las celdas, debido a la diferencia en las temperaturas, como se mencionó en la metodología, el CO₂ ocupado para la celda fue hielo seco, que se encuentra a muy bajas temperaturas, existe la relación entre la solubilidad y la presión, esto es, a presión elevada aumenta la disolución del CO₂ en agua, por tanto, el pH del medio disminuirá, siendo este el caso de las tres celdas. Por otro lado, a mayor temperatura, la disolución de CO₂ en agua disminuye y se esperaría mayor pH. Este fue el caso de los experimentos C1 y C2. Mientras que C3 se dejó a temperatura ambiente todo el tiempo que duró el experimento. La evidencia arrojada por la caracterización posterior a los experimentos revela que hay mayor alteración en la muestra sometida a estas condiciones. Ver tabla 14.

Es importante mencionar que el pH final del agua registrado en los experimentos C1 – C3 en algunos casos fue básico, alcanzando valores de 8.16. Mientras que el pH calculado dentro de la celda, los primeros días del experimento (1 – 3 días no hubo variación en la presión de la celda), indica que el pH fue de cerca de 3.2; este valor de acidez proporciona una buena solubilidad de la roca, de acuerdo con el trabajo publicado por Zhang y DePaolo⁴⁹, sin embargo, debido a que la celda se encuentra completamente cerrada, el CO₂ disuelto en el agua se consume por efecto de la disolución de los iones divalentes presentes en la roca y el pH incrementa después. Por lo tanto, no es posible llevar a cabo la mineralización de las muestras a carbonatos, por lo que es deseable realizar este experimento bajo condiciones controladas de presión y temperatura donde se permita mantener la concentración de CO₂ en agua constante, mediante la inyección continua de CO₂ al sistema.

Resultados de análisis semicuantitativos de iones disueltos

De las muestras de agua recuperadas, el agua se tornó de un color rojizo al entrar en contacto con el aire. Lo anterior se observa por oxidación de los iones hierro presentes en la muestra de agua. Para evitar esto, en el caso de las muestras C2 y C3 se inyectó nitrógeno (N₂) inmediatamente después de recuperar el agua de la celda y se sellaron dentro de un recipiente de vidrio para evitar la oxidación en la medida de lo posible. Las muestras C2 y C3 no adquirieron color rojizo.

Como se mostró en la sección 2.4.2 y 2.4.3 se determinó la cantidad de iones disueltos, Ca²⁺ y Mg²⁺, en el medio acuoso para las series B y C. En el caso de la serie C se detectó una concentración mayor de ambos iones, Ca²⁺ y Mg²⁺. La tabla 15 muestra la concentración obtenida para cada experimento de las series B y C. Es importante resaltar que este método es semicuantitativo y que los resultados deberán corroborarse por métodos de análisis rigurosos para confirmar la concentración de los iones divalentes presentes en el medio acuoso. También, es recomendable que el análisis del agua se realice inmediatamente después del último burbujeo, o una vez que se recupera el agua de la celda, para conservar la concentración de iones original y obtener resultados lo más representativos posible.

Tabla 15. Cantidades calculadas en g de Ca y Mg para cada muestra de agua.

Muestra	Mg (g)	Ca (g)
B2	0.000192	0.000380
B3	0.000180	0.001240
C1	0.001200	0.000400
C2	0.000576	0.000480
C3	0.000852	0.000560

Conclusiones y recomendaciones

Con base en el trabajo realizado se concluye que las rocas basálticas de la FVTM presentan propiedades mineralógicas favorables que permiten la transformación geoquímica de estos en otros minerales con estructuras diferentes. De acuerdo con el análisis de difracción de rayos-X de polvos, hubo alteración en las fases minerales de las muestras pulverizadas después de ser sometidas a la inyección de CO₂ con agua. Además, las muestras resultantes de la evaporación del agua mostraron la presencia de bicarbonatos, los cuales se confirmaron mediante el estudio de IR, al igual que en las mediciones para láminas delgadas por espectroscopía Raman.

Las condiciones de las pruebas utilizadas en este trabajo indican que, si bien no fueron del todo eficientes para obtener la formación de carbonatos a partir de basaltos, sí abre el panorama para mejorar la metodología empleada y, por ejemplo, buscar la cantidad de CO₂ suficiente disuelto en agua para que a altas presiones el medio no se quede sin el gas necesario para seguir reaccionando y llegar a obtener carbonatos.

Por otro lado, las mediciones de SEM y EDS mostraron el cambio composicional de las muestras y las especies resultantes de la evaporación del agua, confirmando que iones divalentes, principalmente el Fe, que se desprenden de los basaltos por contacto con CO₂.

El análisis semicuantitativo del agua mostró que sí hay disolución de los iones divalentes Mg²⁺ (MgO) y Ca²⁺ (CaO). La coloración rojiza que se obtuvo en las aguas madres, a las que no se les inyectó N₂ es una muestra física de la liberación rápida de los iones Fe y que al contacto con el oxígeno formó un óxido. En este trabajo no se cuantificó la concentración de iones Fe²⁺ (FeO) liberada de las muestras, sin embargo sabemos que existió la liberación de este ión por el cambio en la coloración del agua a causa de la formación de óxidos y que con los análisis del EDS se confirmó.

Para el caso de los experimentos con láminas delgadas, que fueron inyectadas por 1,433 min a condiciones estándar, a nivel de un análisis con microscopio mineralógico no fue suficiente para observar cambios en la morfología de los minerales observados, sin embargo, el empleo de las técnicas espectroscópicas de Infrarrojo y Raman permitieron identificar señales correspondientes a fases minerales que no pudieron ser identificadas por el microscopio petrográfico.

Finalmente, este estudio demostró que el área de oportunidad para estudiar la reactividad y geoquímica de los basaltos mexicanos para la mineralización de dióxido de carbono aún es bastante grande y además resulto ser prometedora.

Las recomendaciones sugeridas a partir de este trabajo son:

- Estudiar el agua obtenida inmediatamente después de la inyección de CO₂ para evitar que con el transcurso del tiempo el agua modifique la concentración de iones disueltos.
- Trabajar con una celda para altas presiones con las condiciones necesarias para mantener una inyección continua de CO₂.
- La creación de una base de datos geoquímicos de los minerales obtenidos de interés hasta el momento de los experimentos en el laboratorio LIRFFF.
- Emplear diversas técnicas para una mejor caracterización de la reactividad de los basaltos mexicanos y seguir sumando a la base de datos. Como por ejemplo obtener mediciones de IR con un equipo que mida longitudes de onda menores a los 400 cm⁻¹, un análisis más completo del agua producto de la inyección del CO₂, como con espectroscopía.
- Utilizar basaltos de sitios geográficos con composiciones más atractivas geoquímicamente.

Bibliografía

1. SENER. Mapa de Ruta Tecnológica de CCUS en México. *Sener* 1, 2 (2014).
2. Gislason, S. R. *et al.* Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project. *Int. J. Greenh. Gas Control* 4, 537–545 (2010).
3. Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M. & Meyer, L. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. *Cambridge Univ. Press* 442 (2005).
4. Benavides Ballesteros, H. O. & León Aristizabal, G. E. Información técnica sobre Gases de Efecto Invernadero y el cambio climático. *Ideam* 1–102 (2007). doi:IDEAM–METEO/008-2007
5. Galán Madruga, D. & Garrido Morales, J. L. Cambio climático. Perspectivas futuras. *Obs. Medioambient.* 15, 11–18 (2012).
6. Martínez, J. & Fernández, A. *México y la participación de países en desarrollo en el régimen climático. Cambio climático: una visión desde México* (2004).
7. Ángel, M. & Franco, A. Y. Efecto Invernadero. *Ef. Invernadero* 85–95 (2001).
8. U.S. Department of Commerce National Oceanic & Atmospheric Administration NOAA Research. Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division. Available at: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>.
9. SEMARNAT. *Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero 1990-2010. Journal of Chemical Information and Modeling* 53, (2013).
10. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero. (2018). Available at: <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>.
11. Vishal, V. & T.N., S. Geologic Carbon Sequestration. (2016).
12. Abreu, T., Muñoz, F., Silva, J. & Loreto, E. APUNTES DE RECUPERACIÓN SECUNDARIA. 194 (1985).
13. Ramírez-Rodríguez, V. M. Recuperación de hidrocarburos con dióxido de carbono, como proceso de recuperación mejorada, caso México. (2012).
14. Gill, R. *Igneous Rocks and Processes: A Practical Guide, Chapter 2 Basalts and related rocks.* (2010).
15. Sánchez-Ayala, Y. Y. Viabilidad técnica del almacenamiento de CO₂ en basaltos en México.
16. Cantú-Apodaca, E., Ortiz-Lucas, P., Gómora-Figueroa, A. P. & Mancera-Alejándrez, J. SPE-195964-MS Permanent Storage of CO₂ in Mexican Igneous Rocks. 2, 1–12 (2019).
17. Linares, J. & Mora, Y. Captura y Almacenamiento de CO₂. *Semin. Perm. en Tecnol. energéticas.* 108 (2007).
18. Gislason, S. R. *et al.* Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project. *Int. J. Greenh. Gas Control* (2010). doi:10.1016/j.ijggc.2009.11.013
19. Grandia, F., Oelkers, E. & Snaebjornsdottir, S. O. CarbFix Final Report. 53 (2014).
20. Winter, J. D. *Principles of Igneous and Metamorphic Petrology John D. Winter Second Edition.* (2014).

21. Frost, B. R. & Frost, C. D. *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. (2008).
22. Gill, R. *Igneous Rocks and Processes. A practical guide. Journal of Chemical Information and Modeling* **53**, (2013).
23. Snæbjörnsdóttir, S. *et al.* CO₂ storage potential of basaltic rocks in Iceland and the oceanic Ridges. *Energy Procedia* **63**, 4585–4600 (2014).
24. Gómez-Tuena, A., Orozco-Esquivel, M. T. & Ferrari, L. Petrogénesis ígnea de la Faja Volcánica Transmexicana. (2005).
25. Oelkers, E. H. & Cole, D. R. Carbon Dioxide Sequestration A Solution to a Global Problem. *Elements* **4**, 305–310 (2008).
26. Ferrari, L., Orozco-Esquivel, T., Manea, V. & Manea, M. The dynamic history of the Trans-Mexican Volcanic Belt and the Mexico subduction zone. *Tectonophysics* **522–523**, 122–149 (2012).
27. Cantú-Apodaca, E. Análisis de la Factibilidad para la Eliminación de Dióxido de Carbono Mediante la Formación de Carbonatos a través de Basaltos. (2018).
28. Diamond, L. W. & Akinfiev, N. N. Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100°C and from 0.1 to 100 MPa: Evaluation of literature data and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilib.* **208**, 265–290 (2003).
29. Harwood, L. M. & Moody, C. J. *Experimental organic chemistry: principles and practice*. (1989).
30. Demirdöven, N. *et al.* Two-dimensional infrared spectroscopy of antiparallel beta-sheet secondary structure. *J. Am. Chem. Soc.* **10** (2004).
31. Gardiner, D., Graves, P. & Bowley, H. *Practical Raman spectroscopy*. (1989).
32. Ipohorski, M. & Bozzano, P. B. Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. (2013).
33. Microscopia electrónica de barrido con detector EDS (SEM-EDS). Available at: <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>.
34. Lazarev, A. N. *Vibrational spectra and structure of silicates*. (1972).
35. Miller, F. A. & Wilkins, C. H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions Their Use in Qualitative Analysis. doi:10.1021/ac60068a007
36. Stewart, D. B., Walker, G. W., Wright, T. L. & Fahey, J. J. Physical properties of calcic labradorite from Lake County, Oregon. *Am. Mineral.* **51**, 177–197 (1966).
37. Gualtieri, A. F. Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld–RIR method. *J. Appl. Crystallogr.* **33**, (2004).
38. Sanc, I. *ICDD Grant-in-Aid*. (1990).
39. Deer, W. A., Zussman, J. & Howie, R. A. *Rock-forming minerals*. (1963).
40. Angel, R. J., Carpenter, M. A. & Finger, L. W. Structural variation associated with compositional variation and order-disorder behavior in anorthite-rich feldspar. *Am. Mineral.* **75**, 150–162 (1990).
41. Liang, J. & Hawthorne, F. C. Characterization of fine-grained mixtures of rock-forming minerals by rietveld structure refinement: olivine+pyroxene. *Can. Mineral.* **32**, 541–552 (1994).

42. Prewitt, C. T., Sueno, S. & Papike, J. J. The crystal structures of high albite and monalbite at high temperatures. *Am. Mineral.* **61**, 1213 (1976).
43. Basso, R., dal Negro, A., Della Giusta, A., Rossi, G. & Jahrb., N. Fe/Mg distribution in the olivine of ultrafemic nodules from Assab (Ethiopia). *Miner. Monatsh* (1979).
44. Ahtee, M. *Lattice constants of some binary alkali halide solid solutions*. (1969).
45. Wu, K. K. & Brown, I. D. A neutron diffraction study of Na₂CO₃(H₂O). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **31**, 669–672 (1975).
46. Takeuchi, Y. *et al.* The B2 Si₈O₃₀ groups of tetrahedra in axinite and comments on the deformation of Si tetrahedra in silicates. *Krist. Krist. Krist. Krist.* **140**, 289 (1974).
47. Clark, J. R., Appleman, D. E. & Papike, J. J. Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements. *Miner. Soc. Amer. Spec* **2**, 31–50 (1969).
48. Persson, K. The materials project. Available at: <https://materialsproject.org/>.
49. Zhang, S. & DePaolo, D. J. Rates of CO₂ Mineralization in Geological Carbon Storage. *Acc. Chem. Res.* **50**, 2075–2084 (2017).

Lista de figuras

Figura 1. División de las capas de la atmósfera.	10
Figura 2. Diagrama Serie de Bowen.	19
Figura 3. Esquema de TAS para la división entre series de rocas volcánicas subalcalinas y alcalinas. (1) Foidita, (2) Tefrifonolita, (3) Fonotefrita, (4) Tefrita ($O <10\%$), (5) Basanita ($O >10\%$), (6) Picrobasalto, (7) Traquiandesita, (8) Traquiandesita basáltica, (9) Traquibasalto, (10) Basalto, (11) Andesita basáltica, (12) Traquiandesita, (13) Andesita, (14) Traquita ($O <20\%$), (15) Traquidacita ($O >20\%$), (16) Dacita, (17) Riolita. .21	
Figura 4. Ubicaciones de basaltos continentales que podrían servir como sitios de carbonatación mineral (Oelkers et al. 2008).	22
Figura 5. Las estrellas rojas 1, 2 y 3, así como T-x representan las zonas con mayor potencial de almacenamiento de CO ₂ en México y la zona donde se colectaron las muestras. T-01 a T-07, respectivamente.	23
Figura 6. Diagrama de flujo para la metodología en la experimentación.	25
Figura 7. Esquema del sistema de burbujeo de CO ₂	26
Figura 8. Sistema para pruebas a altas presiones y temperaturas.	26
Figura 9. Titulación colorimétrica con NET, se observa el antes (izquierda) y después (derecha) del cambio de color.	28
Figura 10. Titulación colorimétrica con murexida, se observa el antes (izquierda) y después (derecha) del cambio de color.	29
Figura 11. Diagrama de flujo de metodología de trabajo.	30
Figura 12. Burbujeo de láminas delgadas.	31
Figura 13. Lámina TS1 antes de inyección de CO ₂ , vista con aumento de 10x.	34
Figura 14. Lámina TS1 después de inyección de CO ₂ por 1433 minutos vista a un aumento de 2.5x.	35
Figura 15. Análisis de espectroscopía Raman para la muestra TS3.	36
Figura 16. Resultados comparativos de IR de láminas delgadas para TS1, TS2 y TS3, después de 1,433 minutos de inyección de CO ₂	36
Figura 17. Patrones de difracción de fases cristalinas identificados.	39
Figura 18. Izquierda: Patrón de difracción de rayos X en polvo (PXR) para pruebas de burbujeo (B1 – B3). Derecha: Patrón de difracción de rayos X (DRX) para pruebas en celda de altas presiones (C1 – C3).	40
Figura 19. Difracción de rayos X de polvos para la muestra Blanco.	41
Figura 20. Difracción de rayos X de polvos para la muestra B2.	41
Figura 21. Difracción de rayos X para la muestra B2-R.	42
Figura 22. Difracción de rayos X para la muestra B3.	43
Figura 23. Difracción de rayos X para la muestra C1'.	44
Figura 24. Difracción de rayos X para la muestra C1.	44
Figura 25. Difracción de rayos X para muestra C2.	45
Figura 26. Difracción de rayos X para muestra C3.	45
Figura 27. Resultados comparativos con la muestra blanco (negro) de IR para cada uno de los resultados de las series B (izquierda) y C (derecha).	49
Figura 28. Resultados comparativos con la muestra blanco (negro) y con las muestras C2-R y C1-R.	50
Figura 29. Muestra blanco T-06. Izquierda: microscopia SEM a 10µm. Derecha: análisis EDS mostrando composición química para el blanco.	51
Figura 30. Muestra B3 después de inyección a condiciones estándar.	51
Figura 31. Muestra C1-Óxido recuperada de agua de inyección a altas presiones.	51
Figura 32. B2 Condiciones estándar.	65
Figura 33. C1, Celda a 60.745 kg/cm ² y 34° C.	65
Figura 34. Muestra C1', Celda con sólo hielo seco 33.75 kg/cm ² y 26° C.	65
Figura 35. Muestra C1-R.	66

Figura 36. Lámina TS2 antes (izquierda) de inyección de CO ₂ por 1,433 min a un aumento 10x y después de inyección (derecha) a un aumento 10x.	67
Figura 37. Lámina TS3 antes (izquierda) de inyección de CO ₂ por 1,433 min a un aumento 10x y después de inyección (derecha) a un aumento 10x.	67

Lista de tablas

Tabla 1. Composición actual de la atmósfera (% en volumen) ⁷	9
Tabla 2. Características mineralógicas de basaltos. ²²	20
Tabla 3. Descripción de las características de las formaciones de basaltos en México e Islandia.	22
Tabla 4. Resultados de análisis de fluorescencia de rayos-X para T-06. En gris se muestra el promedio de la composición y en azul la composición de las tres corridas realizadas.	24
Tabla 5. Nomenclatura para las muestras recuperadas.	32
Tabla 6. Análisis petrográfico de las láminas TS1, TS2 y TS3, antes (y después) de burbujeo de CO ₂ a condiciones estándar.	34
Tabla 7. Análisis de espectroscopía de silicatos para serie TS. ³⁴	37
Tabla 8. Análisis de espectroscopía de carbonatos para serie TS. ³⁵	37
Tabla 9. Listado de fases cristalinas para cada muestra analizada.	38
Tabla 10. Análisis de espectroscopía de silicatos para series B y C. ³⁴	47
Tabla 11. Análisis de espectroscopía de carbonatos. ³⁵	48
Tabla 12. Tabla comparativa de las fracciones de las muestras B3 y C1-Óxido con las fracciones de la muestra blanco.	52
Tabla 13. Mediciones pH a condiciones estándar.	53
Tabla 14. pH calculado dentro de celda a altas presiones.	55
Tabla 15. Cantidades calculadas en g de Ca y Mg para cada muestra de agua.	56
Tabla 16. Tabla comparativa de las fracciones de las muestras B2, C1, C1' y C1-R.	66

Acrónimos y símbolos

µm	<i>Micra</i>
API	<i>American petroleum institute o Instituto americano del petróleo</i>
atm	<i>Atmósferas, unidades de presión en SI</i>
bar	<i>Unidades de presión en SI</i>
°C	<i>Grados centígrados</i>
CBM	<i>Coal-bed methane o gas metano de carbón</i>
CCUS	<i>Carbon capture, use and storage o captura, uso y almacenamiento de carbón</i>
CFC	<i>Clorofluorocarbonatos</i>
CFE	<i>Comisión federal de electricidad</i>

cm⁻¹	<i>Unidades de longitud de onda</i>
COP	<i>Conference of the parties o conferencia de las partes</i>
COVNM	<i>Compuestos orgánicos volátiles no metálicos</i>
EDTA	<i>Ácido etilendiamino-tetra-acético</i>
EDS	<i>Espectrometría de dispersión de energía de rayos X</i>
EDX	<i>Rayos X de energía dispersa</i>
EOR	<i>Enhanced oil recovery o recuperación mejorada de petróleo</i>
FVTM	<i>Faja volcánica transmexicana</i>
g	<i>Gramos</i>
GEI	<i>Gas de efecto invernadero</i>
Gt	<i>Gigatoneladas</i>
h	<i>Horas</i>
INECC	<i>Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático</i>
INEGYCEI	<i>Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero</i>
IPCC	<i>Intergovernmental panel on climate change o panel intergubernamental de cambio climático</i>
IR	<i>Espectroscopia infrarroja</i>
kg/cm²	<i>Unidades de presión en SI</i>
km	<i>Kilómetros</i>
km²	<i>Kilómetros cuadrados</i>
km³	<i>Kilómetros cúbicos</i>
kV	<i>Kilovolts</i>
L	<i>Litro</i>
m	<i>Metros</i>
m²	<i>Metro cuadrado</i>
m³	<i>Metros cúbicos</i>
M	<i>Molaridad</i>
mA	<i>Miliampers</i>
min	<i>Minutos</i>
mg	<i>Miligramos</i>
mL	<i>Mililitro</i>

mPa	<i>Megapascuales unidades de presión en SI</i>
MtCO₂e	<i>Millones de toneladas de dióxido de carbono equivalente</i>
MTR	<i>Mapa de ruta tecnológica</i>
NET	<i>Negro de eriocromo T</i>
NOAA	<i>National oceanic and atmospheric administration o administración oceánica nacional y atmosférica</i>
NOx	<i>Óxidos de nitrógeno</i>
PEMEX	<i>Petróleos mexicanos</i>
pH	<i>Potencial de hidrógeno</i>
PIE	<i>Productores independientes de energía</i>
ppm	<i>Partes por millón</i>
psi	<i>Pound per square inch gauge o libra sobre pulgada cuadrada</i>
psig	<i>Pound per square inch gauge o libra sobre pulgada cuadrada manométrica</i>
PXRD	<i>Difracción de rayos X en polvo</i>
RSU	<i>Residuos sólidos urbanos</i>
SEMARNAT	<i>Secretaría de medio ambiente y recursos naturales</i>
SENER	<i>Secretaría de energía</i>
TAS	<i>Total alkali silica</i>
TCMA	<i>Tasa de crecimiento media anual</i>
UNAM	<i>Universidad nacional autónoma de México</i>
USCUSS	<i>Sector uso de suelo, cambio de uso de suelo y siveicultura</i>
WAG	<i>Water-alternating-gas</i>

Apéndice

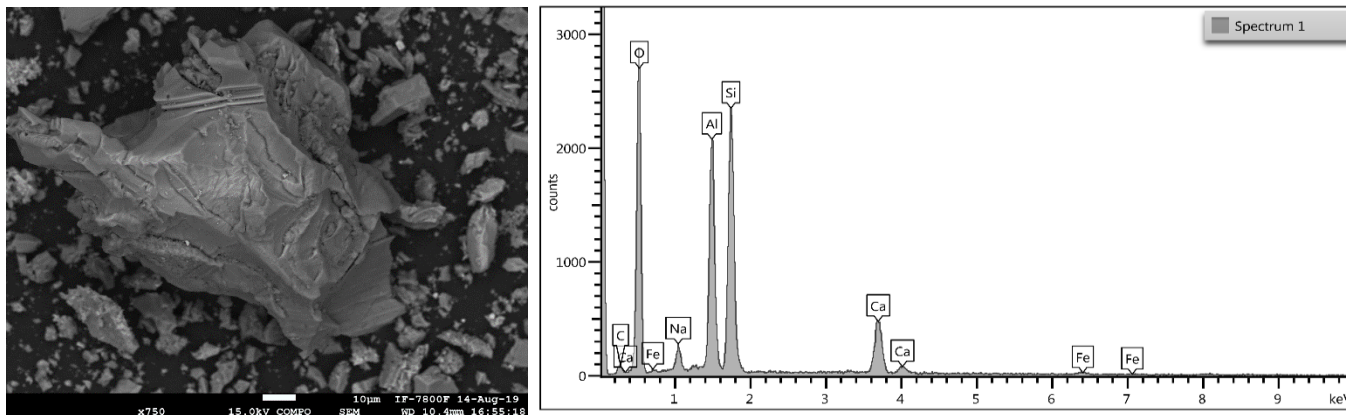


Figura 32. B2 Condiciones estándar.

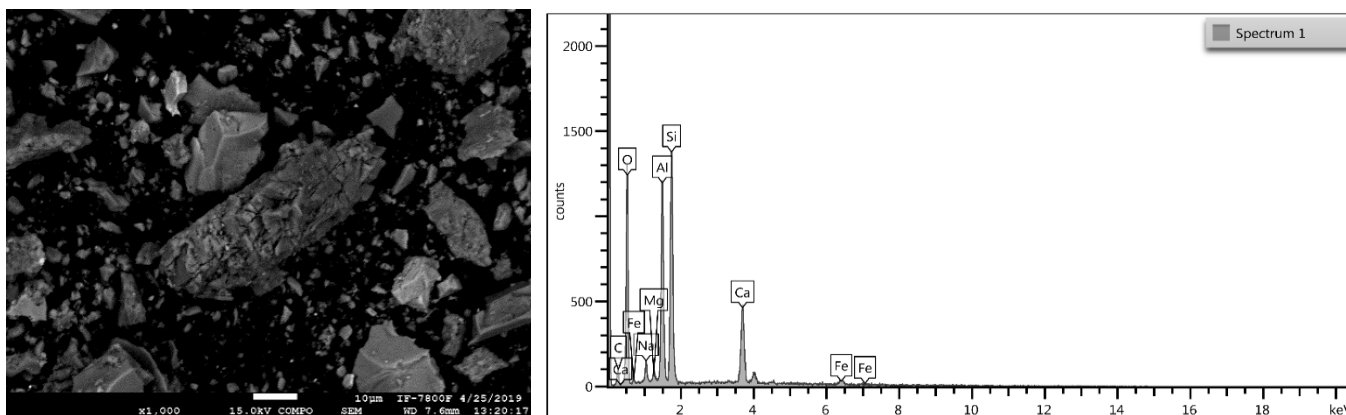


Figura 33. C1, Celda a 60.745 kg/cm² y 34° C.

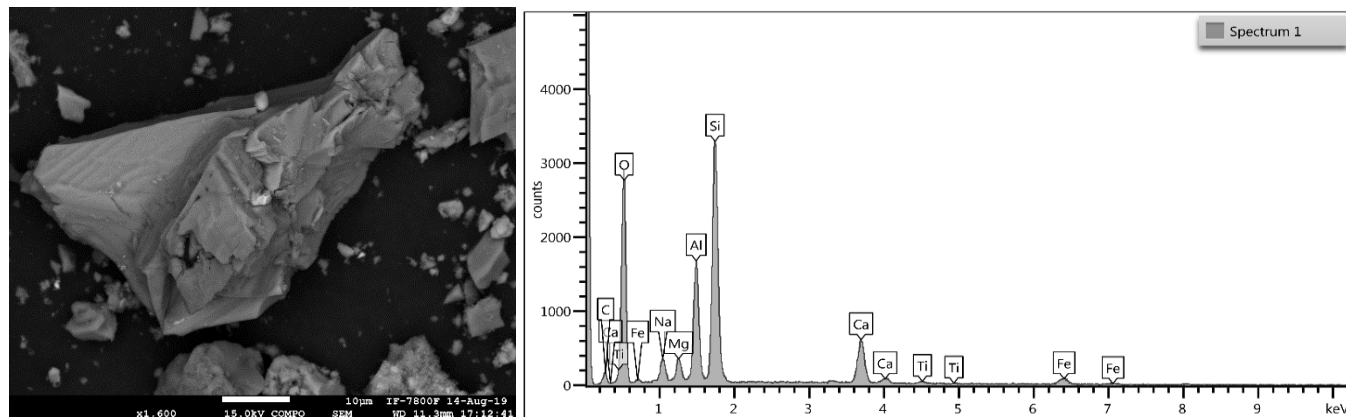


Figura 34. Muestra C1', Celda con sólo hielo seco 33.75 kg/cm² y 26° C.

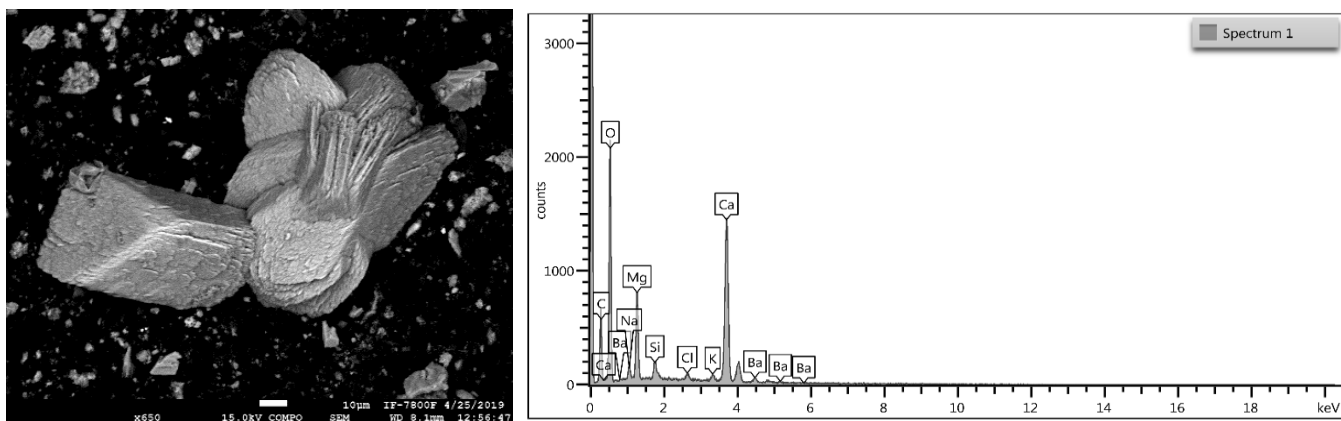


Figura 35. Muestra C1-R.

Tabla 16. Tabla comparativa de las fracciones de las muestras B2, C1, C1' y C1-R.

<i>Elemento</i>	<i>B2</i>	<i>C1</i>	<i>C1'</i>	<i>C1-R</i>
C	5.17	6.66	8.57	13.52
O	49.01	51.35	43.30	51.19
Al	14.95	11.78	9.57	--
Si	19.34	15.23	21.34	1.00
P	--	--	--	--
K	--	--	0.42	0.77
Ca	8.36	10.57	8.09	23.08
Ti	--	--	0.66	--
Mn	--	--	--	--
Fe	1.19	2.39	31.08	--
Na	--	1.51	2.39	1.20
Mg	--	0.50	4.18	5.94
Cl	--	--	--	0.49
Ba	--	--	--	2.81
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

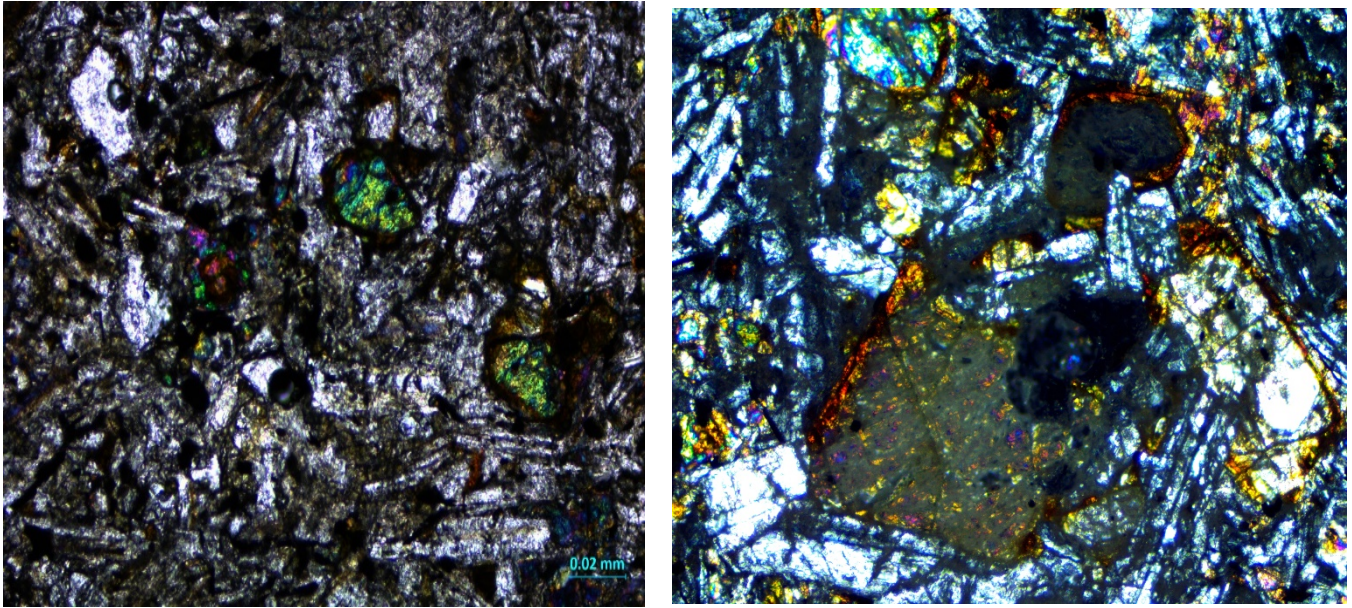


Figura 36. Lámina TS2 antes (izquierda) de inyección de CO₂ por 1,433 min a un aumento 10x y después de inyección (derecha) a un aumento 10x.

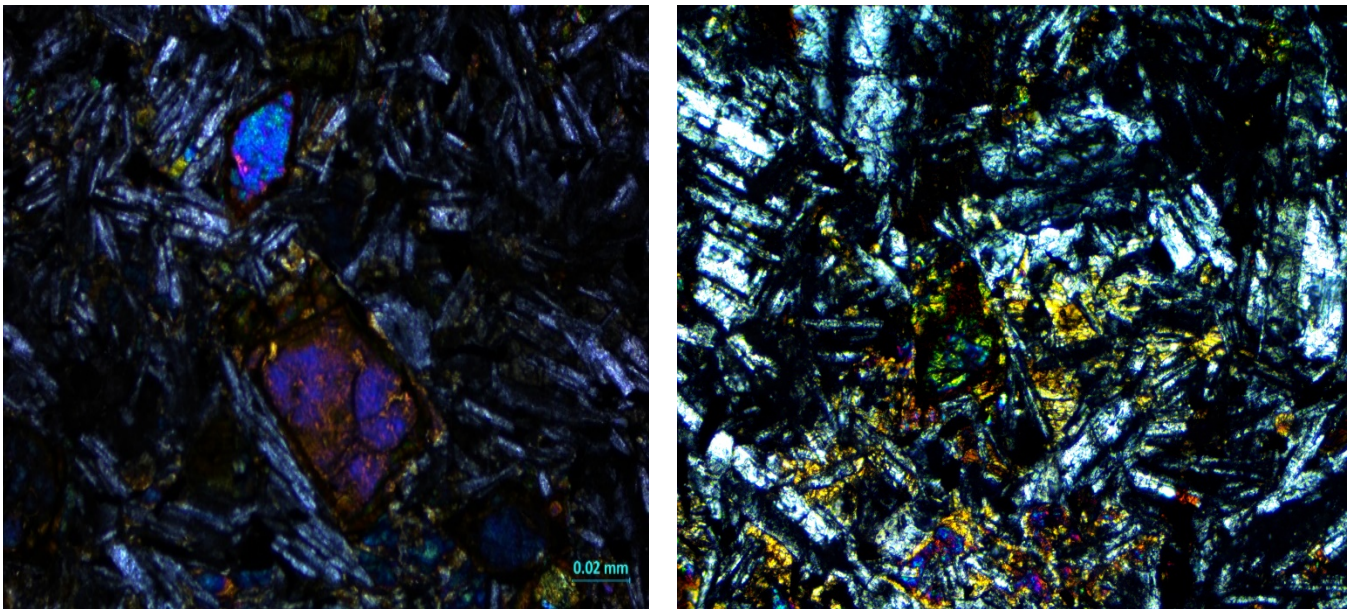


Figura 37. Lámina TS3 antes (izquierda) de inyección de CO₂ por 1,433 min a un aumento 10x y después de inyección (derecha) a un aumento 10x.