



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**IDENTIFICACIÓN DE PARÁMETROS
FÍSICOS PARA LA MINERALIZACIÓN DE
CO₂ EN OLIVINO Y ROCAS ÍGNEAS**

TESIS

Que para obtener el título de
INGENIERO PETROLERO

P R E S E N T A

ALMAZÁN MENDOZA JOSUÉ HORACIO

DIRECTORA DE TESIS

DRA. ANA PAULINA GÓMORA FIGUEROA



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A mis padres, Olivia y Horacio, por todo el apoyo que me han dado a lo largo de mi vida tanto en el ámbito educativo como en el emocional, estoy seguro de que a ustedes les debo todo lo que soy y es por eso por lo que les dedico este trabajo con la esperanza que los haga sentir orgullosos. Sobre todo, gracias, mamá por despertarte temprano al igual que yo y prepararme algo de comida para llevarme a la facultad. A mi hermana, Kristen por ser una gran hermana. A mi abuela, Rosalía por el trabajo de docente y a toda mi familia.

A mis amigos de la facultad de ingeniería a Adrián, Omar, Mario, David, Isaura, Hugo, César, Paul y a todos con los que alguna vez congenié a lo largo de esta aventura. Gracias a Omar y Adrián por motivarme a lo largo de la carrera para poder terminarla en tiempo y forma, creo que lo conseguí gracias a ustedes dos. En especial gracias a Adrián por ser un gran amigo que siempre me ayudó a conseguir y transportar el hielo seco, además de ayudarme a realizar algunos de los experimentos de este trabajo.

A mis amigos Alejandro, Rodrigo, Erick, Alejandro “Chetos”, Alejo, Carlo, Alan por los buenos momentos y todo lo que me han brindado, en especial a Alejandro por ser un gran amigo que siempre está cuando se le necesita, a Rodrigo y Erick por apoyarme en distintas ocasiones a programar.

A Yoselín, por acompañarme durante la mayor parte de la carrera, por el apoyo cuando sentí que no podía con la misma, por la motivación cuando me rendí a cambiarme de carrera y decidí continuar en ingeniería y por todo lo demás. Muchas gracias, sé que sin ti todo hubiera sido mucho más difícil.

Por último y no por eso menos importante a todo el equipo del LIRF³ en especial a mi asesora la Dra. Ana Paulina Gómora Figueroa por toda su paciencia y apoyo en la elaboración de este trabajo.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el proyecto PAPIIT IA105621 “Evaluación de rocas ígneas para almacenar CO₂ a través de la formación de carbonatos” de la DGAPA-UNAM.

Se agradece a los investigadores, profesores y técnicos académicos de la Facultad de Ingeniería, Instituto de Física, Instituto de Investigaciones en Materiales, Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X y al Laboratorio de Espectroscopías Atómicas ambos pertenecientes al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía e Instituto de Geología, todos de la UNAM, por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo:

- Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa (IF)
- Mtra. Adriana Tejeda Cruz (IIM)
- Dr. Heriberto Pfeiffer Perea (IIM)
- M. en C. Javier Tadeo León (LANGEM)
- Q. Rufino Lozano Santa Cruz (LANGEM)
- Dra. Teresa Pi Puig (IG)

Índice	
1	Introducción 6
2	Hipótesis 8
3	Objetivos 8
3.1	General 8
3.2	Específicos 8
4	Antecedentes 9
4.1	Proyectos CCS/CCUS 9
4.2	Proyectos CCS en el mundo 10
4.1	Almacenamiento geológico de CO ₂ 10
4.1.1	Entrampamiento estructural 10
4.1.2	Entrampamiento residual 12
4.1.3	Entrampamiento por disolución 12
4.1.4	Entrampamiento mineralización 12
4.2	Carbfix 13
4.3	Wallula Basalt 14
4.4	Geología de los basaltos 15
4.4.1	Formación de magmas basálticos 17
4.5	Geología de los basaltos Mexicanos 17
4.5.1	Faja volcánica trans-Mexicana (FVTM) 17
4.6	Serie de Bowen 20
4.6.1	Serie de reacción discontinua 22
4.6.2	Serie de reacción continua 22
4.7	Mineralización de CO ₂ en rocas 22
4.7.1	Carbonatación mineral natural 25
4.7.2	Carbonatación mineral en el laboratorio 26
4.7.3	Mineralización de CO ₂ en Olivino 27
4.7.4	Mineralización de CO ₂ en piroxenos y plagioclasas 30
5	Metodología 32
5.1	Preparación de las muestras 32
5.2	Caracterización previa a la exposición de CO ₂ 34
5.3	Experimentos a condiciones estándar (CE) 36

5.4 Experimentos a condiciones de alta presión (CAP)	40
6 Resultados y discusión	42
6.1 Resultados Condiciones estándar (CE)	42
6.1.1 Olivino	42
6.1.2 Rocas Ígneas T01 y T05	49
6.2 Resultados Condiciones de alta presión (CAP)	58
6.2.1 Olivino	58
6.2.2 Rocas ígneas T01 y T05	64
6.3 Resultados Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES)	72
7 Conclusiones y recomendaciones.....	76
8 Bibliografía.....	78
9 Lista de figuras.....	82
10 Lista de tablas	85
11 Anexo.....	87

1 Introducción

Actualmente el dióxido de carbono (CO_2) es uno de los gases de efecto invernadero más abundantes y de mayor permanencia en la atmósfera favoreciendo el calentamiento global, una forma de reducir las emisiones de este gas a la atmósfera es utilizar la tecnología de CCUS (*Carbon Capture, Use and Storage*, por sus siglas en inglés) la cual es un conjunto de procesos tecnológicos que capturan el CO_2 generado a grandes escalas en fuentes fijas para ser usado en actividades industriales o para almacenarlo en el subsuelo de manera segura y permanente.

México es un país altamente dependiente de los combustibles fósiles, por lo tanto, esta tecnología puede ser una alternativa que apoye a alcanzar los compromisos adquiridos en la conferencia de las partes (COP21) celebrada en París el 12 de diciembre del 2015, donde se acordó limitar el incremento de temperatura global a 1.5 °C como máximo cada año, mediante la reducción de gases de efecto invernadero. En los últimos años se han sumado esfuerzos entre diversas entidades de gobierno, academia, investigación e ingeniería a nivel nacional, así como el apoyo de organismos internacionales, para el desarrollo e implementación de esta tecnología en el país. En 2014, la SENER en colaboración SEMARNAT, PEMEX y CFE conformaron un equipo de trabajo para desarrollar un mapa de ruta tecnológica que marca las acciones y proyectos a desarrollar para hacer de la tecnología CCUS una realidad en nuestro país. (Secretaría de Energía, 2015; United Nations Climate Change, 2021)

Típicamente se pensaba que la mineralización de CO_2 era una forma de almacenamiento que requería de largos periodos de tiempo a escala geológica para funcionar, pero proyectos como “Wallula” y “Carbfix” han demostrado que es posible la mineralización de CO_2 en pocos años. Por ejemplo, la tecnología de Carbfix consiste en inyectar CO_2 disuelto en agua en basaltos de Islandia para que el agua se vuelva ácida y reaccione con los minerales de la roca volcánica como son el Olivino y el piroxeno, liberando iones divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) que posteriormente reaccionarán con el CO_2 disuelto en el medio acuoso formando carbonatos estables que precipiten y ocupen el espacio existente en los poros del basalto y así almacenar el CO_2 de forma permanente.

Aunque esta tecnología parece ser muy prometedora todavía se realizan estudios sobre los procesos de mineralización y los factores que afectan a la mineralización del Olivino, piroxeno y plagioclasas para entender mejor cómo es que funciona la mineralización en rocas máficas y ultramáficas.

En nuestro equipo de trabajo (Laboratorio de interacción roca-fluido, fluido-fluido) se ha estudiado la mineralización de CO_2 en rocas ígneas previamente; en el 2018 en el trabajo de Cantú Apodaca, donde se encontró que el almacenamiento geológico de CO_2 en rocas ígneas mexicanas podría ser factible puesto que se comprobó que las rocas ígneas analizadas tenían características que podrían favorecer la mineralización del dióxido de carbono, además de mostrar la disolución de iones de interés provenientes de la roca al estar en contacto con agua y CO_2 . Mientras que en 2020 el trabajo de Ortiz Lucas, se

identificaron alteraciones en las fases minerales de las rocas ígneas al ser expuestas a la inyección de CO₂ con agua, también se encontraron bicarbonatos provenientes de la evaporación de la misma agua, y el cambio composicional de las muestras tratadas. Ambos trabajos, se llevaron a cabo con muestras de rocas ígneas recolectadas de dos unidades; del vulcanismo máfico a intermedio del Plioceno Tardío-Cuaternario y la del Arco Volcánico andesítico del Mioceno.

Este trabajo busca revisar la mineralización de CO₂ en dos de las rocas ígneas que se recolectaron en el trabajo de Cantú Apodaca (2018) mediante su exposición a dióxido de carbono disuelto en agua, usando condiciones de alta presión y condiciones de presión y temperatura estándar. Además, se trabaja con olivinos, un grupo mineral común en rocas ígneas y que por la literatura se sabe que es el mejor prospecto para almacenar CO₂ de manera permanente.

Para analizar la mineralización del dióxido de carbono buscamos cambios o alteración en las rocas ígneas y el mineral olivino después de ser expuestas a CO₂ y los resultados se comparan con los estudios previos de las muestras de roca limpias, para esto se utilizan las técnicas de espectroscopía infrarroja, difracción de rayos x de polvos, microscopía electrónica de barrido (SEM) y para analizar los iones disueltos en agua se utilizó la técnica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES).

2 Hipótesis

Las rocas ígneas de México, así como el mineral olivino tienen la capacidad de liberar iones divalentes Ca^{2+} , así como Fe^{2+} y Mg^{2+} , respectivamente, al estar en contacto con un medio ácido, como dióxido de carbono disuelto en agua. En teoría, el exceso de dióxido de carbono puede promover la formación de sus respectivos carbonatos bajo las condiciones de presión, temperatura y tiempo adecuadas, de la misma manera que los proyectos como Carbfix y Wallula demostraron con las rocas ígneas de sus respectivas regiones.

3 Objetivos

3.1 General

Evaluar mediante experimentos de laboratorio la mineralización de CO_2 en rocas ígneas mexicanas y en muestras de olivino en medio acuoso.

3.2 Específicos

Identificar las diferencias de las rocas ígneas tras ser expuestas al CO_2 disuelto en un medio acuoso bajo condiciones de presión y temperatura estándar.

Evaluar los cambios que resulten de exponer las rocas ígneas a altas presiones en presencia de CO_2 en un medio acuoso por diferentes periodos de tiempo.

Identificar las variaciones del olivino después de exponerlo a CO_2 a condiciones de presión y temperatura estándar (del medio ambiente).

Analizar las variaciones del olivino después de exponerlo a CO_2 bajo condiciones de presión elevada por diferentes intervalos de tiempo

Comparar las diferencias de los resultados obtenidos y determinar las condiciones más favorables para la mineralización de CO_2 en las rocas ígneas estudiadas.

4 Antecedentes

4.1 Proyectos CCS/CCUS

CCS (*Carbon Capture and Storage*, por sus siglas en inglés) tiene como objetivo la reducción de emisiones de dióxido de carbono (CO₂) antropogénicas provenientes de la quema de combustibles fósiles para la generación de energía o de procesos industriales (de cementeras, siderúrgicas, petroquímicas, entre otras). Otro acrónimo utilizado para referirse a esta tecnología es; CCUS (*Carbon Capture, Utilisation and Storage*), donde la “U” hace referencia al uso del CO₂ como una actividad adicional de la tecnología. (MeCCS, 2022)

Una vez capturado, el CO₂ se transporta por ductos, pipas o barcos hasta sitios donde puede ser utilizado en actividades industriales o almacenado permanentemente en formaciones geológicas. La cadena de CCS incluye cuatro etapas:

Captura: Las emisiones de CO₂ son capturadas de fuentes fijas.

Transporte: El dióxido de carbono es comprimido y transportado por tuberías, pipas, buques o tren.

Almacenamiento y uso: El aspecto más importante es cuando el CO₂ es inyectado en formaciones geológicas para su confinamiento permanente o uso en procesos de recuperación mejorada de aceite (*EOR* por sus siglas en inglés) capturando alrededor de 80 Mt de CO₂ por año, pero no es el único también cerca de 30 Mt¹ de CO₂ por año se destinan para uso directo en la producción de alimentos y bebidas y también para aumentar el rendimiento en invernaderos. Es importante destacar que una parte cada vez mayor de los proyectos comerciales de combustibles sintéticos y biocombustibles están planeando obtener parte o la totalidad de su dióxido de carbono de fuentes biogénicas o del aire para ser neutrales en carbono, un ejemplo de esto es en Noruega, la planta de combustible “Norsk-e” que busca producir combustible de aviación capturando el CO₂ del aire para el año 2024(IEA, 2022).

Monitoreo: Antes, durante y después del proceso, se emplean técnicas de monitoreo como lo son:

Los estudios de línea base son cruciales para los esfuerzos de monitoreo (por ejemplo, la detección remota y la estimación del incremento de presión de los procesos o el desplazamiento de fluidos debido a la inyección de CO₂) porque la detección de fugas y la evaluación de la magnitud y el riesgo de impacto se realizarán en función de las líneas base disponibles

Antes de la inyección se emplean sensores de presión y temperatura para verificar el estado físico del CO₂ transportado. Durante la inyección se emplean detectores de CO₂ para identificar fugas en las instalaciones superficiales y los cabezales de pozo; además, se

¹ Millones de toneladas

emplean sensores de presión en las tuberías del cabezal del pozo. Después del proceso se utilizan trazadores químicos e isotrópicos para monitorear el resultado de la carbonatación mineral. Al final del proceso también es importante monitorear las fugas de metano, actividad sísmica, movimientos del suelo y desplazamiento de la salmuera. (Carbfix, 2022; Gómora *et al.*, 2022; Secretaría de Energía *et al.*, 2018)

4.2 Proyectos CCS en el mundo

Según Staib *et al.*, (2021) hasta el 2021 existían 29 proyectos CCS operando en el mundo con 2 diferentes instalaciones de almacenamiento como son: Recuperación mejorada de petróleo y almacenamiento geológico. A continuación (Tabla1), se mencionan los de mayor capacidad y en operación. Además, se señala el origen y destino del CO₂

4.1 Almacenamiento geológico de CO₂

El CO₂ se almacena a través de cuatro mecanismos de entrapamiento: físico estructural, residual, disolución y mineralización, ver Figura 1. Estos mecanismos pueden ocurrir simultáneamente, en el espacio poroso de un yacimiento tras la inyección; sin embargo, la importancia de cada mecanismo cambia con el tiempo porque el almacenamiento depende fuertemente de la geología del sitio y de las condiciones locales (fluidos, presión y temperatura). A continuación, se describe brevemente en que consiste cada mecanismo. (Staib *et al.*, 2021)

4.1.1 Entrampamiento estructural

El almacenamiento físico estructural y/o estratigráfico es muy similar al entrapamiento de hidrocarburos. El CO₂ en fase gaseosa queda contenido bajo una extensa capa de roca con una baja permeabilidad. En algunos casos el entrapamiento de CO₂ ocurre cuando un yacimiento termina contra una falla o el estrato se adelgaza estratigráficamente hasta la discontinuidad.

Durante las primeras décadas posteriores a la inyección de CO₂, el entrapamiento estructural es el principal mecanismo de almacenamiento de la fase libre de CO₂.(Staib *et al.*, 2021)

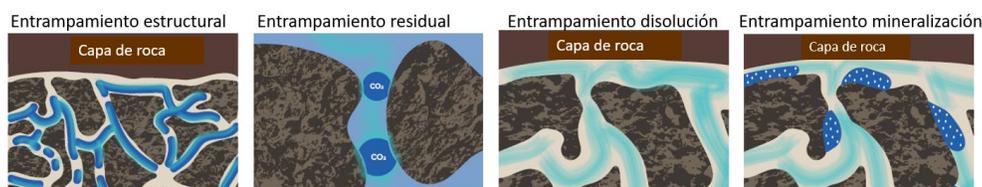


Figura 1. Mecanismos de entrapamiento durante la inyección y almacenamiento de CO₂, modificado de (Staib et al., 2021)

Tabla 1 Proyectos CCS en el mundo operando al 2021 modificado de (Staib et al., 2021)

Nombre	País	Operando desde	Instalaciones industria	Capacidad de captura en Mtpa ² CO ₂		Instalaciones de almacenamiento
				Min	Max	
Planta de procesamiento de gas de Shute Creek	Estados Unidos	1986	Procesamiento de gas natural	7	7	EOR ³
Planta Century	Estados Unidos	2010	Procesamiento de gas natural	5	5	EOR
Campo de petróleo cuenca Santos Petrobras CCS	Brasil	2011	Procesamiento de gas natural	4.6	4.6	EOR
Inyección de CO ₂ Gorgon	Australia	2019	Procesamiento de gas natural	3.4	4	Almacenamiento geológico
Qatar LNG ⁴ CCS	Qatar	2019	Procesamiento de gas natural	2.2	2.2	Almacenamiento geológico
Planta de gasificación Coffeyville	Estados Unidos	2013	Producción de fertilizante	0.9	0.9	EOR
Línea de carbono de Alberta (ACTL)	Canadá	2020	Producción de hidrógeno	1.3	1.6	EOR
Sinopec Zhongyuan CCUS	China	2006	Producción química	0.12	0.12	EOR
Illinois Industria de CCS	Estados Unidos	2017	Producción de etanol	0.55	1	Almacenamiento geológico

²Millones de toneladas por año (*Million tonnes per annum*)

³ Recuperación Mejorada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery*)

⁴ Gas Natural Licuado (*Liquified Natural Gas*)

4.1.2 Entrampamiento residual

Durante la migración del CO₂ a través del yacimiento, una parte de éste se queda atrapado en el espacio poroso y en heterogeneidades a microescala por fuerzas capilares. A este proceso se le llama entrampamiento residual y es controlado por la porosidad efectiva, la litología de la roca y la química del fluido preexistente en los poros. El tamaño de poro adecuado para el entrampamiento residual es típicamente < 1 mm de diámetro están bien conectados y a menudo constituyen del 10 % al 30 % del volumen de la roca.

A medida que el CO₂ migra a través de la formación, trazas de gas se quedan rezagadas y atrapadas en los poros de la roca. Mientras más distancia exista desde el punto de inyección, el entrampamiento residual dominará, y aunque ocurre a microescala, el volumen de CO₂ atrapado por este mecanismo es significativo para un yacimiento de decenas de metros de espesor y varios kilómetros de ancho. La captura residual es crítica en el periodo temprano de un proyecto de almacenamiento. (Staib *et al.*, 2021)

4.1.3 Entrampamiento por disolución

El entrampamiento por disolución es un mecanismo simple que ocurre cuando el CO₂ entra en contacto con una salmuera y este gas se disuelve en la salmuera, formando una disolución. La solubilidad del CO₂ depende de la temperatura y la presión de un yacimiento. El principal beneficio del entrampamiento por disolución es que una vez que el CO₂ se disuelve, ya no existe como una fase separada, eliminando las fuerzas que lo impulsan hacia arriba. Una disolución de salmuera saturada con CO₂ es más densa que una salmuera no saturada, y, por lo tanto, migra al fondo del yacimiento donde se considera almacenada permanentemente. (Staib *et al.*, 2021) La solubilidad del CO₂ en el agua de formación disminuye a medida que aumenta la temperatura y la salinidad. (B. Metz *et al.*, 2005).

4.1.4 Entrampamiento mineralización

La interacción del CO₂ acuoso (disuelto en agua) y la litología del yacimiento puede conducir al entrampamiento por mineralización. El CO₂ inyectado puede reaccionar químicamente con los minerales en una roca para formar productos minerales estables, a menudo de tipo carbonato, los cuales se producen a partir de la reacción continua de los iones de bicarbonato con los iones sodio, calcio, magnesio y hierro de silicatos presentes en la matriz de las rocas. Las reacciones CO₂-salmuera-roca y productos de mineralización dependen de la presión del yacimiento, la temperatura y la mineralogía. (B. Metz *et al.*, 2005; Staib *et al.*, 2021)

La carbonatación mineral en los proyectos convencionales de almacenamiento geológico de CO₂ como yacimientos petroleros exhaustos y en formaciones salinas profundas comienza inmediatamente después de la inyección, pero generalmente la reacción química para formar carbonatos tarda miles de años en estos proyectos y durante ese tiempo la mayoría del CO₂ se considera almacenado permanentemente con los tres mecanismos

antes descritos (B. Metz *et al.*, 2005). Sin embargo, la mineralización del CO₂ puede resultar mucho más rápida bajo ciertas condiciones y en rocas particulares como son los basaltos. (Staib *et al.*, 2021)

El proyecto Carbfix ha demostrado que el almacenamiento geológico de CO₂ en rocas ígneas es permanente, viable y más rápido que otros métodos de almacenamiento. A gran escala y comercialmente hablando éste es el único proyecto que existe. Por otra parte, el proyecto Big Sky, cerca de Wallula en Estados Unidos demostró la mineralización de CO₂ años después de una prueba piloto y en la provincia volcánica Deccan, en India está en planificación, sin contar aún con una prueba piloto. Wallula y Carbfix se describen brevemente a continuación.

4.2 Carbfix

Carbfix es una asociación académico-industrial que comenzó en 2006 y se formalizó por cuatro socios fundadores; Reykjavík Energy, la Universidad de Islandia, CNRS en Toulouse y el Instituto de la Tierra, Universidad de Columbia. La idea del proyecto implica imitar aceleradamente el proceso natural a través del cual el CO₂ acuoso y las formaciones rocosas reactivas, como los basaltos, interactúan para formar minerales termodinámicamente estables de carbonato, proporcionando así un huésped de almacenamiento de carbono permanente.

Las inyecciones piloto de Carbfix se llevaron a cabo en 2012 en un sitio de inyección piloto, en colaboración con ON Power, ubicado a 3 km al suroeste de la planta de energía geotérmica de Hellisheidi, Islandia.

En Carbfix el CO₂ es capturado de una central eléctrica que produce cerca de 30,000 toneladas de CO₂ por año, las emisiones de gas están compuestas por aproximadamente 83% de CO₂, 16% de H₂S y un 1% de CH₄, N₂ e H₂, esta mezcla se procesa y el CO₂ es separado y transportado hacia un pozo que inyecta el CO₂ a una presión parcial de 25 bares (663 psi) con un gasto de 0.5 a 0.7 kg/s. Ya que la carbonatación mineral requiere la disolución de CO₂ en un medio acuoso, el agua es inyectada simultáneamente con CO₂ (mediante dos líneas de flujo separadas que convergen en el pozo) a un gasto de 20-25 L/s. El agua carbonatada es ácida. Cuanto más carbono pueda acumular en el agua, más ácido se volverá el líquido, esto hasta un límite máximo (pH = 4) que está dominado por la solubilidad del CO₂ en agua. Cabe mencionar que la solubilidad del CO₂ en agua a 25° C es de 1.45 g/L y este valor varía con la temperatura. El agua carbonatada de Carbfix reacciona con las rocas ultramáficas y máficas de la formación subterránea disolviéndolas y liberando cationes como calcio, magnesio y hierro en la corriente de agua. Con el tiempo, estos elementos se combinan con el CO₂ (en forma de bicarbonato o carbonato) y forman minerales que llenan el espacio vacío (poros) dentro de las rocas. Esta reacción empieza a ocurrir con la formación de calcita (el primer carbonato en mineralizar) a partir de los primeros 2 meses después de la inyección de dióxido de carbono ver Figura 2. Los carbonatos son estables durante miles de años y, por lo tanto, se considera que el dióxido

de carbono es almacenado permanentemente. (Carbfix, 2022; Matter *et al.*, 2009; Universidad de Granada, 2022)

Anteriormente Carbfix era controlada por la empresa Reykjavik Energy (OR) y a partir del 1 de enero de 2020 comenzó a operar como una compañía independiente. La misión de Carbfix es convertirse en un instrumento clave para enfrentar la crisis climática alcanzando mil millones de toneladas de CO₂ almacenado permanentemente. (1 GtCO₂⁵) lo más rápido posible. Al 5 de agosto de 2022 Carbfix tiene un acumulado de 84,360.6 toneladas de CO₂ inyectadas desde el 2014 (Carbfix, 2022)

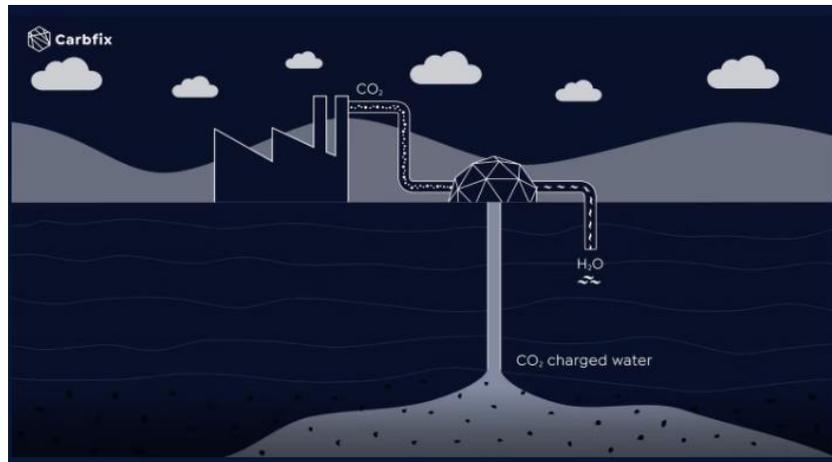


Figura 2. Esquema del proceso de captura y almacenamiento de CO₂, recuperado de Carbfix, 2021.

4.3 Wallula Basalt

El proyecto piloto Wallula se encuentra en el área industrial de Atlatia, Wallula, condado de Walla Walla, Washington, Estado Unidos.

En 2009 se informó sobre la perforación del primer pozo piloto de almacenamiento de CO₂ en basaltos a una profundidad de 1,253 m y en 2011 se realizó una prueba de bombeo para resolver la incertidumbre sobre la conectividad hidrológica de los basaltos menos profundos y la heterogeneidad de la zona de inyección. Los intervalos de inyección fueron dos zonas del yacimiento de basaltos con un espesor de aproximadamente 20 m a una profundidad de 830–890 m, por debajo de la superficie. En el 2012 fue reportado el progreso de la inyección piloto de CO₂ en Wallula (McGrail *et al.*, 2017)

En el 2013, el Laboratorio Nacional del Noroeste del Pacífico llevó a cabo una demostración de campo de almacenamiento geológico de CO₂ en la que se inyectaron cerca de 1,000 Mt de este gas en varias zonas profundas de basaltos del río Columbia, cerca de Wuallula. Dos años después de la inyección de CO₂, las muestras de roca extraídas de la zona de inyección revelaron la mineralización del dióxido de carbono en carbonatos, en consonancia

⁵ Gigatoneladas de CO₂, una gigatonelada equivale a 1x10⁹ toneladas

con los experimentos de laboratorio y el modelo de transporte reactivo. (S. K. White *et al.*, 2020) Según los cálculos de White y colaboradores, las pruebas hidrológicas indicaron que el 65% del CO₂ inyectado se mineralizó, y los carbonatos resultantes ocuparon el 4.3% del espacio poroso disponible del yacimiento.

En junio de 2015, antes del desmantelamiento del pozo piloto y el cierre del sitio se realizó la caracterización geofísica detallada encontrando la presencia de carbonatos en el yacimiento lo que reveló que el CO₂ inyectado se había mineralizado en el depósito de basalto dentro de los 24 meses posteriores a la inyección. (McGrail *et al.*, 2017)

Y aunque parezca que Carbfix y Wallula son proyectos iguales la realidad es que presentan diferencias como son: el proyecto Carbfix tiene un enfoque de disolución del gas en agua lo que minimiza el impacto del agua subterránea y el riesgo de fugas. Además, la mineralización del CO₂ es más rápida por órdenes de magnitud en comparación con otros métodos. Sin embargo, este enfoque requiere un volumen de inyección de fluido mucho mayor (10 veces como mínimo) y el riesgo de obstrucción de la formación. En el proyecto Wallula el CO₂ permanece en una sola fase separada durante largos periodos de la formación que con el tiempo se vuelve menos móvil a través de múltiples mecanismos de entrapamiento pasando del entrapamiento estructural y estratigráfico al entrapamiento por solubilidad y mineral.

4.4 Geología de los basaltos

Las rocas ígneas constituyen la mayor parte de la corteza terrestre. De hecho, con la excepción del núcleo interno sólido y exterior líquido, la porción sólida de nuestro planeta es básicamente un enorme cuerpo de rocas ígneas parcialmente cubiertas por una capa delgada de rocas sedimentarias. (Tarbuck & Lutgens, 2005)

Se dice que las rocas que contienen cantidades sustanciales de silicatos oscuros⁶ (o ferromagnesianos) y plagioclasa rica en calcio tienen una **composición basáltica**. Dado que las rocas basálticas contienen un elevado porcentaje de minerales ferromagnesianos, los geólogos se refieren también a éstas como **rocas máficas** (del latín magnesium y ferrum). Debido a su contenido rico en hierro las rocas basálticas son normalmente más oscuras y densas que otras rocas ígneas. Los basaltos constituyen el piso oceánico, así como muchas de las islas volcánicas localizadas dentro de las cuencas oceánicas. Los basaltos también se encuentran en los continentes en menor proporción. (Tarbuck & Lutgens, 2005)

El basalto es una roca volcánica de grano fino y de color gris oscuro a negro, compuesta fundamentalmente por piroxeno y plagioclasa (rica en calcio), con cantidades menores de olivino y anfíbol. Cuando es porfídico, el basalto contiene comúnmente fenocristales

⁶ Los silicatos oscuros son los minerales que contienen iones de hierro o magnesio, o ambos, en su estructura. Los más comunes son el olivino, los piroxenos, los anfíboles, la biotita y el granate.

pequeños de plagioclasa cálcica de colores claros o fenocristales de olivino de aspecto vítreo. Cabe mencionar que el basalto es la roca ígnea extrusiva⁷ más común. (Tarbuck & Lutgens, 2005)

El contenido de sílice se considera como un indicador para la clasificación de las rocas ígneas basálticas; los magmas basálticos tienen bajo contenido de sílice y generalmente son más fluidos. Además, los magmas basálticos cristalizan a temperaturas superiores que los magmas graníticos⁸.

El esquema de la mineralogía de las rocas ígneas que se muestra en la Figura 3 resume la información presentada anteriormente. Mientras que la Tabla 2 exhibe las características generales de los basaltos.

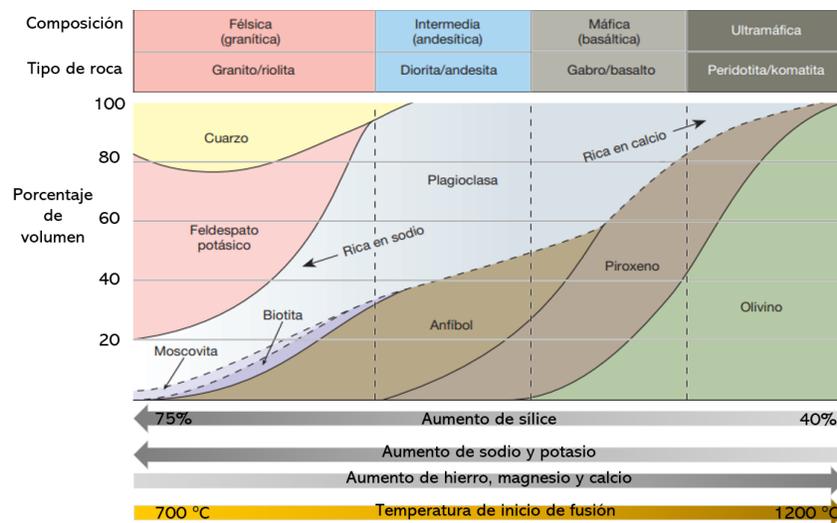


Figura 3 Mineralogía de las rocas ígneas modificado de (Tarbuck & Lutgens, 2005)

La mayor parte de los magmas basálticos se originan a partir de la fusión parcial de las rocas ultramáficas (*peridotita*), el principal constituyente del manto superior. Los magmas basálticos que se originan de la fusión directa de las rocas del manto se denominan magmas *primarios* porque todavía no han evolucionado. Los magmas basálticos también se generan en zonas de subducción, donde el agua procedente de la capa descendente de la corteza oceánica provoca la fusión parcial de las rocas del manto.

⁷ Cuando la solidificación del magma se produce, o al menos en parte, en la superficie o a escasa profundidad la roca resultante se denomina extrusiva.

⁸ Los magmas graníticos son magmas que tienen un contenido elevado de sílice en su composición lo que los vuelve bastantes viscosos.

Tabla 2 Características generales de los basaltos modificado de (Tarbuck & Lutgens, 2005)

Minerales dominantes	Piroxeno, plagioclasa rica en calcio
Minerales accesorios	Anfibol y olivino
Textura	Afanítica (grano fino)
[%] De índice de color oscuro de la roca basado en el % de minerales	45 - 85
Cantidad de sílice volumen	45 - 52
Volumen de Plagioclasas [%]	20-60
Volumen de Piroxeno [%]	25 - 40
Volumen de olivino [%]	0 - 40

4.4.1 Formación de magmas basálticos

La mayoría de los magmas basálticos se forman aproximadamente entre los 50 y los 250 kilómetros por debajo de la superficie. Conforme el magma basáltico migra hacia arriba, la presión de confinamiento⁹ disminuye proporcionalmente y reduce la temperatura de fusión (cristalización). Existen ambientes en los que los magmas basálticos ascienden bastante rápido y la pérdida de calor no se compensa por la disminución de la temperatura de fusión (cristalización) lo que permite que el magma salga a la superficie en estado líquido. Por consiguiente, en la superficie de la Tierra son comunes los grandes flujos de magmas basálticos. No obstante, en algunas situaciones, los magmas basálticos que son más densos cristalizarán por debajo de la corteza terrestre. (Tarbuck & Lutgens, 2005)

4.5 Geología de los basaltos Mexicanos

4.5.1 Faja volcánica trans-Mexicana (FVTM)

Esta provincia está definida por un arco volcánico de aproximadamente 1000 km de longitud y un ancho variable de entre 80 y 230 km, que cruza México desde el Océano Pacífico hasta el Golfo de México (Gómez-Tuena *et al.*, 2005). En el contexto geodinámico, la FVTM se encuentra emplazada sobre la parte sur de la placa de Norteamérica, la cual es subducida por la placa de Cocos y por la microplaca de Rivera a lo largo de la costa pacífica. De acuerdo con diversos fechamientos isotópicos, el arco volcánico ha estado activo desde el Mioceno (García-Tovar *et al.*, 2015)

⁹ Suma de las presiones a las que se ven sometidas las rocas que incluye la presión litostática más, en su caso, la presión de los fluidos presentes o presión de poro.

El conocimiento actual que se tiene sobre las estructuras geológicas en México no es completo, ya que a pesar de los avances en herramientas de exploración que ofrecen más información, sigue siendo complejo obtener una descripción amplia de la geología nacional. Para considerar las rocas basálticas de FVTM como un método prospectivo para el almacenamiento geológico de CO₂ es necesario comprender sus características físicas, químicas, petrofísicas, geológicas, así como su petrogénesis. Algunas características de las rocas ígneas de la FVTM e Islandia son comparadas en la Tabla 3. (Ortiz, 2020)

Tabla 3. Descripción de las características de las formaciones de basaltos en México e Islandia recuperado de (Ortiz, 2020)

México (FVTM)	Islandia
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 entre 80 y 230 km.	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 km ² .
La FVTM cuenta con una geoquímica heterogénea, ya que estos se generaron por diversos procesos y componentes. s. Su química dominante corresponde a basaltos calcialcalinos.	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.
No se conocen espesores de las formaciones por lo que no es posible estimar el volumen de almacenamiento de CO ₂ . Debido a su naturaleza genética, se puede inferir que no son mayores a los 250 m.	Los volúmenes de almacenamiento de CO ₂ 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.

(Carbfix, 2022) Creó un atlas (Figura 4) donde la FVTM de México está considerada con un volumen importante de basaltos donde potencialmente es posible implementar la tecnología de almacenamiento geológico. Cabe mencionar que el atlas solo sirve como primer indicador de la viabilidad geológica y no toma en cuenta otros factores necesarios, como la disponibilidad de agua o la permeabilidad de los basaltos.

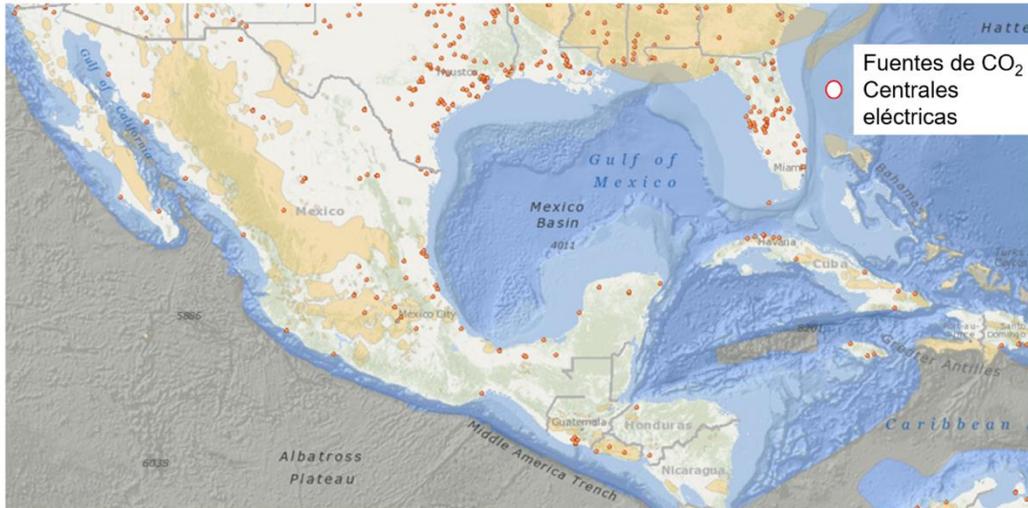


Figura 4 Atlas de almacenamiento geológico de CO₂ en basaltos Modificado de (Carbfix, 2022)

García-Tovar *et al.*, (2015) analizaron rocas volcánicas del sector oriental de la Faja Volcánica Trans-Mexicana, específicamente del campo volcánico Apan-Tecocomulco, el cual abarca los estados de Hidalgo, México, Tlaxcala y Puebla. El campo se localiza a ~85 km al norte del actual frente volcánico representado por el volcán Popocatepetl y a ~350 km de distancia de la Trinchera Mesoamericana, dentro del sector oriental de la FVTM. Analizaron diferentes rocas ígneas de la zona como riolitas, dacitas, andesita basálticas y basaltos. Los basaltos (recuperados de las localidades Tecajete, El Muerto y La Puerta) presentan una composición con texturas microlíticas y microlíticas fluidales, vesículas abundantes y escasos fenocristales de olivino, plagioclasa y piroxeno, dentro de una matriz de microlitos, minerales opacos y vidrio máfico gris oscuro.

De acuerdo con García-Tovar *et al.* (2015) y su análisis de elementos traza, los basaltos presentan un patrón compacto y poco variable, con anomalías positivas poco pronunciadas de bario (Ba), potasio (K), lantano (La) y plomo (Pb), así como pequeñas anomalías negativas de titanio (Ti), pero no se observan anomalías negativas de niobio (Nb) y tántalo (Ta), respecto de los elementos de radio iónico grande (LILE¹⁰), que son típicas de ambientes de subducción. En la Tabla 4 se muestran de los elementos mayores presentes en los basaltos de la FVTM analizados.

¹⁰ Elementos traza en los que se encuentran Li, Be, Rb, Sr, Cs, Ba y Pb

Tabla 4 Concentración de elementos mayores y traza de basaltos de la FVTM recuperado de (García-Tovar *et al.*, 2015)

Componente %masa	Basalto 1	Basalto2	Basalto 3
SiO ₂	49.97	50.55	50.49
TiO ₂	1.68	1.57	1.61
Al ₂ O ₃	16.48	17.49	17.09
Fe ₂ O _{3t}	9.42	8.98	9.05
MnO	0.15	0.16	0.13
MgO	8.29	6.26	6.07
CaO	8.86	8.94	9.08
Na ₂ O	3.84	3.65	3.56
K ₂ O	0.91	0.79	0.95
P ₂ O ₅	0.38	0.36	0.37
PXC ¹¹	-0.13	1.53	1.55
Suma	99.83	100.28	99.95

4.6 Serie de Bowen

La serie de reacciones de Bowen (ver Figura 5) describe la temperatura a la que los minerales cristalizan. En geología, la serie de Bowen se emplea para comprender los cambios durante el proceso de cristalización de minerales provenientes del magma que está directamente relacionado con la composición química de las rocas. El extremo inferior de la escala de temperatura donde todos los minerales cristalizan es de aproximadamente 570° C. Estos números hacen referencia a minerales que cristalizan a presión estándar del nivel del mar, 1 bar. El extremo superior del intervalo, el magma es totalmente un fundido silicatado es de aproximadamente 1400 °C. Bowen explicó por qué ciertos tipos de minerales tienden a asociarse, mientras que otros nunca se asocian. También observó dos secuencias de minerales: la serie de reacción discontinua y la serie de reacción continua. (Gómora *et al.*, 2022; S. Johnson *et al.*, 2017).

¹¹ Pérdidas por calcinación

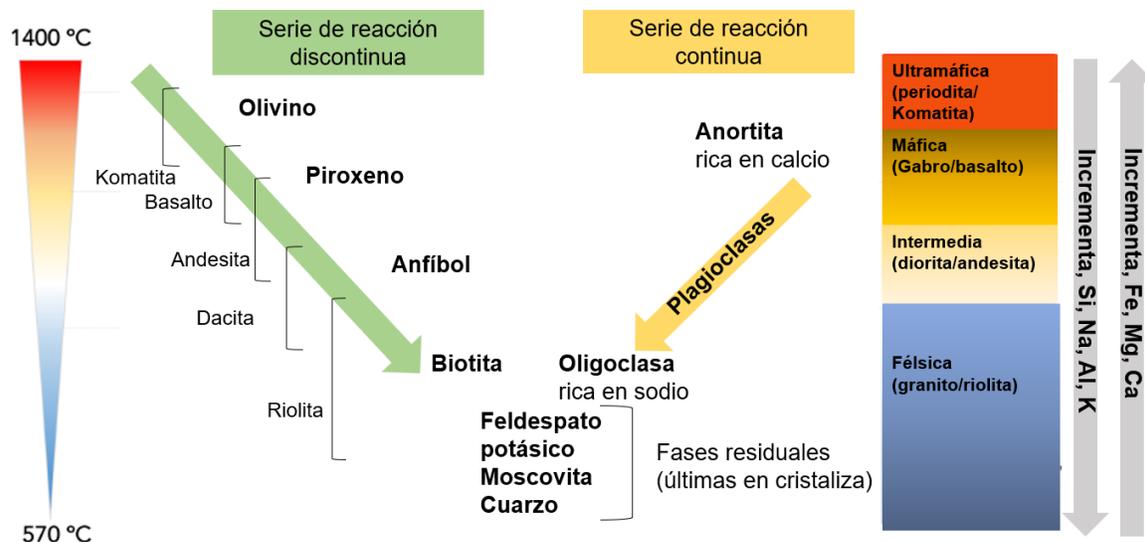


Figura 5 Serie de reacciones de Bowen modificada de (Gómora *et al.*, 2022)

En la Figura 5, la columna de la derecha enlista los cuatro grupos de rocas ígneas, de acuerdo a su contenido de sílice, de arriba a abajo: ultramáficas, máficas, intermedias y félsicas. El contenido de sílice, así como el de sodio, aluminio y potasio aumenta conforme el contenido de hierro, magnesio y calcio disminuye. Mientras que los minerales ricos en hierro, magnesio y calcio se formaron a temperaturas más elevadas. A temperaturas más altas las plagioclasas contienen mayor cantidad de calcio (Ca) y a temperaturas más bajas, las plagioclasas presentan mayor cantidad de sodio (Na), ver serie continua. (Gómora *et al.*, 2022)

Durante el proceso de cristalización, la composición de la porción líquida del magma cambia continuamente. Por ejemplo, en la etapa en la que una tercera parte del magma se ha solidificado, el fundido carecerá casi por completo de hierro, magnesio y calcio porque esos elementos son constituyentes de los minerales que se formaron primero. Una vez que estos elementos se han consumido del fundido los restantes se enriquecerán en sodio y potasio que son los elementos sobrantes. (Tarbuck & Lutgens, 2005).

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 complejas que 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 minerales que rellenan el espacio sobrante. El enfriamiento lento promueve la creación de cristales grandes y el enfriamiento rápido tiende a formar cristales más pequeños. (Ortiz, 2020)

4.6.1 Serie de reacción discontinua

La rama superior izquierda de la serie de Bowen indica que el primer mineral que cristaliza es el olivino a una temperatura aproximada de 1100 °C. Una vez formado, el olivino reaccionará químicamente con el magma fundido restante para formar piroxeno. El olivino, que está compuesto por tetraedros de sílice-oxígeno aislados, incorpora más sílice en su estructura, de forma que sus tetraedros forman estructuras en cadena sencilla características de los piroxenos (son más estables que los olivinos a temperaturas bajas). Conforme el cuerpo magmático se enfría más, los cristales de piroxeno reaccionan con el fundido para generar estructuras de cadenas dobles típicas de los anfíboles. Esta reacción continua hasta que se forma el último mineral de la serie, es decir, la biotita, la cual está formada por estructuras laminares. En la naturaleza pueden existir diversas cantidades de cada uno de esos minerales en cualquier momento de tiempo dado, y algunos de esos minerales, como la biotita, quizá no se alcanzan a desarrollar. (Tarbuck & Lutgens, 2005).

4.6.2 Serie de reacción continua

La rama derecha de la serie, denominada continua, muestra que los cristales de plagioclasa rica en calcio reaccionan con los iones sodio en el fundido para enriquecerse progresivamente de estos. Aquí los iones sodio se difunden en los cristales de feldespato y desplazan los iones calcio en la red cristalina. A menudo, la velocidad de enfriamiento ocurre con la suficiente rapidez como para impedir una sustitución completa de los iones calcio por los iones sodio. En esos casos, los cristales de feldespato presentan interiores ricos en calcio rodeados por zonas progresivamente más ricas en sodio. Durante la última etapa de la cristalización, después de la solidificación de gran parte del magma, se forma el feldespato potásico. (Se forma moscovita en las pegmatitas y otras rocas ígneas plutónicas¹² que cristalizan a profundidades considerables.) Por último, si el magma remanente tiene exceso de sílice, se formará el cuarzo. (Tarbuck & Lutgens, 2005).

4.7 Mineralización de CO₂ en rocas

Los métodos de mineralización pueden dividirse en dos categorías: *in-situ* y *ex-situ*.

La mineralización *in-situ* consiste en la inyección de CO₂ bajo tierra en condiciones optimizadas para que una parte del CO₂ reaccione con los minerales presentes en la formación objetivo y forme especies sólidas de carbonato, con el fin de acelerar el proceso natural de carbonatación mineral. (Gómora *et al.*, 2022; Romanov *et al.*, 2015)

En la mineralización *ex-situ* la reacción de carbonatación se produce por encima del suelo, dentro de un reactor o por un proceso industrial; esta mineralización busca imitar el proceso

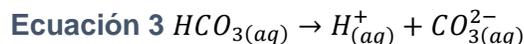
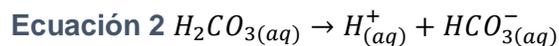
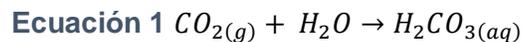
¹² También llamadas rocas intrusivas son las que se forman a partir de un enfriamiento lento, a gran profundidad y en grandes masas del magma.

de meteorización natural en la que el calcio o los silicatos de magnesio se transforman en carbonatos mediante la reacción con CO₂ gaseoso y/o CO₂ acuoso. (Romanov *et al.*, 2015)

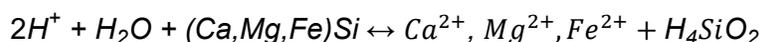
Los métodos de almacenamiento geológico descritos en la sección 4.1 son recientes y corresponden a un proceso de mineralización *in-situ*. La mineralización *ex-situ*, por otro lado, se ha observado en la naturaleza por lo que se ha estudiado y aplicado industrialmente desde hace décadas; sin embargo, en muchos casos la energía requerida para este proceso limita la aplicación a gran escala. (Snæbjörnsdóttir *et al.*, 2020)

El dióxido de carbono puede almacenarse en rocas reactivas, mediante la inyección de éste en litologías máficas y ultramáficas, que contienen altas concentraciones de óxidos metálicos como CaO, MgO y Fe₂O₃. La mineralización rápida a **calcita (CaCO₃)**, **dolomita (CaMg(CO₃)₂)** o **magnesita (MgCO₃)**, puede promoverse aún más, mediante la disolución de CO₂ en agua antes o durante su inyección, logrando inmediatamente el atrapamiento de CO₂ por disolución, así como el entrapamiento mineral (Snæbjörnsdóttir *et al.*, 2020).

El proceso de disolución del CO₂ se muestra de la Ecuación 1 a la Ecuación 3. El CO₂ que está en el agua produce en primera instancia, ácido carbónico (H₂CO₃) Ecuación 1. Aunque en el agua la mayor parte del CO₂ disuelto está como CO₂ rodeado de moléculas de agua, parte estará en la forma de ácido carbónico, de tal forma que cuando se habla en general de ácido carbónico se asume la fracción del gas disuelto en agua (CO_{2(aq)}). A su vez, el ácido carbónico se disocia parcialmente formando bicarbonato (HCO_{3(aq)}⁻) y un ion de hidrógeno (H⁺) Ecuación 2. Por último, es más difícil para el segundo H⁺ separarse del ion bicarbonato, cuando sucede se obtiene el ion carbonato (CO_{3(aq)}²⁻) Ecuación 3.



El agua cargada con CO₂ disuelto es ácida, con un pH entre 4 y 6, el cual depende de la presión parcial del CO₂, composición del agua y temperatura del sistema. Esta solución ácida promueve la disolución de minerales silicato, como el piroxeno, un mineral común en el basalto y la peridotita. Tales reacciones promueven la mineralización de CO₂ de dos maneras: primero, se consumen protones, neutralizando el agua ácida, lo cual facilita la precipitación de minerales carbonatados, lo cual se refleja en un aumento del pH; segundo, se liberan en el medio acuoso cationes, ver Ecuación 4, que pueden reaccionar con el CO₂ disuelto en agua para formar minerales carbonatados estables. En la Figura 6 se presenta de forma gráfica el proceso de mineralización. El grado en que los cationes liberados forman minerales estables depende del elemento, el pH y la temperatura. (Snæbjörnsdóttir *et al.*, 2020)



Ecuación 4

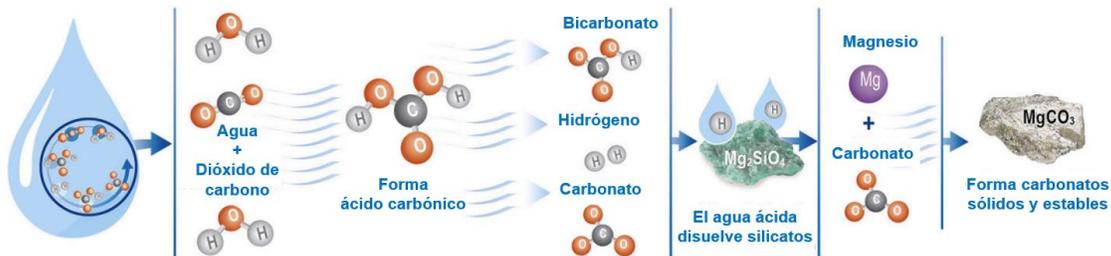
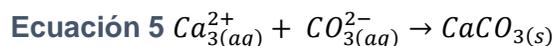


Figura 6 Proceso de mineralización de CO₂ en minerales modificado de (Raza et al., 2022)

El calcio disuelto reacciona fácilmente con el CO₂ en disolución a temperaturas por debajo de los 300 °C, formando carbonato de calcio (CaCO₃) en forma de calcita o aragonita, el proceso se muestra en la Ecuación 5. El magnesio disuelto precipita como carbonato de magnesita (MgCO₃) y dolomita (CaMg(CO₃)₂) a temperaturas superiores a 65 °C; a temperaturas más bajas la precipitación de estos minerales se inhibe cinéticamente. En tales condiciones los minerales de carbonato de magnesio menos estables, como la hidromagnesita (Mg₅(CO₃)₄((OH)₂·4H₂O), dypingita (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·5H₂O) y nesquehonita (MgCO₃·3H₂O), pueden liberar magnesio que se incorpora en minerales arcillosos como la esméctita, limitando su disponibilidad para promover la carbonatación. El grado en que el hierro disuelto (Fe²⁺) se combina con CO₂ para formar carbonatos en el subsuelo no es del todo claro. En presencia de oxígeno, el Fe²⁺ se oxida antes de que pueda reaccionar para formar siderita o carbonato de hierro (FeCO₃) por lo que rara vez se observa en rocas sedimentarias y basálticas modernas. La formación del mineral ankerita (CaFe(CO₃)₂); sin embargo, puede verse favorecida bajo ciertas condiciones a temperatura moderada (ambiente) o cuando el pH de la solución es lo suficientemente bajo como para evitar que el Fe²⁺ se oxide a Fe³⁺ (Snæbjörnsdóttir et al., 2020).



Otros factores importantes para una mineralización eficiente del dióxido de carbono en el subsuelo son; la permeabilidad y la porosidad efectiva del basalto. Los poros y las fracturas proporcionan vías para la migración de fluidos, acceso a superficies minerales que aportan cationes a la mineralización y espacio para los precipitados de carbonato. La masa total de precipitados que contienen carbono también se ve afectada por la formación de otros minerales secundarios, sobre todo minerales arcillosos, pero también minerales como las zeolitas y anhidritas. Estos minerales compiten con los carbonatos por los cationes divalentes liberados y por el espacio poroso disponible.

Cabe mencionar que los carbonatos y los precipitados de minerales secundarios suelen tener un volumen mayor que sus minerales de origen primario y, por lo tanto, pueden obstruir las vías de flujo, donde precipitan o sellan las superficies reactivas. Sin embargo, la expansión del volumen durante las reacciones de precipitación puede conducir al agrietamiento y al fracturamiento, lo que aumenta la permeabilidad y expone nuevas superficies promoviendo la carbonatación en el subsuelo. También hay que señalar que debido a la acidez del agua los minerales tienden a disolverse durante la inyección, abriendo

espacios porosos y caminos por donde fluye el agua cerca del pozo de inyección (Snæbjörnsdóttir *et al.*, 2020).

4.7.1 Carbonatación mineral natural

La carbonatación mineral es más eficiente en rocas máficas y ultramáficas, debido a la abundancia de cationes divalentes contenidos en los silicatos y su alta reactividad. Estas rocas basálticas son más abundantes, en el fondo del océano.

Análogos naturales para la mineralización de CO₂ a gran escala se encuentran en diversos ambientes. Uno de los análogos de mayor tamaño y más importantes para la mineralización de CO₂ en la naturaleza es la corteza oceánica. Los basaltos en los sistemas geotérmicos submarinos volcánicos mineralizan cantidades sustanciales de CO₂ proveniente de la desgasificación de intrusiones de magma situadas en la base de los basaltos. La corteza oceánica tiene típicamente un espesor de 6 a 7 km y una continuidad notablemente consistente a escala global. La circulación hidrotermal a través de los flancos de las dorsales se concentra en lo más alto de la corteza oceánica, lo que genera una gran cantidad de interacción CO₂-agua-basalto. Esta corteza hidrotermalmente activa mineraliza alrededor de 40MtCO₂¹³ por año (Snæbjörnsdóttir *et al.*, 2020).

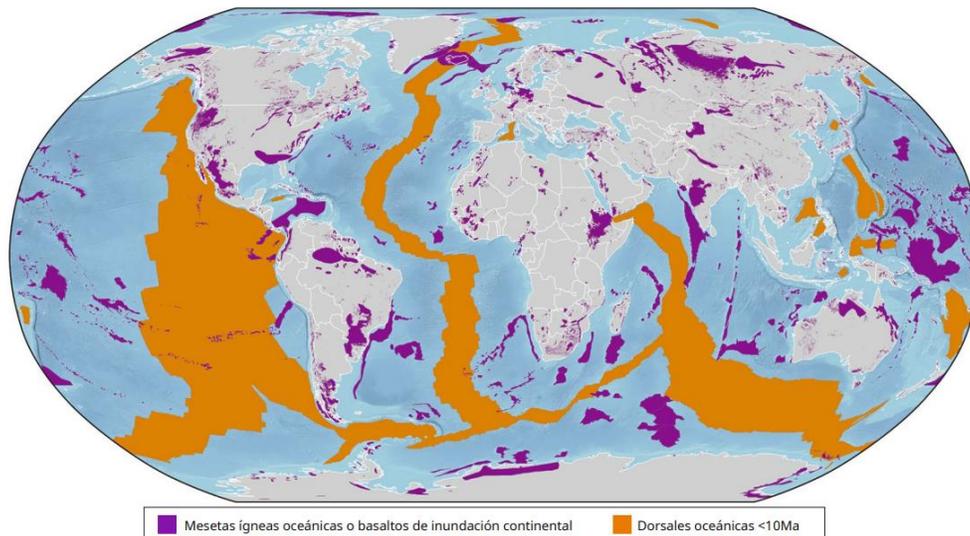


Figura 7 Ubicaciones de formaciones geológicas potenciales para la carbonatación mineral. Las dorsales oceánicas de menos de 10 Ma se muestran en naranja y las mesetas ígneas oceánicas y los flujos de basaltos continentales se muestran en morado. Modificado de (Snæbjörnsdóttir *et al.*, 2020)

¹³ MtCO₂= Megatonelada de CO₂

La evidencia de carbonatación natural es evidente en varios sitios terrestres. Por ejemplo, en Omán, las peridotitas del manto expuestas tectónicamente eliminan el CO₂ directamente de la atmósfera y se estima que consumen entre 10 y 100 ktCO₂¹⁴ por año a través de la carbonatación ex-situ. De manera similar, en el oeste de Groenlandia, se documentó una extensa mineralización de CO₂ en basaltos asociada con la migración del petróleo, sugiriendo que los fluidos portadores de CO₂ pueden hacer que el gas se mineralice fácilmente, incluso en rocas muy alteradas (Snæbjörnsdóttir *et al.*, 2020).

4.7.2 Carbonatación mineral en el laboratorio

Los estudios experimentales de las tasas de precipitación y disolución de minerales brindan información sobre los procesos fundamentales detrás de la carbonatación de minerales y son vitales para el diseño de operaciones a escala de campo. Estudios experimentales han mostrado la capacidad de los minerales de silicato para liberar cationes divalentes y promover la formación de minerales carbonato en presencia de líquidos saturados de CO₂. El énfasis de los estudios en la disolución de minerales proviene de la opinión comúnmente aceptada de que la disolución de minerales es el paso limitante de la velocidad de reacción en el proceso de carbonatación de los minerales. (Snæbjörnsdóttir *et al.*, 2020)

Se ha informado sobre una gran cantidad de estudios de disolución de silicatos que contienen metales divalentes en minerales como el olivino (Blum & Lasaga, 1988; Oelkers, 2001; Pokrovsjy & Schott, 2000), piroxeno (Brantley & Chen, 1995) y plagioclasa (Carroll & Knauss, 2005; V. Metz & Amram, 2005; Munz, 2012). Las tasas de liberación de iones Ca²⁺ y Mg²⁺ de los minerales y rocas máficas depende en gran medida del pH del fluido. Las tasas de disolución de minerales aumentan dramáticamente con una disminución en el pH, (ver Figura 8). Las velocidades de disolución de minerales que contienen aluminio como la plagioclasa (labradorita) y los vidrios basálticos son más lentas a pH neutro y aumentan a pH básico. Por el contrario, las tasas de liberación de minerales en el olivino (forsterita-fayalita) y el piroxeno (diópsido), normalmente disminuyen continuamente con el aumento de pH, de modo que la disolución de estos minerales es lenta en las condiciones en las que los carbonatos tienden a precipitar. La disminución en las velocidades de reacción de la mayoría de estos minerales con el aumento del pH sugiere que la disolución de las rocas cercanas al punto de inyección será más rápida pero la precipitación de las fases secundarias será más lenta hasta volverse difusa (Snæbjörnsdóttir *et al.*, 2020).

¹⁴ ktCO₂= kilotonelada de CO₂

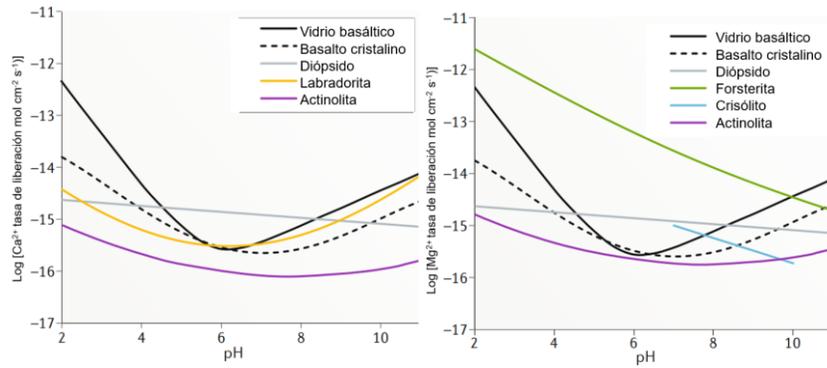
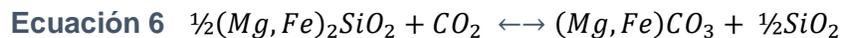


Figura 8 Tasa de liberación de calcio (izquierda) y magnesio (derecha) en rocas y minerales máficos en función del pH a 25°C modificado de (Snæbjörnsdóttir et al., 2020)

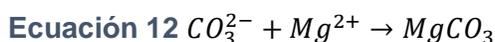
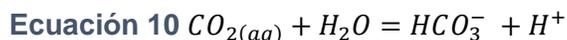
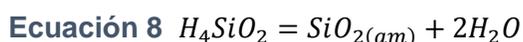
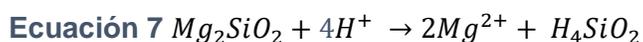
4.7.3 Mineralización de CO₂ en Olivino

El olivino ((Mg,Fe)₂SiO₄) es un mineral común en las rocas máficas y ultramáficas del subsuelo, pero debido a su solubilidad elevada se meteoriza rápidamente en las condiciones de la superficie terrestre. Existen estudios de meteorización del olivino en la superficie y cerca de la superficie que han demostrado que las tasas de disolución del olivino incrementan con el incremento de la temperatura y la disminución del pH. Durante la disolución del olivino se ha observado la formación de una capa rica en Si en la superficie mediante espectroscopía de fotones de rayos X, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y resonancia nuclear magnética (RNM). La capa de Si se forma a través de lixiviación, un proceso de disolución y reprecipitación o una combinación de ambos procesos. Esta capa puede inhibir la disolución posterior del olivino. Se encontró que la tasa de disolución de olivino disminuye cuando existe mayor concentración de SiO₂ (N. C. Johnson *et al.*, 2014). La reacción química entre el CO₂ y minerales que contienen olivino como la Forsterita (Mg₂SiO₄) pueden formar minerales carbonatos (Kwon *et al.*, 2011) como se observa en la Ecuación 6:



La carbonatación mineral del olivino (Ecuación 6) ocurre de manera natural a través de una serie de pasos, y la reacción general se favorece termodinámicamente ($\Delta G = -47$ kJ/mol con CO₂ gaseoso y sílice amorfa (SiO₂) a 60 °C y una presión de CO₂ = 100 bar) (N. C. Johnson *et al.*, 2014).

El almacenamiento efectivo de CO₂ requiere de la precipitación del carbonato, la extensión y la velocidad de dicha precipitación dependen de la velocidad de disolución del olivino. De la Ecuación 7 a la Ecuación 12 se muestra la interdependencia de pasos durante la carbonatación del olivino. En un sistema cerrado el CO₂ y el olivino deben disolverse en agua (por lo que el pH aumenta) antes de que pueda precipitar el carbonato de Mg.



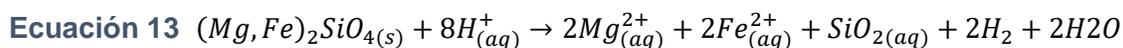
Experimentalmente, N. C. Johnson *et al.*, (2014) demostraron la evolución temporal de la carbonatación de olivino en un reactor haciendo pruebas por lotes de muestra para la disolución del olivino que libera cationes divalentes y forma ácido silícico (Ecuación 7), a partir del ácido silícico se forma sílice amorfa (posiblemente hidratado) (Ecuación 8). La formación del ácido silícico y sílice ocurre debido a la disolución de CO_2 y formación/disociación de ácido carbónico en el medio acuoso (Ecuación 9, Ecuación 10, Ecuación 11) y finalmente la reacción de los iones magnesio y los bicarbonato se asocian y forman magnesita (Ecuación 12). Sus resultados sugieren que una vez que se alcanza un nivel crítico de sobresaturación de magnesio disuelto en el agua, la precipitación de magnesita ocurre a un ritmo más rápido de lo que otros investigadores previeron anteriormente (Saldi *et al.*, 2009). De acuerdo con estudios previos, inicialmente se forma una capa rica en Si sobre la superficie del olivino que puede persistir durante muchos días, lo que podría limitar la reacción entre el CO_2 y los iones magnesio (Daval *et al.*, 2011).

Según (Kwon *et al.*, 2011) el olivino ($(Mg,Fe)_2SiO_4$), es un candidato de materia prima factible para la mineralización ex-situ de CO_2 debido a su gran abundancia en la naturaleza, bajo costo de suministro (\$4-5 USD/tonelada) y características ecológicas. Además, los subproductos sólidos resultantes de la mineralización ex-situ de CO_2 se pueden utilizar como enmiendas¹⁵ para el suelo. Por ejemplo, los usos de los productos de la reacción (ej. magnesita) incluyen la recuperación de minas y también podrían reemplazar a los agentes de enmienda convencionales como la cal, mientras que los subproductos con sílice podrían mejorar la retención de agua del suelo en ambientes áridos (Maroto-Valer *et al.*, 2005). El problema es que la Ecuación 6 es lenta y para acelerar la tasa de carbonatación, se han estudiado muchos procesos de pretratamiento, como separación magnética, tratamientos térmicos y ácidos. Sin embargo, estos pretratamientos son procesos largos y consumen mucha energía.

¹⁵ Aporte de un producto fertilizante o de materiales destinados a mejorar la calidad de los suelos para siembra.

4.7.3.1 Factores que afectan la mineralización de CO₂ en Olivino

La ecuación que describe la disolución del olivino es la Ecuación 13 (Gadikota *et al.*, 2020):



En su estudio Kwon *et al.*, (2011) utilizaron agua con gases de combustión para acelerar la mineralización directa de CO₂ con olivino, evaluaron cómo se comportaba la mineralización de CO₂ en presencia de vapor de agua a diferentes condiciones de temperatura, concentración inicial de CO₂ y los tiempos de interacción. Encontraron que después de la carbonatación, se produce una ligera abrasión y erosión debido a la interacción entre el CO₂ y los minerales, lo que da como resultado la aglomeración de cristales de partículas. Esto ocasionó el taponamiento de los poros, el cual fue más significativo que en ausencia de vapor, indicando que el vapor de agua juega un papel importante en la mejora de la reacción de carbonatación. Finalmente, encontraron que el MgCO₃ formado durante el proceso de mineralización es altamente estable en condiciones ambientales.

A medida que aumenta la temperatura, el proceso de carbonatación ex-situ del olivino disminuye gradualmente. Por lo que el rango óptimo de temperatura de reacción entre el CO₂ y el olivino se encuentra entre 150 a 200 °C. La presión parcial del dióxido de carbono resulta de un equilibrio entre la calcinación y la formación de carbonatos. La presión de formación de carbonato cambia significativamente con la temperatura, variando hasta 9 órdenes de magnitud en el intervalo de temperatura estudiado. En el intervalo de temperaturas antes mencionado la carbonatación del CO₂ ocurre espontáneamente cuando la presión parcial es superior a 0.37 atm (Kwon *et al.*, 2011).

En términos generales la mineralización de CO₂ con olivino aumenta con la disminución en la concentración de CO₂. También encontraron que con la mínima concentración que trabajaron (5% v/v) no hay diferencia en la carbonatación al usar o no vapor de agua. Esto se debe a que las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del olivino provenientes de la atmósfera ayudan a convertir en carbonatos sin la necesidad de adicionar agua extra. Es evidente que la mineralización de CO₂ está significativamente influenciada por cambios en el tiempo de contacto empleados. Cuanto mayor sea el tiempo de contacto entre CO₂ y el olivino, mayor será la cantidad de CO₂ mineralizado por unidad de olivino (Kwon *et al.*, 2011).

Por último, se observa que el aumento de la concentración de vapor de agua en el gas de combustión mejora la carbonatación un 30%. Sin embargo, la mejora es menos evidente cuando la concentración de agua (o vapor) aumenta porque la carbonatación del olivino disminuye al mantener constante la concentración de CO₂, debido a la competencia de las moléculas de H₂O y CO₂ para ganar la adsorción en el olivino (Kwon *et al.*, 2011).

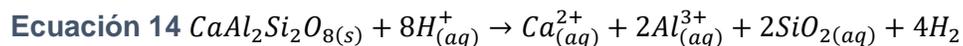
Por otra parte, se encontró que la adición de NaHCO₃ en experimentos de mineralización ex-situ de dióxido de carbono de un solo paso amortigua el pH y ayuda a las reacciones de disolución y mineralización de este gas (Kelemen *et al.*, 2019).

4.7.4 Mineralización de CO₂ en piroxenos y plagioclasas

Los feldespatos del grupo de las plagioclasas, uno de los principales constituyentes del basalto tiene velocidades de reacción más bajas que el olivino. A temperatura baja (25 °C), la disolución sólida anortita (CaAl₂Si₂O₆) –rica en calcio– se disuelve más rápido que la albita (NaAlSi₃O₆) –rica en sodio–. En los basaltos, el feldespato tipo plagioclasa suele ser labradorita (50–70 % anortita), que tiene velocidades de reacción entre 1.3×10^{-11} – 2.0×10^{-10} mol·m⁻²·s⁻¹ a 25 °C, y 6.3×10^{-9} – 6.3×10^{-8} mol·m⁻²·s⁻¹ a 180°C. Estas velocidades son más lentas en comparación con las del olivino que están en el orden de -7.23×10^{-10} – 10.31×10^{-9} mol·m⁻²·s⁻¹ a 25 °C y -8.4×10^{-6} – 4.7×10^{-5} mol·m⁻²·s⁻¹ a 180°C (Kelemen *et al.*, 2019; Palandri, 2004)

Si bien los silicatos de calcio y magnesio, así como los aluminosilicatos naturales son abundantes en la gran mayoría de rocas ígneas y están disponibles para la conversión de CO₂ a carbonatos de calcio y magnesio, aún no se comprende bien la cinética de conversión directa a carbonatos. Una comprensión de esta cinética es fundamental para desarrollar tecnologías de almacenamiento de CO₂ en entornos geológicos (Gadikota *et al.*, 2020).

Los piroxenos (Mg,Fe,Ca)₂Si₂O₆ y plagioclasas (presentes en la serie albita (NaAlSi₃O₈), – anortita (CaAl₂Si₂O₈)) son minerales que resultan de interés porque contienen Ca y Mg que pueden convertirse a sus respectivos carbonatos. Sin embargo, un desafío en la determinación de las reactividades de los silicatos y aluminosilicatos que contienen Ca y Mg (como la plagioclasa labradorita) es la determinación de la velocidad para estimar la conversión de CO₂ a carbonatos. Para mostrar la disolución de las plagioclasas se puede usar la Ecuación 14 que corresponde a la disolución de la anortita



Con la disolución de la anortita/plagioclasa se ha observado la cristalización de fases limitantes como la gibbsita (Al(OH)₃) y caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), afectando la mineralización del dióxido de carbono. Otro desafío en esta área de investigación es la falta de estudios sobre el efecto de la temperatura en rocas y minerales que contienen plagioclasa, en contraste con estudios de minerales más reactivos como el olivino. El aumento de la temperatura ayuda a una disolución más rápida de olivino, plagioclasa y basalto, reduciendo la solubilidad de la calcita CaCO₃ y magnesita MgCO₃ formados, lo cual ayuda a la extensión general de la mineralización del CO₂. Sin embargo, aún no se ha realizado a detalle la comparación del efecto de la temperatura en la mineralización directa de CO₂ en la labradorita y basaltos. (Gadikota *et al.*, 2020).

Como se mencionó anteriormente es necesario un medio acuoso ácido para fomentar la disolución de la roca y luego la formación de carbonatos; sin embargo, (Eikeland *et al.*, 2015; Gadikota *et al.*, 2014, 2020; Gerdemann *et al.*, 2007; Kelemen *et al.*, 2019) mencionan que la presencia de aditivos como NaHCO₃ que sirven como portador de carbono y amortiguan el pH de la solución en el rango de 6 a 8, ayudando a la carbonatación directa del olivino. No obstante, el papel del NaHCO₃ sobre la mineralización de carbono en minerales y rocas que contienen plagioclasa como la labradorita, la anortita y el basalto no

se ha reportado en la literatura. Tampoco se ha informado sobre el efecto de aditivos no amortiguadoras del pH (como el NaCl) en la carbonatación de plagioclasa.

Carroll & Knauss (2005) reportan que no encontraron ningún efecto directo del CO₂ disuelto en la disolución de la labradorita de 30 a 130 °C. Y refieren que las tasas de disolución de los feldespatos de calcio aumentan ligeramente a un pH casi neutro por el CO₃²⁻ formado. Además, muestran que las concentraciones crecientes de aluminio disuelto inhiben las tasas de disolución de los aluminosilicatos.

Gadikota *et al.*, (2020) calcularon los grados de carbonatación con base en la formación de carbonatos de calcio y carbonatos de magnesio para la labradorita (plagioclasa) encontrando que la carbonatación aumenta con el tiempo de reacción, los grados de conversión reportados son: 11, 35 y 46% para tiempos de reacción de 1, 3 y 5 h, respectivamente, esto a condiciones de 185 °C, P_{CO2}= 139 atm. Además, encontraron que a medida que los granos más pequeños y reactivos (ej. olivino, serpentina y wollastonita) de los basaltos reaccionan con el CO₂ y mineralizan en carbonatos, pero también se produce una carbonatación incompleta de algunos otros materiales de la roca. El comportamiento de mineralización de dióxido de carbono en las plagioclasas y las rocas que contienen plagioclasas es sensible a la temperatura y a NaHCO₃; sin embargo, es menos sensible al cambio en la presión de CO₂ de 64 a 164 atm. Por último, infieren que la ralentización de la carbonatación en composiciones ricas en plagioclasas es causada por la precipitación de minerales arcillosos y óxido de hierro.

Para el diópsido (del grupo de los piroxenos, MgCaSi₂O₆) se ha estudiado la tasa de disolución usando NaHCO₃, CaCl₂, NH₄Cl, NaOH y / o HCl a 25 °C, y se encontró que la disolución no se ve afectada por la precipitación de calcita. Es probable que la calcita se forme como prismas discretos o como recubrimientos penetrantes que cubren toda la superficie del diópsido, lo que permite que los iones en disolución se transporten fácilmente. Por lo tanto, parece probable que la precipitación del carbonato no ralentice la disolución del piroxeno. Gómora-Figueroa *et al.*, (2022)

Además, la tasa de disolución de la epidota de *Green Monster Mine* (mineral abundante formador de rocas de origen secundario que se encuentra en los piroxenos), basada en la liberación de silicio, disminuye al aumentar el pH a un valor aproximado de 8. Los investigadores hallaron que las tasas de disolución de la epidota varían con el pH y la temperatura, debido a la formación de una fase secundaria. A 100 y 200 °C y con un pH alcalino (pH>8) el Al se libera y se disuelve en el medio acuoso antes de que el Si lo haga. En contraste, con un pH que va de 4 a 8 en el cual el Al no se disuelve y es retenido por la roca. En este mismo rango el Ca tiende a disolverse y liberarse antes que el Si. También encontraron hierro en la superficie de la epidota en forma de “costras” de óxido de hierro debido a la rápida formación de minerales secundarios como la magnetita (Marieni *et al.*, 2021).

5 Metodología

En la elaboración de este trabajo se emplearon muestras de 2 rocas ígneas recolectadas anteriormente por nuestro equipo de trabajo de LIRFFF para la tesis de (Cantú, 2018) donde se reporta la recolección de siete muestras de rocas ígneas superficiales e intemperizadas (T01-T07), correspondientes a edades desde vulcanismo máfico intermedio del Plioceno Tardío-Cuaternario (<3 My) y Arco volcánico andesítico del Mioceno (~ 19 – 10 My). Estas formaciones se encuentran entre los estados de Puebla, Tlaxcala e Hidalgo. Para este trabajo las rocas empleadas fueron T01, recuperada en las coordenadas Longitud 98° 13'36.3" W, Latitud 19°25'54.0" N y T05, recuperada en las coordenadas Longitud 98°05'13.8" W y Latitud 19°41'24.4" N, ver Figura 9. También se trabajó con olivino comercial de la empresa Minerales Silvita como material de referencia para corroborar y comparar la reactividad geoquímica de las muestras trabajadas.

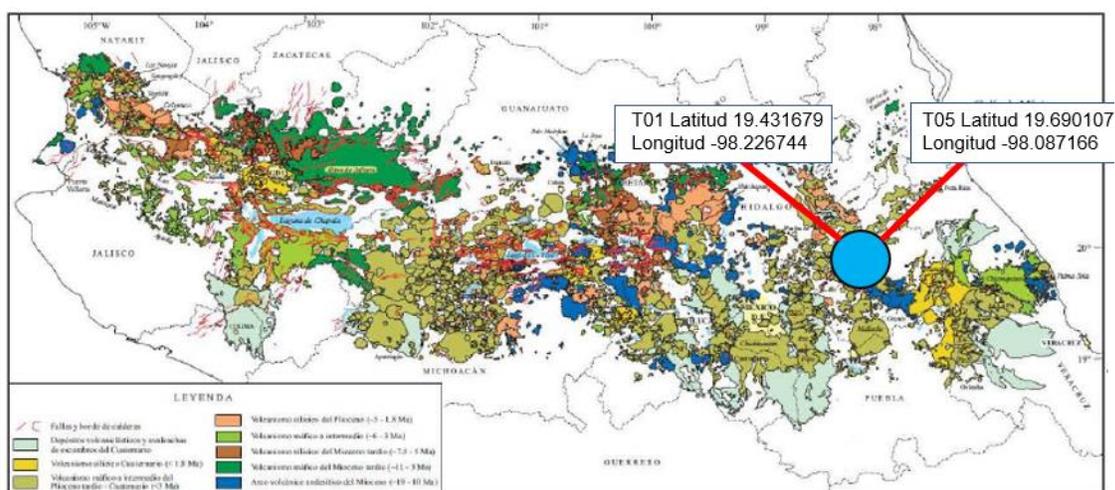


Figura 9 Ubicación de las rocas ígneas utilizadas T01 y T05 modificado de (Gómez-Tuena et al., 2005 y Cantú, 2018)

5.1 Preparación de las muestras

Con ayuda de un mazo fueron partidos trozos de todas las rocas recolectadas en el trabajo de (Cantú, 2018) hasta obtener 80 g de muestra. Las muestras recuperadas se limpiaron superficialmente con ayuda de un cepillo y posteriormente fueron llevadas al Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X en el Instituto de Geología, UNAM donde se pulverizaron con un molino de bolas hasta tener un polvo cuyo tamaño de grano fue menor a la malla 200 la cual corresponde a un diámetro de grano de 74 micrómetros.

Posteriormente, se determinó cuantitativamente la composición de los elementos mayores (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P) con un espectrómetro secuencial de rayos X (Rigaku Primus II) equipado con un tubo de rodio y ventana de berilio de 30 micras. Cabe mencionar

que gracias a este análisis se seleccionaron las muestras T01 y T05 de entre todas las rocas para la elaboración de este trabajo, puesto que estas muestras presentan cantidades considerables de hierro, magnesio y calcio, los cuales son elementos de interés para la formación de carbonatos, así como la menor cantidad de sílice en su composición. Los porcentajes de dichos elementos se pueden ver en la Tabla 5.

Como material de referencia se trabajó con olivino, este mineral fue adquirido en fragmentos con un tamaño de grano de no más de 5 cm, se realizó una selección preliminar con base en el color. Del mismo modo la muestra se pulverizó y analizó por Fluorescencia de Rayos X y se determinaron los elementos mayores (ver Tabla 5).

Tabla 5 Análisis de elemento mayores para las muestras T01, T05 y Olivino

Componente %masa	T01	T05	Olivino
SiO ₂	49.4	49.9	42.468
TiO ₂	1.96	1.68	0.064
Al ₂ O ₃	16.8	17.9	0.791
Fe ₂ O _{3t}	11.1	10.1	9.197
MnO	0.11	0.12	0.106
MgO	5.76	6.87	46.977
CaO	8.65	8.67	0.482
Na ₂ O	3.46	3.52	0.007
K ₂ O	0.97	0.69	0.035
P ₂ O ₅	0.42	0.31	0.013
PXC	1.34	0.21	-0.14
Suma	100	100	100

A continuación, se presenta el diagrama de flujo de la metodología que se empleó en la elaboración de este trabajo en la Figura 10.

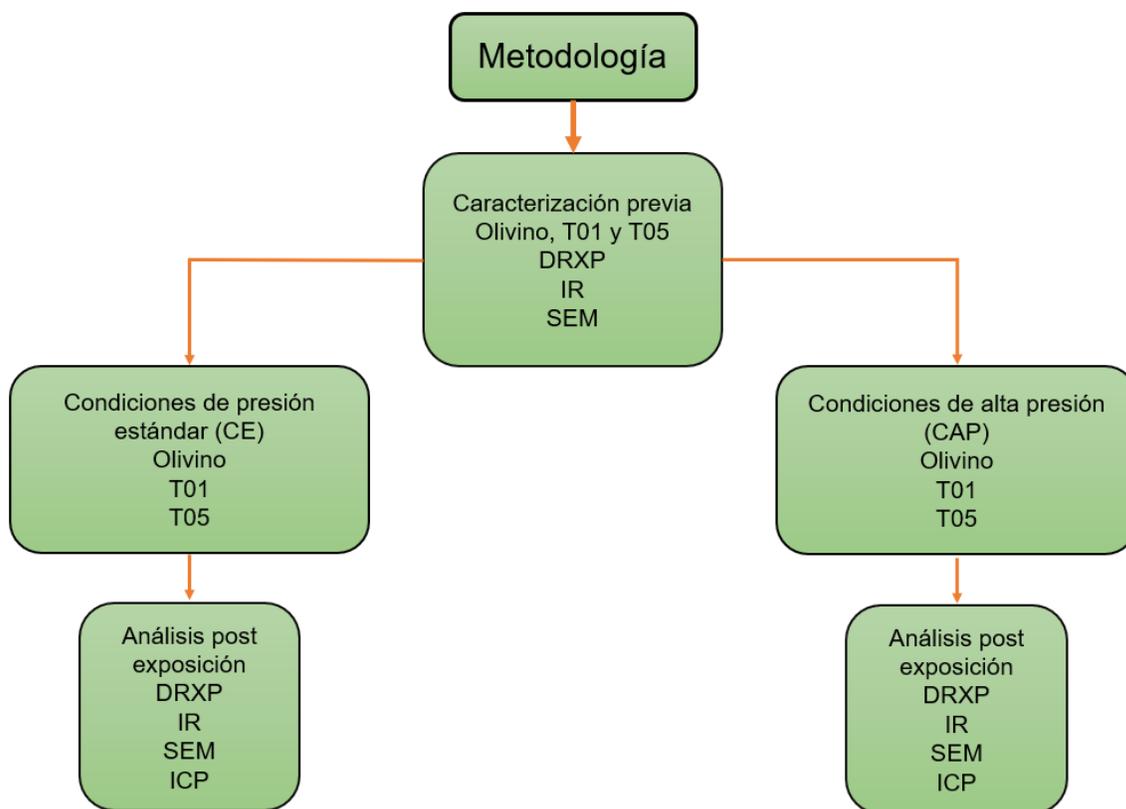


Figura 10 Diagrama de flujo para la metodología experimental.

Cabe mencionar que los espectros de DRXP analizados fueron procesados con ayuda del software CrystalDiffract. Mientras que los espectros para realizar la comparación con los resultados fueron recuperados de (Lafuente *et al.*, 2015). En el caso de los espectros de IR estos fueron procesados y analizados con el software OriginLab.

5.2 Caracterización previa a la exposición de CO₂

Las propiedades del mineral olivino y de las rocas ígneas T01, T05, antes y después de los experimentos se caracterizaron bajo condiciones de presión y temperatura estándar empleando las siguientes técnicas y equipos:

- Difracción de rayos-X de polvos (PXRD), utilizando el equipo RX Bruker AX5 D8 Advance, 1°/min, potencia 30 kv, 30 mA en el Instituto de Materiales UNAM.
- Fluorescencia de rayos-X, empleando un espectrómetro secuencial de rayos X (Rigaku Primus II) equipado con un tubo de rodio y ventana de berilio de 30 micras en el Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LAGEM).
- Espectroscopía infrarroja (IR-ATR) utilizando el equipo Bruker Alpha platinum – ATR 12140840 en el Instituto de Materiales UNAM.

- Espectroscopía infrarroja (IR-ATR) utilizando el equipo Agilent Instrumento FTIR Cary 630 – ATR en el Laboratorio de Interacción Roca-Fluido, Fluido-Fluido.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS), usando Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F en el Instituto de Física UNAM.

Posterior a los tiempos de exposición únicamente el agua de los experimentos fue analizada empleando la técnica y equipo:

- Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) utilizando el equipo Espectrómetro de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado. Marca: Agilent Technologies; Modelo: 7500ce en el Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LAGEM)

La espectroscopía infrarroja (IR) se utilizó porque es una técnica que permite realizar la identificación rápida de los grupos funcionales orgánicos, óxidos metálicos, y arcillas presentes en las muestras. Con esta técnica es posible comparar las diferencias entre los grupos presentes en las muestras de roca ígnea y el olivino antes y después de ser expuestos a CO₂.

La espectroscopía infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando la energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja (Universidad del País Vasco, 2022).

La técnica de difracción de rayos X de polvos (DRXP) se seleccionó porque permite identificar los minerales cristalinos (fases), lo cual permite conocer si después de la exposición al CO₂ la roca pierde o gana fases cristalinas, como resultado del cambio en la morfología de las muestras de roca. Además, es una técnica no destructiva que permite recuperar el material analizado. DRXP es una técnica de caracterización para todo tipo de material con estructura cristalina¹⁶ como metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, entre otros. Cuando el material es alcanzado por un haz de radiación cuya longitud de onda es de similar magnitud a la distancia interatómica, éste se difunde dando lugar a diferentes tipos de interferencias que son constructivas en unas direcciones privilegiadas. Así la intensidad del haz difractado depende de la disposición geométrica de los átomos y de la clase de átomos presentes. Esto hace que cada sustancia cristalina presente su propio espectro de difracción y éste sea una “huella dactilar” del mismo, permitiendo su identificación en cualquier mezcla donde esté presente (Universidad de Burgos, 2022).

La espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) se seleccionó por su utilidad para cuantificar los iones de interés que resultaron de la

¹⁶ Una estructura cristalina puede considerarse como una agrupación periódica y ordenada de átomos.

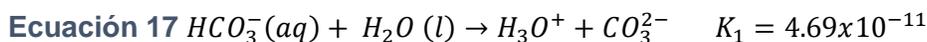
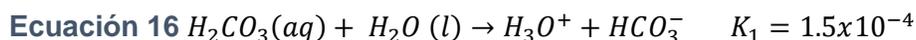
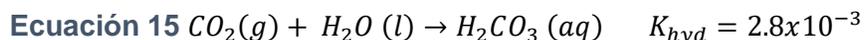
disolución de las muestras de roca ígnea y el olivino durante su exposición al CO₂, lo que da una idea de la cantidad de carbonatos que potencialmente podrían mineralizar.

La ICP-OES, es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica a excepción de C, N, O, H, F, gases nobles y otros elementos poco frecuentes, en concentraciones que van desde % hasta ppb (µg/L). Las muestras son introducidas en forma líquida, transformadas mediante un nebulizador en un aerosol y excitadas mediante un plasma de argón. Las emisiones de los átomos excitados se recogen mediante un sistema óptico, obteniendo espectros de emisión para las líneas seleccionadas en cada elemento (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, 2022).

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) fue seleccionada para visualizar físicamente los cambios en morfología, textura y composición de la roca después de ser expuesta a CO₂, entre estos cambios podría observarse la aparición de estructuras de sílice o inclusive la erosión de los granos de la muestra, cambios en la forma de los granos de las muestras. El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de ésta para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma. El microscopio cuenta con una magnificación de 1,000,000X con una resolución de menos de 1 nm. La muestra generalmente se recubre con una capa de carbono o una capa delgada de un metal (Universidad de Málaga (UMA), 2022).

5.3 Experimentos a condiciones estándar (CE)

Se calculó la concentración de CO₂ necesaria a disolver en agua para obtener un pH aproximado de 4 ya que se favorece la disolución de los iones de interés Ca²⁺, Mg²⁺ y Fe²⁺. Las ecuaciones (Ecuación 15 a Ecuación 17) que describen la disolución de CO₂ en agua con sus respectivas constantes de equilibrio que describen la relación entre las concentraciones molares (mol/L) de reactivos y productos son:

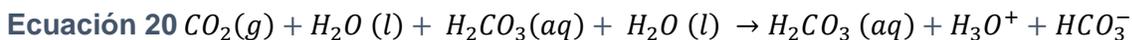


Como la constante de equilibrio de la Ecuación 17 es muy pequeña se desprecia. Despejando la Ecuación 15 y Ecuación 16 se obtiene:

$$\text{Ecuación 18 } K_{hyd} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]} = 2.8 \times 10^{-3}$$

$$\text{Ecuación 19 } K_1 = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 1.5 \times 10^{-4}$$

Igualando reactivos y productos de la Ecuación 18 y la Ecuación 19 se obtiene:



Simplificando la Ecuación 20 se obtiene la ecuación siguiente, así como su constante de equilibrio:



$$\text{Ecuación 22 } K_{hyd} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}: k = K_{hyd} \times K_1$$

$$\text{Ecuación 23 } k = (2.8 \times 10^{-3})(1.5 \times 10^{-4}) = 4.2 \times 10^{-7}$$

Tomando en cuenta que en la Ecuación 22 se asume que sólo una parte del CO_2 total (N) se disolverá en agua, se denominará como "x" a dicha porción. Por lo tanto, los iones hidronio y bicarbonato que se formarán se expresan también como "x", ya que en la disolución del CO_2 , este es el reactivo limitante. Sustituyendo en la misma ecuación obtenemos

$$\text{Ecuación 24 } \therefore \frac{x^2}{(N-x)} = k = 4.2 \times 10^{-7}$$

Despejando a "x" de la Ecuación 24 se obtiene:

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

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Ecuación 26 } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Como la porción de CO_2 que se disuelve en el agua determina el pH del agua se asigna el valor 1×10^{-4} . Para el cálculo de la concentración de CO_2 que se agregará se despeja "N" de la Ecuación 24 obteniendo:

$$\text{Ecuación 27 } N = \frac{(1 \times 10^{-4})^2}{4.2 \times 10^{-7}} = 0.0238 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Teniendo la concentración "N" se puede realizar un cálculo estequiométrico para conocer la cantidad de CO_2 en gramos necesaria para alcanzar un pH de 4 en un volumen dado, por ejemplo, 15 mL de agua:

$$\text{Ecuación 28 } 15 \text{ mL} \left(0.0238 \frac{\text{mol}}{1000 \text{ mL}} \right) 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.0157 \text{ g de } \text{CO}_2$$

También se realiza el cálculo estequiométrico para conocer la cantidad de CO_2 necesaria para reaccionar con 1.5 g de muestra y sus respectivos compuestos de interés como son: Fe_2O_3 , MgO y CaO , el porcentaje masa de estos compuestos son recuperados del análisis de elementos mayores mencionado anteriormente. El cálculo para T01 se muestra a continuación.

$$\% \text{masa de } \text{Fe}_2\text{O}_3 = 11.1\%$$

$$1.5 \text{ g} * 0.11 = 0.165 \text{ g}$$

$$MMFe_2 = 55.84 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$0.165 \text{ g} * \left(\frac{1 \text{ mol}}{55.84 \text{ g}} \right) = 0.002954 \text{ mol}$$

$$0.002954 \text{ mol} * 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.13 \text{ g } CO_2$$

Repetiendo para cada uno de los elementos de interés y sumándolos junto con los gramos de CO_2 necesarios para bajar el pH del agua se obtiene:

$$\text{Masa de } CO_2 \text{ necesaria} = 0.13 \text{ g} + 0.1564 \text{ g} + 0.1424 \text{ g} + 0.0157 \text{ g}$$

La masa de CO_2 necesaria para disminuir el pH del agua y reaccionar con Fe_2O_3 , MgO , CaO es de 0.4445 g. Cabe mencionar que la forma en la que se agrega el CO_2 a los experimentos es en estado sólido (hielo seco) para facilitar el manejo de las muestras; sin embargo, el hielo seco se sublima a temperatura ambiente, lo que provoca que exista una pérdida de masa debido a la sublimación del hielo seco durante la manipulación y carga en los sistemas. Es por esto por lo que se considera un exceso de masa de CO_2 para mantener la concentración original minimizando las pérdidas por sublimación.

$$\text{Masa de } CO_2 \text{ necesaria} = 0.4445 \text{ g} * 2 = 0.889 \text{ g}$$

El mismo cálculo fue realizado para T05 y para el olivino usando la información del análisis de elementos mayores mencionado en la sección 5.1.

El polvo de las rocas ígneas se colocó en tubos de ensayo con capacidad de 20 mL, junto con 15 mL de agua destilada y la masa calculada de CO_2 . Para el olivino, se seleccionaron frascos de vidrio de 100 mL (ver Figura 12).

El pH del agua destilada fue medido antes de introducir el CO_2 al tubo de ensayo, este valor de pH sirve como referencia del estado inicial (neutro). Una vez colocados los materiales en el tubo éste se cerró y selló con ayuda de cinta de aislar, como se observa en la Figura 11, por lo que no es posible medir el pH durante el tiempo de exposición.



Figura 11 Tubos de ensayo utilizados para los experimentos a condiciones estándar conteniendo todas las muestras T01 y T05 al día 0.

Los tubos fueron programados para ser abiertos a distintos tiempos de exposición considerando al día de preparación como el día 0, los tiempos a los que fueron sometidos las rocas ígneas y el olivino se pueden ver en la Tabla 6.

Tabla 6 Tiempos de exposición a CO₂ para las rocas ígneas T01, T05 y para el mineral olivino

Muestra	Tiempo de exposición CE (días)
T05	30
T05	43
T01	30
T01	43
Olivino	10
Olivino	30
Olivino	43

Al concluir el tiempo de exposición, cada uno de los tubos se abrió y el agua se colocó en un frasco de precipitados para determinar pH con un potenciómetro. Posteriormente se recuperó el sólido con ayuda de papel filtro éste se introdujo a un horno donde se mantuvo a 40 °C por 24 h. Una vez pasado este tiempo la muestra es almacenada para su análisis posterior (ver sección 5.1)

Por otro lado, el agua residual es recuperada y filtrada con ayuda de una membrana de la marca Corning de 0.20 nanómetros y almacenada en un frasco de 100 mL como se observa en la Figura 12 para su análisis por la técnica ICP-OES.



Figura 12 Proceso de filtración del agua recuperada para la muestra Olivino_CE_30 posterior al tiempo de exposición con dióxido de carbono para realizar su análisis por ICP-OES

5.4 Experimentos a condiciones de alta presión (CAP)

Resulta importante mencionar que para esta serie de experimentos no se calculó la masa de CO_2 a añadir, se agregó aproximadamente 1 kg de CO_2 en estado sólido (hielo seco), Anteriormente, en el trabajo de Ortiz Lucas (2020) se reportó que a condiciones de 862.97 psi y 22°C el pH alcanzado dentro de la celda es de aproximadamente 3.11, dicho valor fue calculado con ayuda del trabajo del Prof. Larryn W. Diamond el cual se encuentra disponible en <http://www.geo.unibe.ch/diamond> y además se considera que existe un exceso de este gas, por lo tanto, servirá para aumentar la presión del sistema confinado.

Para estos experimentos se utilizó una celda tipo Hoke #8HD1G de acero inoxidable, ver Figura 13, la cual soporta hasta 124 bar (1,800 psi) de presión y con una capacidad de 4.55 L. A esta celda se le conectaron dos válvulas la primera (1) una Whitey SS-3LRF2 de 344.74 bar de resistencia, la cual funge como llave de paso hacia el manómetro digital de la marca Omega serie DPG8001, el cual soporta una presión de hasta 1,500 psi. La segunda (2) válvula Grove de $\frac{1}{4}$, resistente a una presión de hasta 413.69 bar o 6,000 psi, esta válvula se encuentra como una válvula de alivio por donde se libera la presión de la celda al término del experimento.



Figura 13 Celda utilizada en los experimentos de alta presión

Para todos los experimentos dentro de la celda se colocaron 3 g de muestra envuelta en papel filtro para facilitar su extracción de la celda, 1 kg de hielo seco y 1 L de agua destilada. Una vez colocados los reactivos dentro de la celda se cierra y espera a que la temperatura y la presión se estabilicen. En promedio las presiones máximas alcanzadas rondan entre los 800 – 950 psi. Los diferentes tiempos de exposición para las muestras se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7 Tiempos de exposición para los experimentos de alta presión CAP

Muestra	Tiempo de exposición CAP (días)
T05	14
	30
T01	14
	21
Olivino	21
	60

Una vez concluido el tiempo de exposición para cada muestra la presión de la celda es liberada por completo con ayuda de la válvula de alivio, luego se abre la celda para recuperar el agua, la cual se coloca en un frasco de precipitados para medir el pH con un potenciómetro, también se recupera el sólido filtrándolo con ayuda de papel filtro el cual se seca en un horno a 40 °C por 24 h. Después de este tiempo la muestra de roca ígnea es recolectada y almacenada en viales para su análisis por las técnicas de IR, DRXP y SEM.

El agua residual es recuperada y filtrada con ayuda de una membrana de la marca Corning de 0.20 nanómetros y almacenada en un frasco de 100 mL como se observa en la Figura

12 para su posterior análisis por la técnica de Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

6 Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados de los experimentos realizados en el mineral Olivino y las rocas ígneas T01, T05. En la Tabla 8 se muestran las nomenclaturas utilizadas en este trabajo dependiendo del proceso al que fueron sometidas y su tiempo de exposición.

Tabla 8 Nomenclatura empleada para las diferentes muestras de rocas ígneas T01 y T05, así como para el mineral Olivino

Exp.	Condiciones	Exposición a CO ₂ [días]	Clave
Olivino			
1	Control	-	Olivino
2	Estándar (CE)	10	Olivino_CE_10
3		30	Olivino_CE_30
4		43	Olivino_CE_43
5	Alta presión (CAP)	21	Olivino_CAP_21
6		60	Olivino_CAP_60
Muestra T01			
7	Control	-	T01
8	Estándar (CE)	30	T01_CE_30
9		43	T01_CE_43
10	Alta presión (CAP)	14	T01_CAP_14
11		21	T01_CAP_21
Muestra T05			
12	Control	-	T05
13	Estándar (CE)	30	T05_CE_30
14		43	T05_CE_43
15	Alta presión (CAP)	14	T05_CAP_14
16		30	T05_CAP_30

6.1 Resultados Condiciones estándar (CE)

6.1.1 Olivino

6.1.1.1 Infrarrojo (IR)

La asignación de las señales se llevó a cabo considerando un intervalo de tolerancia de ± 50 cm⁻¹ para la Tabla 9. Cabe recalcar que los equipos utilizados en este trabajo no cuentan con la capacidad de medir longitudes de onda por debajo de los 400 cm⁻¹ por lo que no fue posible considerar frecuencias menores.

Se identificaron señales en las vibraciones 950, 881, 605, 500 y 410 cm⁻¹, las cuales corresponden a la forsterita Mg₂(SiO₄), en las muestras de; Olivino, Olivino_CE_10, Olivino_CE_30 y Olivino_CE_43, dado que solo se encuentran las vibraciones 836 cm⁻¹ y

410 cm^{-1} correspondientes a la fayalita $\text{Fe}^{2+}_2(\text{SiO}_4)$ se asume que la forsterita es el mineral predominante en la muestra de olivino con la que se trabajó. También se identificaron vibraciones que van desde 1000 cm^{-1} a 850 cm^{-1} , típicas de los ortosilicatos. Y se observaron señales en todas las muestras en; 1010, 950, 836 cm^{-1} que podrían pertenecer a silicatos del olivino.

Como se aprecia en la Figura 14 y la Tabla 9. aparece una señal débil aproximadamente en 723 cm^{-1} , después de la exposición a CO_2 , para Olivino_CE_30. Esta señal puede asociarse a vibraciones $\nu_3\text{SiO}_3$, lo cual puede sugerir el reacomodo estructural del olivino; sin embargo, no se encuentra ninguna otra señal que corrobore que a condiciones estándar el olivino sufre más alteraciones, tampoco se observaron señales de carbonatos ni bicarbonatos.

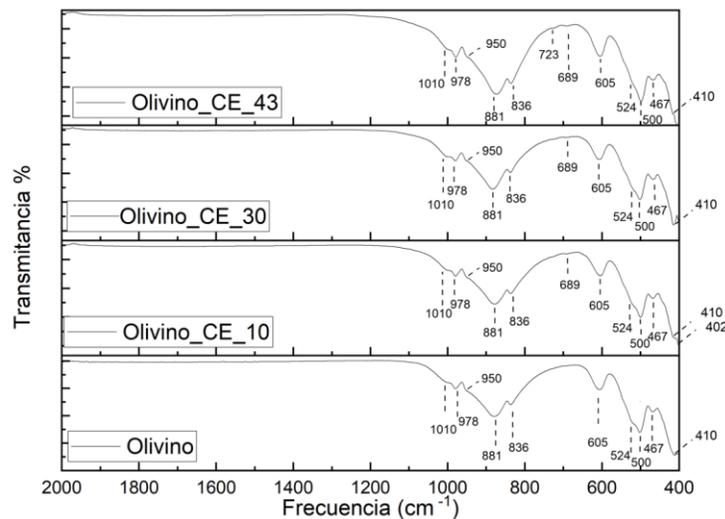


Figura 14 Comparativa de espectros infrarrojos de la muestra de olivino después de ser expuesta a CO_2 a condiciones estándar (CE)

Lo anterior sugiere que el olivino se disuelve, liberando iones en el agua, pero las condiciones no son favorables para la mineralización del dióxido de carbono. Como se ha reportado previamente en la literatura, se pueden llevar a cabo reacciones que den lugar a la formación de arcillas que se depositan sobre la superficie de las muestras, inhibiendo la mineralización del CO_2 (Gadikota *et al.*, 2020).

Tabla 9 Señales de espectroscopía infrarroja para las muestras de Olivino expuestas a CO₂ a condiciones estándar (CE)

Vibración ¹⁷	Frecuencias (cm-1)	Olivino_CE			
		Control	10	30	43
v _{as} SiOSi	1038,945				
v _{as} SiO ₃	901,818	1010,950	1010, 950	1010, 950	1010, 950
v _s SiO ₃	754	836	881,836	881,836	881,836
Fayalita	1400,860,740	836	836	836	836
Fe ²⁺ ₂ (SiO ₄)	400	410	402	410	410
OrtoSilicatos					
v _{as} SiO ₄	1000 - 850	1010, 978, 881	978, 881	978, 881	978, 881
Forsterita	980,880, 610,	950, 881, 605	950, 881,605,	950, 881,605	950, 881,605
Mg ₂ (SiO ₄)	500 ,410	500, 410	500, 410	500, 410	500, 410
Carbonatos	850 - 875 1400 -1450	-	-	-	-
Bicarbonatos	650 – 665 685 – 720 820 – 850 990 - 1015	-	-	-	-

¹⁷ Referencias de las frecuencias recuperadas de (Lafuente *et al.*, 2015; Lazarev, 1972; Ortiz Lucas, 2020; Universidad del país Vasco, 2022)

6.1.1.2 Difracción de Rayos X de polvos (DRXP)

Para la muestra control, la identificación de las fases (ver Figura 15) no fue compleja debido a la simplicidad del mineral, principalmente se detectaron los minerales fayalita y forsterita propias del grupo del olivino. Por lo que se confirman las señales encontradas en el espectro infrarrojo discutido en la sección anterior.

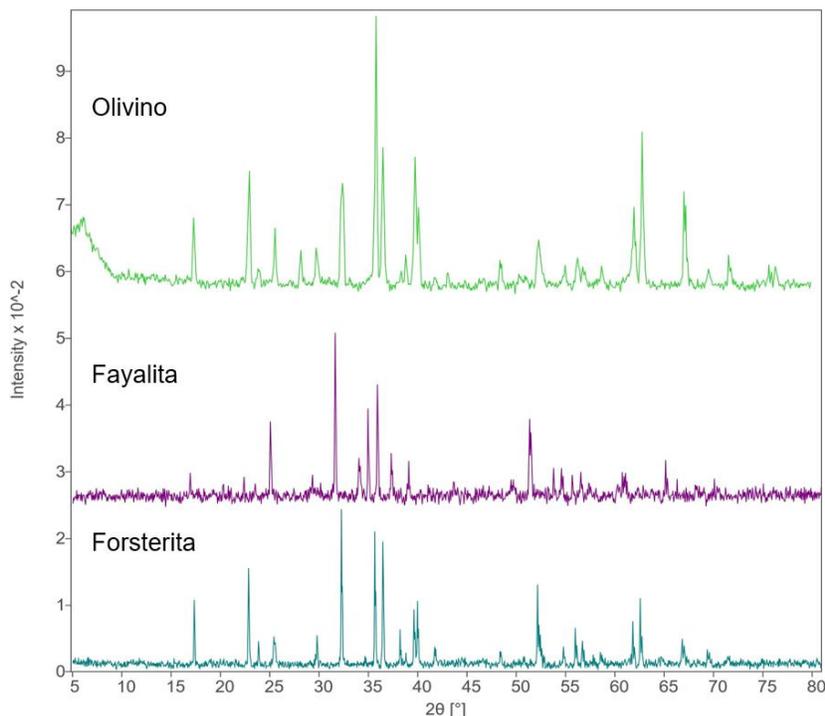


Figura 15 Espectro de DRXP para la muestra control de Olivino y DRXP para las fases Fayalita y Forsterita. Recuperadas de (Lafuente *et al.*, 2015)

En la Figura 16 se muestran los espectros de las muestras de olivino a condiciones estándar a diferentes tiempos, esto es, 10, 30 y 43 días. Los espectros son bastante similares entre sí, salvo por diferencias en las intensidades de las señales, por ejemplo, la muestra a 10 días (Olivino_CE_10) exhibe incrementos de intensidad para 28°, 57° y 63° 2θ, mientras que a los 30 días de exposición (Olivino_CE_30) se observaron incrementos de intensidad para las señales en 53° y 57° 2θ, para la muestra Olivino_CE_43, expuesta a 43 días a CO₂ encontraron ligeros incrementos en 42° y 57° 2θ correspondientes a las fases de fayalita y forsterita. Cabe la pena mencionar que 2θ se refiere al ángulo que todos los planos difractan respecto al haz incidente de manera que todos los rayos difractados se sitúan en un cono de semiángulo 2θ respecto al haz incidente.

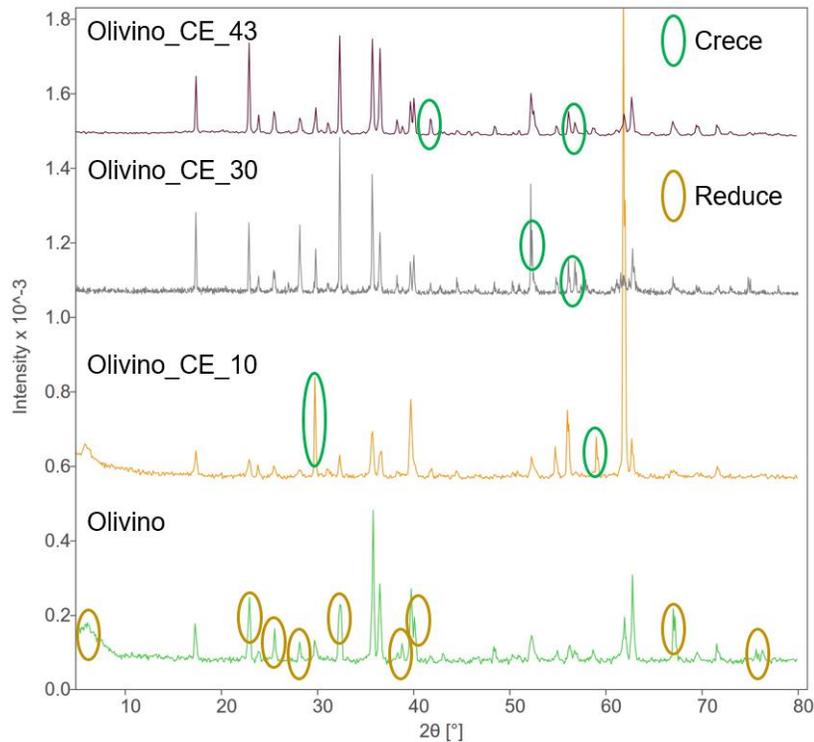


Figura 16 Comparación de espectros DRX para las muestras de Olivino expuestas a CO₂ acuoso a condiciones estándar (CE) a un tiempo de 10, 30 y 43 días

No se encontraron señales correspondientes a fases de carbonato o bicarbonato en el olivino, sin embargo, se nota la disminución en la intensidad de las señales en diferentes ángulos. Estas variaciones no permanecieron constantes con el tiempo de exposición de las muestras a CO₂, lo cual sugiere la disolución y transformación de algunos componentes presentes en las muestras bajo pH ácido. Por ejemplo, se observa que la cristalinidad de la Fayalita y Forsterita disminuye, esto puede deberse a que tras la disolución de la muestra quedan poros o huecos en la estructura del olivino volviéndola menos cristalina. Otra posibilidad puede ser la formación de una capa de sílice amorfo que ralentiza la mineralización del CO₂, afectando la cristalinidad del olivino y, por tanto, reduce la intensidad de las señales captadas por la técnica de difracción de rayos X. Esta última resulta ser la más probable dados los resultados discutidos en la sección 6.1.1.3.

6.1.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para la muestra control de olivino los granos del mineral presentan pocas protuberancias (o incrustaciones), las cuales pueden deberse a rupturas de los cristales propios del grupo olivino durante la molienda de éste, ver Figura 17. El análisis semicuantitativo, con respecto al tiempo, arrojó que dichas protuberancias incrementaron gradualmente desde 0 hasta 43 días de exposición a CO₂, bajo condiciones estándar. Lo anterior puede deberse a la alteración de las muestras de olivino donde el SiO₂ se disuelve y vuelve a precipitar en un proceso llamado lixiviación, resultando en la acumulación de óxidos de silicio en los granos del olivino, ralentizando la mineralización de CO₂ ya que impide la disolución posterior del olivino (Johnson *et al.*, 2014).

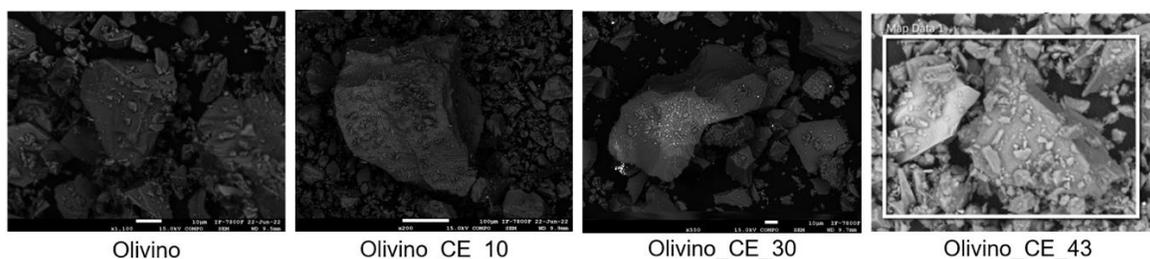


Figura 17 Comparativa de las muestras de Olivino después de ser expuestas a CO₂ a condiciones estándar

En la Figura 18 se muestra una comparativa del EDS para el silicio (Si) entre las muestras de Olivino_CE_10 y Olivino_CE_43 expuesto a CO₂ y se observa un aumento en la cantidad de puntos en las incrustaciones mencionadas anteriormente y presentadas en la Figura 17. El análisis EDS permite sugerir la acumulación de Si derivada del proceso de lixiviación de la muestra. Es muy probable que el tiempo sea un factor limitante en la mineralización del dióxido de carbono puesto que en los resultados del análisis del agua ICP, que se presentan, en la sección 6.3, se observa que a medida que avanza el tiempo de exposición aumenta la concentración de iones Ca²⁺, Mg²⁺ y Fe²⁺ en el agua.

La Figura 19 muestra el mapeo de la composición para Olivino_CE_43 por espectrometría de energía dispersiva (EDS), con esta técnica de mapeo se cuantifica a los elementos presentes en una muestra y se asocia un color para cada uno. La muestra de olivino está constituida principalmente por silicio (Si), oxígeno (O) y magnesio (Mg), los cuales se marcan con los colores azul, rojo y verde, respectivamente.

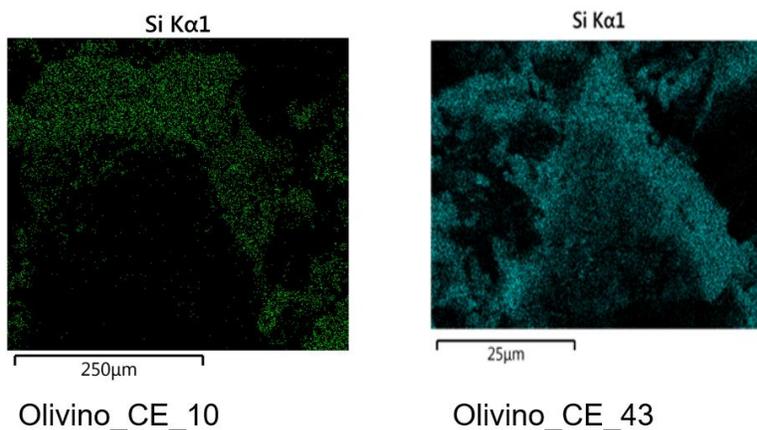


Figura 18 Comparativa del análisis EDS para el Silicio (Si) entre las muestras Olivino_CE_10 y Olivino_CE_43

En la Tabla 10 se aprecia la disminución en la concentración de hierro y la aparición de aluminio, calcio y cromo (Este último no se encuentra presente en el olivino por lo que se sugiere que proviene de alguna contaminación externa) que probablemente provengan de la disolución de otras zonas del mineral original. En particular, la muestra de olivino expuesta por 30 días a dióxido de carbono muestra los mayores cambios en composición. Cabe mencionar que en la muestra Olivino_CE_30 se muestra un aumento en la cantidad de carbón, sin embargo, este aumento es debido al aporte de la placa (compuesta por carbón) donde se coloca la muestra para su medición ya que podemos apreciar que la cantidad de oxígeno presente en la muestra Olivino_CE_30 no cambia con respecto a la muestra Olivino control.

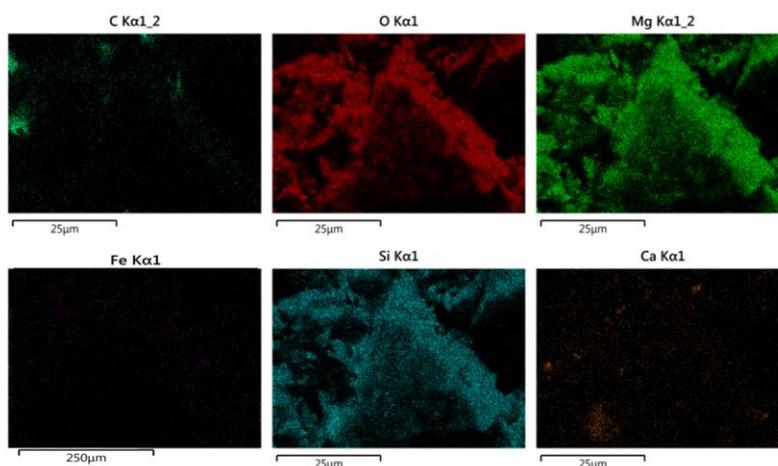


Figura 19 Análisis composicional por EDS para la muestra Olivino_CE_43

Tabla 10 Análisis EDS de las muestras de Olivino expuestas a CO₂ bajo condiciones estándar

Elemento	Serie de Experimentos de Olivino_CE [%]			
	Control	10 días	30 días	43 días
C	10.16	8.10	35.30	9.39
O	37.38	43.13	38.36	38.65
Mg	24.5	24.73	13.98	22.06
Al	-	-	-	1.77
Si	15.67	16.21	8.31	14.96
Fe	12.30	7.83	3.67	9.37
Ca	-	-	0.17	0.47
Cr	-	-	0.21	3.34
Total	100	100	100	100

6.1.2 Rocas Ígneas T01 y T05

6.1.2.1 Infrarrojo (IR)

Como se sabe, las muestras de roca ígnea presentan óxidos metálicos (M-O), óxidos de silicio (Si-O) y aluminosilicatos (Al-Si), por lo que se elaboró la Tabla 11 la cual muestra las frecuencias para las vibraciones de los grupos M-O, Al-Si, Si-O. La asignación de las señales a las frecuencias características se llevó a cabo considerando un intervalo de tolerancia de $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$, Cabe recalcar que los equipos utilizados en este trabajo no cuentan con la capacidad de medir longitudes de onda por debajo de los 400 cm^{-1} por lo que no fue posible considerar frecuencias menores a este rango en la tabla. En la Figura 20 se muestran los espectros infrarrojos para las diferentes muestras de roca ígnea T01 y T05 analizadas.

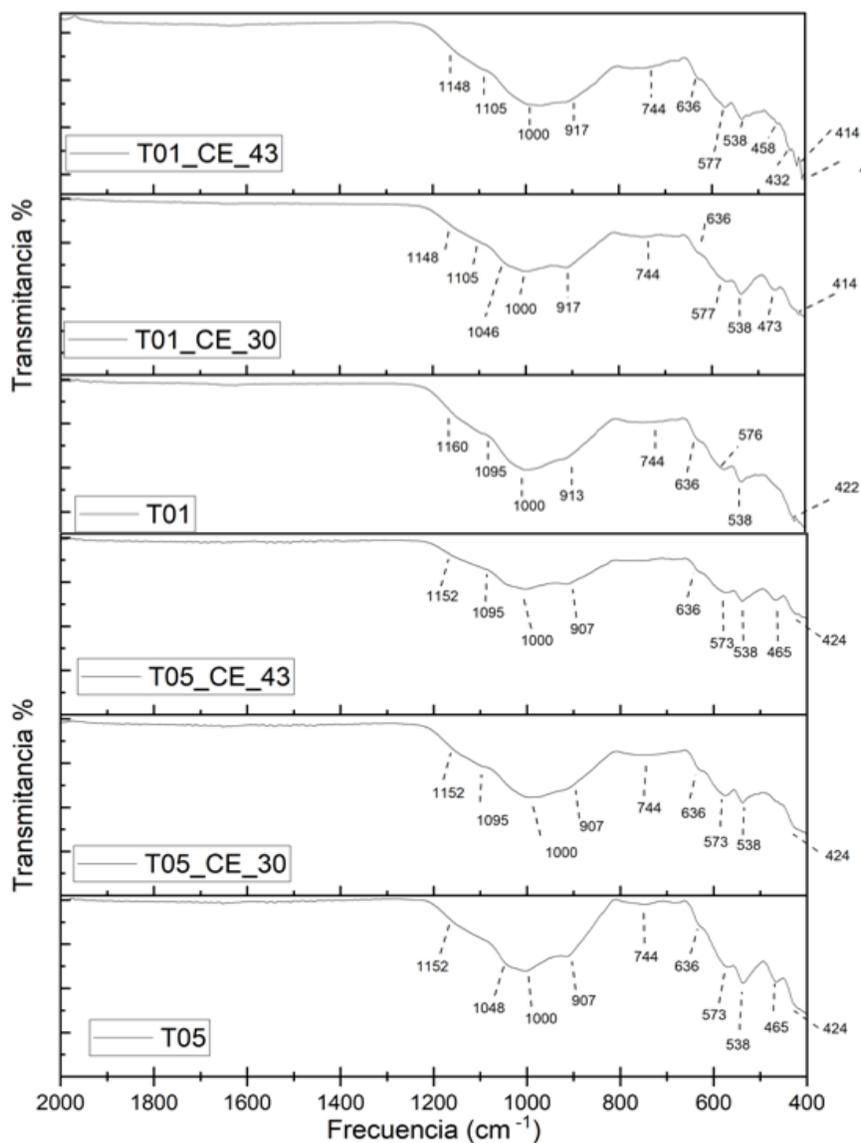


Figura 20 Comparativa de espectros infrarrojos de las muestras de roca ígnea después de ser expuestas a CO₂ a condiciones estándar (CE)

Como era de esperarse, en ninguno de los experimentos con roca ígnea a condiciones estándar (CE) mostraron señales de carbonatos o bicarbonatos.

Para las muestras de T01 y T01_CE_30, se identificaron señales correspondientes a las vibraciones de $\nu_{as}SiOSi$, $\nu_{as}SiO_3$, ν_sSiO_3 , en 1095, 1000, 913 y 744 cm^{-1} , las cuales corresponden a las estructuras de silicatos características para las rocas ígneas. También se identificaron vibraciones ($\nu_{as}SiOSi$ y $\nu_{as}SiOSi$) en las muestras T01, T01_CE_30 y T01_CE_43 en 1095 y 636 cm^{-1} correspondientes a la augita¹⁸ y 1000, 576, 538, 422 cm^{-1} para la sanidina¹⁹. Ver Tabla 11 entre el CO₂ y las muestras de roca T01 y T05 a distintos

¹⁸ Mineral correspondiente a aluminosilicatos del tipo piroxeno

¹⁹ Mineral correspondiente a la clase de los tectosilicatos del tipo feldespato

tiempos de exposición. Por ejemplo, se aprecian señales nuevas en las frecuencias 406, 432, 458 cm^{-1} para la muestra T01_CE_43, así como 1046, 473 y 414 cm^{-1} para T01_CE_30, estas señales son atribuibles a vibraciones ν_s XOX, X-O y M-O (X = Ti), las cuales pueden estar relacionadas con arcillas.

Sin embargo, se observaron cambios pequeños que pueden atribuirse a la presencia de estructuras arcillosas, dichos cambios son provocados presumiblemente por la interacción entre el CO_2 y las muestras de roca T01 y T05 a distintos tiempos de exposición. Por ejemplo, se aprecian señales nuevas en las frecuencias 406, 432, 458 cm^{-1} para la muestra T01_CE_43, así como 1046, 473 y 414 cm^{-1} para T01_CE_30, estas señales son atribuibles a vibraciones ν_s XOX, X-O y M-O (X = Ti), las cuales pueden estar relacionadas con arcillas.

Para las muestras T05 control, T05_CE_30, T05_CE_43 se identifican señales $\nu_{as}\text{SiOSi}$, $\nu_{as}\text{SiO}_3$, $\nu_s\text{SiO}_3$ en 1048, 907 y 744 cm^{-1} que también pueden atribuirse a grupos de aluminosilicato, por lo tanto, estas señales indican la presencia de óxidos de silicio en la muestra. Se observaron las vibraciones $\nu_{as}\text{SiOSi}$ y $\nu_{as}\text{SiO}_3$ en 1048, 1000, 636 y 465 cm^{-1} correspondientes a la augita, así como las señales en las frecuencias de 1000, 573, 538 y 424 cm^{-1} para la sanidina. Éstas últimas señales confirman la presencia de augita y sanidina lo que significa que tenemos piroxenos y feldespatos en la muestra T05.

Para la serie de experimentos con T05 no se encontró evidencia alguna que permitiera asociar señales de infrarrojo a estructuras arcillosas. Sin embargo, en las muestras T05 expuestas a CO_2 se aprecia la desaparición de la señal 465 cm^{-1} (T05_CE_30) y la desaparición de la señal 744 cm^{-1} (T05_CE_30), estos cambios son muy sutiles lo que lleva a pensar que la roca sufre pequeños cambios estructurales producto de la disolución por la interacción con el CO_2 .

Tabla 11 Señales de espectroscopía infrarroja para las rocas ígneas T01 y T05 expuestas a CO₂ a condiciones estándar (CE). En negritas se aprecian las señales de las fases confirmadas por el análisis DRX del instituto de geología (Revisar sección 6.1.2.2)

Vibración ²⁰	Frecuencia (cm-1)	T01_CE			T05_CE		
		control	30	43	control	30	43
<i>v_{as}</i> SiOSi	1038,945	1095,	1046		1048	1000	
<i>v_{as}</i> SiO ₃	901,818	1000	1000	1000	907	907	1000
<i>v_s</i> SiO ₃	754	913	917	917	744	744	907
		744	744				
Diópsido (CaMg(Si ₂ O ₆))	672,613	-	-	-	-	-	-
<i>v_{as}</i> SiO-	1200,1180	1160	1148	1148	1152	1152	
<i>v_{as}</i> SiOAl	960,913	913	917	917	907	907	1152
<i>v_{as}</i> AlO-	888,820						907
<i>v_s</i> SiOAl	751,692	744	744	744	744	744	
Augita	1060, 950				1048,		
<i>v_{as}</i> SiOSi	860, 630, 460	1095 636	1046 636	1095 636	1000 636 465	1095,100 0 636	1095,100 0 636 465
Sanidina	990 ,580	1000, 576	1000, 577	1000, 577	1000, 573	1000, 573	1000, 573
<i>v_{as}</i> SiOSi	,540 ,400	538 422	538,414	432,414	538, 424	538, 424	538 ,424
Carbonatos	850 - 875 1400 -1450	-	-	-	-	-	-
Bicarbonatos	650 – 665 685 – 720 820 – 850 990 - 1015	-	-	-	-	-	-

6.1.2.2 Difracción de rayos X de polvos (DRXP)

Dada la complejidad mineralógica de las rocas ígneas, se solicitó la caracterización de las muestras de roca por la técnica de difracción de rayos X de polvos al Instituto de Geología incluyendo la identificación de las fases minerales de las muestras T01 y T05 control. Los difractogramas se obtuvieron en un Difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de níquel, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D. Las muestras de roca se homogenizaron mediante un motero de ágata y se tamizaron a malla 200 (<45 micras). Se midieron utilizando un portamuestras de aluminio de doble carga. La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 4° a 80° en escaneo por pasos con un *step scan* de 0.003 2θ y un

²⁰ Referencias de las frecuencias recuperadas de (Lafuente *et al.*, 2015; Lazarev, 1972; Ortiz, 2020; Universidad del país Vasco, 2022)

tiempo de integración de 40 segundos por paso. La cuantificación se realizó utilizando el método de Rietveld implementado en el software HIGHScore v4.5 y las bases de datos ICDD (*International Center for Diffraction DATA*) y el ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Los resultados de la caracterización se observan en la Tabla 12.

Tabla 12 Fases identificadas por el laboratorio de DRX LANGEM para las rocas ígneas T01 y T05 control. En negritas se resaltan las fases de interés para la formación de carbonatos

T01 control	Cuantificación	T05 control	Cuantificación
Plagioclasa de Composición intermedia (Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈	63.4	Plagioclasa de Composición intermedia (Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈	63.1
Feldespato potásico tipo sanidina: (K,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	0.7	Feldespato potásico tipo sanidina: (K,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	2.8
Piroxeno de tipo augita o similar (Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al) ₂ O ₈	9.8	Piroxeno de tipo augita o similar (Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al) ₂ O ₈	12.8
Ortopiroxeno de tipo enstatita MgSiO ₃	12.0	Ortopiroxeno de tipo enstatita MgSiO ₃	11.0
Olivino tipo Forsterita férrica (Mg,Fe) ₂ SiO ₄	13	Olivino tipo Forsterita férrica (Mg,Fe) ₂ SiO ₄	10.3
Trazas de esmectita	0.9		

Los espectros del análisis de difracción de rayos X (DRX) de las muestras control T01 y T05 se observan en la Figura 21 con su respectiva caracterización, Ambos espectros son similares, salvo por una mayor presencia (3.0%) de augita y forsterita en la muestra T05 y mayor cantidad de sanidina (2.1%). En la literatura se reporta que los minerales con mayor potencial para la mineralización de CO₂ son los correspondientes al grupo olivino seguido de los piroxenos, continuando con el grupo de los anfíboles, las micas, los feldespatos y por último los minerales de cuarzo, debido a que se forman estructuras en 2 y 3 dimensiones. En el orden mencionado incrementa la acidez de los grupos y disminuye su capacidad para reaccionar con el dióxido de carbono.

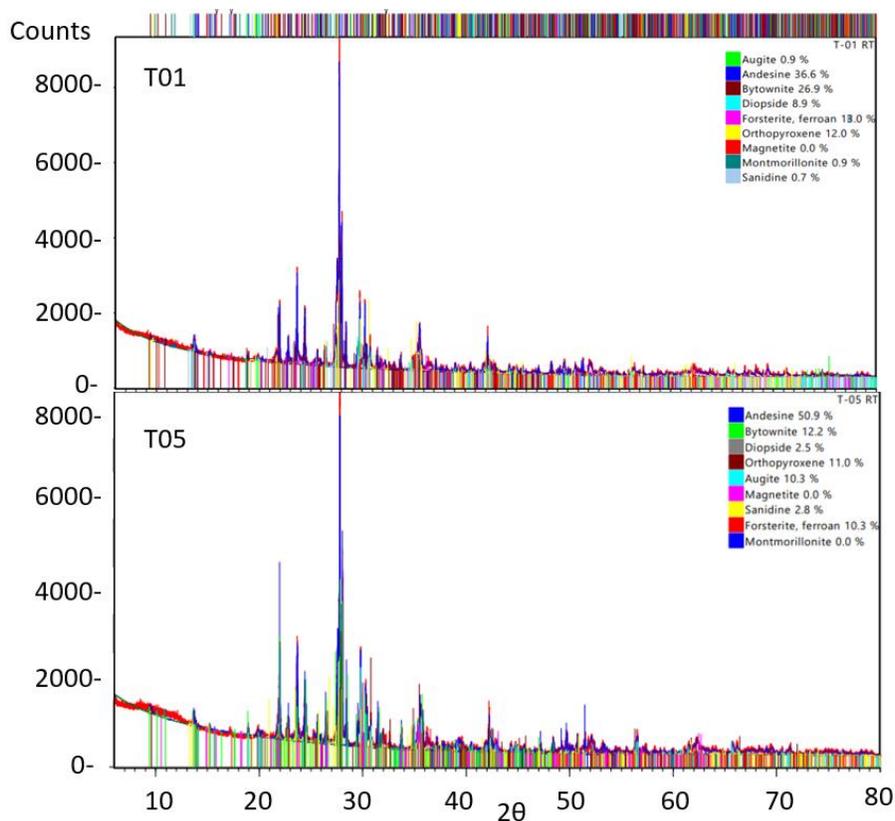


Figura 21 Espectros DRX y cuantificación de las fases minerales caracterizadas para las muestras control de rocas ígneas.

Se identificó a T05 como la muestra con mayor potencial de reacción con el CO₂ debido a que ésta cuenta con mayor concentración de olivino y piroxenos a diferencia de T01. Sin embargo, se realizaron pruebas con dióxido de carbono a 30 y 43 días, para ambas muestras, ya que el análisis de elementos mayores (Tabla 5) arrojó una composición muy similar para estas muestras.

Los experimentos realizados con T01 y T05 a condiciones estándar, arrojaron como resultado diferencias pequeñas en los espectros de DRXP en comparación con las muestras control, ninguna de estas diferencias se pudo asociar la formación de algún bicarbonato, carbonato, o alguna otra alteración, por lo que estas variaciones pueden deberse a la orientación de las muestras al momento de ser colocadas en el portamuestras y medirlas.

Tal puede ser el caso de las señales que incrementan en el ángulo 12° 2θ para la muestra T01_CE_30, en comparación con 15° 2θ para la muestra T01_CE_43 correspondientes a las fases sanidina, andesita y diópsido. Para la muestra T01_CE_30 se observó el cambio de intensidad de las señales en los ángulos 22° y 24° 2θ que representan las señales del diópsido, andesita y ortopiroxenos y ligeros aumentos de intensidad en las señales de 31°, 33° y 35° 2θ, las cuales corresponden a los ortopiroxenos, bitownita y diópsido. Por último, se encuentran ligeros aumentos en la intensidad de las señales con ángulos 52°, 57° y 68° 2θ reconocidos como augita. Resulta importante mencionar que ninguna de estas señales

es nueva puesto que todas se identifican en la muestra T01 control. Ver Figura 22 Comparación de espectros DRX para las muestras de rocas ígneas T01 expuestas a CO₂ acuoso a condiciones estándar (CE) a un tiempo de 30 y 43 días

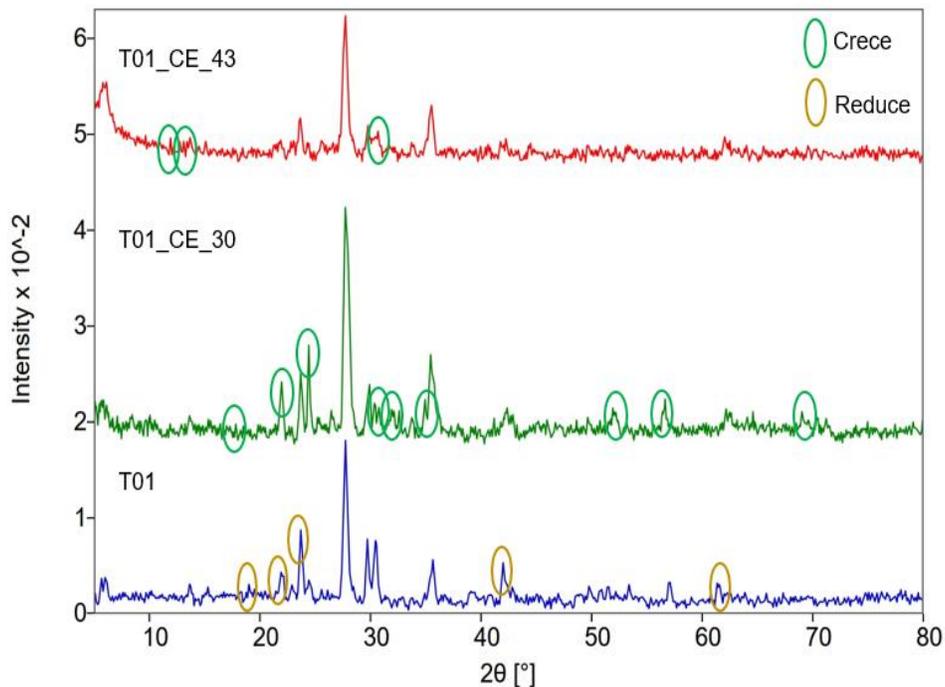


Figura 22 Comparación de espectros DRX para las muestras de rocas ígneas T01 expuestas a CO₂ acuoso a condiciones estándar (CE) a un tiempo de 30 y 43 días

En el caso de la muestra T05 se observó un aumento en la intensidad en el ángulo 14° 2θ correspondiente a la fase andesita, bitownita y sanidina, Para la muestra T05_CE_30, los ángulos 33° y 34° 2θ aumentaron de intensidad y corresponden a la augita. Dos señales más aumentan considerablemente su intensidad en 62° 2θ, la cual está asociada a la forsterita. En la muestra T05_CE_43 los cambios de intensidad más importantes se observan en los ángulos 32° y 37° 2θ. De igual forma en las muestras T05 se identificó que todas las señales están presentes en T05 control. Ver Figura 23.

En círculos color marrón se resaltan las señales que presentan disminución en intensidad lo que puede indicar una transformación del material, o bien, una disminución en la cristalinidad del material, cualquiera que sea la razón, esto sugiere que la interacción de la muestra con el CO₂ acuoso da como resultado la disolución de algunos componentes de la muestra que promueve la liberación de iones como Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, entre otros. Entonces la estructura cristalina de la muestra de roca tiende a acomodarse en formas amorfas para volver a un estado de equilibrio.

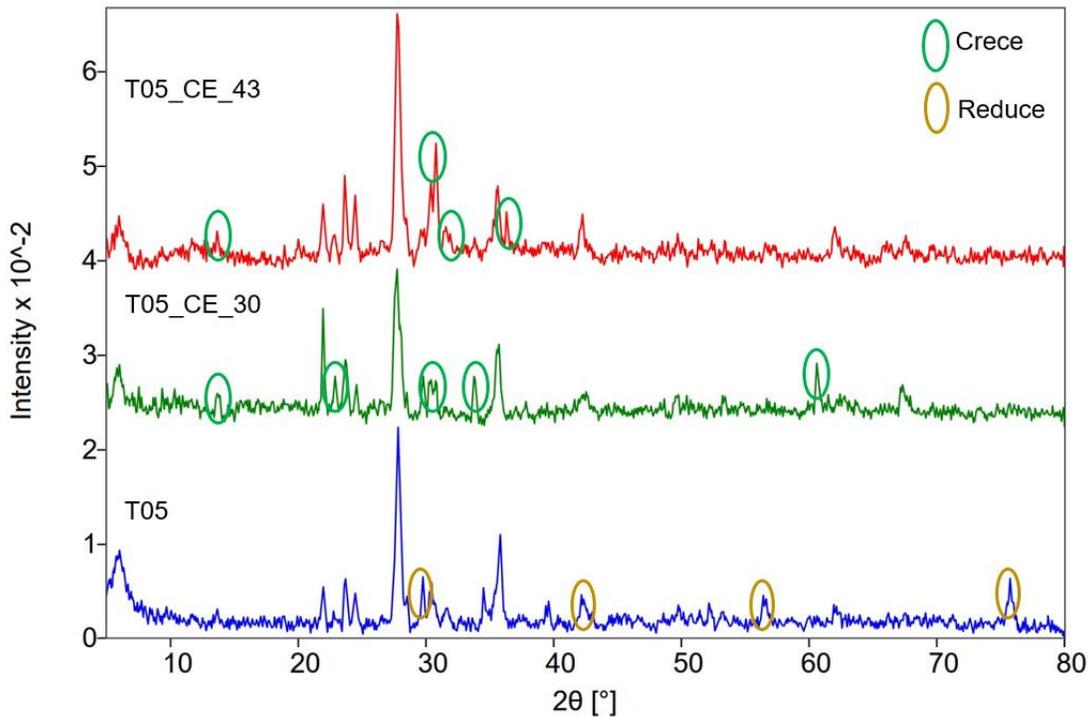


Figura 23 Comparación de espectros DRX para las muestras de rocas ígneas T05 expuestas a CO₂ acuoso a condiciones estándar (CE) a un tiempo de 30 y 43 días

Finalmente, la difracción de rayos X de polvos confirma lo que se mostró por espectroscopía infrarroja. A condiciones estándar las muestras de rocas ígneas sufren de intemperización y reaccionarán con el dióxido de carbono muy lentamente, por lo que tras 43 días de exposición a este gas no se observarán cambios significativos en las fases cristalinas de las muestras.

6.1.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras de roca se analizaron también mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) antes y después de los experimentos con dióxido de carbono para visualizar los cambios morfológicos y composicionales de las muestras. Se obtuvieron micrografías de las muestras control T01, T05 y se compararon con las micrografías de las muestras que se expusieron a dióxido de carbono acuoso, es decir, T01_CE_30, T01_CE_43, T05_CE_30 y T05_CE_43 a condiciones estándar. La comparación se hizo buscando evidencias de erosión, deformación y precipitación de fragmentos de roca.

En la Figura 24 se aprecia que las muestras control T01 y T05 tienen caras lisas mientras que las muestras T01_CE_30, T01_CE_43, T05_CE_30 y T05_CE_43 presentan diferentes granulometrías lo cual indica la erosión de granos de la roca, producto de la disolución de algunos iones como Si⁴⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, entre otros. Es de utilidad remarcar que las zonas brillantes en las imágenes corresponden a elementos metálicos por lo que

los puntos brillantes en las muestras; T01_CE_43, T05_CE_30 y T05_CE_43 se atribuyen a la presencia de los elementos zirconio y hierro, los cuales se observan después del periodo de exposición a CO₂. Las imágenes permiten visualizar que a mayor tiempo de exposición hay una mayor deformación en los granos de la roca. Una explicación de esto es que durante la exposición al CO₂ algunos componentes de las muestras de roca (específicamente iones metálicos) se disuelven dejando huecos o cavidades que desestabilizan a la estructura. Para compensar dichas cavidades, algunas de las especies disueltas en el agua se asocian y se depositan sobre la superficie de la roca para estabilizar de nueva cuenta la estructura.

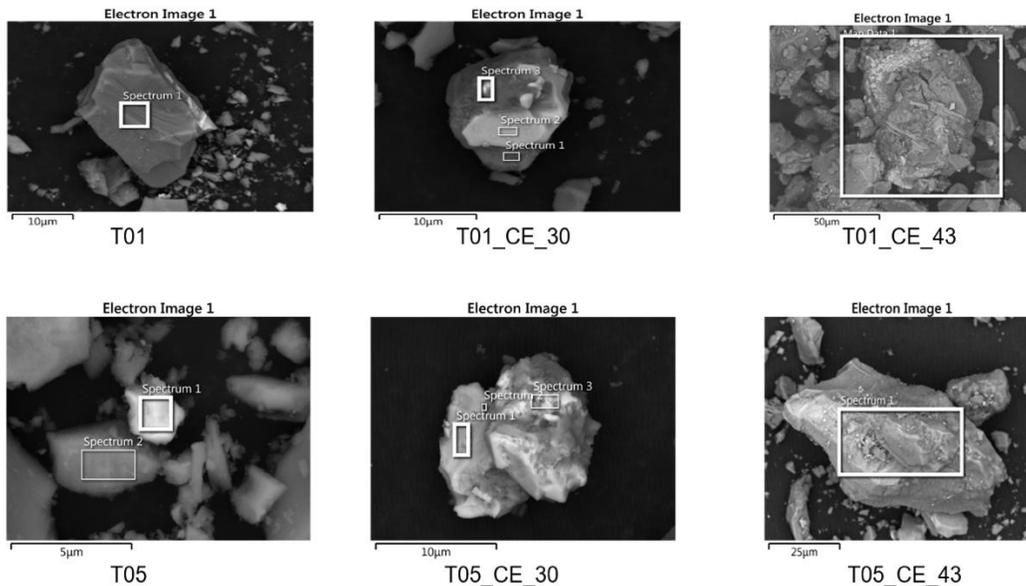


Figura 24 Comparativa rocas ígneas después de ser expuestas a CO₂ a condiciones estándar

En la Tabla 13 se muestra el análisis composicional por EDS, la concentración de hierro incrementa para las muestras con tiempo de exposición de 30 y 43 días a condiciones estándar, así como el aumento en el silicio lo que indica la acumulación de éste elemento por precipitación en los granos de la roca, posterior a la disolución de algunos iones presentes en las muestras, lo que altera la proporción del resto de los iones identificados en las muestras de roca.

Para la serie de muestras T01 expuestas a condiciones estándar se observa una disminución en la composición de calcio al pasar 30 y 43 días con respecto a la muestra control, mientras que en las muestras T05 la concentración de calcio aumentó con el tiempo en comparación con la muestra control. Además, de manera general se observa una disminución en la concentración del magnesio para T01 y T05 con la exposición de las muestras al dióxido de carbono mismas condiciones para ambas muestras de rocas ígneas.

Cabe mencionar que en la muestra T05 control se observó la presencia de Tungsteno (W), este elemento no se observó en ninguna otra muestra o condición experimental, por lo tanto, se sugiere que es una contaminación, la cual puede provenir de la molienda de las rocas.

Tabla 13 Análisis EDS de las muestras control y las expuestas a CO₂ bajo condiciones estándar

Elemento	T01_CE [%]			T05_CE [%]		
	Control	30 días	43 días	Control	30 días	43 días
C	47.75	29.75	10.46	39.91	32.68	20.01
O	27.78	38.26	39.97	25.35	33.56	45.71
Na	0.54	1.02	1.24	0	0.70	2.28
Mg	0.36	0.23	3.05	0.96	0.51	0
Al	4.16	4.77	4.76	2.02	1.71	9.12
Si	6.69	8.82	17.16	3.84	4.82	16.82
K	0.93	0.52	0.62	0.13	0	0.81
Ti	0	0.39	0.93	0.23	2.40	0
Fe	3.80	2.29	19.31	1.85	21.33	1.83
Ca	7.97	0.19	2.51	0.50	2.30	3.41
Zr	0	13.76	0	W= 25.22	0	0
Total	100	100	100	100	100	100

6.2 Resultados Condiciones de alta presión (CAP)

6.2.1 Olivino

6.2.1.1 Infrarrojo (IR)

Como se mencionó en la sección 6.1.1 se observaron señales en las vibraciones 950, 881, 605, 500 y 410 cm⁻¹, correspondientes a la Forsterita (Mg₂(SiO₄)) en todas las muestras.

Para la muestra Olivino_CAP_21, expuesta a dióxido de carbono por 21 días a 968 psi y 25 °C, se identificaron señales correspondientes a las vibraciones de bicarbonato en 660, 720, 836 y 1034 cm⁻¹, esta última de intensidad débil. Cabe mencionar que la señal en 836 cm⁻¹ se encuentra también como una señal de media a débil en la muestra control por lo que la señal del bicarbonato puede estar traslapada puesto que se aprecia un aumento en la intensidad de ésta, ver Figura 25.

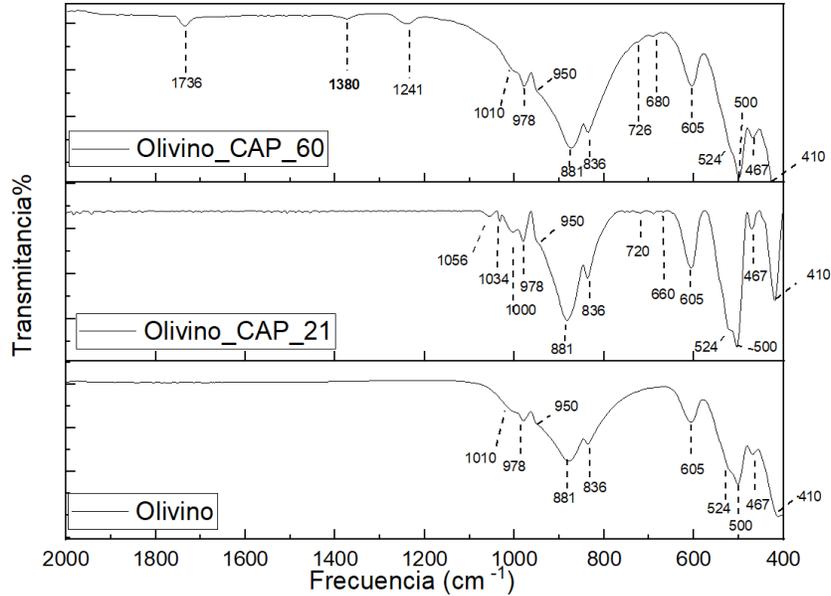


Figura 25 Comparativa de espectros infrarrojos de la muestra de Olivino después de ser expuesta a CO₂ a condiciones de alta presión (CAP)

Para la muestra Olivino_CAP_60 expuesta a dióxido de carbono por 60 días a 860 psi y 25 °C se identificaron señales en 1380, 1736 y 726 cm⁻¹, las cuales son características del grupo carboxilo correspondiente a un carbonato y señales en 1380, 881, 726 y 410 cm⁻¹, las cuales son propias de la magnesita (MgCO₃), y la siderita (FeCO₃), respectivamente. Se destaca que las señales en 881 y 410 cm⁻¹ se encuentran también en la muestra control por lo que estas señales pueden estar traslapadas con las nuevas señales identificadas en los experimentos con dióxido de carbono. ver Tabla 14.

Es importante mencionar que el hallazgo de estas señales fue producto de varias mediciones realizadas para diferentes tomas de la misma muestra, lo cual indica que sólo una fracción de ésta reaccionó con el dióxido de carbono disuelto en el agua para formar carbonatos y bicarbonatos. Se elimina la posibilidad de que las señales sean producto de ruido o interferencia en el equipo debido a que las mediciones fueron reproducibles.

Los experimentos con olivino permiten confirmar que las condiciones experimentales que empleamos en este trabajo permiten llevar a cabo la mineralización del CO₂; sin embargo, el tiempo es un parámetro muy importante que debe ajustarse para garantizar que una mayor cantidad de dióxido de carbono forme carbonatos y bicarbonatos. Posiblemente, la agitación puede ser de utilidad para homogenizar el pH del medio, así como el uso de algún agente químico para acelerar la mineralización.

Tabla 14 Señales de espectroscopía infrarroja para las muestras de Olivino expuestas a CO₂ a condiciones de alta presión (CAP)

Vibración ²¹	Frecuencias (cm ⁻¹)	Olivino_CAP_		
		control	21	60
v_{as}SiOSi	1038,945	1010,950	1034, 950	1010, 950
v_{as}SiO₃	901,818	836	836	836
v_sSiO₃	754			
Fayalita	1400,860,740	836	836, 720	836
Fe²⁺₂(SiO₄)	400	410	410	410
OrtoSilicatos				
v_{as}SiO₄	1000 - 850	1010, 978, 881	100, 978, 881	1010, 978, 881
Forsterita				
Mg₂(SiO₄)	980,880, 610, 500, 410	950, 881, 605 500, 410	950, 881, 605 500,410	950, 881, 605 500. 410
Carbonatos	850 - 875 1400 -1450	-	-	836. 881 1380
Magnesita				
Mg(CO₃)	1400, 880	-	-	1380, 881
Siderita	750, 400	-	-	726, 410,
Fe(CO₃)				
Bicarbonatos	650 – 665 685 – 720 820 – 850 990 - 1015	-	660 720 836 1034	680 726 836

6.2.1.2 Difracción de rayos X de polvos (DRXP)

A continuación, se presenta la comparación entre los espectros de DRXP para las muestras de Olivino control, Olivino_CAP_21 y Olivino_CAP_60, siendo en esta última muestra donde se identificaron indicios de magnesita y siderita, Ver Figura 26.

²¹ Referencias de las frecuencias recuperadas de (Lafuente *et al.*, 2015; Lazarev, 1972; Ortiz, 2020; Universidad del país Vasco, 2022)

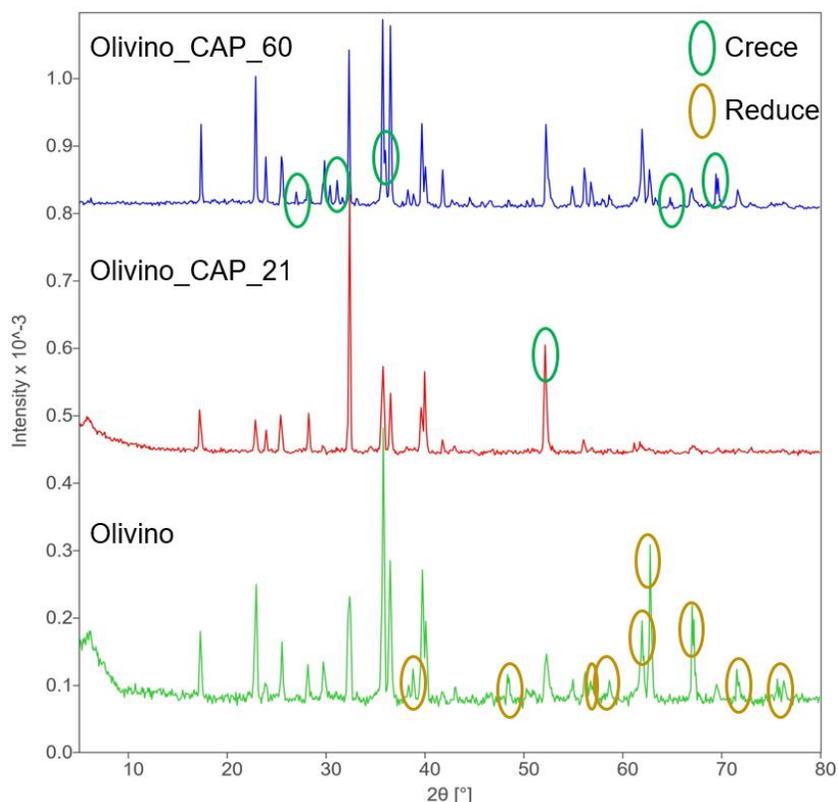


Figura 26 Comparación de espectros DRX para las muestras de Olivino expuestas a CO₂ acuoso a condiciones de alta presión (CAP) a un tiempo de 21 y 60 días

A condiciones de alta presión la muestra Olivino_CAP_21 expuesta durante 21 días a CO₂ acuoso no arrojó evidencias de fases nuevas; sin embargo, se observa que la muestra pierde cristalinidad lo cual indica que a ese tiempo predomina la disolución de los minerales y su reacomodo en estructuras amorfas menos cristalinas, presumiblemente de silicio. Por lo que no fue posible identificar la presencia de bicarbonatos en esta muestra.

Por otro lado, a los 60 días de exposición a dióxido de carbono se encontraron nuevas señales en 27°, 30°, 31°, 36°, 65° y 70° 2θ para la muestra Olivino_CAP_60, y se identificó que algunas de estas señales coinciden con el espectro de la magnesita (Lafuente *et al.*, 2015) (MgCO₃) como se observa Figura 27.

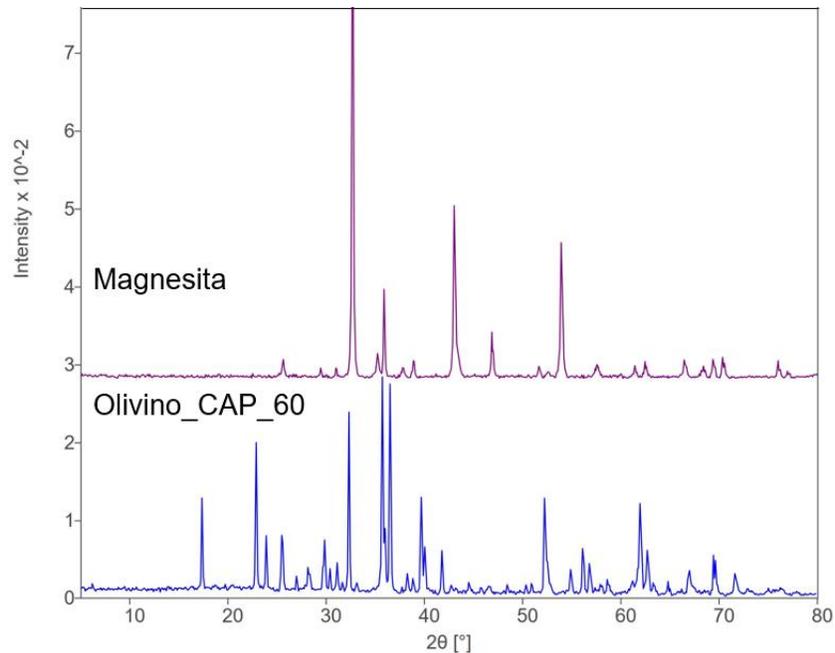


Figura 27 Comparación de espectros DRX para la muestra Olivino_CAP_60 expuesta a CO₂ acuoso condiciones de alta presión (CAP) por 60 días contra el espectro del mineral magnesita (MgCO₃), este último recuperado de (Lafuente et al., 2015)

Es claro que la interacción del CO₂ disuelto en agua con el olivino provoca cambios en la cristalinidad de este mineral. Cabe resaltar que, mediante IR, se identificaron señales correspondientes a carbonatos que soportan lo observado para la muestra de olivino en DRXP; sin embargo, para encontrar evidencia en IR fue necesario realizar varias mediciones, lo que sugiere que no toda la muestra expuesta al CO₂ reacciona al mismo tiempo y que hace falta homogeneizar el medio al que está expuesta la roca asegurando que el pH sea ácido, para que la roca se disuelva y posteriormente se formen carbonatos. Nuevamente la homogenización del medio puede ser el factor clave en la mineralización exitosa del CO₂ a nivel de laboratorio.

6.2.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Tras 21 días de exposición a dióxido de carbono y a condiciones de alta presión para el olivino, se observó en SEM que la muestra sufrió cambios en su superficie Figura 28. La micrografía de la muestra Olivino_CAP_21 muestra caras del mineral con una cantidad considerablemente menor de incrustaciones en comparación con la muestra Olivino control, esto puede deberse a que al disolverse las incrustaciones en el agua la superficie de la muestra queda más lisa.

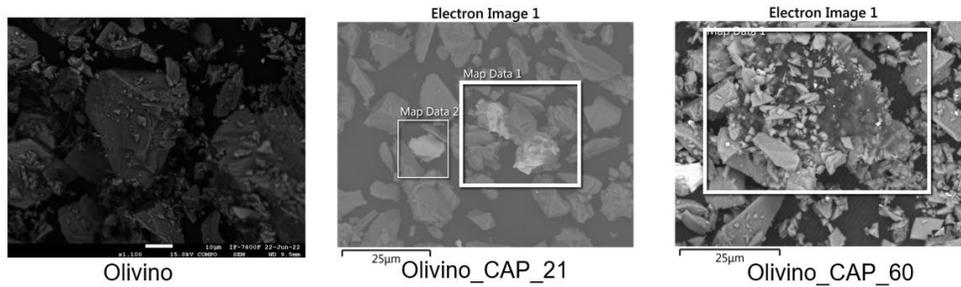


Figura 28 Comparativa de las muestras de Olivino después de ser expuestas a CO₂ a condiciones de alta presión. A la izquierda, muestra de Olivino control, en medio: muestra de Olivino expuesta a CO₂ acuoso (968 psi; (20 - 25) °C) por 21 días, derecha: Olivino expuesta a CO₂ acuoso (850 psi; (20 - 25) °C) por 60 días

Por otra parte, a los 60 días de exposición se encontró un fragmento grisáceo de roca que llamó la atención por su forma, al realizar el análisis EDS (ver Figura 29) se encontró que la masa roca estaba compuesta principalmente por átomos de C, O, Si y trazas de Ca y Fe, además presentaba incrustaciones de Mg. La micrografía SEM para la muestra Olivino_CAP_60 junto con su análisis EDS permiten confirmar la presencia de carbonatos de Ca, Fe y Mg a 850 psi de presión y temperatura ambiente aproximada de 25 °C

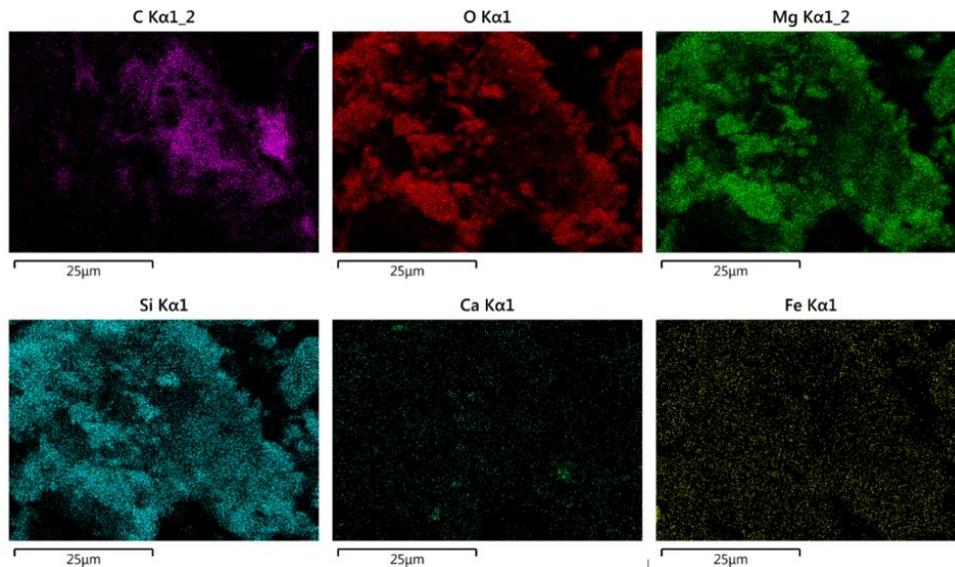


Figura 29 Análisis composicional por EDS para la muestra Olivino_CAP_60

En la Tabla 15 se presenta el análisis composicional para la muestra Olivino_CAP_60, es notable el aumento del carbono el cual puede deberse a la presencia de carbonatos en la sección de la muestra analizada, lo que coincide con lo visto en la sección 6.2.1.2. De acuerdo con lo observado por la técnica de infrarrojo los carbonatos formados pueden atribuirse a magnesita ya que además de estar presente en el análisis composicional, el fragmento grisáceo no es brillante, lo cual quiere decir que no existen elementos de masa molecular elevada presentes.

Tabla 15 Análisis EDS de las muestras de Olivino expuestas a condiciones de alta presión

Elemento	Olivino_CAP [%]		
	Control	21 días	60 días
C	10.16	10.21	28.80
O	37.38	28.26	36.23
Mg	24.5	19.02	16.42
Al	-	0.43	0.42
Si	15.67	11.76	12.38
Fe	12.30	22.45	5.00
Ca	-	0.81	0.28
Cr	-	7.06	0.24
Total	100	100	100

6.2.2 Rocas ígneas T01 y T05

6.2.2.1 Infrarrojo (IR)

La Figura 30 muestra los espectros de IR obtenidos para las muestras T01 y T05 con exposición a dióxido de carbono acuoso por 14, 21 y 30 días; T01_CAP_14 T01_CAP_21, T05_CAP_14 y T05_CAP_30 bajo condiciones de presión elevada; 830, 940, 832 y 868 psi, respectivamente y temperatura ambiente.

En las muestras de T01_CAP_14 y T01_CAP_21, se identificaron señales correspondientes a las vibraciones de $\nu_{as}SiOSi$, $\nu_{as}SiO_3$, ν_sSiO_3 , en 1095, 1000, 913 y 744 cm^{-1} , las cuales corresponden a las estructuras ciclosilicatos²². También se identificaron, para estas muestras, las vibraciones $\nu_{as}SiOSi$ y $\nu_{as}SiOSi$ en las frecuencias de 1095, 1000, 636 y 422 cm^{-1} , correspondientes a la augita, así como las señales de 1000, 576, 538 y 422 cm^{-1} para la sanidina. En esta serie de experimentos no se identificaron señales nuevas a las ya vistas en la muestra T01 control, Ver Tabla 16

Para la muestra T05_CAP_14, se identificaron señales correspondientes a las vibraciones de $\nu_{as}SiOSi$, $\nu_{as}SiO_3$, ν_sSiO_3 , en 1048, 907 y 744 cm^{-1} , las cuales corresponden a las estructuras propias que forma el silicio en rocas ígneas. También se identificaron las señales en 1048, 636 y 465 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones $\nu_{as}SiOSi$ y $\nu_{as}SiOSi$ de la augita y las señales en 1000, 573, 538, 424 cm^{-1} para la sanidina. En esta muestra no se encontraron señales adicionales a las vistas en la muestra T05 control. Ver Tabla 16

Por otro lado, al incrementar el tiempo de exposición a dióxido de carbono por 30 días (T05_CAP_30), se identificaron nuevamente las señales correspondientes a las vibraciones de $\nu_{as}SiOSi$, $\nu_{as}SiO_3$, ν_sSiO_3 , en 948 y 815 cm^{-1} , las cuales corresponden a las estructuras de ciclosilicatos²³. También se identificaron vibraciones $\nu_{as}SiOSi$ y $\nu_{as}SiOSi$ en 1080, 615 y 450 cm^{-1} atribuibles a la augita y en 555, 424 cm^{-1} se observaron señales para la sanidina.

²² Los ciclosilicatos, o silicatos de anillo, poseen tetraedros con (Si_xO_{3x}) o una relación 1:3.

²³ Los ciclosilicatos, o silicatos de anillo, poseen tetraedros con (Si_xO_{3x}) o una relación 1:3.

Para esta última se distinguió la pérdida de 2 señales (907 y 744 cm^{-1}) en comparación con la muestra T05_CAP_14. Contrario, a lo descrito anteriormente se observan señales de intensidad débil a media en la muestra T05_CAP_30 en 654, 715 y 815 y 1080 cm^{-1} mismas que pueden asociarse bicarbonatos.

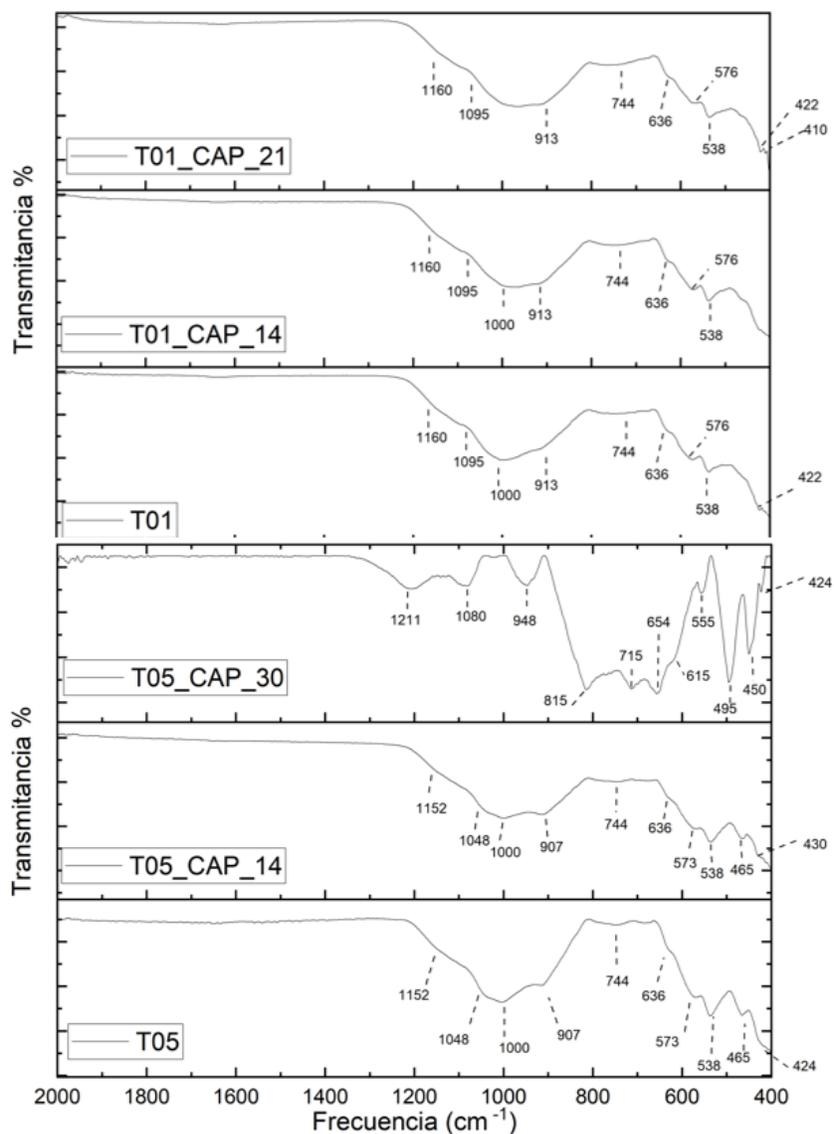


Figura 30 Comparativa de espectros infrarrojos de las muestras de roca T01 y T05 después de ser expuestas a CO_2 a condiciones de alta presión (CAP)

Es importante recalcar que para la muestra T05_CAP_30 también se identificaron señales correspondientes a las vibraciones de $\nu_{\text{as}} \text{X}^{24}\text{OX}$, $\nu_{\text{s}} \text{O-XO}$, $\nu \text{X-O}$ y $\nu \text{M-O}$ en 1080, 948, 450 y 424 cm^{-1} (M = Ba), las cuales pueden asociarse a una estructura arcillosa. Lo anterior se confirmó con difracción de rayos-X de polvos (DRXP) y se discute en la sección 6.2.2.2

²⁴ Donde X representa (Ti)

Tabla 16 Señales de espectroscopía infrarroja para las rocas ígneas T01 y T05 expuestas a CO₂ a condiciones de alta presión (CAP). En negritas se aprecian las señales de las fases confirmadas por el análisis DRX del instituto de geología (Revisar sección 6.1.2.2)

Vibración ²⁵	Frecuencias (cm-1)	T01_CAP			T05_CAP		
		Control	14	21	Control	14	30
v_{as}SiOSi	1038,945	1095, 1000	1095, 1000	1095, 1000	1048	1048	948
v_{as}SiO₃	901,818	913	913	913	907	907	815
v_sSiO₃	754	744	744	744	744	744	
v_{as}SiO-	1200,1180	1160	1160	1160	1152	1152	
v_{as}SiOAl	960,913	913	913	913	907	907	1211
v_{as}AlO-	888,820						948
v_sSiOAl	751,692	744	744	744	744	744	
Augita	1060, 950	1095, 1000	1095, 1000	1095, 1000	1048	1048	1080
v_{as}SiOSi	860, 630, 460	636	636	636	636	636	615
		422	422	422	465	465	450
Sanidina	990 ,580 ,540 ,400	1000, 576	1000, 576	1000, 576	1000, 573	1000, 573	555
		538 422	538 422	538 422	538, 424	538, 430	424
Bicarbonatos intensidad m	650 – 665 685 – 720 820 – 850 990 - 1015	-	-	-	-	-	654 715 815 1080

Dada las diferencias encontradas entre los espectros de T05 control y T05_CAP_30 se tomó la decisión determinar el área superficial de ambas muestras para obtener información adicional sobre la alteración de las muestras bajo exposición a dióxido de carbono. La generación de vacancias o huecos en la estructura de T05, por disolución, así como la reprecipitación de iones disueltos en el agua de los experimentos puede alterar la superficie de la muestra y por ende la microporosidad de la muestra.

Los resultados se pueden revisar en el Anexo sección 11, ambas muestras exhibieron un área superficial pequeña, es decir, la microporosidad de las rocas ígneas es baja. Sin embargo, la muestra T05_CAP_30 presentó un área superficial más baja que T05 control, lo que indica que la microporosidad de esta muestra se alteró debido a la reprecipitación de iones o especies disueltas en el agua que resultaron de la interacción con CO₂ acuoso 868 psi y temperatura ambiente. Ver Figura A- 1

Es importante resaltar que en las muestras; T01_CAP_14, T01_CAP_21 y T05_CAP_21 no se observó evidencia alguna que corresponda a los bicarbonatos por lo que se confirma que el tiempo es un factor esencial que debe ser estudiado más a fondo para la mineralización de CO₂ ya que como vimos en la sección 6.2.1.1 la muestra de Olivino_CAP_60 fue la única en mineralizar carbonatos y si el olivino es el mineral que más rápido mineraliza según la literatura entonces las muestras de roca ígnea (T01 y T05) que

²⁵ (Lafuente *et al.*, 2015; Lazarev, 1972; Ortiz, 2020; Universidad del país Vasco, 2022)

contienen del 10 al 13% de olivino requerirán mínimo 60 días de exposición para comenzar a mineralizar el olivino contenido en estas rocas y después de eso otros componentes como el piroxeno empezarían a mineralizar. Sin embargo, sería necesario llevar a cabo experimentos con minerales tipo piroxeno para corroborar esta afirmación.

Los cambios observados en la serie de experimentos a presión elevada confirman que la presión es otro factor determinante para la alteración de las muestras de roca debido a la interacción con el CO₂. También es deseable continuar con el estudio y ajuste de este parámetro.

6.2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras de roca de T-01 y T05 se pusieron en contacto con dióxido de carbono y agua a condiciones de presión elevada (de 832 a 940 psi) y temperatura ambiente, por 14 y 21 días (T01_CAP_14 y T01_CAP_21), así como 14 y 30 días (T05_CAP_14 y T05_CAP_30), respectivamente. La celda utilizada no tiene sistema de agitación por lo que la disolución del CO₂ en agua para la interacción con las muestras de roca es lenta. En la Figura 31 se presentan los resultados para todos los experimentos de T01 a alta presión y en la Figura 32 para todos los experimentos de T05 a alta presión.

En la Figura 31 se marcan algunos cambios para T01_CAP_14, tras ser expuesta a dióxido de carbono bajo presión elevada. Uno de dichos cambios se aprecia en los ángulos 8°, 25°, 45° y 55° 2θ (Figura 31) ya que incrementa la intensidad de las señales, las cuales pueden atribuirse a la augita, la andesita el diópsido e inclusive la montmorillonita; sin embargo, como ya se mencionó antes, es muy probable que se trate sólo de incrementos derivados del proceso para montar las muestras, ya que mediante las técnicas de IR y SEM no se apreciaron fases o cambios significativos para la serie T01. Lo mismo aplicó a T01_CAP_21.

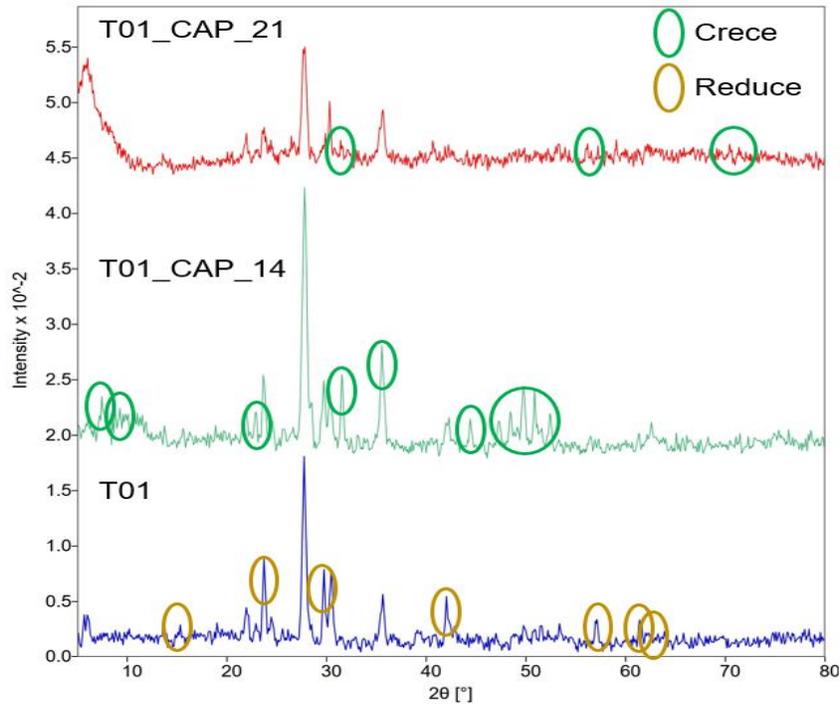


Figura 31 Comparación de espectros DRX para las muestras de T01 expuestas a CO₂ acuoso a condiciones de alta presión (CAP) a un tiempo de 14 y 21 días

Por el otro lado, para la serie de T05, se observaron incrementos entre los ángulos 45° y 55° 2θ (ver Figura 32) para T05_CAP_14. Estos incrementos en intensidad de las señales se deben también al montaje de la muestra.

A medida que incrementa el tiempo de exposición, tanto para T01 como para T05, se observa a ángulos bajos 2θ el crecimiento de una señal de cristalinidad baja, lo que puede sugerir la formación de arcillas. Después de la interpretación de las fases cristalinas obtenidas se identificaron silicatos de sodio, calcio y aluminio. Dichos silicatos son comunes en las rocas ígneas por lo que no se puede concluir la formación de fases nuevas, únicamente con esta técnica. En la sección 6.3 se presentan los resultados del análisis del agua por ICP tras la disolución de las muestras de roca en medio ácido, donde se presenta la determinación cuantitativa de iones disueltos en el agua resultante de los experimentos con CO₂.

La muestra T05_CAP_30 no presentó cambios significativos por DRXP en comparación con la muestra control T05. El análisis detallado del espectro de DRXP reveló de trazas de arcilla de tipo caolinítico (ver Figura 33) lo cual confirma lo observado anteriormente por espectroscopía infrarroja.

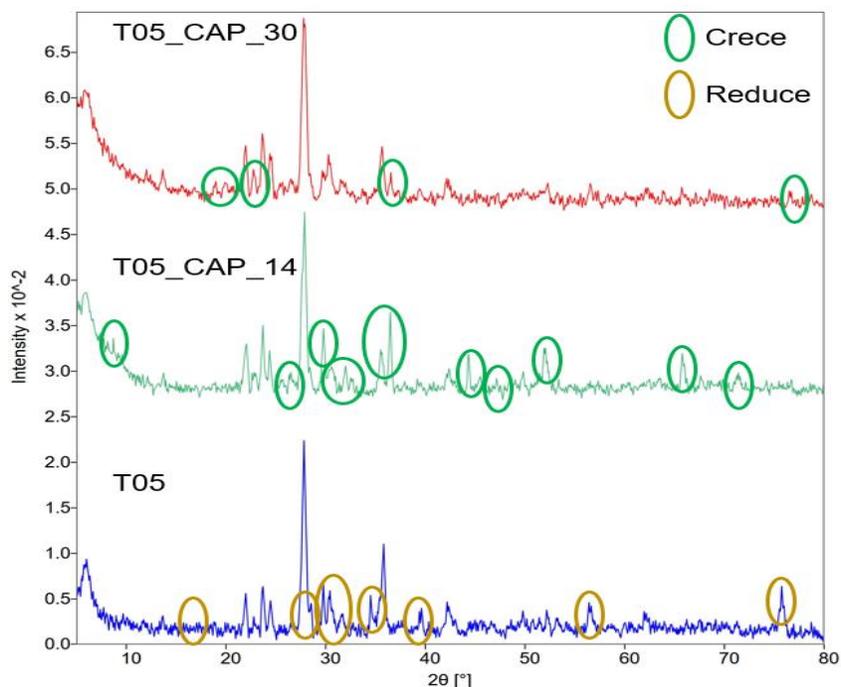


Figura 32 Comparación de espectros DRXP para las muestras de T05 expuestas a CO₂ acuoso a condiciones de alta presión (CAP) a un tiempo de 14 y 30 días

Previamente, se ha reportado que la interacción de rocas con dióxido de carbono acuoso ha dado lugar a la cristalización de fases limitantes como la gibbsita (Al(OH)₃) y caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), afectando la formación de carbonatos (Gadikota *et al.*, 2020). Por lo que es posible que las condiciones a las cuales se expuso la muestra de roca T05 hayan favorecido parcialmente la formación de caolinita. Esta observación permite asegurar que las muestras de roca sufren alteraciones estructurales; sin embargo, bajo las condiciones utilizadas en este trabajo aún no es posible confirmar la formación de carbonatos o bicarbonatos cuantitativamente tras 30 días de exposición a dióxido de carbono acuoso.

Debido a lo antes descrito, así como a las evidencias encontradas en los espectros de infrarrojo de tomó la decisión de incrementar el tiempo de exposición a CO₂ por más de 60 días para la muestra Olivino_CAP_60 bajo una presión y temperatura de 860 psi y 25 °C, respectivamente. Los resultados se mostraron anteriormente en la sección 6.2.1.

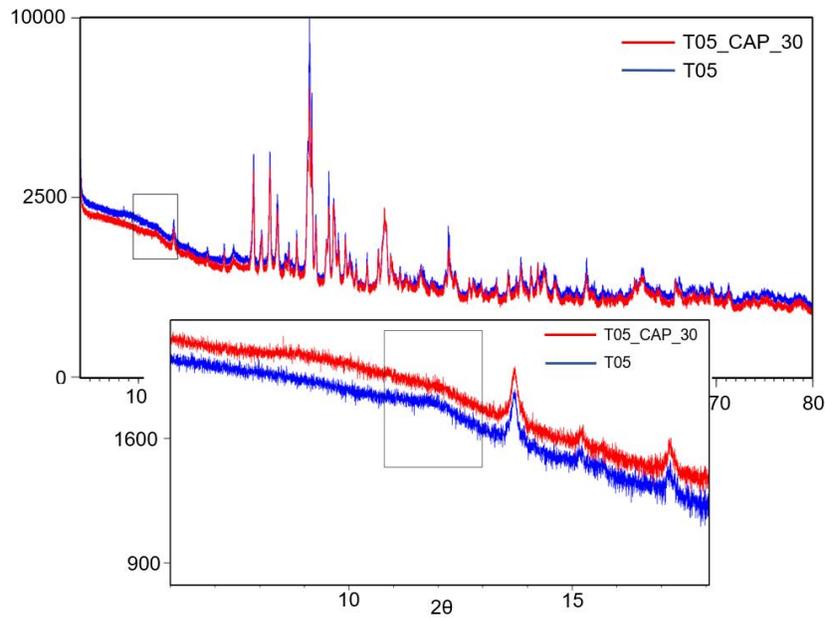


Figura 33 Comparativa entre los espectros de DRX de las muestras T05 y T05_CAP_30

6.2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En el caso de los experimentos a presión elevada se observaron más zonas brillantes en las caras de las muestras T01_CAP_14, T01_CAP_21 y T05_CAP_30 en comparación con las muestras control, recordando que las zonas brillantes representan a los elementos metálicos, es probable que las condiciones de alta presión favorezcan la lixiviación de estos.

En el caso de la muestra T05_CAP_30 se observó un fragmento amorfo y oscuro muy diferente a las imágenes vistas anteriormente, la cual puede estar relacionada con la formación de bicarbonatos. Sin embargo, el análisis EDS (Tabla 17) de este fragmento arrojó componentes de silicio, oxígeno y hierro lo que también abre la posibilidad de que sea un precipitado de estos elementos, derivado de la disolución de otros minerales de la muestra original.

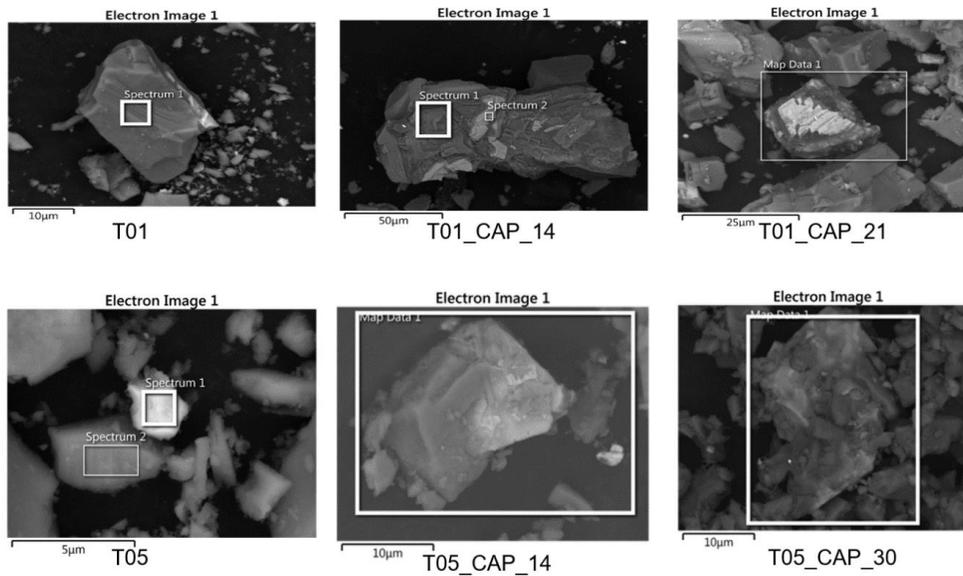


Figura 34 Comparativa de las muestras de Roca Ígnea después de ser expuestas a CO₂ a condiciones de alta presión

En la Tabla 17 se observa un aumento en la concentración de silicio, aluminio, sodio, magnesio y oxígeno, así como una disminución de la concentración del carbono, el hierro, y el calcio en comparación con T01. Al aumentar el tiempo de exposición a CO₂ a 21 días, incremento en la concentración de hierro, titanio, silicio y oxígeno para T01_CAP_21 con respecto a la muestra control, pero una disminución en la concentración de carbono, magnesio y aluminio.

En el caso de la serie de T05, a 14 días de exposición a dióxido de carbono se notó un aumento en la concentración de magnesio, aluminio, sodio, silicio, potasio, titanio, hierro y calcio en comparación con la composición de T05 control. Estos cambios sugieren la alteración de la muestra T05, incluso a tiempos de exposición cortos. Al aumentar el tiempo de exposición a CO₂ a 30 días, se observó el incremento de oxígeno, sodio, aluminio, silicio, potasio, titanio, hierro y calcio, con respecto a la muestra control. Lo anterior confirma que las muestras de roca sufren alteración por disolución al exponerse a dióxido de carbono acuoso; sin embargo, se lleva a cabo un reacomodo o reprecipitación de los iones en la superficie de las muestras.

Tabla 17 Análisis EDS de las muestras de rocas ígneas expuestas a condiciones de alta presión

Elemento	T01_CAP [%]			T05_CAP [%]		
	Control	14 días	21 días	Control	14 días	30 días
C	47.75	12.87	20.53	39.91	12.35	2.63
O	27.78	45.66	31.46	25.35	12.93	38.78
Na	0.54	3.87	1.84	0	0.77	2.69
Mg	0.36	0.80	0.27	0.96	1.20	0.78
Al	4.16	8.65	3.76	2.02	3.02	9.81
Si	6.69	20.83	8.98	3.84	7.19	17.36
K	0.93	0.92	0.94	0.13	1.82	0.60
Ti	0	0	5.31	0.23	4.25	4.16
Fe	3.80	1.70	25.70	1.85	52.92	19.13
Ca	7.97	4.70	1.20	0.50	3.57	3.78
Total	100	100	100	100	100	100

6.3 Resultados Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES)

Después de los experimentos a condiciones estándar y a condiciones de alta presión, todas las muestras de roca (Olivino, T01 y T05) sometidas a dióxido de carbono acuoso se aislaron del agua, se lavaron y secaron para ser analizadas por las técnicas de infrarrojo (IR), difracción de rayos x de polvos (DRXP) y microscopía electrónica de barrido (SEM). El agua que resultó de los experimentos se filtró y almacenó para su análisis mediante la técnica de espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivo (ICP-OES).

Para los experimentos a condiciones estándar (0.7697 atm y ~25 °C) se obtuvieron 5 muestras de agua; Olivino_CE_10, Olivino_CE_30, Olivino_CE_43, T01_CE_30 y T05_CE_30. Mientras que para los experimentos a presión elevada (de 800 a 950 psi y ~25 °C se recuperaron 6 muestras; Olivino_CAP_21, Olivino_CAP_60, T01_CAP_14, T01_CAP_21, T05_CAP_14 y T05_CAP_30. En la Tabla 18 y la Tabla 19 se muestran los resultados obtenidos por ICP_OES a condiciones de laboratorio (CE) y condiciones de presión elevada (CAP), respectivamente. El agua destilada también fue analizada para tener un referente antes de los experimentos

Tabla 18 Análisis cuantitativo de iones disueltos en el agua residual para las muestras sometidas a condiciones estándar (0.7697 atm y de 15 a 25°C temperatura ambiente)

Ion (mg/L)	Agua Destilada	T01_CE [días]	T05_CE [días]	Olivino_CE [días]		
		30	30	10	30	43
Ca ²⁺	0.088	35.531	16.453	21.845	27.448	52.616
Fe ²⁺	<LPC ²⁶	0.341	<LPC	0.029	0.023	<LPC
K ⁺	<LPC	21.148	7.079	1.644	137.61	6.507
Mg ²⁺	0.035	17.803	7.035	80.366	129.821	335.855
Mn ²⁺	<LPC	4.891	7.106	0.116	0.270	0.955
Na ⁺	<LPC	9.944	7.228	3.566	4.905	5.592
Si ⁴⁺	<LPC	-	-	33.012	40.842	39.102

La disolución de Ca²⁺ en agua incrementa conforme incrementan los días de exposición para las muestras de los experimentos con olivino resultando en 21.845, 27.448 y 52.616 mg/L a los 10, 30 y 43 días de exposición, respectivamente. Para las muestras de roca ígnea, T01_CE_30 se liberó el doble de iones con 35.531 mg/L a diferencia T05_CE_30 la cual libera 16.453 mg/L. Para la disolución del Mg²⁺ se observa que la muestra T01_CE_30 liberó más del doble de iones magnesio con 17.803 mg/L a diferencia de su contraparte T05_CE_30 la cual libera sólo 7.035 mg/L. En el caso de los experimentos con olivino a condiciones estándar se observa una gran concentración de magnesio en el agua residual con valores como 80.366, 129.821 y 335.855 mg/L para los días de exposición 10, 30 y 43, respectivamente. Esta tendencia indica que a condiciones estándar el magnesio se disuelve más conforme aumenta el tiempo de exposición. Cabe recordar que el olivino está compuesto por una gran parte de MgO (46.977 %masa) como se vio en la sección 5.1.

Los resultados que se obtuvieron mediante ICP-OES y SEM, permiten sugerir que las muestras de roca que exhiben concentraciones elevadas de algún elemento por la técnica de SEM están asociadas a concentraciones bajas de iones en el análisis de agua por ICP_OES. Por ejemplo, en el caso del olivino la concentración de hierro en SEM fue mayor a los 43 días de exposición (9.37%), en comparación con 30 (3.67%) y 10 días (7.83%); mientras que en el agua no fue posible detectar hierro a los 43 días. A 30 y 10 días, la concentración de este ion en el agua fue de 0.023 y 0.029 mg/L, respectivamente. En el caso de calcio, este elemento prácticamente no se observa por SEM (estado sólido); sin embargo, en las muestras de agua analizada hay una concentración elevada de este ion (21.845 – 62.616 mg/L). El magnesio se presenta tanto en las muestras sólidos como en las muestras de agua. Lo anterior permite sugerir que el hierro disuelto por exposición a CO₂ acuoso es relativamente inestable y buscará formar especies sólidas que se depositan sobre la superficie de la roca, por otro lado, el calcio se disuelve y queda en el agua como

²⁶ Límite práctico de cuantificación

ion, lo cual puede aprovecharse para mineralizar el dióxido de carbono y formar carbonatos de calcio. Finalmente, el magnesio se disuelve y una parte forma especies sólidas que se depositan sobre la superficie de la roca, como en el caso del hierro, y otra parte se queda disuelta, la cual también puede aprovecharse para mineralizar el dióxido de carbono

El silicio disuelto no fue medido para las muestras de rocas ígneas; sin embargo, si se determinó para el olivino encontrándose que la concentración de Si disuelta no aumentó con el tiempo a condiciones estándar (manteniéndose en 33, 40 y 39 mg/L) por lo que es probable que exista una concentración máxima de disolución de este ion, tal como se reporta con el aluminio (Carroll & Knauss, 2005).

Tabla 19 Análisis cuantitativo de iones disueltos en el agua residual para las muestras sometidas a alta presión (800 a 950 psi y de 15 a 25°C temperatura ambiente)

Ion (mg/L)	Agua Destilada	T01_CAP [días]		T05_CAP [días]		Olivino_CAP [días]	
		14	21	14	30	21	60
Ca ²⁺	0.088	14.687	9.509	4.138	7.393	4.684	4.542
Fe ²⁺	<LPC ²⁷	7.772	7.781	0.642	2.482	0.549	9.106
K ⁺	<LPC	4.184	2.302	1.078	0.990	<LPC	2.520
Mg ²⁺	0.035	11.686	6.176	1.803	3.543	39.694	49.092
Mn ²⁺	<LPC	1.225	1.236	0.738	1.278	0.194	0.204
Na ⁺	<LPC	11.160	1.958	0.880	2.734	1.207	1.444
Si ⁴⁺	<LPC	-	8.435	7.508	7.261	19.732	26.017

La disolución del Ca²⁺ para la muestra T01_CAP_14 resultó mayor con 14.668 mg/L a los 14 días de exposición diferencia de 9.509 mg/L para la muestra T01_CAP_21 a los 21 días de exposición, mientras que para las muestras T05_CAP ocurre lo contrario la disolución es de 4.138 mg/L a los 14 días (T05_CAP_14) e incrementa a casi el doble a los 30 días con 7.393 mg/L. Con los experimentos de olivino a alta presión no se encuentran variaciones en la concentración de calcio con aproximadamente 4.5 mg/L. Para la disolución del Mg²⁺ se observa el mismo comportamiento visto con el calcio en las muestras T01_CAP la concentración de Mg²⁺ mayor a los 14 días (T01_CAP_14) con 11.68 mg/L a comparación con los 6.176 mg/L a los 21 días (T01_CAP_21), mientras que en las muestras T05_CAP se encuentra mayores concentraciones a los 30 días de exposición (T05_CAP_30) 3.54 mg/L contra los 1.803 mg/L a los 14 días (T05_CAP_14). Para las muestras de olivino expuestas a alta presión no se observa un aumento o disminución considerable de los 21 a los 60 días.

Los resultados que se obtuvieron mediante ICP-OES y SEM, nuevamente permiten sugerir que las muestras de roca expuestas a condiciones de alta presión exhiben concentraciones

²⁷ Límite práctico de cuantificación

elevadas del ion Fe^{2+} T01_CAP_21, T05_CAP_14 y T05_CAP_30 (25.70, 52.82 y 19.13%) en el estudio SEM y éstas están asociadas a concentraciones bajas de hierro disuelto para esas mismas muestras fueron de 7.781, 0.642 y 2.482 mg/L respectivamente, para las muestras de olivino ocurre un fenómeno similar para las muestras Olivino_CAP_21 y Olivino_CAP_60 el análisis EDS revela una concentración de hierro de 22.5 y 5.00% respectivamente mientras que las concentraciones de hierro disueltas para las mismas muestras resultan de 0.549 y 9.106 mg/L respectivamente.

La disolución de silicio no presenta ninguna tendencia clara en las rocas ígneas expuestas a alta presión y se observa un ligero aumento en las muestras de olivino pasando de 19.732 mg/L a los 21 días de exposición a 26.017 mg/L a los 60 días.

Describiendo un comportamiento general podemos ver que la muestra T01 libera más iones de interés Ca^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{2+} a tiempos cortos de exposición al CO_2 a alta presión, mientras que la muestra T05 libera más iones a mayores tiempos de exposición.

Comparando los resultados de la serie de alta presión (CAP) vs la serie de condiciones estándar (CE) se observó:

1. En todos los experimentos a condiciones estándar la concentración de Ca^{2+} es mucho mayor en comparación con sus análogos en condiciones de alta presión, esto puede indicar que el Ca^{2+} se disuelve preferentemente a bajas presiones y a tiempos prolongados, aunque también es posible que en condiciones de alta presión el calcio disuelto en el agua tienda a precipitar antes haciendo más difícil su cuantificación en el agua residual.
2. Se observa que el Fe^{2+} es un ion que tanto en rocas ígneas como en el olivino no se encuentra disuelto en altas concentraciones en el agua analizada, sin embargo, esto no quiere decir que no se disuelva, por lo que es probable que este sea el primer ion en precipitar.
3. Por último, el silicio a condiciones de alta presión no tiende a liberarse en el agua en las rocas ígneas, a diferencia del olivino que en condiciones estándar libera casi el doble de cantidad de silicio en comparación de los experimentos de alta presión.

Es evidente que existe una interacción entre el agua ácida producto de la adición de CO_2 y minerales que componen las rocas ígneas y el olivino provocando la disolución en diferentes concentraciones de los iones de interés Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , por lo que se puede afirmar que esta agua contiene los iones de interés para la formación de sus respectivos carbonatos, además que las condiciones de presión estándar son las que más liberan iones divalentes. Es probable que las condiciones de alta presión sean las responsables de que los iones disueltos se precipiten antes, provocando las bajas concentraciones encontradas en el agua.

Con esta información se confirma la gran capacidad potencial del olivino para la formación de carbonatos puesto que fue el mineral que mayor concentración de elementos disueltos en agua tuvo.

7 Conclusiones y recomendaciones

Derivado de los experimentos realizados en este trabajo se concluye que las rocas ígneas provenientes de la FVTM presentan propiedades prometedoras para interactuar con CO_2 acuoso y a su vez liberar iones divalentes Fe^{2+} , Mg^{2+} y Ca^{2+} , lo que les da la capacidad geoquímica de formar carbonatos estables. Estos iones fueron cuantificados con la técnica de espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivo (ICP).

De igual forma las muestras de olivino presentan iones divalentes Fe^{2+} , Mg^{2+} y Ca^{2+} disueltos en agua, destacando la inmensa diferencia en la cantidad de Mg^{2+} disuelto lo que le da a este mineral una mayor capacidad teórica de formar carbonatos.

Cabe mencionar que es muy probable que los experimentos en alta presión no toda la muestra haya sido expuesta de forma homogénea al agua ácida con CO_2 debido a que en la celda la columna de agua tiene una altura mayor a los frascos en los que se realizaron los experimentos a condiciones estándar provocando que se “tarde” en disolverse el CO_2 hasta el fondo, sin embargo, se debe recordar que en estas condiciones de alta presión se encontró la presencia de carbonatos y bicarbonatos. Lo que permite concluir que un medio homogéneo podría aumentar la velocidad de la mineralización del CO_2 en minerales.

Con el estudio de infrarrojo se encontraron ligeras variaciones de señales para las muestras expuestas a condiciones estándar tanto de roca ígnea como del mineral olivino lo que sugiere ligeros cambios en el acomodo estructural de los átomos, es importante mencionar que en estas condiciones no se encontraron señales de carbonatos ni bicarbonatos. Si bien para los experimentos a condiciones de alta presión en rocas ígneas tampoco se encuentran señales de carbonatos sí se encuentra un comportamiento en la muestra T05_CAP_30 curioso a los 30 días de exposición puesto que la roca ígnea cambia considerablemente sus señales y es que aparecen señales de bicarbonatos lo que da a entender que una limitante física para la mineralización es el tiempo de exposición.

Para el caso del olivino se identifican las señales de la calcita, magnesita y siderita correspondientes a los carbonatos de calcio, magnesio y hierro respectivamente, la literatura marca al olivino como uno de los principales minerales para el almacenamiento geológico de CO_2 por su velocidad de mineralización de este gas de efecto invernadero por lo que es válido suponer que si el olivino tardó 60 días a condiciones de alta presión, las rocas ígneas requerirán más tiempo para mineralizar.

Con difracción de rayos x de polvos se apreciaron cambios en la cristalinidad de las muestras, tanto rocas ígneas como el mineral olivino a condiciones estándar sufren cambios en su estructura cristalina debido a que al disolverse partes de los minerales que los componen se dejan pequeños poros/huecos en las paredes de la muestra lo que los vuelve menos cristalino, además a condiciones de alta presión en la roca ígnea T05 se encontraron trazas de arcillas de tipo caolinítico las cuales están asociadas a la disolución de la plagioclasa, el asentamiento de estas arcillas en la muestra afecta a la mineralización del CO_2 . Con esta técnica se encuentra coincidencia del espectro de la magnesita con la muestra Olivino_CAP_60 expuesta 60 días a CO_2 a altas presiones (800 psi) lo que vuelve a confirmar la presencia de carbonatos en esta muestra.

Por último, la microscopía electrónica de barrido reveló en sus imágenes que a medida que pasaba el tiempo todas las muestras sufrían cambios estructurales en las caras de sus superficies demostrando que a mayor tiempo de exposición mayor transformación de los granos. También con estas imágenes se encontró que el olivino expuesto a condiciones estándar tiende a formar una capa de silicio producto de la lixiviación que ralentiza la mineralización de CO_2 por lo que este puede ser un factor físico adicional que limite la formación de carbonatos. Una vez más en la muestra de Olivino_CAP_60, expuesta a altas presiones (850 psi) por 60 días se encontró carbonato, Misma que con el análisis EDS se confirmó y está constituida por C, O, Mg, Fe y trazas de Calcio.

Este trabajo demuestra que existe un potencial de almacenamiento geológico de CO_2 en las rocas ígneas de la Faja volcánica Transmexicana trabajadas (T01 y T05) puesto que se demostró la mineralización de CO_2 en olivino a condiciones de alta presión en el laboratorio y también se demostró la liberación de los iones de interés para la formación de carbonatos en las rocas ígneas estudiadas. Cabe recordar que ambas muestras de rocas ígneas estudiadas cuentan con minerales olivino y piroxenos que son los que tienen mayor potencial para la mineralización de CO_2 . Por lo que existe un área de oportunidad para seguir con la investigación y entender mejor la química de la reacción en las rocas ígneas de México.

Las recomendaciones que surgen a partir de este trabajo son:

- Emplear un reactor para las pruebas de alta presión que pueda mezclar el agua con CO_2 y la roca para asegurar homogeneidad en el medio.
- Llevar las condiciones de los experimentos a las condiciones críticas del CO_2 que son: temperatura de 31 °C y presión de 73 bares (1045 psi)
- Recuperar agua para medir su pH y con el mismo dictaminar el tiempo óptimo de extraer las muestras (a un pH básico)
- Integrar los datos geoquímicos de los minerales observados en este y todos los experimentos realizados en el laboratorio LIRFFF a una base de datos.
- Experimentar con tiempos de exposición más largos a condiciones de presión estándar y condiciones de alta presión

8 Bibliografía

- Blum, A., & Lasaga, A. (1988). Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. *Nature*, 331, 431–433.
- Brantley, S., & Chen, Y. (1995). Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. In A. White & S. Brantley (Eds.), *Mineralogical Society of America* (Vol. 85).
- Cantú, E. (2018). Análisis de la factibilidad para la eliminación de Dióxido de carbono mediante la formación de carbonatos a través de basaltos. [Tesis de licenciatura. Universidad Nacional autónoma de México]. Recuperado de <https://repositorio.unam.mx/contenidos/153379>
- Carbfix. (2022). How it works. Carbfix.Com. Recuperado de <https://www.carbfix.com/how-it-works>
- Carroll, S. A., & Knauss, K. G. (2005). Dependence of labradorite dissolution kinetics on CO₂(aq), Al(aq), and temperature. *Chemical Geology*, 217(3-4 SPEC. ISS.), 213–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.008>
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G. D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K. G., & Hellmann, R. (2011). Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284(1–2), 193–209. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.021>
- Eikeland, E., Blichfeld, A. B., Tyrsted, C., Jensen, A., & Iversen, B. B. (2015). Optimized carbonation of magnesium silicate mineral for CO₂ storage. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(9), 5258–5264. <https://doi.org/10.1021/am508432w>
- Gadikota, G., Matter, J., Kelemen, P., Brady, P. v., & Park, A. H. A. (2020). Elucidating the differences in the carbon mineralization behaviors of calcium and magnesium bearing alumino-silicates and magnesium silicates for CO₂ storage. *Fuel*, 277. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117900>
- Gadikota, G., Matter, J., Kelemen, P., & Park, A. H. A. (2014). Chemical and morphological changes during olivine carbonation for CO₂ storage in the presence of NaCl and NaHCO₃. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(10), 4679–4693. <https://doi.org/10.1039/c3cp54903h>
- García-Tovar, Martínez-Serrano, Correa-Tello, J., & Núñez-Castillo. (2015). Geología, geocronología y geoquímica del vulcanismo Plio-Cuaternario del Campo Volcánico Apan-Tecocomulco, Faja Volcánica Trans-Mexicana. *REVISTA MEXICANA DE CIENCIAS GEOLÓGICAS*, 100–122. Recuperado de www.rmccg.unam.mx
- Gerdemann, S. J., O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Penner, L. R., & Rush, H. (2007). Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental Science and Technology*, 41(7), 2587–2593. <https://doi.org/10.1021/es0619253>

- Gómez-Tuena, A., *et al.*, Petrogénesis ígnea de la Faja Volcánica Transmexicana, Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana Volumen Conmemorativo del Centenario Temas Selectos de la Geología Mexicana Tomo LVII, núm. 3, 2005, p. 227-285
- Gómora, A. P., Román, P. I., Solís, D., & González, E. (2022). *Chemical Insights on the Mineralization of CO₂ in Basalts for Geologic Storage*. (En prensa)
- IEA. (2022). *CO₂ Capture and Utilization*. Recuperado de <https://www.iea.org/reports/co2-capture-and-utilisation>
- Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. (2022). *Espectroscopía de emisión atómica ICP-OES*. Recuperado de https://icp.csic.es/archivos/uapoyo/2020/Descripcion%20ICP_02.pdf
- Johnson, N. C., Thomas, B., Maher, K., Rosenbauer, R. J., Bird, D., & Brown, G. E. (2014). Olivine dissolution and carbonation under conditions relevant for in situ carbon storage. *Chemical Geology*, 373, 93–105. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.02.026>
- Johnson, S., Affolter, M., Inkenbrandt, P., & Mosher, C. (2017). *An Introduction to Geology* (J. Barnes, J. Bloom, D. Brandau, G. Bryant, G. Beukelman, P. Davis, R. Faatz, G. Filippelli, Cooper Michelle, & C. Ford, Eds.). Salt Lake Community College. <https://opengeology.org/textbook/>
- Kelemen, P., Benson, S. M., Pilorgé, H., Psarras, P., & Wilcox, J. (2019). An Overview of the Status and Challenges of CO₂ Storage in Minerals and Geological Formations. In *Frontiers in Climate* (Vol. 1). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fclim.2019.00009>
- Kwon, S., Fan, M., DaCosta, H. F. M., & Russell, A. G. (2011). Factors affecting the direct mineralization of CO₂ with olivine. *Journal of Environmental Sciences*, 23(8), 1233–1239. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60555-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60555-4)
- Lafuente, B., Downs, R., Yang, H., & Stone N. (2015). The power of databases: the RRUFF project. In: Highlights in Mineralogical Crystallography. In *The power of databases: the RRUFF project* (pp. 1–30). <https://rruff-2.geo.arizona.edu/>
- Lazarev, A. (1972). Vibrational spectra and structure of silicates.
- Marieni, C., Voigt, M. J., & Oelkers, E. H. (2021). Experimental study of epidote dissolution rates from pH 2 to 11 and temperatures from 25 to 200 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 294, 70–88. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.11.015>
- Maroto-Valer, M. M., Fauth, D. J., Kuchta, M. E., Zhang, Y., & Andrésen, J. M. (2005). Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology*, 86(14–15), 1627–1645. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.017>
- Matter, J. M., Broecker, W. S., Stute, M., Gislason, S. R., Oelkers, E. H., Stefánsson, A., Wolff-Boenisch, D., Gunnlaugsson, E., Axelsson, G., & Björnsson, G. (2009). Permanent Carbon Dioxide Storage into Basalt: The CarbFix Pilot Project, Iceland. *Energy Procedia*, 1(1), 3641–3646. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.160>

- McGrail, B. P., Schaef, H. T., Spane, F. A., Horner, J. A., Owen, A. T., Cliff, J. B., Qafoku, O., Thompson, C. J., & Sullivan, E. C. (2017). Wallula Basalt Pilot Demonstration Project: Post-injection Results and Conclusions. *Energy Procedia*, 114, 5783–5790. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1716>
- MeCCS. (2022). CCS y sostenibilidad. Meccs.Org.Mx. Recuperado de https://meccs.org.mx/es/ccs_y_sostenibilidad.html#about-ccs
- Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., & Meyer, L. (2005). *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*.
- Metz, V., & Amram, K. (2005). Stoichiometry of smectite dissolution reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 1755–1772.
- Munz, I. (2012). Mechanisms and rates of plagioclase carbonation reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77, 27–51.
- Oelkers, E. (2001). An experimental study of forsterite dissolution rates as a function of temperature and aqueous Mg and Si concentrations. *Chemical Geology*, 175, 485–494.
- Ortiz, P. (2020). Estudio sobre la mineralización de basaltos mexicanos en presencia de CO₂. [Tesis de licenciatura. Universidad Nacional autónoma de México]. Recuperado de <http://132.248.52.100:8080/xmlui/handle/132.248.52.100/17267>
- Palandri, J. L. (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical to geochemical modeling. *U.S. GEOLOGICAL SURVEY*.
- Pokrovsjy, O., & Schott, J. (2000). Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica*, 64, 3313–3325.
- Raza, A., Glatz, G., Gholami, R., Mahmoud, M., & Alafnan, S. (2022). Carbon mineralization and geological storage of CO₂ in basalt: Mechanisms and technical challenges. In *Earth-Science Reviews* (Vol. 229). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.104036>
- Romanov, V., Soong, Y., Carney, C., Rush, G. E., Nielsen, B., & O'Connor, W. (2015). Mineralization of Carbon Dioxide: A Literature Review. In *ChemBioEng Reviews* (Vol. 2, Issue 4, pp. 231–256). Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/cben.201500002>
- Saldi, G., Jordan, G., Schott, J., & Oelkers, E. (2009). Magnesite growth rates as a function of temperature and saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 73, 5646–5657.
- Secretaría de Energía. (2015). *CCUS: Tecnología de Captura, Uso y Almacenamiento de Bióxido de Carbono*. Recuperado de [https://www.gob.mx/sener/articulos/ccus-tecnologia-de-captura-uso-y-almacenamiento-de-bioxido-de-carbono#:~:text=el%20calentamiento%20global,-,La%20Tecnolog%C3%ADa%20de%20CCUS%20\(Carbon%20Capture%2C%20Use%20and%20Storage%2C,de%20manera%20segura%20y%20permanente.](https://www.gob.mx/sener/articulos/ccus-tecnologia-de-captura-uso-y-almacenamiento-de-bioxido-de-carbono#:~:text=el%20calentamiento%20global,-,La%20Tecnolog%C3%ADa%20de%20CCUS%20(Carbon%20Capture%2C%20Use%20and%20Storage%2C,de%20manera%20segura%20y%20permanente.)

- Secretaría de Energía, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Agencia de Seguridad, E. y A., Petróleos Mexicanos, Comisión Federal de Electricidad, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Instituto Mexicano del Petróleo, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias, & Servicio Geológico Mexicano. (2018). *SENER mapa de ruta tecnológica de CCUS en México 2018*.
- Snæbjörnsdóttir, S., Sigfússon, B., Marieni, C., Goldberg, D., Gislason, S. R., & Oelkers, E. H. (2020). Carbon dioxide storage through mineral carbonation. *Nature Reviews Earth and Environment*, 1(2), 90–102. <https://doi.org/10.1038/s43017-019-0011-8>
- Staib, C., Zhang, T., Burrows, J., Gillespie, A., Havercroft, I., Rassool, D., Consoli, C., Liu, H., Erikson, J., Loria, P., Nambo, H., Wu, Y., Judge, C., & Gebremedhin, R. (2021). *GLOBAL STATUS OF CCS 2021*.
- Tarbuck, E. J., & Lutgens, F. K. (2005). Ciencias de la Tierra: Una introducción a la geología física (Octava edición). *Prentice Hall / Pearson*.
- United Nations Climate Change. (2021). ¿Qué es el Acuerdo de París? Recuperado de <https://unfccc.int/es/process-and-meetings/the-paris-agreement/que-es-el-acuerdo-de-paris>
- Universidad de Burgos. (2022). Difracción de Rayos X de Polvo (DRX-P).
- Universidad de Granada. (2022). Seminario 1 disolución de gases en agua. Procesos ácido base y solubilidad. Recuperado de https://www.ugr.es/~mota/QIA_SEMINARIO-1.pdf
- Universidad de Málaga (UMA). (2022). Microscopía Electrónica de Barrido. Recuperado de <https://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>
- Universidad del país Vasco. (2022). Posición de las bandas de absorción correspondientes de grupos orgánicos o inorgánicos. Recuperado de <https://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/tablasIR.htm>
- White, S. K., Spane, F. A., Schaef, H. T., Miller, Q. R. S., White, M. D., Horner, J. A., & McGrail, B. P. (2020). Quantification of CO₂ Mineralization at the Wallula Basalt Pilot Project. *Environmental Science and Technology*, 54(22), 14609–14616. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05142>

9 Lista de figuras

Figura 1. Mecanismos de entrapamiento durante la inyección y almacenamiento de CO ₂ , modificado de (Staib et al., 2021)	11
Figura 2. Esquema del proceso de captura y almacenamiento de CO ₂ , recuperado de Carbfix, 2021	14
Figura 3 Mineralogía de las rocas ígneas modificado de (Tarbuck & Lutgens, 2005).....	16
Figura 4 Atlas de almacenamiento geológico de CO ₂ en basaltos Modificado de (Carbfix, 2022)	19
Figura 5 Serie de reacciones de Bowen modificado de (Gómora <i>et al.</i> , 2022)	21
Figura 6 Proceso de mineralización de CO ₂ en minerales modificado de (Raza et al., 2022)	24
Figura 7 Ubicaciones de formaciones geológicas potenciales para la carbonatación mineral. Las dorsales oceánicas de menos de 10 Ma se muestran en naranja y las mesetas ígneas oceánicas y los flujos de basaltos continentales se muestran en morado. Modificado de (Snæbjörnsdóttir et al., 2020).....	25
Figura 8 Tasa de liberación de calcio (izquierda) y magnesio (derecha) en rocas y minerales máficos en función del pH a 25°C modificado de (Snæbjörnsdóttir et al., 2020).....	27
Figura 9 Ubicación de las rocas ígneas utilizadas T01 y T05 modificado de (Gómez-Tuena et al., 2005 y Cantú, 2018)	32
Figura 10 Diagrama de flujo para la metodología experimental.	34
Figura 11 Tubos de ensayo utilizados para los experimentos a condiciones estándar conteniendo todas las muestras T01 y T05 al día 0.....	39
Figura 12 Proceso de filtración del agua recuperada para la muestra Olivino_CE_30 posterior al tiempo de exposición con dióxido de carbono para realizar su análisis por ICP-OES.....	40
Figura 13 Celda utilizada en los experimentos de alta presión	41
Figura 14 Comparativa de espectros infrarrojos de la muestra de olivino después de ser expuesta a CO ₂ a condiciones estándar (CE)	43
Figura 15 Espectro de DRXP para la muestra control de Olivino y DRXP para las fases Fayalita y Forsterita. Recuperadas de (Lafuente <i>et al.</i> , 2015).....	45
Figura 16 Comparación de espectros DRX para las muestras de Olivino expuestas a CO ₂ acuoso a condiciones estándar (CE) a un tiempo de 10, 30 y 43 días.....	46

Figura 17 Comparativa de las muestras de Olivino después de ser expuestas a CO ₂ a condiciones estándar.....	47
Figura 18 Comparativa del análisis EDS para el Silicio (Si) entre las muestras Olivino_CE_10 y Olivino_CE_43.....	48
Figura 19 Análisis composicional por EDS para la muestra Olivino_CE_43	48
Figura 20 Comparativa de espectros infrarrojos de las muestras de roca ígnea después de ser expuestas a CO ₂ a condiciones estándar (CE)	50
Figura 21 Espectros DRX y cuantificación de las fases minerales caracterizadas para las muestras control de rocas ígneas.....	54
Figura 22 Comparación de espectros DRX para las muestras de rocas ígneas T01 expuestas a CO ₂ acuoso a condiciones estándar (CE) a un tiempo de 30 y 43 días	55
Figura 23 Comparación de espectros DRX para las muestras de rocas ígneas T05 expuestas a CO ₂ acuoso a condiciones estándar (CE) a un tiempo de 30 y 43 días	56
Figura 24 Comparativa rocas ígneas después de ser expuestas a CO ₂ a condiciones estándar	57
Figura 25 Comparativa de espectros infrarrojos de la muestra de Olivino después de ser expuesta a CO ₂ a condiciones de alta presión (CAP).....	59
Figura 26 Comparación de espectros DRX para las muestras de Olivino expuestas a CO ₂ acuoso a condiciones de alta presión (CAP) a un tiempo de 21 y 60 días	61
Figura 27 Comparación de espectros DRX para la muestra Olivino_CAP_60 expuesta a CO ₂ acuoso condiciones de alta presión (CAP) por 60 días contra el espectro del mineral magnesita (MgCO ₃), este último recuperado de (Lafuente et al., 2015).....	62
Figura 28 Comparativa de las muestras de Olivino después de ser expuestas a CO ₂ a condiciones de alta presión. A la izquierda, muestra de Olivino control, en medio: muestra de Olivino expuesta a CO ₂ acuoso (968 psi; (20 - 25) °C) por 21 días, derecha: Olivino expuesta a CO ₂ acuoso (850 psi; (20 - 25) °C) por 60 días.....	63
Figura 29 Análisis composicional por EDS para la muestra Olivino_CAP_60.....	63
Figura 30 Comparativa de espectros infrarrojos de las muestras de roca T01 y T05 después de ser expuestas a CO ₂ a condiciones de alta presión (CAP)	65
Figura 31 Comparación de espectros DRX para las muestras de T01 expuestas a CO ₂ acuoso a condiciones de alta presión (CAP) a un tiempo de 14 y 21 días	68
Figura 32 Comparación de espectros DRXP para las muestras de T05 expuestas a CO ₂ acuoso a condiciones de alta presión (CAP) a un tiempo de 14 y 30 días .	69

Figura 33 Comparativa entre los espectros de DRX de las muestras T05 y T05_CAP_30	70
Figura 34 Comparativa de las muestras de Roca Ígnea después de ser expuestas a CO ₂ a condiciones de alta presión	71

10 Lista de tablas

Tabla 1 Proyectos CCS en el mundo operando al 2021 modificado de (Staib et al., 2021).....	11
Tabla 2 Características generales de los basaltos modificado de (Tarbuck & Lutgens, 2005)	17
Tabla 3. Descripción de las características de las formaciones de basaltos en México e Islandia recuperado de (Ortiz, 2020)	18
Tabla 4 Concentración de elementos mayores y traza de basaltos de la FVTM recuperado de (García-Tovar <i>et al.</i> , 2015)	20
Tabla 5 Análisis de elemento mayores para las muestras T01, T05 y Olivino.....	33
Tabla 6 Tiempos de exposición a CO ₂ para las rocas ígneas T01, T05 y para el mineral olivino	39
Tabla 7 Tiempos de exposición para los experimentos de alta presión CAP	41
Tabla 8 Nomenclatura empleada para las diferentes muestras de rocas ígneas T01 y T05, así como para el mineral Olivino	42
Tabla 9 Señales de espectroscopía infrarroja para las muestras de Olivino expuestas a CO ₂ a condiciones estándar (CE)	44
Tabla 10 Análisis EDS de las muestras de Olivino expuestas a CO ₂ bajo condiciones estándar	49
Tabla 11 Señales de espectroscopía infrarroja para las rocas ígneas T01 y T05 expuestas a CO ₂ a condiciones estándar (CE). En negritas se aprecian las señales de las fases confirmadas por el análisis DRX del insituto de geología (Revisar sección 6.1.2.2).....	52
Tabla 12 Fases identificadas por el laboratorio de DRX LANGEM para las rocas ígneas T01 y T05 control. En negritas se resaltan las fases de interés para la formación de carbonatos.....	53
Tabla 13 Análisis EDS de las muestras control y las expuestas a CO ₂ bajo condiciones estándar	58
Tabla 14 Señales de espectroscopía infrarroja para las muestras de Olivino expuestas a CO ₂ a condiciones de alta presión (CAP).....	60
Tabla 15 Análisis EDS de las muestras de Olivino expuestas a condiciones de alta presión.....	64
Tabla 16 Señales de espectroscopía infrarroja para las rocas ígneas T01 y T05 expuestas a CO ₂ a condiciones de alta presión (CAP). En negritas se aprecian las señales de las fases confirmadas por el análisis DRX del insituto de geología (Revisar sección 6.1.2.2)	66

Tabla 17 Análisis EDS de las muestras de rocas ígneas expuestas a condiciones de alta presión	72
Tabla 18 Análisis cuantitativo de iones disueltos en el agua residual para las muestras sometidas a condiciones estándar (0.7697 atm y de 15 a 25°C temperatura ambiente)	73
Tabla 19 Análisis cuantitativo de iones disueltos en el agua residual para las muestras sometidas a alta presión (800 a 950 psi y de 15 a 25°C temperatura ambiente)	74

11 Anexo

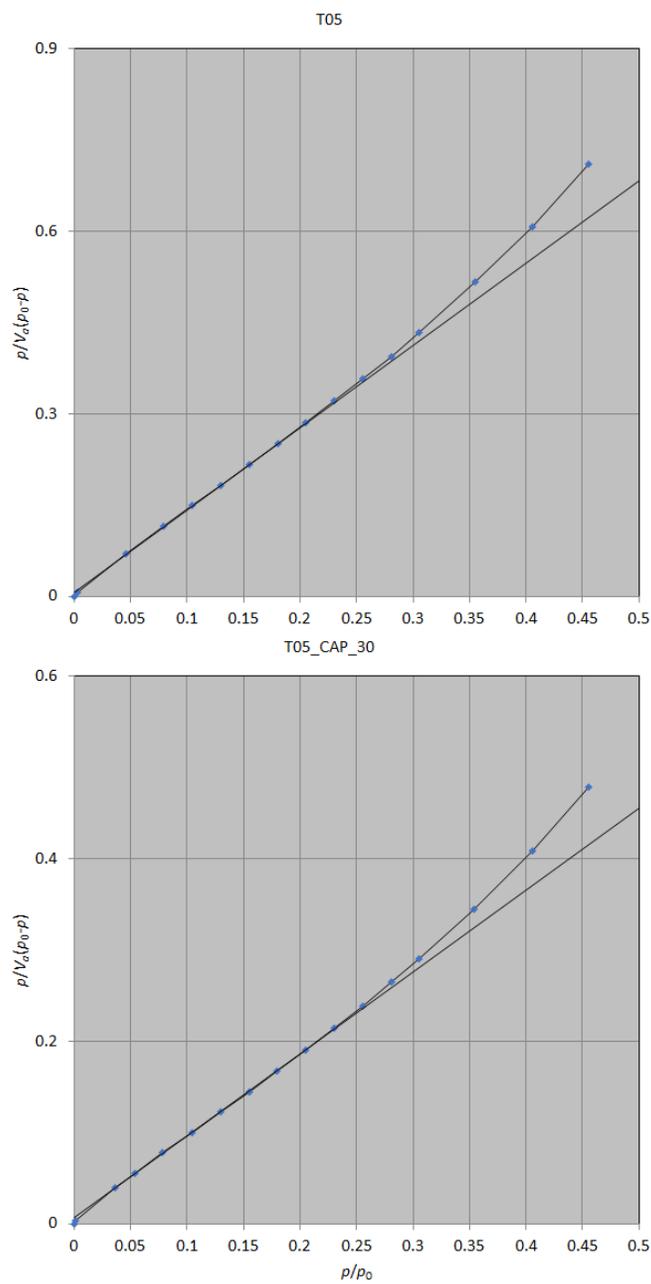


Figura A- 1 Resultados medición área superficial en la parte superior se muestra la muestra T05 control y en la parte inferior la muestra T05_CAP_30