



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



TESIS

CARBONATACIÓN MINERAL COMO TECNOLOGÍA PARA EL SECUESTRO DE CO₂ EN FORMACIONES MEXICANAS

Que para obtener el grado de: Doctora en Ciencias de la Ingeniería

Presenta MCI. Roxana López Dinorín D18073003 No. CVU CONAHCyT 903172

Director de Tesis Dra. Ana María Mendoza Martínez No. CVU CONAHCyT 8374

Co-director de Tesis

Dra. Diana Palma Ramírez

Cd. Madero, Tamaulipas. Diciembre 2024

OFICIO DE AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN





Instituto Tecnológico de Ciudad Madero Subdirección Académica División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Madero, Tamaulipas, 03/diciembre/2024

Oficio No. U.155/2024 ASUNTO: Autorización de impresión de tesis

C. ROXANA LÓPEZ DINORIN No. DE CONTROL D18073003 P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"CARBONATACIÓN MINERAL COMO TECNOLOGÍA PARA EL SECUESTRO DE CO 2 EN FORMACIONES MEXICANAS"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA.	ANA MARÍA MENDOZA MARTÍNEZ
SECRETARIA:	DRA.	DIANA PALMA RAMÍREZ
VOCAL 1:	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
VOCAL 2:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
VOCAL 3:	DR.	LUIS FORTINO CISNEROS SINENCIO
DIRECTORA DE TESIS:	DRA.	ANA MARÍA MENDOZA MARTÍNEZ
CO-DIRECTORA:	DRA.	DIANA PALMA RAMÍREZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.



DEDICATORIA

A mi amada familia,

A mis hijos, esposo, padres y hermanos: su constante apoyo y amor incondicional han sido clave para seguir perseverando en este camino. Gracias por ser mi razón para seguir adelante y por creer en mí en cada paso que doy.

A los Doctores y amigos,

Un agradecimiento especial para mis asesoras y a cada uno de ustedes que ha estado a mi lado durante estos cuatro años: su apoyo y orientación han sido fundamentales en este viaje. Gracias por su amistad, aliento y sabias palabras que me han guiado hasta este logro.

Con gratitud sincera,

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han contribuido al éxito de este trabajo de investigación.

En primer lugar, agradezco al Tecnológico Nacional de México, especialmente al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, por brindarme la valiosa oportunidad de realizar mis estudios de doctorado. Su apoyo y recursos proporcionados fueron fundamentales para mi desarrollo académico y profesional.

También quiero expresar mi profundo agradecimiento al Programa de Posgrado en Ciencias de la Ingeniería por aceptarme desde la maestría. Su confianza en mí desde el inicio fue un impulso invaluable para llegar hasta este punto.

Además, reconozco y agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por otorgarme la beca que hizo posible llevar a cabo este proyecto de investigación. Su respaldo financiero fue crucial para mi formación y para alcanzar mis metas académicas.

También extiendo mi agradecimiento a la Universidad Autónoma de Tamaulipas (UAT) por su apoyo incondicional para el uso de sus equipos e instalaciones, por proporcionar un espacio de confianza y excelente ambiente de trabajo.

Finalmente quiero reconocer y agradecer al Instituto Politécnico Nacional (IPN) y a todas las instituciones asociadas que me apoyaron con las técnicas y herramientas necesarias para llevar a cabo este trabajo. Su generosidad y disposición para compartir su conocimiento fueron de gran ayuda en cada etapa de este proceso de investigación.

Agradezco a todos y cada uno de ustedes, por haber sido parte de este importante capítulo de mi vida académica.

Con gratitud sincera,

Roxana López Dinorín.

"Carbonatación mineral como tecnología para el secuestro de CO₂ en formaciones mexicanas" Roxana López Dinorín

Resumen

El aumento de los efectos asociados al cambio climático a nivel mundial, impulsado por desarrollo industrial, exige desafíos significativos. La emisión de gases de efecto invernadero (GEI) a la atmósfera constituyen una de las principales causas, con repercusiones que incluyen el aumento de la temperatura global, deficiencias en la calidad del aire, cambios en los patrones de precipitación que conllevan a la alteración del nivel del mar, el deshielo de los casquetes polares y alteración de los sistemas hidrológicos, afectando diversos sistemas naturales y ecosistemas, por mencionar algunos.

Entre los GEI, el dióxido de carbono (CO₂) destaca como uno de los más prevalentes, seguido del vapor de agua (H₂O), el óxido nitroso (N₂O), el metano (CH₄) y el ozono [1]. El enfoque de este trabajo de tesis se centra en el estudio de los procesos de carbonatación mineral del CO₂ en formaciones geológicas mexicanas. Su objetivo principal es comprender y explorar el potencial de la carbonatación mineral como una técnica prometedora para mitigar el cambio climático. El estudio se desarrolló en tres etapas fundamentales:

1. Caracterización petrofísica y petroquímica: Se realizó un análisis exhaustivo de rocas procedentes de diversas formaciones geológicas de la cuenca Tampico-Misantla empleando diversas técnicas avanzadas. Por ejemplo, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis elemental por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS), análisis por difracción de rayos X (DRX) y el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) para el estudio de la superficie específica de sólidos, con las cuales se definieron propiedades clave como porosidad, permeabilidad, composición química y presencia de materia orgánica.

2. Inyección Controlada de CO₂: Se llevaron a cabo experimentos de inyección controlada de CO₂ en muestras de roca bajo diferentes condiciones de presión y temperatura. El objetivo

fue determinar las condiciones óptimas para el proceso de carbonatación mineral.

3. Evaluación y aplicabilidad: Se evaluaron los resultados obtenidos en términos de la carbonatación del CO₂ y su aplicabilidad en la reducción del impacto ambiental del cambio climático.

Este estudio contribuye al avance del conocimiento en el campo de la geoquímica y la mitigación del cambio climático, ofreciendo perspectivas importantes sobre el uso de la carbonatación mineral como una herramienta efectiva para el secuestro de CO_2 en formaciones geológicas mexicanas.

"Mineral carbonation as a technology for CO₂ sequestration in Mexican formations" Roxana López Dinorín

Abstract

The increasing effects of global climate change, driven by industrial development, pose significant challenges. The emission of greenhouse gases (GHGs) into the atmosphere is one of the leading causes, with repercussions including rising global temperatures, air quality deficiencies, changes in precipitation patterns leading to sea level alteration, polar ice cap melting, and disruption of hydrological systems, affecting various natural systems and ecosystems, to name a few.

Among GHGs, carbon dioxide (CO₂) stands out as one of the most prevalent, followed by water vapor (H₂O), nitrous oxide (N₂O), methane (CH₄), and ozone [1]. The focus of this thesis is the study of CO₂ mineral carbonation processes in Mexican geological formations. Its main objective is to understand and explore the potential of mineral carbonation as a promising technique to mitigate climate change. The study was developed in three fundamental stages:

1. Petrophysical and petrochemical characterization: An exhaustive analysis of rocks from various geological formations in the Tampico-Misantla basin was conducted using advanced techniques. For example, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method for specific surface area analysis of solids, key properties such as porosity, permeability, chemical composition, and presence of organic matter were defined.

2. Controlled CO_2 Injection: Controlled CO_2 injection experiments were conducted on rock samples under different pressure and temperature conditions. The aim was to determine the optimal conditions for the mineral carbonation process.

3. Evaluation and Applicability: The results of the study were evaluated in terms of CO_2 carbonation and its applicability in reducing the environmental impact of climate change. This study contributes to advancing knowledge in geochemistry and climate change mitigation, offering important insights into the use of mineral carbonation as an effective tool for CO_2 sequestration in Mexican geological formations.

ÍNDICE GENERAL

PÁGINA

Re	sumen	V
Ab	stract	
Índ	ice de ta	ablasXII
Índ	ice de f	igurasXIV
Ab	reviacio	onesXXI
1.	Introdu	ıcción1
	1.1 Pla	nteamiento del problema2
	1.2 Obj	jetivo general3
	1.3 Obj	jetivos Específicos3
	1.4 Hip	oótesis4
	1.5 Just	tificación del estudio4
	1.6 Org	ganización de la tesis4
2.	Marco '	Teórico6
	2.1 Cor	ntexto geológico
	2.1.1	Formación Cahuasas
	2.1.2	Formación San Andrés9
	2.1.3	Formación Zuloaga9
	2.1.4	Formación La Casita9
	2.1.5	Formación Tamaulipas Inferior10
	2.1.6	Formación El Abra10
	2.1.7	Formación Agua Nueva10
	2.2 Yac	cimientos carbonatados10
	2.2.1	Mineralogía y geoquímica de las rocas13
	2.3 Pro	piedades petrofísicas17
	2.3.1	Porosidad17
	2.3.2	Tamaño de poro19
	2.4 Efe	ctos del CO ₂ en el medio ambiente20

	2.4.1	Propiedades del dióxido de carbono (CO ₂)	21
	2.5 Me	canismos de captura de CO2	23
	2.6 Car	bonatación mineral	25
	2.6.1	Reacciones geoquímicas del CO2 y rocas carbonatadas	26
	2.7 Fur	ndamentos de técnicas de caracterización	28
	2.7.1	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	28
	2.7.2	Análisis por difracción de rayos X (DRX)	29
	2.7.3 Emmo	Análisis de la superficie específica de un sólido con el método de Brunat ett y Teller (BET)	uer, 30
	2.7.4	Espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis)	31
	2.7.5	Espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN)	32
3.	Antece	dentes	34
4.	Metodo	logía Experimental	46
	4.1 Car	cacterización petrofísica y geoquímica antes de la inyección de CO ₂ (AI)	48
	4.1.1	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de rocas	48
	4.1.2 Dispe	Microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis de rayos X de Ener rsiva (EDS)	gía 50
	4.1.3	Análisis por difracción de rayos X	51
	4.1.4	Petrografía y mineralogía óptica de láminas delgadas	52
	4.1.5	Análisis de la superficie específica con el método (BET)	53
	4.2 Car	acterización de la materia orgánica (MO)	54
	4.2.1	Extracción soxhlet	55
	4.2.2	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	56
	4.2.3	Espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	56
	4.2.4	Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)	57
	4.3 Car	bonatación mineral con CO ₂	58
	4.3.1	Inyección de CO ₂ en reactor de alta presión alta temperatura	61
	4.4 Car	cacterización petrofísica y geoquímica posterior a la inyección del CO_2 (DI)	62
	4.5 Dis	eño experimental	62

5.	Análisi	s y resultados65
	5.1 Ca	cacterización petrofísica y geoquímica antes de la inyección de CO2 (AI)65
	5.1.1	Evaluación visual de rocas obtenidas de las formaciones geológicas en estudio 65
	5.1.2	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de rocas67
	5.1.3 Dispe	Microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis de rayos X de Energía prsiva (EDS)
	5.1.4	Análisis por difracción de rayos X (DRX)94
	5.1.5	Petrografía y mineralogía óptica99
	5.1.6	Análisis de la superficie específica con el método (BET)105
	5.2 Ca	cacterización de la materia orgánica113
	5.2.1	Extracción soxhlet113
	5.2.2	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)114
	5.2.3	Espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)116
	5.2.4	Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)118
	5.3 Ca	cacterización petrofísica y petroquímica después de la inyección del CO ₂ (DI).121
	5.3.1	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de rocas (DI).123
	5.3.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB) (DI)131
	5.3.3	Análisis por difracción de rayos X (DRX) (DI)146
	5.3.4	Análisis de la superficie específica con el método (BET) (DI)156
	5.4 Ca	cacterización de la materia orgánica (DI)160
	5.4.2	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de la MO (DI).163
	5.5 Me	canismos de reacción del proceso de carbonatación mineral del CO2165
	5.5.1	Mecanismos de disolución165
	5.5.2	Mecanismos de precipitación167
	5.5.3	Influencia de la salmuera en los mecanismos de reacción168
6.	Conclu	siones y recomendaciones172
	Referen	cias

Índice de tablas

Tabla 4.1 Técnicas de análisis 47
Tabla 4.2 Potencial generador de hidrocarburos (PY) y clasificación de cada formación geológica. 55
Tabla 4.3 Eluyentes utilizados para la cada extracción. 56
Tabla 4.4 Concentración de extracto disuelto en ciclohexano para análisis UV-vis en ppm. 58
Tabla 4.5 Experimentos realizados en el reactor tipo Bach63
Tabla 4.6 Matriz de experimentos. 64
Tabla 5.1 Señales relevantes de los espectros de las 7 formaciones70
Tabla 5.2 Fases minerales presentes en las muestras de las 7 formaciones geológicas (Determinación de % pendientes)
Tabla 5.3 Resultados del análisis de superficie específica de las 7 formaciones geológicas. 105
Tabla 5.4 Resultados del análisis de superficie específica de sólidos por el método BET de
las muestras Zul, A_N, T_I, S_A, Abr, Abr BMO, LCa y Cah111
Tabla 5.5 Cantidad de materia orgánica extraída los sustratos. 114
Tabla 5.6 Asignaciones de las principales señales de los espectros FT-IR de los 5 extractos.
Tabla 5.7 Principales señales identificadas en los extractos de las 5 muestras después de la deconvolución
Tabla 5.8 Condiciones de presión y temperatura de las muestras sometidas al tratamiento de inyección de CO2. 122

Tabla 5.9 Asignación de las principales fases minerales asignadas en los difractogramas.
Tabla 5.10 Resultados del análisis de superficie específica mediante el método BET de El
Abra (Abr), El Abra con bajo contenido de materia orgánica (Abr BMO), La Casita (LCa),
Cahuasas (Cah), Tamaulipas Inferior (T_I) y San Andrés (S_A) antes y después de la
inyección de CO ₂ 156
Tabla 5.11 Resultados del análisis con espectroscopia UV-vis de las muestras 8Abr y 9 Abr
comparado con Abr antes de la inyección de CO2 (Abr AI)163
Tabla 5.12 Mecanismos de reacción para diferentes muestras de roca. 168

Índice de figuras

Figura 2.1 Ubicación de la Cuenca Tampico-Misantla [4]6
Figur 2.2 Columna estratigráfica de la cuenca Tampico-Misantla [2]8
Figura 2.3 Clasificación de los carbonatos de Dunham [19]12
Figura 2.4 Fases del dióxido de carbono [27]22
Figura 2.5 Sistemas de CAC: fuentes de captura, usos, almacenamiento y transporte 24
Figura 4.1 Planeación generalizada para el desarrollo de la carbonatación mineral47
Figura 4.2 Espectrómetro Spectrum One, Perkin Elmer (izquierda) y computadora con software Spectrum (derecha)
Figura 4.3 Muestra de roca pulverizada en el mortero de ágata50
Figura 4.4 Difractómetro de rayos X modelo D2 Phaser, marca Bruker
Figura 4.5 Muestras de roca pulverizadas para análisis de DRX52
Figura 4.6 Microscopio de polarización Motic - BA310 Pol trinocular52
Figura 4.7 Secciones de láminas delgadas de roca53
Figura 4.8 Equipo de extracción soxhlet y sus componentes55
Figura 4.9 Equipo de Espectroscopia de Resonancia Magnética Ascend 400, Bruker57
Figura 4.10 Equipo de espectrofotómetro UV-vis modelo GBC 303
Figura 4.11 Filtro-Prensa alta presión y alta temperatura (HPHT) OFITE
Figura 4.12 Saturación de roca con salmuera sometida al vacío para eliminación de aire en poros
Figura 4.13 Filtro-prensa HPHT a 250 PSI y 60 °C60
Figura 4.14 Reactor Parr de alta temperatura y alta presión (HPHT) y sus principales
componentes

Figura 5.1 Muestras de roca de las formaciones carbonatadas: a) Agua Nueva (A_N), b) El
Abra (Abr), c) Zuloaga (Zul), d) San Andrés (S_A) y e) Tamaulipas Inferior (T_I)66
Figura 5.2 Muestras de las formaciones no carbonatadas: a) Formación La Casita (LCa) y b)
Formación Cahuasas (Cah)
Figura 5.3 Espectros FT-IR de las muestras de roca de las formaciones Cahuasas (Cah), La
Casita (LCa), El Abra (Abr), San Andrés (S_A), Tamaulipas Inferior (T_I), Agua Nueva
(A_N) y Zuloaga (Zul)
Figura 5.4 Espectroscopia FT-IR de a) Roca carbonatada con alto contenido de MO, b) Roca
carbonatada con contenido de MO pobre, c) Arenisca arcillosa y d) Roca sedimentaria
Bauxita
Figura 5.5 Imágenes MEB de los sustratos de roca de cada formación geológica Zuloaga,
Agua Nueva, Tamaulipas Inferior, San Andrés, El Abra, La Casita y Cahuasas72
Figura 5.6 Textura de las calizas de las formaciones Zul, A_N y Abr73
Figura 5.7 Análisis elemental EDS (A1, A2, A3, A4) de distintas áreas de la formación
Zuloaga74
Figura 5.8 % en peso de los elementos químicos contenidos en la muestra Zul74
Figura 5.9 Fotomicrografía MEB de Zuloaga75
Figura 5.10 Fotomicrografías MEB de Zuloaga76
Figura 5.11Análisis EDS (A1, A2, A3, A4) de distintas áreas de la formación Agua Nueva.
Figura 5.12% en peso de los elementos químicos contenidos en la muestra A_N77
Figura 5.13 Histograma del tamaño promedio de partículas de la formación Agua Nueva. 78
Figura 5.14 Fotomicrografías MEB de la formación Agua Nueva
Figura 5.15 Micrografía MEB-EDS de la formación Tamaulipas Inferior
Figura 5.16 % en peso de los elementos químicos contenidos en la muestra T_I80
XV

Figura 5.17 Análisis MEB (a-e) de la formación Tamaulipas Inferior
Figura 5.18 Micrografía MEB-EDS de la formación San Andrés
Figura 5.19 % peso de cada elemento químico presente en la muestra S_A83
Figura 5.20 Fotomicrografías de la formación San Andrés
Figura 5.21Análisis elemental EDS (A1, A2, A3) de distintas áreas de la formación El Abra.
Figura 5.22 % peso de cada elemento químico presente en la muestra Abr
Figura 5.23 Histograma del tamaño promedio de partículas de la formación El Abra 86
Figura 5.24 Análisis MEB (a-d) de la formación El Abra
Figura 5.25 Análisis elemental EDS (A1, A2, A3, A4) de distintas áreas de la formación La Casita
Figura 5.26% peso de cada elemento químico presente en la muestra LCa
Figura 5.27Histograma del tamaño promedio de partículas de la formación LCa89
Figura 5.28 Fotomicrografías MEB de la formación La Casita
Figura 5.29 Análisis elemental EDS (A1, A2, A3, A5, A5) de distintas áreas de la formación Cahuasas
Figura 5.30 % peso de cada elemento químico presente en la muestra Cah91
Figura 5.31 Fotomicrografías MEB de la formación Cahuasas
Figura 5.32 Difractogramas de rayos X de las 7 formaciones geológicas. Recuadro amarillo: formaciones carbonatadas. Recuadro verde: La casita (arenisca) y Cahuasas (Bauxita)95
Figura 5.33 Espectros DRX de las formaciones carbonatadas97
Figura 5.34 Difractogramas de La Casita y Cahuasas. (Figura aún en construcción)98
Figura 5.35 Análisis de lámina delgada con microscopio petrográfico de la muestra Abr.100

Figura 5.36 Análisis de lámina delgada con microscopio petrográfico de la muestra LCa.
Figura 5.37 Análisis petrográfico de láminas delgadas de la formación Cahuasas104
Figura 5.38 Análisis del área superficial y el diámetro de poro de las 7 formaciones geológicas
Figura 5.39 Isotermas de adsorción de nitrógeno de las 7 formaciones geológicas antes de la inyección de CO ₂
Figura 5.40 Isotermas de adsorción de nitrógeno de las 7 formaciones geológicas antes de la inyección del CO ₂
Figura 5.41. Isotermas de la formación El Abra con bajo contenido de MO (Abr BMO AI) y el Abra con alto contenido de MO (Abr AI) antes de la inyección de CO ₂
Figura 5.42 Fracciones obtenidas de las 5 formaciones geológicas al finalizar la evaporación de los eluyentes
Figura 5.43 Espectros FT-IR de las extracciones de la materia orgánica obtenida por el método soxhlet de las 5 formaciones con potencial generador de hidrocarburos
Figura 5.44 Espectros RMN de las extracciones de la muestra Zul, A_N, S_A, Abr, y LCa.
Figura 5.45 Deconvolución de los espectros UV-vis de las muestras de MO obtenidas de las 5 muestras con potencial generador de hidrocarburos
Figura 5.46 Muestras de roca de las formaciones El Abra, La Casita (LCa) y Cahuasas (Cah) antes (AI) y después (DI) de la inyección del CO ₂ 123
Figura 5.47 Espectros FT-IR de las pruebas de la formación El Abra bajo condiciones diferentes de presión y temperatura comparadas con el espectro FT-IR antes de la inyección de CO ₂
Figura 5.48 Espectro FT-IR de 10Abr de la formación El Abra con bajo contenido de MO antes y después de la inyección de CO ₂

Figura 5.49 Espectro FT-IR de 1LCa y 2LCa de la formación La Casita antes y después de
la inyección de CO ₂ 129
Figura 5.50 Espectro FT-IR de T_I de la formación Tamaulipas Inferior antes y después de
la inyección de CO ₂ 130
Figura 5.51 Comparación de las fotomicrografías MEB antes (AI) y después (DI) de la
inyección de CO ₂ 132
Figura 5.52 Imágenes MEB de la formación El Abra (Abr AI y 4Abr DI) antes y después de
la inyección de CO2. Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas
y la superficie de la roca133
Figura 5.53 Imágenes SEM de la formación El Abra (Abr AI y 5Abr DI) antes y después de
la inyección de CO2. Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas,
mostrando la formación de nuevas estructuras minerales
Figura 5.54 Imágenes SEM de la formación El Abra (Abr AI y 6Abr DI) antes y después de
la inyección de CO ₂ . Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas,
mostrando la formación de nuevas texturas
Figura 5.55 Imágenes SEM de la formación El Abra (Abr AI y 7Abr DI) antes y después de
la inyección de CO ₂ . Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas,
mostrando la formación de nuevas texturas
Figura 5.56 Imágenes SEM de la formación El Abra (Abr AI y 8Abr DI) antes y después de
la inyección de CO ₂ . Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas,
mostrando la formación de nuevas texturas
Figura 5.57 Imágenes SEM de la formación El Abra (Abr AI y 9Abr DI) antes y después de
la inyección de CO2. Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas,
mostrando la formación de nuevas texturas
Figura 5.58 Imágenes MEB de la formación El Abra, Abr AI (a y c) comparada con una roca
con bajo contenido de materia orgánica (Abr BMO) sin inyección de CO2 (b y d). Las

imágenes destacan la estabilidad morfológica y la estructura bien definida de las partículas.

Figura 5.64 Imágenes MEB de la formación La Casita (LCa AI y 2LCa DI) antes y después de la inyección de CO₂. Las imágenes destacan las diferencias en la morfología de las partículas y la textura de la roca, mostrando la disolución y recristalización de minerales.

Figura 5.67 Difractogramas DRX de la formación El Abra (Abr) antes y después de la inyección de CO₂ con las asignaciones correspondientes a las fases minerales de cada muestra.

Figura 5.68 Comparación de los difractogramas DRX de la formación El Abra (Abr AI) an	ites
y después de la inyección de CO ₂ (12Abr)1	51
Figura 5.69 Difractogramas de la muestra LCa antes y después de la inyección de CO21	53
Figura 5.70 Desplazamiento e incremento de la intensidad de las señales DRX de LCa en	20
(19.8°, 20.9° y 26.6°)	55

Figura 5.71Isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras de la formación Abr antes y después de la inyección de CO₂ (4Abr, 5Abr ,6Abr, 7Abr, 8Abr y 9Abr). En (a), las isotermas están superpuestas para resaltar las diferencias en el volumen adsorbido entre las muestras; en (b), las isotermas están graficadas individualmente para observar los detalles en la forma de cada una.

Figura 5.74 Deconvolución de espectros UV-vis de los extractos recuperados 8	8Abr y 9Abr
de la formación El Abra	
Figura 5.75 Espectros FT-IR de los extractos de MO obtenidos de la muestra	Abr AI MO,
8Abr MO y 9Abr MO	164

Abreviaciones

Abreviatura	Significado				
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier				
UV-vis	Espectroscopia Ultravioleta visible				
MEB-EDS	Microscopía Electrónica de Barrido con análisis de rayos X de Energía Dispersiva.				
BET	Brunauer, Emmett y Teller				
DRX	Análisis de Difracción de Rayos X				
CO ₂	Dióxido de carbono				
МО	Materia Orgánica				
Zul	Zuloaga				
A_N	Agua Nueva				
T_I	Tamaulipas Inferior				
S_A	San Andrés				
Abr	El Abra				
LCa	La Casita				
Cah	Cahuasas				
CNH	Comisión Nacional de Hidrocarburos				
GEI	Gases de Efecto Invernadero				
CAC	Captura y Almacenamiento de Carbono				
AI	Antes de la Inyección de CO ₂				
DI	Después de la Inyección de CO ₂				

1. INTRODUCCIÓN

La cuenca Tampico-Misantla, localizada principalmente en el noreste de México, es una región de relevancia en la industria petrolera debido a sus formaciones geológicas, particularmente aquellas con potencial para almacenamiento de hidrocarburos y captura de CO₂ [2]. Esta cuenca se ha convertido en un área de estudio prioritario, ya que en ella se encuentran diversas formaciones que podrían funcionar como reservorios geológicos para el almacenamiento de dióxido de carbono, una estrategia prometedora en la mitigación del cambio climático.

En este contexto, el estudio de las rocas carbonatadas en la cuenca de Tampico-Misantla es fundamental, ya que estas formaciones no solo contienen altos niveles de materia orgánica que favorecen la generación de hidrocarburos, sino que además presentan propiedades físicas y químicas que podrían ser aprovechadas para el almacenamiento seguro de CO₂. Las rocas carbonatadas, como las formaciones Zuloaga, Agua Nueva y El Abra, están compuestas principalmente de minerales como calcita y dolomita, junto con pequeñas cantidades de cuarzo, anhidrita y pirita. Esta composición mineralógica permite que, bajo condiciones adecuadas, el CO₂ inyectado interactúe con la matriz rocosa, produciendo efectos de disolución y precipitación que pueden modificar su estructura y, potencialmente, mejorar su capacidad de almacenamiento.

Este trabajo presenta un enfoque avanzado que incluye la caracterización de diferentes tipos de roca aplicando técnicas como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), la espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis), la microscopía electrónica de barrido (MEB), el análisis

elemental por espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS), la difracción de rayos X (DRX) y el método BET para el análisis de la superficie específica de las rocas.

Investigaciones previas han demostrado que la experimentación bajo condiciones variables de presión y temperatura permite evaluar los mecanismos de carbonatación mineral del CO₂ y comprender los procesos que afectan tanto la estructura física como química de las rocas, cuyas características varían según su composición y origen geológico [3], [4], [5], [6], [7]. Este trabajo retoma esta aproximación experimental para aportar nuevos datos específicos sobre las formaciones carbonatadas de la cuenca Tampico-Misantla.

Los resultados obtenidos contribuyen directamente al conocimiento científico en torno al potencial de estas formaciones para el almacenamiento de CO₂ y establecen una base sólida para futuras aplicaciones de tecnologías de captura y almacenamiento de carbono en formaciones geológicas mexicanas. Asimismo, los hallazgos permiten profundizar en el entendimiento de otros mecanismos de interacción roca-fluido, ofreciendo información valiosa sobre cómo estos procesos pueden influir en la estabilidad y las propiedades de las formaciones geológicas de interés.

1.1 Planteamiento del problema

En las últimas décadas, la mitigación del cambio climático ha emergido como una prioridad a nivel mundial, con un enfoque particular en la reducción de las emisiones de efecto invernadero, especialmente el dióxido de carbono (CO₂). El desarrollo industrial, especialmente el sector energético, ha contribuido significativamente al aumento de estas emisiones. Como respuesta, la captura y almacenamiento de CO₂ en formaciones geológicas ha ganado atención y ha sido reconocida como una estrategia efectiva a nivel global [8].

Entre los diferentes métodos que existen para el almacenamiento de CO_2 , el almacenamiento geológico es considerado como uno de los más prometedores debido a que actualmente se están contemplando yacimientos petroleros agotados, acuíferos salinos y yacimientos carboníferos profundos. La inyección del CO_2 en yacimientos petroleros no sólo se lleva a

cabo para almacenarlo, sino que también se aplica como un método de recuperación mejorada de hidrocarburos [4].

1.2 Objetivo general

El objetivo de este trabajo es integrar la caracterización petrofísica de diferentes rocas y el análisis de los fluidos asociados, con el fin de comprender los mecanismos de interacción físico-química que facilitan la retención de CO_2 . Además, se evalúa el potencial de las formaciones geológicas mexicanas para el almacenamiento efectivo de CO_2 como una estrategia viable para mitigar el cambio climático.

1.3 Objetivos Específicos

El desarrollo de este trabajo requiere del análisis de diferentes tipos de roca mediante diferentes técnicas de caracterización antes y después del proceso de inyección de CO₂, por lo tanto, los objetivos fueron los siguientes:

- Caracterizar petrofísica y petroquímicamente muestras de rocas pertenecientes a formaciones geológicas mexicanas, con el fin de definir propiedades como porosidad, permeabilidad, composición mineralógica, tipo de materia orgánica y propiedades químicas.

- Realizar análisis avanzados, como espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis elemental por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS), análisis por difracción de rayos X (DRX) y el método (BET) para analizar la superficie específica de las rocas.

- Llevar a cabo inyecciones controladas de CO₂ en las muestras de roca bajo diversas condiciones de presión y temperatura para determinar las condiciones óptimas para el proceso de carbonatación mineral.

- Evaluar los resultados obtenidos en términos de la carbonatación del CO₂ y analizar los mecanismos que facilitan este proceso.

1.4 Hipótesis

La hipótesis principal de la presente tesis es que la carbonatación mineral del CO_2 en formaciones geológicas mexicanas puede ser una técnica prometedora para mitigar el cambio climático al capturar y almacenar de manera segura el dióxido de carbono.

1.5 Justificación del estudio

Esta investigación es de gran relevancia debido al crecimiento de los efectos adversos del cambio climático a nivel global, causados en gran medida por la emisión de gases de efecto invernadero (GEI). La contribución de esta tesis radica en la exploración de la carbonatación mineral como una solución potencial para reducir las emisiones de CO_2 y sus impactos. Además, la investigación de las formaciones geológicas mexicanas proporciona datos específicos y aplicables a la región.

1.6 Organización de la tesis

La tesis está conformada por 6 capítulos los cuales contienen la siguiente información:

- Capítulo 1: Introducción. Incluye una descripción generalizada del trabajo y los objetivos de este.

 Capítulo 2: Marco teórico. Se presenta una revisión bibliográfica sobre el cambio climático, la captura de CO₂, una breve descripción de las formaciones geológicas de las que provienen las rocas analizadas, y los fundamentos básicos de las técnicas de análisis utilizadas en este trabajo.

-Capítulo 3. Antecedentes. Se hace una revisión de los antecedentes más relevantes relacionados con la captura de CO_2 en rocas.

- Capítulo 4: Metodología. Se describen los procedimientos realizados en cada técnica para la caracterización petrofísica, petroquímica de las rocas y la inyección del CO₂.

- Capítulo 5: Resultados. Se analizan y se discuten los resultados.

- Capítulo 6: Conclusiones y recomendaciones.

Finalmente, un listado de las referencias bibliográficas.

Capítulo

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Contexto geológico

Las rocas consideradas en este trabajo provienen de diferentes formaciones geológicas que se encuentran presentes en la cuenca Tampico-Misantla, una cuenca petrolera que se extiende desde el sur del estado de Tamaulipas hasta la parte central del estado de Veracruz, abarcando también gran parte de los estados de Hidalgo, San Luis Potosí, el norte de Puebla y la región occidental del Golfo de México, situada entre las cuencas de Burgos y Veracruz (Figura 2.1).



Figura 2.1. Ubicación de la Cuenca Tampico-Misantla [4].

Con un área total es de 57,170 km², la cuenca Tampico-Misantla destaca por su producción de gas y aceite, de acuerdo con la Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH), albergando alrededor de 215 campos petrolíferos en los que se encuentran distribuidos aproximadamente 10470 pozos, tanto terrestres (10191), marinos (265) y lacustres (14) [2].

Esta cuenca es el resultado de varios eventos tectónicos durante la evolución del Golfo de México que dieron lugar al depósito de diferentes tipos de sedimentos y la formación de rocas de diversas edades, desde el Triásico-jurásico inferior hasta épocas recientes como se muestra en la columna estratigráfica (Figura 2.2) [2].

Conocer las principales características geológicas de las formaciones rocosas es indispensable para entender los procesos que influyen en la captura del CO₂.



Figura 2.2. Columna estratigráfica de la cuenca Tampico-Misantla [2].

A continuación, se detallan las características más relevantes de las 7 formaciones geológicas consideradas en esta investigación.

2.1.1 Formación Cahuasas

Los primeros sedimentos que se depositaron sobre el basamento formado por la apertura del Golfo de México están constituidos principalmente por rocas ígneas y metamórficas durante el triásico de Huizachal. Posteriormente, se formaron las rocas las rocas de las formaciones Cahuasas, Zuloaga y San Andrés. La formación Cahuasas se encuentra ubicada en la base de la columna estratigráfica y está conformada por sedimentos que se acuñan sobre la formación Huizachal, con un espesor varía de entre 20 a 120 m. [2].

2.1.2 Formación San Andrés

Esta formación se depositó durante el periodo Jurásico (Titoniano-Oxfordiano) en ambientes de plataforma, su espesor puede variar de 70 a 240 m. Se considera como una roca almacén dentro del sistema petrolero, está conformada principalmente por rocas carbonatadas tipo grainstone oolíticas dolomíticas con porosidad primaria y secundaria, productora de aceite ligero principalmente [2].

2.1.3 Formación Zuloaga

La formación Zuloaga está conformada por calizas del Jurásico (Osfordiano-Kimmeridgiano) que se depositaron sobre el basamento en un ambiente de plataforma, es resistente a la erosión. Se divide en dos unidades bien definidas: inferior y superior; la unidad inferior se caracteriza por ser estratos de calizas con colores que varías de gris claro a oscuro, aquellas sometidas al intemperismo adoptan una coloración rojiza o amarillenta, contiene limolita calcárea poco consolidada, mientras que en la parte superior se pueden distinguir calizas masivas grisáceas, algunas zonas con estilolitas y algunos horizontes de nódulos de pedernal negro [9].

2.1.4 Formación La Casita

Es una formación con espesor variable de entre 60 a 800 m, está conformada por lutitas de color gris oscuro a negro interestratificadas con calizas arcillosas, areniscas calcáreas y horizontes fosfatados, algunos autores la subdividen en unidad superior e inferior. En la

unidad inferior abundan las lutitas arenosas con tonalidades marrón oscuro, mientras que la unidad superior se pueden encontrar conglomerado bien clasificado, areniscas con texturas de grano grueso y fino, principalmente litoarenitas (contenido de cuarzo <95%) y lutitas que se van adelgazando hacia la cima. La edad asignada a esta formación es del Kimmerigdiano temprano al Valanginiano temprano [10].

2.1.5 Formación Tamaulipas Inferior

Tamaulipas Inferior es una formación geológica constituida por sedimentos calcáreos desarrollados en ambientes marinos del Cretácico Inferior, principalmente calizas micríticas tipo mudstone a wackstone en estratos gruesos [11], fracturadas. Se destacan porque son consideradas como rocas almacenadoras de aceite pesado a ligero [2].

2.1.6 Formación El Abra

La formación El Abra fue el resultado del desarrollo de depósitos calcáreos en ambientes marinos durante el Cretácico medio (Albiano-Cenomaniano) lo que dio lugar a esta plataforma carbonatada. Se caracteriza por ser rocas carbonatadas karstficadas con porosidad primaria y secundaria de donde se extrae aceite pesado a ligero en tierra y gas asociado en regiones marinas [2].

2.1.7 Formación Agua Nueva

Las rocas de la formación de Agua Nueva se formaron durante el Turoniano al Campaniano, contienen altas cantidades de materia orgánica, y varían verticalmente de carbonatos a margas. Al ser calizas fracturadas, son clasificadas como rocas almacenadoras de aceite pesado a ligero, sin embargo, también son considerada como rocas generadoras [2].

2.2 Yacimientos carbonatados

Las rocas carbonatadas son rocas sedimentarias compuestas principalmente por minerales carbonatados como la calcita y la dolomita. Este tipo de rocas se da en ambientes marinos tanto someros como profundos, así como en cuencas evaporíticas, en lagos y en desiertos con corrientes de viento intenso. Los carbonatos se desarrollan a partir de la sedimentación de biogénicos como resultado de la actividad biológica en arrecifes y acumulaciones de restos de organismos en el fondo del mar, otros se pueden formar en cuencas poco profundas cuando el agua se evapora o como precipitados de aguas marinas. Los yacimientos carbonatados, a pesar de que su porosidad puede ser principalmente microscópica y con una permeabilidad extremadamente baja, los fluidos pueden moverse de las fracturas o a través de poros que se forman gracias a procesos de disolución de los minerales de la roca [12].

En la geología y geoquímica del petróleo, estas rocas pueden ser rocas almacenadoras de hidrocarburos, aunque algunas rocas carbonatadas ricas en materia orgánica formadas en ambientes sedimentarios de baja energía también pueden actuar como rocas generadoras de hidrocarburos. Se ha observado que las rocas generadoras de hidrocarburos no solo están ampliamente distribuidas espacialmente, sino que también abarcan una parte significativa de la historia geológica, desde el Proterozoico hasta el Cenozoico. Esto implica la importancia global de las rocas generadoras de hidrocarburos carbonatadas y ha aumentado el interés en la investigación y exploración en estas unidades [13].

Parte de las características físicas de estas rocas, es que son muy heterogéneas y por lo tanto su textura es muy variable. La comprensión de las estructuras y texturas, los tipos y la distribución de los poros, así como su cuantificación, son importantes para la caracterización de rocas con la capacidad para almacenar fluidos en yacimientos peroleros y actualmente para la captura de CO₂. Los yacimientos de rocas carbonatadas contienen aproximadamente el 60% de los recursos de hidrocarburos convencionales en el mundo [14].

Los yacimientos carbonatados están conformados por un grupo limitado de minerales en los que predominan la calcita y la dolomita, sin embargo, pueden estar presentes, pero en menor proporción el fosfato, la glauconita y minerales secundarios como el cuarzo, anhidrita, horsteno, minerales arcillosos, pirita, anquerita y siderita. Estas diferencias dan como resultado clasificaciones muy distintas para las rocas clásticas y carbonatadas, en las que las primeras se distinguen por su composición y tamaño de granos, en cambio, los carbonatos se pueden distinguir por su textura depositacional, tipos de grano o poros, composición de la roca, o la diagénesis (Figura 2.3).

Las rocas carbonatadas poseen porosidades primarias y secundarias que disminuyen con el entierro progresivo con el paso del tiempo, lo que conduce a un aumento de la rigidez de la roca. La porosidad primaria se refiere a los espacios vacíos presentes en la roca desde su formación inicial, resultado de la compactación y cementación de granos sedimentarios durante el proceso de litificación. Por otro lado, la porosidad secundaria se desarrolla después de la formación de la roca, como resultado de procesos diagenéticos posteriores, como la disolución de minerales o la fracturación de la roca. Estos poros secundarios pueden ser cavidades o grietas que aumentan la porosidad total de la roca. Existen varias clasificaciones de las rocas carbonatadas basadas en textura, ambientes de depósito, energía del ambiente de depósito, propiedades de porosidad-permeabilidad, problemas de depósito, diagenéticos y biológicos, entre otros. La clasificación de Dunham publicada en 1962 es la más utilizada para rocas carbonatadas de acuerdo con la textura y cantidad de granos y lodo (Figura 2.3), existen otras clasificaciones que siguen un esquema similar, pero agregan algunas categorías que pueden variar dependiendo del yacimiento, cuenca e incluso la región. Los carbonatos presentan una gran variedad de tipos de porosidad, de tamaño microscópico hasta macroscópico como cavidades, por lo que resulta complejo determinar su porosidad y permeabilidad [12].

	Textura depositacional					
Componentes originales no enlazados durante la depositación Los componentes originales se encuentran juntos durante						
Contiene lodo (arcilla y limo fino de carbonato)		Sin lodo soportada	la depositación	Subdivididos por clasificaciones relacionadas		
Soportada	a por lodo	Soportada por granos			física o diagénesis	
Granos: <10%	Granos: >10%					
Mudstone	Wackestone	Packstone	Grainstone	Boundstone	Carbonato cristalino	
•						

Figura 2.3 Clasificación de los carbonatos de Dunham [19].

Después de que los sedimentos se han depositado, continua el proceso de la diagénesis en donde los cambios químicos y físicos los convierten en roca sólida. Cuando los carbonatos pasan por este proceso, su permeabilidad y porosidad se modifica significativamente, al ser susceptibles a la disolución; los granos de la roca pueden disolverse formando poros, y a lo largo de las fracturas y planos de estratificación se pueden formar cavidades. Normalmente la diagénesis clástica no involucra cambios en la mineralogía, pero durante la diagénesis de los carbonatos se presenta un reemplazo de la calcita y la aragonita original por dolomita mineral, a lo que se le denomina dolomitización, que mejora las características productoras de los hidrocarburos [12].

Los sedimentos carbonatados contienen cantidades significativas de minerales como aragonito y calcita magnesiana que se disuelven fácilmente y vuelven a precipitar mediante la percolación de los fluidos alojados en los poros, generándose así una disolución, reemplazo mineralógico y recristalización, estos efectos varían dependiendo de la temperatura, la composición química de los fluidos presentes en los poros y la presión.

En la superficie, el agua y el dióxido de carbono combinados dan lugar al ácido carbónico, capaces de disolver minerales de este tipo de rocas y dan lugar a una impresionante topografía cárstica, sumideros, cavidades, etc. por tal motivo, los expertos consideran que los yacimientos carbonatados son un reto para la investigación [12].

2.2.1 Mineralogía y geoquímica de las rocas

Esta sección destaca el papel crucial que desempeñan la mineralogía y la geoquímica en la exploración de yacimientos de hidrocarburos en la cuenca Tampico-Misantla, donde la comprensión de la composición de las rocas sedimentarias es fundamental, ya que esta cuenca incluye formaciones en donde encontramos rocas carbonatadas, areniscas, lutitas, entre otras, las cuales presentan diferentes niveles de saturación de materia orgánica, variación en sus características físicas, mineralógicas, químicas, morfológicas, por mencionar algunas; lo que complica su estudio. Dado que el objetivo primordial de este trabajo es encontrar soluciones eficaces para la captura de CO_2 en estas rocas, algunas de las

cuales son ricas en materia orgánica, mientras que otras no lo son, lo que demanda comprender los factores que influyen en la matriz orgánico-mineral.

Entre estas formaciones, las rocas carbonatadas con un alto contenido de materia orgánica fosilizada (MO) exhiben una estructura compleja y heterogénea, con diversas composiciones y estructuras intercaladas. La composición de la materia orgánica también varía, mostrando un contenido significativo de hidrocarburos, tanto en estado libre como dentro de la matriz rocosa. En la literatura, se ha discutido ampliamente la asociación de la materia orgánica con minerales, incluyendo procesos como la biomineralización, sorción e intercalación durante la sedimentación y diagénesis [15].

La geoquímica es esencial para evaluar la naturaleza y distribución de la materia orgánica, un factor determinante en la generación de hidrocarburos. La cantidad y calidad de la materia orgánica en los sedimentos están influenciadas por diversos factores ambientales, el ambiente de depósito, el clima y la disponibilidad de nutrientes, que afectan su preservación y capacidad para generar hidrocarburos [16].

La mineralogía, al igual que la geoquímica, es fundamental en el desarrollo de las rocas generadoras. Los minerales son transportados y posteriormente se precipitan en los sedimentos, donde pueden interactuar con compuestos orgánicos, disminuyendo así la concentración relativa de la materia orgánica presente. Esto afecta la capacidad de la roca madre para generar y expulsar el petróleo.

En general, los carbonatos y las lutitas son consideradas rocas generadoras de buena calidad debido a que se forman en ambientes anóxicos y altamente reductores, además poseen un valor de TOC que oscila entre alto y moderado [15]. La materia orgánica en estas rocas se caracteriza por tener una relación entre sus átomos de hidrógeno y carbono superior a 1 y 2. Esta relación, conocida como relación H/C, es un indicador de la madurez y la composición de la materia orgánica. Una relación H/C superior a 1 indica una mayor abundancia de hidrógeno en relación con el carbono, lo que sugiere una materia orgánica más fresca y menos madura térmicamente. Este tipo de materia orgánica, denominada querógeno térmicamente inmaduro, aún no ha sido sometida a temperaturas lo suficientemente altas como para liberar

hidrocarburos, por lo que se considera que "carece de querógeno térmicamente maduro (requiere calor).

La importancia del tipo de materia orgánica que da lugar al petróleo y al gas en los yacimientos petroleros es muy importante ya que su evolución depende del tipo de materia orgánica depositada, su ambiente de depósito y las condiciones de presión y temperatura a los que es sometida para transformarse en querógeno. El querógeno tipo I se forma principalmente en ambientes lacustres y, en algunos casos, en entornos marinos. Proviene de plancton, materia algácea, actividad bacteriana y de microorganismos presentes en el sedimento. Este tipo de querógeno se caracteriza por tener un alto contenido de hidrógeno, pero bajo contenido de oxígeno, lo que le confiere un elevado potencial para generar petróleo; además, puede producir gas dependiendo de la etapa de evolución y la temperatura [17]. Al menos el 3% de las reservas a nivel mundial de aceite y gas, provienen de querógeno tipo I.

El querógeno tipo II se genera en ambientes reductores de origen marino a profundidades moderadas, proviene de residuos de plancton procesado por bacterias, su contenido de hidrógeno es alto, pero escaso en carbono. Puede generar gas o petróleo si se incrementa gradualmente la temperatura y el grado de madurez. Los restos vegetales terrestres que se depositan en ambientes marinos y no marinos, someros y profundos dan lugar al querógeno tipo III que posee menor cantidad de hidrógeno y mayor contenido de oxígeno que los anteriores y por lo tanto se genera gas seco.

El querógeno tipo IV se origina en ambientes de sedimentos antiguos a partir de materia orgánica residual que ha pasado por procesos de erosión. Antes de la deposición final, este tipo de querógeno puede haber sido alterado por procesos de meteorización, combustión y oxidación biológica en zonas como en pantanos o suelos. Tiene un alto contenido de carbono y bajo contenido de hidrógeno, y es conocido como "carbono muerto", dado que la generación de hidrocarburos depende de la presencia de hidrógeno, el bajo contenido de hidrógeno tipo IV limita significativamente su capacidad para producir petróleo o gas.
En términos generales, los querógenos con alto contenido de hidrógeno son responsables de la generación de petróleo y gas, mientras que aquellos con menor cantidad de hidrógeno dan lugar a hidrocarburos gaseosos principalmente. Cuando el hidrógeno contenido en el querógeno se agota, también cesa la generación de hidrocarburos, sin importar la cantidad de carbono disponible. Por otra parte, si el proceso de sepultamiento incrementa la presión y la temperatura, los materiales orgánicos pueden generar petróleo y gas, un proceso que se conoce madurez térmica- Este proceso produce moléculas de hidrocarburos menos volátiles y con un contenido de hidrógeno cada vez mayor, los cuales se transforman eventualmente en gas metano, por lo tanto, a medida que la madurez térmica evoluciona, la composición química cambia progresivamente hasta formar un residuo carbonáceo con contenido de hidrógeno atenuante.

Aparte del estudio de la estructura física y química de la MO, actualmente se enfatiza en el conocimiento de la matriz mineral de las rocas generadoras, analizando la petrografía orgánica mediante técnicas de microscopía básica y avanzada para enfocarse en los mecanismos biológicos, la mineralogía de los sedimentos y la oxigenación de la columna de agua que controla el contenido orgánico en las rocas que darán lugar a la generación de los combustibles fósiles [18].

La composición y las propiedades físicas de las rocas sedimentarias están en gran medida influenciadas por procesos químicos que ocurren durante la meteorización, el transporte y el enterramiento (diagénesis). Los procesos de meteorización son aquellos que desintegran las rocas a través de diferentes mecanismos como el viento, agua, factores biológicos, químicos, entre otros, para dar lugar a los sedimentos.

Posteriormente, el transporte de sedimentos y la distribución de facies sedimentarias están influenciados por la composición de los sedimentos, como la proporción de arena/arcilla y la mineralogía de la arcilla. Por ejemplo, sedimentos clásticos se originan en rocas fuente que han sido desintegradas por la erosión y la meteorización, en donde la fuente puede ser una roca ígnea, metamórfica o sedimentaria. Por lo tanto, la composición de estos sedimentos clásticos son resultado de la desintegración de diferentes rocas, el clima y el relieve. La parte disuelta fluye hacia el mar o los lagos, donde se precipita como sedimentos biológicos o

químicos. La meteorización y la abrasión de los granos continúan durante el transporte, y los sedimentos pueden depositarse y erosionarse varias veces antes de que se almacenen finalmente en una cuenca sedimentaria.

Una vez que estos sedimentos se han acumulado, también pueden ser afectados por la disolución de minerales y/o la precipitación de nuevos minerales como parte de los procesos diagenéticos. A menudo, los procesos biológicos acompañan a los procesos químicos y eso dificulta el estudio de la generación de ciertos minerales, por ejemplo, algunas bacterias desempeñan un papel importante tanto en la meteorización y en la precipitación ya que son capaces de generar minerales al aumentar los mecanismos de reacción [16].

2.3 Propiedades petrofísicas

La petrofísica se encarga del estudio de las propiedades de las rocas y su interacción con los fluidos, entre los parámetros que se estudian son: porosidad, permeabilidad, mineralogía, distribución de agua, presión capilar, distribución de tamaños de poro, propiedades de los fluidos, etc.

2.3.1 Porosidad

La porosidad es una de las propiedades más importantes en las rocas ya que es una medida del volumen de almacenamiento potencial de hidrocarburos. La porosidad en yacimientos carbonatados oscila entre el 1 y el 35% y, en Estados Unidos, alrededor del 10% en yacimientos de dolomías y del 12% en calizas [19].

Se define como el porcentaje de volumen poroso o espacio en la roca que puede almacenar fluidos. Dependiendo de la interconexión de este volumen poroso, la porosidad se clasifica como absoluta, efectiva y no efectiva. La porosidad efectiva incluye solo los interconectados en un volumen de roca, excluyendo aquellos poros que están aislados, y es la que permite el flujo de fluidos en un yacimiento. En contraste, la porosidad absoluta contempla todo el

espacio poroso dentro de la roca, sin considerar si facilita o no el flujo de fluidos, por lo tanto, la porosidad efectiva normalmente es menor que la porosidad absoluta [19].

La porosidad puede ser resultado del modo en que se depositan las partículas de sedimentos, a lo que se le denomina porosidad primaria (espacio entre granos que no compactaron completamente), o desarrollarse después debido a alteraciones de la roca, constituyendo así una porosidad secundaria, que aparece a medida que la roca es enterrada progresivamente. Las rocas carbonatadas se pueden clasificar bajo diferentes criterios, ya sea por su textura, el entorno o ambiente de depósito, la energía del medio, la relación entre lodo y grano, relación entre grano y micrita, características de depósito, diagenéticas y biológicas, entre otros. Sin embargo, entre las clasificaciones más utilizadas se encuentran las de está la de Folk y Dunham que relacionan el lodo, granos y su disposición en la roca [20].

Cuando se habla de porosidad primaria o intergranular, se dice que ésta se formó en el momento en el que los sedimentos se depositaron. Algunos ejemplos de rocas con esta porosidad incluyen areniscas (detríticas o clásticas) y calizas (no detríticas). Este tipo de porosidad puede subdividirse en intercristalina, intergranular, en planos de estratificación o espacios sedimentarios misceláneos que quedan espacios vacíos por la actividad de organismos durante el depósito, así como cavidades de tamaño y forma variables, o en la presencia de oolitos y fósiles, entre otros.

La porosidad secundaria, inducida o vugular, se origina por un proceso geológico (diagénesis y catagénesis) o artificialmente después del depósito de los sedimentos, puede ser por solución, fracturas (naturales o artificiales) o por un proceso en el que la roca se transforma en otra (caliza a dolomía), conocido como dolomitización, y que se presenta por la reacción química de una caliza que pasa a ser una dolomita. Algunas rocas carbonatadas están constituidas solamente por calizas, sin embargo, si el agua que circula a través de la roca contiene suficiente cantidad de magnesio en disolución, el calcio de la roca se puede intercambiar por éste, como el magnesio es mucho más pequeño que el calcio, entonces la dolomita tendrá una porosidad mayor (12-13%) aproximadamente.

También se puede definir la porosidad por disolución de un cuerpo rocoso, a la acción de soluciones calientes o tibias que se filtran a través de la roca y disuelven parte de sus

minerales. Otro tipo de porosidad son las fracturas como resultado de una abertura estructural en las rocas del yacimiento debido a esfuerzas de tensión y de presión por actividad tectónica. Entre los elementos más importantes que afectan la porosidad se encuentra la presión de los estratos suprayacentes, el tipo de empaquetamiento (cúbico, romboédrico, ortorrómbico y tetragonal), consolidación o grado de cementación, las características de los sedimentos, tales como: geometría y distribución de los granos, y la cantidad de arcilla presente [21].

2.3.2 Tamaño de poro

El tamaño de los poros es un factor que influye en la permeabilidad y la saturación de hidrocarburos. Lo modelos de permeabilidad describen el espacio de los poros en términos del radio de una serie de tubos capilares. La estimación de la permeabilidad en yacimientos carbonatados es complicado debido a su gran variabilidad, por lo que es indispensable conocer las características y el origen de la porosidad para poder generar un modelado, cabe destacar que no existe ninguna relación entre porosidad y permeabilidad en las rocas de carbonato a menos que se incluya la distribución del tamaño de los poros [19].

Alrededor del 50% de las reservas de petróleo y gas a nivel mundial se encuentran en rocas carbonatadas (calizas u dolomitas). Las dolomitas tienden a ser más porosas que las calizas, su porosidad está influenciada por el proceso de cementación y el enterramiento de sus sedimentos, disminuyendo significativamente con el tiempo por la reducción en el tamaño de los poros. Los carbonatos pueden alterarse diagenéticamente mediante la disolución, cementación, recristalización o sustitución de los granos, lo cual está relacionado con los fluidos presentes, afectando las características estructurales de la roca y volviéndola susceptible al fracturamiento.

A diferencia de los carbonatos, las areniscas tienen una porosidad relacionada con el acomodo de sus partículas influyendo principalmente en su permeabilidad. La porosidad en los carbonatos modernos se encuentra en un rango aproximado del 40 a 70%, mientras que las formaciones más antiguas pueden tener porosidades menores, alrededor del 5 al 15%, debido a la compactación y/o cementación [20].

2.4 Efectos del CO₂ en el medio ambiente

El aumento de la temperatura global hasta los niveles preocupantes que se viven en la actualidad es provocado por el ser humano. Gran parte del dióxido de carbono en la atmósfera procede del consumo de combustibles fósiles, y aunque actualmente se han desarrollado fuentes de energía más limpias, esto no ha sido suficiente. El principal obstáculo radica en la falta de instituciones y políticas que obliguen a las empresas a reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero. La energía tradicional, basada en combustibles fósiles, sigue siendo tan accesible y económica que alternativas ecológicas enfrentan dificultades para ganar aceptación sin el apoyo por parte de las instancias gubernamentales [22].

El incremento de los desastres naturales que se viven hoy en día está relacionado con el fenómeno del calentamiento global, el cual ha tenido resultados cada vez más catastróficos con el incremento de tan sólo 22 °C en periodos cortos de tiempo. El CO₂ es uno de los contaminantes más importantes y cuyas concentraciones van en aumento día a día. Este gas puede ser peligroso si se encuentra en altas concentraciones dentro de un área cerrada porque puede desplazar el aire que inicialmente llenaba el espacio y producir asfixia en casos extremos.

Por otro lado, este gas es vital para el desarrollo de las plantas porque forma parte del proceso de la fotosíntesis para la producción de clorofila y nutrientes que requieren. Este gas siempre ha estado presente en la atmósfera al igual que el vapor de agua y ambos tienen su propio ciclo en la naturaleza, sin embargo, el ciclo del dióxido de carbono es más lento y su permanencia en la atmósfera es mayor, por lo que se le confiere como contaminante físico.

Actualmente las actividades del hombre producen aproximadamente 6500 millones de toneladas de CO_2 al año, un crecimiento anual del 3% asociado con la disminución de las áreas verdes en el planeta, lo que significa que se produce el doble de CO_2 en la biósfera de lo que es capaz de absorber de forma natural. La concentración de CO_2 contribuye al calentamiento global por el efecto invernadero que provoca [23].

El efecto invernadero incrementa la temperatura global reflejándose en el aumento del nivel del mar, una disminución de las capas de nieve y hielo, variaciones de las precipitaciones,

sistemas naturales vinculados al hielo, sistemas hidrológicos y a la calidad de las aguas, afectaciones en los sistemas biológicos marinos y de agua dulce, y en consecuencia también la productividad agrícola y forestal [24].

2.4.1 Propiedades del dióxido de carbono (CO₂)

El dióxido de carbono es un compuesto de origen inorgánico, conformado por una molécula triatómica lineal (O=C=O) que consta de un átomo de carbono y dos de oxígeno unidos covalentemente, posee un peso molecular de 44 g/mol. Otra de sus características es que es un gas inerte en condiciones normales y proviene principalmente como un subproducto de procesos de combustión.

El dióxido de carbono es un gas termodinámicamente estable en atmosféricas y con una densidad mayor que la del aire, su estado físico se ve afectado con la variación de la temperatura y la presión (Figura 2.4). A temperaturas y presiones iguales o superiores al punto crítico, el CO_2 es un fluido supercrítico con características de gases, otras de los líquidos y desarrolla miscibilidad con el petróleo crudo y mejora la recuperación del petróleo. En el punto triple, las 3 fases (sólido, gas y líquido) coexisten en equilibrio termodinámico. Conforme se disminuye la temperatura y la presión, por debajo del punto triple, comienza la sublimación y pasa del estado sólido al gaseoso sin pasar por una fase líquida.



Figura 2.4 Fases del dióxido de carbono [27].

Este gas puede ser producido de diferentes maneras de forma natural como la respiración y descomposición de las plantas y animales, incendios forestales, emisiones volcánicas, etc. Las fuentes antropogénicas incluyen la combustión de combustibles fósiles, actividades de manufactura, producción de cemento y amoniaco, procesos petroquímicos entre muchas otras, incluso los seres humanos emitimos CO₂ indirectamente a través de las operaciones de deforestación.

Cuando el dióxido de carbono se disuelve en agua, forma ácido carbónico (H_2CO_3) y otros compuestos análogos. En yacimientos carbonatados puede tener una reacción relativamente rápida comparada con las que se presentan en yacimientos de silicatos que son mucho más lentas, estas reacciones pueden hacer que parte del CO₂ se mineralice y quede entrampado de forma permanente, lo cual está siendo ampliamente estudiado por el sector petrolero.

Otro tipo de reacciones del CO_2 son las asociadas con la corrosión, puede ser corrosivo o no corrosivo dependiendo de los materiales con los que se combina, la temperatura existente en la superficie de contacto, la concentración de vapor de agua y la presión parcial del CO_2 . El acero es uno de los metales con más posibilidades de corroerse en ambientes como a los que son expuestas las tuberías de revestimiento en un pozo, lo cual es un tema de preocupación para los operadores de campos petroleros ya que también el cemento de los pozos puede verse afectado cuando el dióxido de carbono se combina con agua, por lo tanto es necesario

utilizar un cemento que sea capaz de resistir los efectos dañinos del CO₂ por periodos muy prolongados que pueden durar hasta más de 100 años [25].

2.5 Mecanismos de captura de CO₂

La quema de combustibles fósiles es una de las principales fuentes de emisión de CO₂, tanto en grandes unidades de combustión (plantas generadoras de energía eléctrica) como las menores (medios de transporte p.e.), procesos industriales, extracción de recursos minerales, quema de bosques, etc. En los últimos años, se han desarrollado tecnologías para la captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CAC) para la reducir las emisiones de CO₂ que involucran el uso de tecnología para captar y concentrar el CO₂ producido, y posteriormente transportarlo a un sitio adecuado donde se pueda aislar de la atmósfera durante periodos de tiempo prolongados.

La implementación de la CAC comprende tres procesos principales: captura, transporte y almacenamiento Actualmente, estas fases ya se aplican en diversas operaciones industriales para fines distintos. La fase de captura consiste en separar el CO_2 de otros gases; para este fin, las plantas de energía realizan un proceso de separación para eliminar el carbono del combustible antes de su combustión. La segunda fase es el transporte, implica movilizar el CO_2 captado a un sitio de almacenamiento, para lo cual es necesario comprimir a una alta presión para facilitar su transporte y almacenaje.

Entre los métodos de almacenamiento disponibles para el CO_2 se incluyen la inyección en formaciones geológicas subterráneas, la deposición en fondos oceánicos profundos, o la fijación industrial en carbonatos inorgánicos. En la Figura 2.5, se muestra cómo el CO_2 capturado en las instalaciones industriales se transporta para ser almacenado en formaciones geológicas para aislarse de la atmósfera a largo plazo. Además, el CO_2 también es utilizado y almacenado en pequeñas cantidades en procesos industriales para fabricar productos manufacturados, como las bebidas carbonatadas, o en tecnologías utilizadas principalmente en los sectores que se dedican a la explotación de petróleo y gas, como recuperación mejorada de petróleo.

Muchas de estas tecnologías, son empleadas principalmente en la industria petrolera, mientras que otras aún están en etapas de investigación, desarrollo o pruebas piloto. Un ejemplo de esta aplicación es el proyecto Weyburn en Canadá, que utiliza la tecnología CAC para la recuperación mejorada de petróleo, almacenando CO_2 captado en Estados Unidos, aproximadamente entre 1 a 2 megatoneladas al año, no obstante, este sistema aún no ha alcanzado la madurez en algunos de sus componentes [26].



Figura 2.5 Sistemas de CAC: fuentes de captura, usos, almacenamiento y transporte.

El almacenamiento geológico de CO_2 requiere cumplir con algunas características para que se pueda llevar a cabo con éxito, entre los problemas que se presentan es la inyección del gas con el tiempo y la heterogeneidad de las formaciones, sin embargo, existen varias ventajas, entre ellas es que el almacenamiento de CO_2 dispone de un amplio rango de presión para inyectarse, permite el almacenamiento de un volumen de gas significativo para una baja potencia de compresión, y además en el caso de yacimientos de crudo o gas agotado, se cuenta con grandes cantidades de datos disponibles de caracterización dinámica y geológica, permitiendo la selección adecuada de un depósito para su confinamiento.

Existen tres mecanismos principales para lograr el almacenamiento de CO₂:

- Atrapamiento hidrodinámico; consiste en la inyección del CO₂ en la formación almacén permitiendo que fluya según el gradiente de presión por mecanismos de disolución y difusión en el aceite y la salmuera presentes en los poros.
- Solución de captura: Es este proceso el CO₂ alcanza el equilibrio termodinámico en todas las fases disponibles.
- Atrapamiento mineral: es la reacción cinética (o geoquímica) de CO₂ con fluidos de roca y acuíferos, también conocido como carbonatación mineral.

Estos mecanismos conducen al almacenamiento de CO_2 como gas de fase libre en el espacio de los poros, fase de CO_2 disuelto en la matriz de CO_2 de agua y roca, sin embargo para el almacenamiento geológico se considera la captura hidrodinámica y el atrapamiento mineral el cual ha sido poco estudiado y que en estudios previos se ha determinado que la velocidad de inyección disminuye con el tiempo debido a la reducción de la porosidad afectada por la precipitación y disolución de minerales [27].

2.6 Carbonatación mineral

La carbonatación mineral es un proceso que consiste en la fijación del CO_2 en una matriz alcalina en forma de carbonatos inorgánicos de forma natural con ayuda de algunos minerales como los silicatos, que contienen metales alcalinos. Es un proceso lento, por lo que la reacción debe acelerarse considerablemente para convertirla en un proceso de almacenamiento viable para la captación del CO_2 que proviene de diversas fuentes antropogénicas, por tal motivo es indispensable el estudio de los mecanismos de reacción viables para que en un futuro se puedan alcanzar objetivos a nivel industrial.

La carbonatación mineral depende de varios aspectos, entre los que destacan las características físicas del material, distribución del tamaño de partículas, área superficial específica, porosidad, temperatura, presión, relación sólido-líquido, concentración del CO₂. Inicialmente la reacción ocurre rápidamente controlada por la cinética de la disolución de la concentración del CO₂. Conforme se van produciendo los carbonatos, estos comienzan a

cubrir la superficie mineral, bloqueando sus poros y evitando que el CO_2 se siga distribuyendo en todo el material, y disminuyendo la velocidad de la reacción, por lo que sólo se alcanza del 70 al 80% de la conversión [28].

La solubilidad del CO₂ depende esencialmente de la presión, la temperatura, la salinidad total y la composición de la salmuera. En general, la solubilidad del CO₂ aumenta con el aumento de la presión y disminuye con el aumento de la temperatura. Un aumento en la salinidad de la salmuera de formación disminuye significativamente la solubilidad del CO₂ por lo que el almacenamiento geológico requiere de un conocimiento detallado de las complejas interacciones entre CO₂, matriz rocosa y fluidos de poro en condiciones adecuadas de presión y temperatura in situ. Se sabe que muchos procesos físicos y químicos se producen durante y después de la inyección geológica de CO₂, incluidas las reacciones químicas diagenéticas y los cambios de permeabilidad asociados. Aunque comúnmente se asume que el CO₂ secuestrado de esta manera finalmente se mineralizará lentamente. Durante la interacción del CO₂ hidratado con los cationes de salmuera se pueden formar minerales de carbonato de estado sólido, proporcionando ostensiblemente su confinamiento de forma permanente [27].

2.6.1 Reacciones geoquímicas del CO₂ y rocas carbonatadas

Las rocas carbonatadas están compuestas principalmente de minerales como la calcita $(CaCO_3)$ y la dolomita $[CaMg(CO_3)_2]$, que son altamente susceptibles a la disolución, especialmente por ácido carbónico (H_2CO_3) . Los procesos de disolución son importantes en formaciones de rocas de este tipo porque pueden alterar significativamente su porosidad y permeabilidad. A continuación, se presentan las posibles reacciones químicas que podrían ocurrir si el CO₂ entra en contacto con las rocas carbonatadas:

Disolución de CO₂ en el agua de formación produce una solución ligeramente ácida:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow H_2CO_3$$
(3.1)

$$y/o H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$$
 (3.2)

Como resultado, el pH de la salmuera de la formación disminuye, la disolución de la calcita y la dolomita junto con el incremento de la alcalinidad (HCO³⁻) se pueden representar con las siguientes ecuaciones:

Reacción con formación de calcita:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$$
(3.3)

$$y/o H^+ + CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3$$
 (3.4)

$$\circ \operatorname{CaCO}_3 + \operatorname{H}_2\operatorname{CO}_3 \leftrightarrow \operatorname{Ca}^{2+} + 2\operatorname{HCO}_3 \cdot \dots \tag{3.5}$$

Reacción con formación de dolomita:

$$2H^{+}+CaMg (CO_{3})_{2} \leftrightarrow Mg^{2+}+Ca^{2+}+2HCO_{3}$$
(3.7)

$$o \operatorname{CaMg} (\operatorname{CO}_3)_2 + 2\operatorname{H}_2\operatorname{CO}_3 \leftrightarrow \operatorname{Ca}^{2+} + \operatorname{Mg}^{2+} + 4\operatorname{HCO}_3$$
(3.8)

Cuando una formación tiene una combinación de calcita y dolomita, el ácido carbónico tiende a reaccionar con calcita debido a que la constante de la velocidad de reacción de la calcita $(1 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2/\text{s})$ es mayor que la constante de velocidad de reacción de la dolomita $(1 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2/\text{s})$, aunque estas reacciones pueden mejorar la porosidad efectiva y la permeabilidad de la roca por la disolución, la precipitación de minerales de carbonato pueden reducir significativamente esas características [29].

La precipitación de dióxido de carbono en forma sólida representa un mecanismo importante ya que el secuestro del CO_2 permanece entrampado en la roca, de ahí que la comprensión de las condiciones en las que se producirá la disolución y la precipitación es crucial para predecir la evolución de la porosidad y la permeabilidad, definir el aumento o disminución en la inyección del CO_2 y los mecanismos de su almacenamiento a largo plazo [27].

Durante las reacciones que ocurren cuando se inyecta CO_2 en la formación geológica, este se disuelve en la salmuera de la formación y genera ácido carbónico que disuelve la roca de carbonato, dicha disolución modifica la composición de la salmuera y afecta la solubilidad, por otro lado, el carbonato de calcio tiende a precipitarse con la concentración cambiante de bicarbonatos. La precipitación puede ocurrir durante las operaciones de recuperación mejorada del hidrocarburo o durante el secuestro de CO₂ primario.

Los cambios de inyectividad son una de las mayores preocupaciones durante las operaciones de recuperación mejorada, mientras que la capacidad de almacenamiento y la integridad del sello son preocupaciones principales durante el secuestro de CO_2 . Los cambios en la porosidad y la permeabilidad son procesos independientes entre sí, además si la presión es inferior a la presión crítica de CO_2 aumenta la porosidad y permeabilidad [30].

2.7 Fundamentos de técnicas de caracterización

2.7.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Una de las técnicas más utilizadas para el estudio de compuestos químicos y materiales es la espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) que se basa en la interacción de la radiación infrarroja con una muestra y la detección de la absorción de energía en las regiones del infrarrojo del espectro electromagnético. A partir de los datos de absorción, se pueden obtener información sobre la composición química, estructura molecular, enlaces químicos y otras propiedades de la muestra analizada.

A diferencia de la espectroscopia infrarroja convencional, el FT-IR utiliza un interferómetro para obtener el espectro infrarrojo completo de la muestra, proporcionándole ventajas significativas en términos de velocidad y resolución en comparación con los métodos más antiguos de espectroscopia infrarroja [31].

Las aplicaciones de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier son amplias, abarcando tanto la química orgánica, como la inorgánica, la investigación de materiales, la identificación de compuestos, el análisis de polímeros, el estudio de biomoléculas, la industria farmacéutica, la industria alimentaria, entre otros. En la última década, han surgido algunos métodos analíticos nuevos para la caracterización de la composición mineral, que resultan útiles para la caracterización de rocas [32].

La espectroscopia molecular en la región de infrarrojo medio permite la identificación de los componentes principales de una mezcla de rocas. Actualmente, se utiliza casi exclusivamente un tipo de espectroscopio infrarrojo de transformada de Fourier en el análisis químico de rutina. Este método permite el análisis cualitativo y cuantitativo o semi-cuantitativo de muestras de rocas, incluyendo rocas de yacimientos. También es posible realizar un análisis preliminar de la materia orgánica extraída de la misma.

Es importante destacar que el método FT-IR es una herramienta autónoma en términos de análisis cualitativo, por lo tanto, cuando se utiliza para realizar un análisis cuantitativo, debe ser complementado con otras técnicas, por lo que este trabajo utiliza otros métodos para complementar los resultados obtenidos durante la caracterización tanto de las rocas como de la materia orgánica obtenida, antes y después del tratamiento de inyección de CO₂ [33].

2.7.2 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

El análisis por difracción de Rayos X (DRX) es una técnica muy utilizada para estudiar la estructura cristalina de diferentes materiales, principalmente para la identificación de fases cristalinas en una muestra, se basa en la difracción de los rayos X. La difracción es un fenómeno que ocurre cuando una onda, en este caso, una onda de rayos X, incide en una red cristalina ordenada, como la que se encuentra en un material cristalino (sólido) y a medida que los rayos X inciden en los átomos dispuestos en patrones regulares en la estructura cristalina, se produce una difracción de estos rayos.

El resultado de esta difracción es un patrón de interferencia que se registra en un detector, los ángulos y las intensidades de las señales difractadas en este patrón están relacionados con la disposición de los átomos en la estructura cristalina de la muestra [31].

La espectroscopia de DRX aprovecha la capacidad de los cristales para difractar los rayos X y crea un patrón característico que proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra analizada, que permite identificar los minerales presentes, mediante el análisis de los ángulos y las intensidades de las señales de difracción [34].

Además de la identificación de las fases cristalinas, el DRX permite cuantificar las fases presentes en una muestra. La cuantificación se basa en la relación entre la intensidad de la señal y la cantidad de material, es una herramienta valiosa en geología ya que es posible determinar la composición mineral de las rocas [35].

Otro aspecto importante que se puede obtener con el análisis DRX es el análisis de materiales amorfos, mediante la identificación de estructuras desordenadas, los parámetros de red y la orientación de los planos cristalinos de diferentes materiales, en este trabajo tiene mucha relevancia para la identificación de minerales [34].

2.7.3 Análisis de la superficie específica de un sólido con el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

La técnica de análisis de superficie específica mediante el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) se utiliza para determinar la superficie específica de materiales sólidos. Básicamente se expone un sólido poroso a un gas (generalmente nitrógeno) a temperaturas criogénicas y diferentes presiones.

El gas es adsorbido en la superficie del sólido y, a medida que aumenta la presión, la cantidad de gas adsorbido también aumenta. La adsorción se considera una monocapa de moléculas de gas que se une a la superficie sólida en sitios específicos.

Existen diferentes modelos de adsorción, uno de ellos es por el método BET, que asume que las moléculas de gas se adsorben en sitios homogéneos en la superficie del sólido y que la adsorción ocurre en múltiples capas, es decir, una monocapa (capa de adsorción) seguida de una segunda capa, tercera capa, y así sucesivamente [36].

Algunas de las aplicaciones del análisis con el método BET son:

- El análisis BET es esencial en la caracterización de materiales porosos, como zeolitas, carbones activados, sílices porosas y otros materiales utilizados en catálisis, adsorción y separación.

- Esta técnica se utiliza para determinar la calidad de los materiales porosos y su capacidad de adsorción.

2.7.4 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis)

La espectroscopia UV-visible es una técnica analítica que se utiliza para determinar grupos funcionales en compuestos orgánicos. Los grupos funcionales son conjuntos específicos de átomos en una molécula que tienen propiedades químicas particulares y que afectan la forma en que la molécula interactúa con otras sustancias. En la espectroscopia UV-visible, los grupos funcionales en una molécula pueden absorber la luz en longitudes de onda específicas, lo que resulta en bandas absorción específicas, estas bandas proporcionan información sobre los grupos funcionales presentes en los compuestos orgánicos de la muestra [37]. Por ejemplo, ciertos grupos funcionales, como los dobles enlaces C=C o los grupos aromáticos, tienen bandas de absorción características en ciertas regiones del espectro UV-visible. Al identificar y cuantificar estas señales de absorbancia, es posible determinar la presencia y la concentración de grupos funcionales específicos en los compuestos orgánicos de interés [38].

Esta técnica se basa en la absorción de luz por parte de los electrones de los enlaces moleculares en la muestra, lo que produce transiciones electrónicas excitadas.

El equipo utilizado para llevar a cabo la espectroscopia UV-visible consta de un espectrofotómetro UV-visible, que es un instrumento diseñado específicamente para medir la absorbancia de la luz en diferentes longitudes de onda dentro del rango ultravioleta y visible del espectro electromagnético. El espectrofotómetro consta típicamente de una fuente de luz, un monocromador para seleccionar longitudes de onda específicas, un portamuestra y un detector de luz.

El fundamento de la espectroscopia UV-visible radica en que las moléculas presentes en una muestra absorben la luz en ciertas longitudes de onda específicas, lo que disminuye la intensidad de la luz que pasa a través de dicha la muestra. Según la ley de Beer-Lambert, la cantidad de luz absorbida está directamente relacionada con la concentración de la sustancia en la muestra. [39].

En esta investigación la espectroscopia UV-visible es indispensable para analizar la composición orgánica de las muestras de roca porque los compuestos orgánicos pueden afectar la capacidad de las rocas para capturar y almacenar CO₂. Al medir la absorbancia de la luz UV-visible en las muestras de roca, se determina la presencia compuestos orgánicos relevantes.

2.7.5 Espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica de espectroscopia basada en la absorción de radiación electromagnética en la región de radiofrecuencia, generalmente entre 4 y 900 MHz. A diferencia de otras técnicas espectroscópicas como la absorción ultravioletavisible (UV-vis) o infrarroja (IR), en la RMN son los núcleos atómicos, en lugar de los electrones externos, los que están involucrados en el proceso de absorción. Para inducir a los núcleos a desarrollar los estados de energía necesarios para que ocurra la absorción, es necesario colocar el analito en un campo magnético intenso [39].

El principio básico de la RMN se basa en las propiedades de giro y momento magnético de ciertos núcleos atómicos, que, al ser expuestos a un campo magnético, experimentan una división de niveles de energía. Esta división de niveles de energía es lo que permite que los núcleos absorban energía de radiofrecuencia, proporcionando señales detectables que permite obtener información valiosa sobre la composición y la estructura molecular de los compuestos orgánicos presentes en la muestra [40].

La resonancia magnética nuclear (RMN) se mide típicamente utilizando espectrómetros de RMN, que son equipos especializados diseñados para aplicaciones específicas de análisis de muestras mediante RMN. Estos espectrómetros aplican un campo magnético intenso y generan pulsos de radiofrecuencia para excitar los núcleos atómicos en las muestras. Luego, detectan las señales emitidas por los núcleos en respuesta a estos pulsos y las convierten en espectros de RMN. Otro aspecto importante sobre esta técnica es que en el área petrolera es una herramienta muy importante ya que permite determinar la estructura del querógeno, un componente clave en la formación del petróleo. La técnica de RMN, específicamente la

espectroscopia de RMN de estado sólido de ¹³C, se utiliza para caracterizar la estructura del querógeno en muestras de rocas orgánicas, brindando información detallada sobre la composición química y la estructura molecular del querógeno, fundamental para comprender los procesos de formación del petróleo.

Además, al combinar técnicas de espectroscopia como la RMN con otras, como la espectroscopia infrarroja (IR), se puede tener visión integral de los cambios en la estructura química del querógeno durante su maduración natural o experimental. Esta integración de técnicas permite una caracterización más completa de los procesos de transformación del querógeno y contribuye al desarrollo de métodos para simular estos procesos en entornos naturales para comprender los mecanismos moleculares de la formación del petróleo y para el desarrollo de técnicas de extracción de hidrocarburos más eficientes [41].

Capítulo

3. ANTECEDENTES

La preocupación por los efectos adversos causados por el calentamiento global ha impulsado numerosos estudios enfocados en reducir los gases que impactan negativamente en el medio ambiente y explorar su aprovechamiento en otras áreas. En los últimos años, se ha investigado la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y la mitigación del cambio climático mediante el confinamiento de dióxido de carbono en formaciones geológicas.

El almacenamiento de CO_2 en formaciones geológicas es una técnica que ha sido estudiado desde hace varios años; E. Pérez y col. [42] proponen el almacenamiento geológico de CO_2 como un método eficaz para limitar las emisiones de CO_2 de carácter industrial mediante la inyección de CO_2 en acuíferos profundos, rocas porosas y permeables que contienen agua salada, en yacimientos de gas o aceite y capas de carbón. Por ejemplo, para que la roca pueda almacenar de forma efectiva, la formación debe estar acotada superiormente por rocas impermeables que actúen como sello, de tal modo que con el paso del tiempo el dióxido de carbono se disolverá en el agua (salmuera) de la roca almacén y se precipitan minerales que ocuparán el espacio poroso. Si el almacenamiento se lleva a cabo en capas de carbón, al inyectar el CO_2 , el metano que ocupa el espacio poroso de la formación será sustituido y podrá ser extraído.

Los métodos de inyección de CO₂ han sido probados satisfactoriamente en lugares como Estados Unidos y Canadá desde hace varios años para el aprovechamiento de los recursos petroleros, no obstante, se ha demostrado que se requiere del desarrollo de nuevas metodologías de trabajo para que el almacenamiento geológico sea una opción ambiental viable. Recientemente, se han construido plantas piloto de experimentación para captura y almacenamiento de CO_2 en lugares como Ketzin en Alemania, Teapot Dome en Wyoming, Otway Basin en Australia, o Nagakoa en Japón, etc., lo que nos habla de la relevancia de este tipo de investigaciones.

Además del crecimiento del interés sobre el almacenamiento geológico como una opción, también los yacimientos carbonatados de hidrocarburos han llamado la atención de los científicos y la tecnología. De acuerdo con T. Burchette [43] en el 2012, en su trabajo sobre yacimientos de petróleo y rocas carbonatadas menciona que los yacimientos de petróleo de carbonatos a veces se consideran con recelo por la dificultad para predecir la calidad de las rocas y garantizar los factores de recuperación. Uno de los problemas es que la porosidad puede ser de naturaleza compleja y heterogénea, los de núcleos convencionales pocas veces son representativos de grandes volúmenes de roca y quedan problemas importantes en términos de compatibilidad con los parámetros físicos medidos.

L. Yurramendi y col. [44] analizaron el secuestro de dióxido de carbono a partir de la carbonatación como una alternativa. Probaron que las cenizas de incineración APC (Air Pollution Control, por sus siglas en inglés), residuos que generan las plantas de incineración de residuos sólidos urbanos, son una fuente de material alcalino que se puede utilizar como reactivo para capturar de CO₂ que emite el sector industrial. Los autores estudiaron diferentes muestras provenientes de varias plantas de incineración de residuos sólidos urbanos para ser tratadas con el método de "carbonatación directa gas/sólido" a diferentes condiciones de temperatura y concentración de dióxido de carbono.

Como parte del estudio, caracterizaron los residuos APC antes y después de efectuar el tratamiento evaluando la influencia de la temperatura manteniendo la concentración de CO₂ constante (>95%) a temperaturas entre 300-700 °C. También estudiaron el efecto de la concentración de CO₂ manteniendo la temperatura constante a 400 °C y diferentes concentraciones de dióxido de carbono (5% - 90%). Las siguientes técnicas fueron empleadas en su estudio: calcimetría, termogravimetría (TGA), espectrometría de emisión atómica (ICP-AES), determinación de la capacidad de neutralización acida (CNA), análisis mineralógico mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido y

espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (MEB/EDS); algunas de estas técnicas serán consideradas para la caracterización en este trabajo de investigación.

Finalmente determinaron que las cenizas APC deberían considerarse como una buena alternativa para el almacenamiento de CO₂ y como una tecnología con buen potencial para la mitigación de las emisiones de dióxido de carbono, ya que mostraron una capacidad de almacenamiento de aproximadamente 130 g/kg. Consideraron que la producción de residuos APC en Europa es de 1260 kT/año, que el potencial de almacenamiento de CO₂ es de 164 kT anual y que además el residuo carbonatado puede ser depositado en vertederos para residuos no peligrosos.

En el 2013 A. Olajire [3] recopiló información acerca de tecnologías de secuestro de CO₂ mediante el proceso de carbonatación mineral (MCT) en el cual reacciona químicamente con minerales que contienen calcio y/o magnesio que se transforman en materiales de carbonato estables, por ejemplo la calcita, serpentinita, dolomita o wollastonita.

La carbonatación mineral es una tecnología de secuestro muy atractiva para almacenar dióxido de carbono de forma segura y permanente. Señalaron que existen grandes cantidades de minerales de silicatos que pueden ser carbonatados, con carbonato de magnesio como producto estable y amigable con el medio ambiente, que se puede llevar a cabo mediante diferentes procesos los cuales se clasifican como: *ex-situ, in-situ* y biomineralización. Identificaron factores que intervienen del proceso de secuestro de CO_2 mineral, su influencia en el proceso de carbonatación y el impacto ambiental de los productos de reacción. Además, proporcionan información sobre los aspectos químicos y la comparativa de los procesos de carbonatación, costos y carencias de esta tecnología.

El MCT in situ tiene un potencial de almacenamiento de CO_2 seguro a largo plazo, sin embargo, aún se requieren estudios para la optimización de esta tecnología, así como también determinar las consecuencias de inyectar CO_2 en rocas carbonatadas y monitorear que se haya fijado de manera efectiva a las rocas. Otro aspecto destacado es que los productos sólidos pueden ser aprovechados en otras áreas como la recuperación del suelo, fabricación de hierro, acero, etc.; sin embargo, aún no se ha puesto en marcha a gran escala. Por otro lado, el secuestro de CO_2 mineral es un área de investigación relativamente nueva y se han realizado grandes progresos en la mejora de la velocidad de carbonatación, pero aún se requiere un gran esfuerzo de investigación para garantizar que este método de secuestro sea viable tecnológica y económicamente.

C. Galarza [45] discutió una visión global sobre el proceso de almacenamiento geológico profundo de CO_2 y las interacciones geoquímicas que tienen lugar desde que se realiza la inyección hasta las que ocurren a largo plazo con la roca almacén, luego de permanecer retenido como un precipitado mineral secundario. Menciona que el secuestro de CO_2 se debe llevar a cabo en condiciones óptimas y es necesario que se cumplan algunos requisitos tales como:

- a. Profundidad (mínimo 800 m): la temperatura y la presión de almacenamiento son las propicias para que el CO₂ se encuentre en estado super- crítico (31.1 °C y 7.38 MPa), se reduzca y se pueda almacenar en grandes volúmenes.
- b. Porosidad y permeabilidad: La roca almacén debe ser porosa y permeable para permitir la inyección y almacenamiento de CO₂, además debe estar delimitada por la roca sello (impermeable) para evitar fugas hacia la superficie.
- c. Salinidad del agua de la formación: debe ser elevada (>10g/L), pero se debe considerar que el CO₂ disminuye si aumenta la salinidad y el volumen almacenado, por lo que debe ser un parámetro bien cuantificado.
- d. La estructura geológica no debe tener fallas o fracturas para evitar el riesgo de fugas y en zonas de baja o nula actividad sísmica.

Cuando el CO_2 es inyectado en la estructura geológica ocurren fenómenos físicos y geoquímicos que permiten la retención del gas en el subsuelo. Los principales mecanismos que determinan la eficacia de la retención son: atrapamiento estructural o estratigráfico, atrapamiento residual, atrapamiento por disolución y atrapamiento mineral. Todas las reacciones químicas se analizan a lo largo de todo el almacenamiento desde que se inyecta el CO_2 (corrosión de la tubería y carbonatación del cemento) hasta su interacción con la roca almacén y sello (cambios en la porosidad y permeabilidad), fluidos en la formación (contaminación de acuíferos), etc. Por lo tanto, para implementar este tipo de métodos para

almacenar dióxido de carbono es necesario realizar un análisis profundo de las reacciones químicas que se presentan a lo largo del proceso.

De acuerdo con A. M. Salem y col. [27], los yacimientos agotados, domos salinos profundos y formaciones de carbón son considerados como buenos candidatos para el almacenamiento de CO₂. Los autores analizaron la variación de las propiedades petrofísicas de carbonatos debido al almacenamiento de CO₂. Se enfocaron principalmente en el efecto de la temperatura, la presión y la salinidad de la salmuera en los cambios petrofísicos en núcleos de carbonato. Formaron dos grupos de experimentos; primero investigaron la solubilidad del CO₂ bajo diferentes condiciones de salinidad, presiones (1000-2400 PSI) y temperatura (200 °F), y posteriormente estudiaron el efecto de la duración del almacenamiento de CO₂ en la porosidad y permeabilidad de las rocas de carbonato bajo diferentes intervalos de tiempo (7-170 días). Para realizar la experimentación utilizaron núcleos reales saturados con salmuera NaCl (25000 ppm), evaluaron y cuantificaron el potencial de la capacidad de almacenamiento de CO₂ y los cambios en la porosidad y la permeabilidad, provocado por la disolución en algunos poros, pero precipitación en otros. Para analizar las variaciones petrofísicas en las rocas, implementaron un aparato experimental que consistió en un soporte de núcleo, un sistema de inyección y sistema de registro de datos.

El sistema de inyección incluye bombas de desplazamiento de velocidad constante (A y B), tanque de salmuera, cilindro de CO_2 , medidor de flujo de gas, regulador de contrapresión (BPR) y transductores de presión. Con los resultados determinaron que la solubilidad de CO_2 disminuye con el aumento de la salinidad de la salmuera y/o la temperatura, además el aumento de la presión implica un aumento de la solubilidad del CO_2 . También, indicaron que el almacenamiento por más de 150 días aumenta la porosidad y la permeabilidad de las rocas carbonatadas, porque los minerales predominantes de las rocas de carbonato son la calcita (CaCO₃) y la dolomita (CaMg(CO₃)₂), que son altamente susceptibles a la disolución, especialmente por ácido carbónico (H₂CO₃), por este motivo es importante entender estos procesos de reacción.

N. I. Furuvik y col. [46] desarrollaron una simulación para definir la distribución de la inyección de CO₂ en yacimientos carbonatados de aceite con la que determinaron que es

posible incrementar la producción de aceite de yacimientos petrolíferos maduros y además reducir la huella de carbono de fuentes industriales. Señalaron que las características del yacimiento (porosidad y permeabilidad) y del fluido afectan significativamente el rendimiento de la inyección del CO₂. Para realizar la simulación utilizaron un software de simulación de reservorios comerciales (Rocx y OLGA), y consideraron un yacimiento de carbonato altamente heterogéneo con fracturas. Los resultados demostraron que las fracturas son un problema importante en los campos petrolíferos al momento de implementar una técnica de inyección de CO₂ debido a que éste se mueve a través de las fracturas y directamente al pozo de producción sin ser distribuido en el depósito, por lo tanto, no tiene ningún afecto en la recuperación del aceite. Para mejorar el modelado, tomaron en cuenta que la industria petrolera desarrolla tecnologías para cerrar automáticamente la producción de las zonas productoras de agua y gas, así que incluyeron válvulas para controlar estas zonas. El modelado final permitió determinar que la inyección de CO₂ en combinación con el cierre de zonas fracturadas resulta en una alta producción de aceite y una buena distribución de CO₂ en el depósito.

Para evaluar la inyección de CO₂ en formaciones carbonatadas, A. Raza y col.[8] realizaron una investigación basada en la evaluación preliminar de un campo de gas ubicado en Malasia, la cual se basó en la caracterización del subsuelo antes de la inyección para determinar la capacidad de almacenamiento, la inyección, los mecanismos de captura y la contención. En la metodología integraron información del análisis petrográfico mediante la polarización microscópica para la identificación de litofacies y sus características (porosidad, permeabilidad, litología, etc.). El análisis de los núcleos se complementó con interpretación de registros geofísicos de pozos para conocer las características petrofísicas (porosidad, permeabilidad, presión capilar, etc.). Una vez integrada la información se determina la calidad del yacimiento para localizar las zonas favorables para la inyección del CO₂. De acuerdo con los resultados obtenidos de la caracterización, sugirieron que debido a la alta porosidad, permeabilidad y alta calidad de las facies se puede considerar que la inyección es razonable a profundidades mayores a los 2625 ft. Los autores mencionan que el espesor debe ser mayor a 164 ft para que la inyección sea exitosa y recomiendan evaluar las reacciones químicas de CO₂/salmuera/roca antes de seleccionar cualquier formación de carbonato como sitio de almacenamiento.

T. A. Siqueira y col. [4] realizan una revisión de estudios relacionados con la interacción de CO₂/agua/roca cuando se inyecta CO₂ en rocas carbonatadas, en donde mencionan que la inyección de grandes cantidades de CO₂ en depósitos geológicos puede desencadenar una serie de alteraciones asociadas con las interacciones químicas y físicas con minerales y fluidos, especialmente en depósitos ricos en carbonato. De acuerdo con su investigación, la mayor parte de los estudios están enfocados al entendimiento de dicha interacción en rocas siliciclásticas; los yacimientos de rocas carbonatadas no han sido tan estudiados a pesar de que se trata de rocas más reactivas químicamente cuando interactúan con CO₂. Presentaron una serie de datos que analizaron para entender las interacciones CO₂/agua/roca, y su aplicación a la investigación del impacto en la calidad e integridad del depósito de carbonato causado por la inyección de dióxido de carbono.

En medios que contienen carbonato, las alteraciones en las rocas en extensiones amplias (kilómetros) suelen ser rápidas y pueden tener consecuencias importantes durante los procesos de inyección y almacenamiento. La disolución de CO_2 en los fluidos de la roca provoca cambios en el pH, en la porosidad y la permeabilidad de los minerales, cambiando la distribución de todas las especies disueltas. Algunas de las reacciones podrían ser beneficiosas ayudando a atrapar químicamente el CO_2 , como aquellas especies disueltas o formando minerales de carbonato; otras reacciones pueden ser perjudiciales para el depósito y la integridad del sello disolviendo minerales que forman rocas. Describen algunas de las reacciones químicas iniciadas por la disolución de CO_2 en el depósito de fluidos acuosos, la disolución causa una acidificación significativa en el medio por formación de ácido carbónico, la reacción de especies de bicarbonato con cationes que precipitan como minerales de carbonato, tales como la dawsonita (NaAlCO₃(OH)₂) y la caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), lo cual depende principalmente del pH y la presión.

México ocupó el lugar 13 de los países que emiten mayores cantidades de CO_2 a nivel mundial acuerdo con la información proporcionada por C. Santamaría [47] en su investigación sobre recuperación mejorada de petróleo mediante la inyección de dióxido de

carbono. Derivado del compromiso para disminuir en un 25 % los gases de efecto invernadero emitidos en nuestro país, se han propuesto varios métodos para almacenar de forma permanente el dióxido de carbono y actualmente los de tipo geológico son los más aceptados.

Entre las alternativas se encuentran los yacimientos salinos profundos, capas de carbón, formaciones de basalto y yacimientos de hidrocarburos (gas/aceite), siendo este último una buena alternativa de recuperación mejorada para explotar dichos recursos. La inyección de CO₂ es capaz de desplazar los fluidos que se albergan en los espacios porosos para lograr la recuperación de los hidrocarburos y al mismo tiempo la captura y almacenamiento del CO₂. Para lograr desarrollar este tipo de proyectos, México pretende asociarse con la Comisión Federal de Electricidad (CFE) para capturar volúmenes importantes de CO₂ procedente de sus instalaciones de generación de energía eléctrica y compañías interesadas en invertir en tecnologías para comercializarlo. La inyección de CO₂ se realiza a presiones mayores a 8 MPa y temperaturas por encima de los 31.5 °C para que se comporte como un líquido, esperando que dentro del yacimiento se conserve en el mismo estado [47].

La mayor parte de la producción en México proviene de campos maduros que están en etapa de declinación, dichos campos dan pie a la implementación de proyectos relacionados con la recuperación mejorada para prolongar su vida útil e incrementar el valor al plan de explotación y además son una buena oportunidad para la reducción de emisiones de CO₂, por lo tanto, este método es viable y rentable. Algunos criterios para la selección de un yacimiento que favorezca la recuperación mejorada con inyección de CO₂, son: la gravedad del petróleo (>27 °API), profundidad (600- 3000m), temperatura (< 250 °C), presión (1200- 1500 PSI) y permeabilidad (1-5 mD). Estos parámetros serán utilizados como referencia para la experimentación.

Para entender el impacto que tiene la disolución de minerales y la precipitación del CO_2 en las propiedades petrofísicas de una formación de carbonato, F. J. Azuddin y col. [48] estudiaron la inyección de CO_2 en yacimientos carbonatados de gas agotados como objetivos potenciales dada su capacidad comprobada, las estructuras de sellado y la infraestructura existente que pueden ser adecuadas para ser reutilizadas. El estudio lo realizaron en un yacimiento de carbonatos en la cuenca de Sarawak, en Malasia, debido a que había alcanzado su factor de recuperación objetivo (70%) y estaba listo para ser abandonado como un campo de gas agotado, lo que lo convirtió en un buen candidato para el sitio de almacenamiento de CO₂.

Para su investigación utilizaron datos presión, registros de pozos, muestras de núcleos y fluidos, determinando que las propiedades petrofísicas son muy heterogéneas con una porosidad media de alrededor del 30% y permeabilidad que oscila entre 10 y 300 mD. La mineralogía es principalmente calcita, con una fracción de dolomita y trazas de minerales de arcilla. Realizaron la simulación dinámica y geoquímica utilizando datos reales del campo mediante los simuladores de reservorios de composición (ECLIPSE 300 y CMG-GEM) para representar la fase de producción de gas, la fase de inyección de CO_2 y el destino a largo plazo del CO_2 después de la inyección hasta cientos de años.

De acuerdo con los autores, los yacimientos de carbonato son químicamente más reactivos. Los resultados de la simulación de la fase de producción de gas coinciden con el historial y los resultados previstos para las fases de inyección de CO₂ y post-inyección. Las reacciones ocurren cuando en CO₂ se inyecta en la sección de suministro de agua de un depósito de gas agotado provocando la creación de ácido carbónico a medida que el CO₂ se disuelve en agua. Este ácido carbónico entonces interactúa con las rocas de carbonato y la precipitación o disolución de minerales podría reducir o aumentar la porosidad y permeabilidad de las rocas.

El CO₂ disuelto en agua crea una condición ácida que incrementa la porosidad y permeabilidad en la formación por la disolución de minerales y formación de canales de gusano durante la etapa inicial de inyección, este proceso se explica mediante 3 reacciones que ocurren durante la interfase agua/mineral que son: disolución del CO₂ en la salmuera, disolución de la calcita y dolomita. Observaron que el patrón de disolución puede controlarse por múltiples factores como la velocidad de inyección, el pH del fluido de inyección (5-7) y la heterogeneidad de los espacios de poros.

Entre las investigaciones destacadas se encuentra la de K. Kim y col [49] en la que abordaron el efecto de inyección de CO_2 en las propiedades geomecánicas y de flujo en yacimientos ricos en calcita, quienes coinciden en que la inyección de CO_2 conduce a la creación de

solución ácida cuando se disuelve en la salmuera, que puede reaccionar con la roca, especialmente los carbonatos. Midieron en el laboratorio los cambios inducidos por inyección de CO_2 en las propiedades hidráulicas y geomecánicas en calizas y determinaron que la porosidad de las calizas disminuye ligeramente después del tratamiento con CO_2 , lo que conduce a una reducción de la permeabilidad en un factor de dos. También observaron disolución de calcita en la entrada, pero precipitación de carbonato se produjo en la salida, que se cerró durante el tiempo de reacción de tres días.

Además, las curvas de permeabilidad relativa se modificaron después de la interacción CO_2 roca, geomecánicamente, la roca se volvió más frágil y se debilitó después de ser alterada por el CO_2 . De acuerdo con los resultados de la simulación, los cambios de propiedad que se producían dentro del penacho de CO_2 causaron una redistribución de la tensión y tendió a deformarse más en respuesta a la acumulación de presión, debido a la disolución de calcita (al inicio donde se inyecta), pero conduce a la precipitación de carbonato por debajo. La reducción de la resistencia es inducida por reacciones geoquímicas puede eventualmente causar fallas de cizallamiento dentro de la roca afectada por la pluma de CO_2 .

M. Seyyedi y col. [50] realizaron una investigación sobre los cambios que se presentan durante la inyección de CO₂ en la estructura de los poros de yacimientos carbonatados en donde determinaron el impacto de las interacciones CO₂-roca por la disolución de CO₂ en salmuera, en las regiones cercanas al pozo que anteriormente han sido pobremente caracterizadas. Esto influye en la caída de presión desde la región cercana al pozo hasta el cuerpo del reservorio al modificar el equilibrio iónico en la saturación de salmuera-CO₂ y la precipitación mineral resultante. Presentaron un procedimiento experimental en el que inyectaron CO₂ con salmuera para saturar un núcleo de roca tipo grainstone con una presión de alrededor de 250 PSI parecido al de los depósitos durante la inyección de CO₂, implementando las técnicas de espectroscopia de rayos X, resonancia magnética nuclear y microscopía electrónica de barrido.

Determinaron que la fuerte disolución de la calcita se produce cerca del punto de inyección, lo que conduce a un aumento en la porosidad intergranular primaria y la permeabilidad de la región de inyección cercana, y en última instancia a la formación de cavidades. La fuerte disolución heterogénea de los granos de calcita conduce a la formación de microporos intragranulares. En etapas posteriores de la disolución, las regiones internas de los ooides se vuelven accesibles a la salmuera carbonatada, lo que conduce a la formación de porosidad mohosa; a distancias alejadas del punto de inyección, no observaron cambios significativos en la estructura de los poros, la rugosidad de los poros, las poblaciones de poros y las propiedades hidráulicas de roca. Sin embargo, existe un incremento en el tamaño de la garganta de poro y en la conectividad entre ellos, lo que reduce el potencial de captura en la zona cercana al pozo de inyección.

La caída de presión de 250 PSI alteró ligeramente el equilibrio químico del sistema, produciendo una precipitación menor de cristales de calcita del tamaño de submicrones, pero debido a las grandes gargantas de poro de la roca, estos depósitos no tuvieron ningún impacto mensurable en la permeabilidad de la roca. Entre las condiciones para los experimentos destaca una presión de 2500 PSI, temperatura de 50 °C, velocidad de flujo a 10 mL/h, tiempo (50 horas), mismos que coinciden en valores aproximados reportados por otros autores mencionados anteriormente.

R. Arshad y col. [8] realizan una evaluación para determinar las interacciones entre el fluido y los minerales de las rocas para evaluar los mecanismos de reacción cuando se inyecta CO₂ en un yacimiento en Malasia y la calidad del yacimiento para la inyección del gas analizando la porosidad y permeabilidad. En esta investigación uno de los parámetros más importantes y que definen la capacidad de la roca para lograr la carbonatación es la porosidad. R. Arshad realizó su investigación mediante el análisis de núcleos de roca, y registros geofísicos de pozo para determinar las características del tipo de roca y la porosidad, realizando el análisis petrográfico de láminas delgadas en el que clasifican las muestras utilizadas como calizas y dolomitas principalmente mediante el análisis de las litofacies; las secciones delgadas se procesaron con resina epóxica y las imágenes presentadas fueron adquiridas con luz polarizada (XPL) para evaluar los detalles.

Después de analizar la información de las fotomicrografías, pudieron clasificar las rocas carbonatadas con la clasificación de Dunham por su textura y determinaron que las rocas tenían buena porosidad (15-20% del total de la roca), buena permeabilidad (poros

interconectados) debido a que las rocas carbonatadas son susceptibles tanto a la disolución como a la precipitación, lo que podría afectar la inyección del CO₂.

La caliza lodosa resultó la mejor por su alta porosidad y permeabilidad, el tipo de sedimento es distintivo de una roca de grano fino bien clasificada y compactada con pocos bioclastos, tiene una porosidad móldica potenciada por la solución, lo que favoreció la permeabilidad ya que los poros se interconectaron y se desarrollaron cantidades considerables de porosidad intergranular, predominando macroporosidad. La litofacie moldica es de buena calidad, es heterogénea y el tipo de sedimento era un grainstone principalmente. La porosidad moldica y microintragranular son tipos de porosidad creados dentro de los bioclastos y los granos, esta tiene una mayor proporción de poros grandes en comparación con el resto de los otros poros.

Capitulo

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En términos generales, el desarrollo de carbonatación mineral requiere un análisis minucioso y abarca varias etapas (Figura 4.1), las cuales son cruciales para garantizar la precisión y la eficacia del proceso, y se describen de la siguiente manera:

1. Caracterización petrofísica y geoquímica del sustrato:

Esta fase inicia con la identificación y análisis detallado de las muestras utilizadas para el proceso de la carbonatación del CO₂. Esto incluye la determinación de la composición mineralógica, las características químicas y estructurales tales como la porosidad, morfología, entre otras. El análisis se realizó tanto para la roca como para su fracción de materia orgánica (MO), empleando técnicas como difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), análisis del área superficial de un sólido, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), análisis de la superficie específica de un sólido (BET) y el análisis petrográfico y mineralógico de láminas delgadas para obtener una caracterización completa.

2. Caracterización de la materia orgánica (MO).

En esta etapa se realizó una extracción de la fracción orgánica utilizando el método soxhlet para extraer y caracterizar la materia orgánica de las rocas utilizando las técnicas de análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y ultravioleta visible (UV-vis).

3. Inyección y carbonatación del CO₂:

Una vez finalizada la caracterización de las 7 formaciones geológicas se realizaron varias pruebas de inyección de CO_2 utilizando diferentes condiciones de presión y temperatura para simular las condiciones de almacenamiento geológico utilizando un reactor tipo Batch de alta presión y temperatura.

4. Determinación de cambios químicos y estructurales.

Finalmente se evaluaron los cambios petrofísicos y geoquímicos que sufrieron los sustratos óptimos para el estudio mediante técnicas analíticas como FT-IR, DRX MEB y BET, con el fin de entender los mecanismos de reacción roca-fluido-CO₂.



Figura 4.1 Planeación generalizada para el desarrollo de la carbonatación mineral.

Las muestras utilizadas fueron proporcionadas por la Litoteca Nacional de la Industria de Hidrocarburos perteneciente a la Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH) ubicada en el estado de Hidalgo. De acuerdo con la litoteca, estas muestras provienen de formaciones geológicas, como Agua Nueva, El Abra, Zuloaga, La Casita, San Andrés, Tamaulipas Inferior y Cahuasas, ubicadas en la provincia petrolera Tampico-Misantla [51]. Las técnicas de análisis aplicadas para el desarrollo de este trabajo se muestran en la

Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Técnicas de análisis

Análisis	Objetivo	Lugar
Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier	Análisis cualitativo de los grupos funcionales de los sistemas moleculares tanto de la roca como de los fluidos.	TECNM C3
Microscopía electrónica de barrido – Análisis de rayos X de Energía Dispersiva	Análisis morfológico y composición elemental de una zona en particular de la muestra.	FADU-UAT UJATDAMJM
Análisis por difracción de Rayos X	Identificación cualitativa de la estructura cristalina presente en las muestras.	UJAT-DAMJM

Petrografía y mineralogía óptica	Análisis petrográfico y mineralógico para la determinación de la distribución, porosidad, tipos de minerales en la roca.	FADU-UAT
Análisis de la superficie específica, método de Branauer, Emmett y Teller	Determinación del área superficial de un sólido (rocas), tamaño, distribución y forma de los poros e isotermas de adsorción.	UPIITA-IPN
Espectroscopia Ultravioleta visible	Análisis cualitativo de la absorción de energía de grupos químicos de la MO.	TECNM C3
Espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear	Elucidación de estructuras moleculares.	TECNM C3

4.1 Caracterización petrofísica y geoquímica antes de la inyección de CO₂ (AI)

La caracterización geoquímica de las rocas permite conocer su composición química, tanto de las rocas como de los fluidos contenidos en ellas. La importancia de las características químicas radica en el entendimiento de las reacciones químicas que suscitan durante la inyección del CO₂. Por tal motivo, se analiza la información antes y después del proceso, utilizando diferentes técnicas como FT-IR, DRX, MEB-EDS, petrografía y mineralogía óptica y finalmente el análisis de la superficie específica con el método BET.

Para conocer los cambios físicos y químicos de las rocas en las cuáles se llevó a cabo el almacenamiento del CO₂, es indispensable realizar una caracterización petrofísica para conocer las particularidades morfológicas del sustrato antes y después de la inyección del CO₂. Por lo tanto, la microscopía electrónica de barrido y el análisis de la superficie específica con el método BET juegan un papel determinante en la porosidad y permeabilidad de las rocas almacenadoras, ya que se relaciona con la capacidad de la roca para poder retener el gas de efecto invernadero de forma permanente mediante la carbonatación mineral del mismo.

4.1.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de rocas

La caracterización inicial de las rocas se llevó a cabo mediante su análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier para determinar los grupos funcionales de los minerales que las conforman, usando un espectrómetro Spectrum One, Perkim Elmer (Figura 4.2) para las muestras de las 7 formaciones.

Para analizar muestras sólidas por FT-IR, se llevó a la molienda un fragmento de cada una de las muestras de roca hasta obtener un polvo fino utilizando un mortero de ágata (Figura 4.3), asegurándose de que quedará completamente molida. Las muestras se secaron durante 24 horas a 60 °C. Para cada muestra se preparó una pastilla mezclando 1 mg de muestra y 2 mg de bromuro de potasio previamente seco (KBr, \geq 99%) [52]. Luego, se colocó en una prensa para homogeneizarla y compactarla. Finalmente, la pastilla se situó en el porta muestras del equipo y se procedió a realizar las mediciones correspondientes en un rango de 4000 a 400 cm⁻¹ con el software Spectrum.



Figura 4.2 Espectrómetro Spectrum One, Perkin Elmer (izquierda) y computadora con software Spectrum (derecha).



Figura 4.3 Muestra de roca pulverizada en el mortero de ágata.

4.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis de rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

La morfología y el análisis elemental de las muestras se llevó a cabo mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de emisión de campo marca JEOL modelo JSM 7401-F acoplado a un sistema de energía dispersiva marca EDAX modelo X1.

Las muestras de roca se pulverizaron con el mortero de ágata, posteriormente se colocaron en el porta muestras y se sometieron a un alto vacío. Posteriormente, se realiza el barrido con la emisión de electrones para obtener las imágenes de la morfología de los sustratos y la obtención de los espectros de rayos X de energía dispersiva EDS para el análisis elemental. El análisis elemental se realizó a 15 kV y amplificaciones de las imágenes a diferentes escalas (X10, X100, X350, X400 y X1000).

4.1.3 Análisis por difracción de rayos X

El análisis de los sustratos por difracción de rayos X se realizó utilizando un Difractómetro de Rayos X (DRX) modelo D2 PHASER, marca Bruker (Figura 4.4) que cuenta con una fuente de cobre y un detector de alta eficiencia =0.154 nm de 40 kV.

Para la preparación de las muestras, se trituró una pequeña fracción de las rocas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino (Figura 4.5), con la finalidad de disminuir el tamaño de partícula de la muestra montada. Posteriormente, se colocó la cantidad suficiente en el porta muestras para cubrir el área en donde incide el haz de rayos X. Las mediciones se realizaron en un rango de 10 a 90 ° (2 θ) y un tamaño de paso de 0.02 a temperatura ambiente, para caracterizar las fases cristalográficas de cada formación.



Figura 4.4 Difractómetro de rayos X modelo D2 Phaser, marca Bruker.


Figura 4.5 Muestras de roca pulverizadas para análisis de DRX.

4.1.4 Petrografía y mineralogía óptica de láminas delgadas.

El análisis petrográfico y mineralógico se llevó a cabo con secciones de láminas delgadas de las rocas con un Microscopio de polarización Motic - BA310 Pol trinocular (Figura 4.6).



Figura 4.6 Microscopio de polarización Motic - BA310 Pol trinocular.

Para la preparación de las láminas delgadas, se utilizó un fragmento de roca, la cual fue preparada en una combinación de resina epóxica para obtener una pastilla, posteriormente se adhirió a un porta muestras y se rebajó utilizando medios abrasivos hasta rebajar la roca y lograr un espesor de aproximadamente 0.03 mm hasta que la luz del microscopio atraviese la muestra (Figura 4.7)[53].



Figura 4.7 Secciones de láminas delgadas de roca.

4.1.5 Análisis de la superficie específica con el método (BET)

Para analizar la superficie específica de las rocas se trituró un fragmento de las rocas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo, luego se llevó a un proceso de secado en un horno durante 24 horas a 40 °C para evitar la alteración de las mediciones durante el proceso del análisis.

Se colocan aproximadamente de 0.6 a 1 g de muestra dentro de dos tubos de ensayo, los cuales fueron lavados, secados y tarados previamente. Posteriormente se pesan los tubos con la muestra y se ingresan a la zona de desgasificación del equipo analizador Quantachrome

(serie NOVA 2200e) y se desgasifica la muestra durante 3 horas a 50 °C para sustraer el aire que pudiera haber absorbido.

Una vez transcurrido el tiempo de desgasificación se pesa la muestra y se dejan los dos tubos y se introducen en el equipo para iniciar con la fisisorción durante 2 h aproximadamente. La configuración del analizador se realiza mediante el software Quantachrome® ASiQwin[™]-Automated Gas Sorption Data para obtener los resultados correspondientes.

4.2 Caracterización de la materia orgánica (MO)

Las muestras utilizadas para esta investigación provienen de formaciones geológicas distintas, aquellas cuyo potencial para generar hidrocarburos es bueno por el alto contenido materia orgánica en su interior. De acuerdo con Petróleos Mexicanos (PEMEX), las rocas de la cuenca Tampico-Misantla cuya edad corresponde al Jurásico medio (El Abra, Agua Nueva, Zuloaga, La Casita) son rocas con potencial para generar hidrocarburos por su alto contenido de carbono orgánico total (COT), en algunas hasta un 4% y las del Jurásico superior Kimmeridgiano al Cretácico inferior son buenas para almacenar de hidrocarburos (San Andrés) que van de aceite pesado a ligero[54]. Finalmente las que tienen un potencial muy pobre son Cahuasas y Tamaulipas Inferior (Tabla 4.2) [51], debido a que cada formación geológica tiene características propias, tanto físicas como químicas. Por lo tanto, es importante analizarlas para una compresión más acertada de los mecanismos de interacción entre los fluidos en la roca y el CO_2 después de ser almacenado.

Para lograr la caracterización de los compuestos orgánicos contenidos en las rocas, primero se realizó la separación a partir de la extracción soxhlet utilizando 3 disolventes (heptano, hexano y diclorometano) de aquellas formaciones cuyo potencial generador de hidrocarburos es alto y medio. Posteriormente, se utilizaron técnicas de análisis tales como: FT-IR, UV-vis, RMN, MEB-EDS y DRX. Los detalles de la extracción por el método Soxhlet se describen en la siguiente sección.

РҮ	Clasificación	Formación	
41.05	Alto	Agua Nueva (A_N)	
37.29	Alto	El Abra (Abr)	
12.15	Alto	Zuloaga (Zul)	
7.4	Alto	La Casita (LCa)	
2.62	Regular	San Andrés (S_A)	
0.13	Pobre	Tamaulipas Inferior (T_I)	
0.19	Pobre	Cahuasas (Cah)	

Tabla 4.2 Potencial generador de hidrocarburos (PY) y clasificación de cada formación geológica.

4.2.1 Extracción soxhlet

La extracción soxhlet de los compuestos orgánicos de la roca se realizó con 500 mg de cada uno de los sustratos de las 5 formaciones que contienen querógeno, previamente pulverizados en el mortero de ágata. El polvo fino obtenido fue depositado en un cartucho de celulosa, mismo que se introduce en la cámara del extractor soxhlet (Figura 4.8) con 150 mL de cada eluyente como se muestra en la Tabla 4.3 y controlando su temperatura de ebullición.



Figura 4.8 Equipo de extracción soxhlet y sus componentes.

Disolvente (150 mL)	Temperatura de ebullición (°C)
Heptano	99
Hexano	69
Diclorometano	40

Tabla 4.3 Eluyentes utilizados para la cada extracción.

La selección de los disolventes heptano, hexano [55] y diclorometano [56] se realizó partiendo de la premisa de que las muestras de estudio son generadoras/almacenadoras de hidrocarburos, la extracción se hizo primero utilizando heptano, luego hexano y finalmente el diclorometano, con reflujos durante 6 horas para cada uno. Al finalizar la extracción de todas las fracciones, se evaporaron los eluyentes utilizados para tener el extracto unificado.

4.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

El análisis por FT-IR se realizó para la MO extraída de cada muestra. Para obtener el espectro de infrarrojo de los constituyentes de la MO se obtuvo una pastilla de KBr. Posteriormente, se impregnó con el extracto y se dejó evaporar alrededor de 30 s para disminuir la influencia de algún residuo de los eluyentes utilizados. Luego, se colocó la pastilla en el porta muestras y se procedió a adquirir las mediciones correspondientes. Para este análisis, se usó un espectrofotómetro Spectrum 100 ONE FT-IR marca Perkin Elmer para identificar dichos compuestos.

4.2.3 Espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

El análisis de la materia orgánica se realizó por medio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear utilizando un espectrómetro AscendTM 400 marca Bruker, adquiriendo espectros RMN ¹H (Figura 4.9) del extracto obtenido con diclorometano, heptano y hexano, de las 5 muestras de la formación Zuloaga, Agua Nueva, San Andrés, El Abra y La Casita,

ya que permiten revelar las estructuras químicas de los compuestos que las conforman. El análisis se realizó disolviendo 0.05 mL de la muestra en 1 mL de cloroformo deuterado (CDCl₃, 99.8%-d), luego se coloca en un tubo de vidrio borosilicatado de 5 mm de diámetro para resonancia magnética y posteriormente en el spin para introducirlo en el equipo para iniciar con el análisis correspondiente.



Figura 4.9 Equipo de Espectroscopia de Resonancia Magnética Ascend 400, Bruker.

4.2.4 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)

El análisis por espectroscopía ultravioleta visible se realizó con un espectrofotómetro modelo GBC 303 (Figura 4.10), del extracto que se obtuvo al finalizar la extracción. Se prepararon soluciones a diferentes concentraciones del extracto con ciclohexano (Tabla 4.4) para observar claramente las señales de absorción de los cromóforos presentes en cada una de las muestras y luego se realizaron las mediciones correspondientes en el rango de 200 a 600 nm.



Figura 4.10 Equipo de espectrofotómetro UV-vis modelo GBC 303.

Tabla 4.4 Concentración de extracto disuelto en ciclohexano para análisis UV-vis en ppm.

Querógeno	Concentración (ppm)	
Zul	500	
LCa	150	
Abr	500	
A_N	250	
S_A	1000	

4.3 Carbonatación mineral con CO₂

La metodología inicial de carbonatación se desarrolló específicamente en los laboratorios de la Facultad de Arquitectura (FADU), Diseño y Urbanismo, gracias al apoyo de la Universidad Autónoma de Tamaulipas (UAT). Para comenzar, debido a las restricciones de la cantidad de muestra disponible, se optó por utilizar dos muestras de las mismas formaciones geológicas, pero de otros intervalos de profundidad (La Casita y El Abra). El objetivo era establecer las condiciones de presión y temperatura alcanzables con el equipo para la inyección de CO₂.

Las primeras pruebas de inyección de CO_2 se llevaron a cabo utilizando un filtro-prensa de alta presión y alta temperatura (HPHT) de la marca Ofite, como se muestra en la Figura 4.11.

Este equipo permitió determinar las condiciones óptimas, seleccionar las muestras adecuadas para la inyección de CO_2 y establecer parte de la metodología, tomando como referencia el procedimiento de investigación de Adel y col.[27].



Figura 4.11 Filtro-Prensa alta presión y alta temperatura (HPHT) OFITE.

Para iniciar con el proceso de carbonatación del CO_2 , se preparó una solución de salmuera con una concentración de 25000 ppm de NaCl. Posteriormente, se pesó la muestra de roca seca y se procedió a saturar con la solución durante 24 h sometiéndola a vacío para eliminar el aire contenido en los poros de la roca (Figura 4.12).



Figura 4.12 Saturación de roca con salmuera sometida al vacío para eliminación de aire en poros.

Posteriormente, se colocó la roca sumergida en la solución en la celda del filtro-prensa y se inyectó el CO_2 hasta alcanzar una presión de 250 PSI y una temperatura de 60 °C durante 24 horas (Figura 4.8). Al finalizar la inyección del CO_2 , se secó y se pesó la muestra para determinar si existía alguna variación.



Figura 4.13 Filtro-prensa HPHT a 250 PSI y 60 °C.

4.3.1 Inyección de CO₂ en reactor de alta presión alta temperatura

Con los resultados obtenidos de las primeras inyecciones de CO_2 en el filtro prensa HPHT, se inició la etapa de inyección de CO_2 en un reactor de alta presión y temperatura Parr 4547 y el controlador Parr 4848, el cual puede alcanzar hasta 500°C, 5000 PSI con un vaso de reacción con capacidad de 1L, en el que se controlan los parámetros de presión y temperatura.

Se estableció para la experimentación la evaluación del proceso de carbonatación a diferentes presiones (1000 y 1400 PSI), temperaturas de 40 y 90°C tomando en cuenta la presión y temperatura en donde CO₂ está en estado supercrítico, con la finalidad de evaluar las condiciones óptimas la carbonatación del CO₂ en las muestras de 3 rocas con características físicas y químicas diferentes (Figura 4.14) mediante el cual es posible tener un mejor control de la temperatura y la presión que se desea alcanzar.



Figura 4.14 Reactor Parr de alta temperatura y alta presión (HPHT) y sus principales componentes.

Para la preparación de la muestra, primero se obtuvo el peso inicial antes de la inyección de CO₂, se secó la muestra durante 24 horas a 40°C y posteriormente se saturó de la roca

sometiéndola a un proceso de vacío, inicialmente con la preparación de la muestra a 25000 ppm y posteriormente se hicieron algunas pruebas con agua destilada con la finalidad de determinar cómo influye la salmuera en el proceso de la captura del CO₂. Una vez saturada la muestra, se coloca en el reactor, mismo que es limpiado previamente, cerrado y ajustado minuciosamente para verificar que no haya fugas y que la muestra no se contamine.

Finalmente, se comienza con la inyección del CO₂ en el reactor, se toma un tiempo de aproximadamente 1 h para verificar que el sistema se encuentre estable a las condiciones establecidas (máximo 1400 PSI y 90 °C) en la matriz experimental; la muestra permanece en el reactor durante 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo, se procede pesar y a secar la muestra a 40 °C, para evaluar si hubo algún cambio. Después se analiza mediante las técnicas de caracterización señaladas determinar si tuvo alguna modificación la roca.

4.4 Caracterización petrofísica y geoquímica posterior a la inyección del CO₂ (DI).

Una vez realizada la inyección del CO₂ en las rocas, se inició estudio de las características físicas y químicas de los sustratos que fueron seleccionados. Para ello, se ejecutaron nuevamente las técnicas de análisis propuestas para conocer los cambios promovidos por las reacciones químicas entre la roca y los fluidos presentes en ella, en el que el análisis por MEB-EDS y DRX juegan un papel muy importante para definir si se logró o no el objetivo de esta investigación, que es la carbonatación mineral del CO₂, y complementando la información obtenida con las técnicas de FT-IR, DRX, MEB y BET para entender los procesos de absorción del CO₂ en las diferentes formaciones.

4.5 Diseño experimental

En este capítulo se describe el diseño experimental empleado para determinar los mecanismos de reacción roca-fluido- CO_2 durante el proceso de inyección del CO_2 en las formaciones El Abra y La Casita. La comprensión de dichos mecanismos es esencial para la optimización de la captura y almacenamiento de CO_2 en formaciones geológicas de México.

Las muestras seleccionadas para comprender los mecanismos de reacción se eligieron debido a su relevancia en la cuenca petrolera Tampico-Misantla. Inicialmente, se caracterizaron siete rocas de diferentes formaciones geológicas: Zuloaga, La Casita, San Andrés, El Abra, Tamaulipas Inferior, Agua Nueva y Cahuasas, se tomó en cuenta que estas formaciones varían litológica y petrofísicamente y provienen de diferentes intervalos de profundidad.

La matriz experimental evolucionó a lo largo de la investigación ajustándose según los resultados previos a la inyección de CO₂. Esta adaptación consideró varios factores, incluidas las limitaciones de tiempo, la complejidad del proceso y la disponibilidad del equipo necesario. Aunque se llevaron a cabo otras pruebas, como se muestra en la Tabla 4.5, para evaluar diferentes condiciones de presión, temperatura, salmuera y tiempo siendo 12 Abr la más extensa en cuanto a tiempo con una duración de 145 h, para evaluar los posibles efectos del tiempo en el proceso de captura de CO₂.

Los resultados de estas pruebas posteriores fueron fundamentales para la creación de la matriz final de la Tabla 4.5, ya que no todas las muestras podían someterse a las técnicas de caracterización debido a su costo y disponibilidad limitada. Por lo tanto, se seleccionaron muestras específicas para un análisis más profundo.

A pesar de esta reducción en el número de experimentos, los estudios realizados proporcionaron información valiosa sobre las características físicas y químicas de las muestras seleccionadas, sentando las bases para investigaciones futuras en este campo.

Muestra	Prueba	t(h)	P (PSI)	T (°C)	Salmuera
	4Abr	2.5	980	60	SÍ
	5Abr	2.5	1250	60	NO
	6Abr	24	1500	60	NO
Abr	7Abr	24	1500	90	NO
	8Abr	24	1500	60	SÍ
	9Abr	24	1500	90	SÍ
	12Abr	145	1280	98	SÍ
Abr (MO pobre)	10Abr	24	1400	60	NO

Tabla 4.5 Experimentos realizados en el reactor tipo Bach.

	11Abr	24	1600	90	NO
	1LCa	2.5	1500	60	SÍ
	2LCa	2.5	1425	110	NO
I Ca	3LCa	24	1700	68	NO
Lea	4LCa	24	1200	108	SÍ
	5LCa	24	1150	90	SÍ
	6LCa	24	2150	86	NO
Cah	1Cah	2.5	1300	60	SÍ
T_I	1T_I	2.5	1840	67	SÍ
S_A	1S_A	2.5	1500	56	SÍ

Tabla	4.6	Matriz	de	experimentos.
1 0000	1.0	manna,	uc	caper intenios.

Presión (PSI)	Temperatura (°C)	Formación
1000	60	 El Abra (Abr) alto contenido de MO -La Casita (LCa)
1500	90	-El Abra (Abr) bajo contenido de MO

Capitulo

5. ANÁLISIS Y RESULTADOS

5.1 Caracterización petrofísica y geoquímica antes de la inyección de CO₂ (AI)

A continuación, se muestran los resultados iniciales de la evaluación de las características visuales y la caracterización estructural a partir de las técnicas de espectroscopia infrarroja por Transformadas de Fourier (FT-IR), microscopia electrónica de barrido (MEB-EDS), análisis de rayos X de energía dispersiva, difracción de rayos X (DRX) y análisis de la superficie específica por el método (BET) de las muestras extraídas de las 7 formaciones, lo cual se realiza para conocer los grupos funcionales y la estructura de las rocas a evaluar y con ello posteriormente conocer las características químicas del querógeno.

5.1.1 Evaluación visual de rocas obtenidas de las formaciones geológicas en estudio

En la Figura 5.1 se observan las muestras de las formaciones El Abra, San Andrés, Tamaulipas Inferior, Agua Nueva y Zuloaga que comparten características muy similares refiriéndonos al color, textura, fragilidad o dureza perceptible al tacto. Por otro lado, los 2 restantes, Cahuasas y La Casita, mostradas en la Figura 5.2 tienen características como la textura y color distintas a las anteriormente mencionadas, por lo que aluden a rocas con una composición distinta, ya que la roca de la formación La Casita (Figura 5.2 (a)) de un color blanquecino, tiene una textura arenosa, es frágil y quebradiza al aplicar una pequeña fuerza con los dedos. Sin embargo, la roca de la formación Cahuasas se distingue principalmente por su color rojizo; se observa como un conglomerado de minerales cristalinos y fragmentos de otras rocas, lo que le da una textura granular completamente distinta a las anteriormente

mencionadas. De acuerdo con el servicio Geológico Mexicano (SGM), su origen proviene de sedimentos de lechos rojos [57].



Figura 5.1 Muestras de roca de las formaciones carbonatadas: a) Agua Nueva (A_N), b) El Abra (Abr), c) Zuloaga (Zul), d) San Andrés (S_A) y e) Tamaulipas Inferior (T_I).



Figura 5.2 Muestras de las formaciones no carbonatadas: a) Formación La Casita (LCa) y b) Formación Cahuasas (Cah).

5.1.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de rocas

Los espectros FT-IR de las 7 rocas analizadas se presentan en la Figura 5.3, en los cuales se confirman los grupos funcionales relacionados con la presencia de carbonatos, los cuales se describen a continuación:

De acuerdo con el análisis de los espectros:

- La señal que se observa en el espectro de la formación Cahuasas (Cah), una banda ancha en 3668 cm⁻¹, está relacionada con la presencia de la vibración de grupos hidróxido, asociados a minerales de gibbsita (Al(OH)₃) [58], caolinita (Al₂Si₂O₅ (OH)₄ [59], [60] y a la presencia de hidróxido de calcio Ca(OH)₂ [61].
- Asimismo, las bandas en 3465 a 3432 cm⁻¹ también confirman la presencia de hidróxidos [58] en la muestra de Tamaulipas inferior (T_I). En el caso de la formación La Casita (LCa), la señal señalada en 3455 cm⁻¹ está asociada con el estiramiento de enlaces C-H, simétrico y asimétrico de –CH₂ y CH₃ [62].
- Las señales que se observan en 2887 a 2858 cm⁻¹, también presentes en la mayoría de las muestras, están asociadas con vibraciones del enlace carbonilo (C=O) contenido en el ion carbonato [63].
- Las bandas desde 1437 hasta 1392 cm⁻¹ de los espectros de los carbonatos y aquellas cercanas a 864 y 711 cm⁻¹, están asociadas a iones de carbonato de calcio (CaCO₃).
- Finalmente, la señal observada a 1061 cm⁻¹ del espectro FT-IR de la formación La Casita (LCa) está relacionada con la presencia minerales del grupo de los silicatos como el cuarzo (SiO₂) en la banda de 800-600 cm⁻¹, que corresponden a vibraciones de flexión Si-O-Si y una señal fuerte alrededor de 1080 cm⁻¹, característica de las vibraciones de Si-O, uno de los más comunes en las areniscas, y feldespatos (ortoclasa y plagioclasa) principalmente, los cuales se identifican en las bandas de 1200-1000 cm-1, que se deben a las vibraciones del estiramiento de Si-O y Al-o en la estructura cristalina de los feldespatos [64], [65], [66].

Los resultados de los cinco espectros FT-IR que se observan en la parte inferior de la Figura 5.3 confirman que las formaciones Agua Nueva, El Abra, Zuloaga, San Andrés y Tamaulipas Inferior contienen carbonatos (principalmente calcita), los cuales se ratifican con la

información del Servicio Geológico Mexicano (SGM) en donde se señala estas formaciones como carbonatadas y de tipo siliciclásticas [57].



Figura 5.3 Espectros FT-IR de las muestras de roca de las formaciones Cahuasas (Cah), La Casita (LCa), El Abra (Abr), San Andrés (S_A), Tamaulipas Inferior (T_I), Agua Nueva (A_N) y Zuloaga (Zul).

En la Figura 5.4 se presentan los espectros individuales, en los cuales se logra observar con detalle cada una de las señales:

 Al comparar algunas rocas analizadas (A_N, T_I, LCa y Cah), se aprecian diferencias en las señales observadas entre una roca carbonatada con alto potencial generador de hidrocarburos, como Agua Nueva (A_N, Figura 5.4 (a)) y una con bajo potencial generador como Tamaulipas inferior (T_I, Figura 5.4 (b)). Ambas señales son muy parecidas, únicamente se diferencian por la señal detectada en 3465 cm⁻¹ de grupos hidroxilo, debida a que ambas muestras tienen diferente origen.

- La Casita (LCa), cuya roca corresponde al grupo de las areniscas (Figura 5.4 (c)), contiene minerales del grupo de los silicatos y feldespatos como el cuarzo SiO₂ muy común en este tipo de rocas.
- Finalmente, Cahuasas (Cah, Figura 5.4 (d)) es una Bauxita, la cual es una roca sedimentaria cuya composición mineralógica principal es la bohemita (AlO(OH)) y gibbsita (Al(OH)³) con un alto contenido de aluminio.



Figura 5.4 Espectroscopia FT-IR de a) Roca carbonatada con alto contenido de MO, b) Roca carbonatada con contenido de MO pobre, c) Arenisca arcillosa y d) Roca sedimentaria Bauxita.

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados del análisis FT-IR destacando las señales más relevantes de las formaciones y sus respectivas asignaciones, proporcionando una visión más resumida sobre los principales grupos funcionales y minerales con los que se asocian estas rocas.

Muestra	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Grupo relacionado
Cah	3668	O-H Estiramiento	Hidróxidos, gibbsita, caolinita
	3455	C-H Estiramiento	Hidróxidos
	2887-2858	C=O Estiramiento	Carbonatos
	1437-1392	C-O Estiramiento	Carbonatos de calcio
	864, 711	C-O Flexión	Carbonatos de calcio
LCa	1061	Si-O Estiramiento	Silicatos (cuarzo, feldespatos)
	2887-2858	C=O Estiramiento	Carbonilos
	2887-2858	C=O Estiramiento	Carbonatos
Abr	1437-1392	C-O Estiramiento	Carbonatos de calcio
	864, 711	C-O Flexión	Carbonatos de calcio
	2887-2858	C=O Estiramiento	Carbonilos
S_A	1437-1392	C-O Estiramiento	Carbonatos de calcio
	864, 711	C-O Flexión	Carbonatos de calcio
	3465-3432	O-H Estiramiento	Hidróxidos
тт	2887-2858	C=O Estiramiento	Carbonatos
1_1	1437-1392	C-O Estiramiento	Carbonatos de calcio
	864, 711	C-O Flexión	Carbonatos de calcio
A_N	2887-2858	C=O Estiramiento	Carbonatos
	1437-1392	C-O Estiramiento	Carbonatos de calcio
	864, 711	C-O Flexión	Carbonatos de calcio
	2887-2858	C=O Estiramiento	Carbonatos
Zul	1437-1392	C-O Estiramiento	Carbonatos de calcio
	864, 711	C-O Flexión	Carbonatos de calcio

Tabla 5.1 Señales relevantes de los espectros de las 7 formaciones.

5.1.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis de rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

El análisis de las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido permitió evaluar la morfología de los sustratos y definir los elementos químicos presentes en cada formación geológica mediante el análisis de rayos X de energía dispersiva. De forma generalizada, el análisis elemental (EDS) de las 7 muestras de roca señalan que los elementos principales son: calcio (Ca), oxígeno (O), magnesio (Mg), Silicio (Si) y aluminio (Al), con

menor proporción se encuentra el sulfuro (S), cloro (Cl), sodio (Na), potasio (K) y hierro (Fe).

La presencia principalmente de Ca, Na y K son importantes debido a que influyen significativamente en el proceso de carbonatación al reaccionar con la salmuera y el CO_2 durante el proceso de inyección y el análisis de energía dispersiva de rayos X permitió identificar la mayoría de estos elementos en las muestras de las 7 formaciones geológicas.

Al analizar las fotomicrografías de la Figura 5.5 se distingue una textura en común entre las rocas que se denominaron calizas correspondientes a las formaciones Zul, A_N y Abr (Figura 5.6); también se observaron similitudes entre T_I y S_A. En el caso de las rocas que no pertenecen al grupo de los carbonatos, LCa y Cah difieren de las anteriormente mencionadas y lucen una textura compacta o masiva a diferencia de las carbonatadas (Figura 5.5).



Figura 5.5 Imágenes MEB de los sustratos de roca de cada formación geológica Zuloaga, Agua Nueva, Tamaulipas Inferior, San Andrés, El Abra, La Casita y Cahuasas.



Figura 5.6 Textura de las calizas de las formaciones Zul, A_N y Abr.

El análisis elemental se realizó en diferentes áreas de cada muestra para determinar si existía variación en cuanto a la composición de las partículas. En el caso de las rocas carbonatadas, en general, se encontró en mayor proporción el calcio y el oxígeno.

- Formación Zuloaga.

Los resultados del análisis de los espectros EDS realizados en 4 áreas distintas en la muestra (A1-A4) (Figura 5.7) indican que formación Zuloaga es una roca carbonada cuyo alto contenido de calcio se observa claramente en la Figura 5.8, además tiene aproximadamente el 9 % de silicio y en menor proporción el Al, Mg, K y S (< 1% en peso). El silicio se puede atribuir a la presencia de cuarzo, un mineral muy común en las rocas. Sin embargo, se detecta que se alcanza casi la mitad del % peso de Ca. Por lo tanto, se define como roca caliza, la cual se confirma más adelante con el análisis DRX.



Figura 5.7 Análisis elemental EDS (A1, A2, A3, A4) de distintas áreas de la formación Zuloaga.



Figura 5.8 % en peso de los elementos químicos contenidos en la muestra Zul.

Respecto al análisis MEB de Zuloaga se observa una morfología con porosidad, pero algunas partes lisas (Figura 5.9), sin embargo, al aumentar la magnificación de la imagen en el microscopio, se logró observar las características de la roca con más detalle. En la parte superior derecha de la Figura 5.10-a, se observa el contacto entre dos materiales distintos por la coloración, y es claro que el tamaño de los granos es menor a 50 μ m.

Se realizaron varios aumentos a la imagen hasta lograr amplificar a 10000 x. En la Figura 5.10-b y c, se aprecian varios granos con formas angulosas principalmente y de diferente tamaño, pero en promedio menores a 5 μ m, lo que le da una apariencia poco uniforme. En la imagen 5.10-d se aprecia el contacto entre dos partículas de diferente material, el material con coloración en gris claro, son partículas pequeñas que miden aproximadamente 1 μ m, pero además tienen una textura distinta con forma de láminas que se atribuyen a la presencia de arcilla como la illita [65].

Al comparar estas imágenes de MEB con las de B. Hazra et. al. [65], se pueden apreciar algunas similitudes en la textura y se asocia con la presencia de materia orgánica, se identifican microporos de tamaño promedio de 1 μ m (líneas amarillas) los cuales tienen una forma variable, tanto alargados, redondeados, vugulares, vacuolas, entre otras, que pueden favorecer el movimiento de los fluidos dentro de la roca [19].



Figura 5.9 Fotomicrografía MEB de Zuloaga.



Figura 5.10 Fotomicrografías MEB de Zuloaga

- Formación Agua Nueva

Agua Nueva se identificó como una caliza con el análisis EDS (Figura 5.11) en áreas distintas de la muestra. Los resultados indican que casi el 50 % peso de la composición de la zona analizada de la roca corresponde a compuestos que contienen Ca, en este caso probablemente CaCO₃, y el resto de los elementos presentes, sodio, magnesio, aluminio, silicio y cloro, se encuentran en mínimas proporciones comparado con Zuloaga (Figura 5.12).



Figura 5.11Análisis EDS (A1, A2, A3, A4) de distintas áreas de la formación Agua Nueva.



Figura 5.12 % en peso de los elementos químicos contenidos en la muestra A_N.

El análisis MEB de Agua Nueva (Figura 5.14) revela que se trata de una roca con características cristalográficas más definidas cuyo tamaño promedio es de 6.4 µm, analizado con el software ImageJ (Figura 5.13). Las partículas de A_N tienen caras planas (recuadro amarillo) y poros que fueron rellenados por nuevos cristales.



Figura 5.13 Histograma del tamaño promedio de partículas de la formación Agua Nueva.

Existen diferentes procesos durante formación de la roca, uno de ellos es la micritización que consiste en la acción en conjunto de la erosión por agentes biológicos y la abrasión mecánica. Esto quiere decir que los microorganismos dejan marcas o perforan la roca, y posteriormente esos huecos son rellenados por el crecimiento de nuevos cristales debido a minerales que se encuentran disueltos en fluidos que están en los poros de la roca y como resultado se forman diferentes estructuras tales como los peloides, ooides, oolitos, bioclastos, etc. [20]; en la Figura 5.14-b observan partículas muy similares a peloides señalados con círculos en color amarillo o partículas ovoideas (esféricas) [67]. En la imagen de la Figura 5.14-c, se aprecia la forma de las partículas y la variación sus tamaños, se trata de partículas semiangulosas con caras planas, pero también se distinguen algunas con forma laminar [19].



Figura 5.14 Fotomicrografías MEB de la formación Agua Nueva.

- Formación Tamaulipas Inferior

A diferencia de Zuloaga y Agua Nueva, los resultados del análisis MEB-EDS (Figura 5.15), Tamaulipas Inferior tiene un contenido de magnesio casi 10 veces mayor, sin embargo, sigue predominando el Ca (29 % en peso) y por lo tanto se define como una caliza dolomítica en la que el magnesio se encuentra en concentraciones del 10-50 % peso [68], aluminio, azufre y silicio menores a 1 % peso respectivamente (Figura 5.15), presentes como impurezas y dando soporte a los resultados obtenidos del análisis por espectroscopia FT-IR y DRX.



Figura 5.15 Micrografía MEB-EDS de la formación Tamaulipas Inferior.



Figura 5.16 % en peso de los elementos químicos contenidos en la muestra T_I.

La formación Tamaulipas inferior difiere también en la apariencia de su morfología, la cual se describe con una textura más compacta respecto a las anteriores (Figura 5.17-a). Al incrementar la escala de visualización, se pueden distinguir partículas con apariencia laminada y en agujas dispuestas paralelamente de forma acicular (Figura 5.17-b, c, d) con espesor menor a 1 μ m. En la Figura 5.17-e en el recuadro superior derecho se aprecia el contacto entre dos partículas aparentemente con diferente composición ya que ambos tienen morfologías distintas, uno con formas laminares (recuadro amarillo b) y el otro con una morfología más compleja (recuadro amarillo a).



Figura 5.17 Análisis MEB (a-e) de la formación Tamaulipas Inferior.

- Formación San Andrés

El análisis MEB-EDS de la formación San Andrés (Figura 5.18) también confirma los resultados del análisis FT-IR y DRX, al elucidar la presencia de un mayor % peso de magnesio sin sobrepasar el contenido de calcio, lo que indica que se trata de una caliza dolomítica con cantidades mínimas de aluminio, azufre y silicio (Figura 5.19)



Figura 5.18Micrografía MEB-EDS de la formación San Andrés.



Figura 5.19 % peso de cada elemento químico presente en la muestra S_A.

En las micrografías de San Andrés a diferencia de T_I tienen pequeños grumos de color blanco dispersos sobre la morfología lisa y escamosa (Figura 5.20-a-c). Al amplificar la imagen se puede apreciar que se trata de granos de otro material porque sus características

son distintas, también son pequeñas micas con tamaños menores a 2 μ m. También se pueden apreciar algunas aberturas o poros intercristalinos que difieren en tamaño y forma cuyos tamaños se indica con las líneas en color verde (Figura 5.20-c).



Figura 5.20 Fotomicrografías de la formación San Andrés.

- Formación El Abra

Los resultados MEB-EDS de las áreas A1, A2 y A3 (Figura 5.21) indican un alto contenido de calcio y que reafirma resultados obtenidos en los análisis FT-IR y DRX, con alrededor del 45 % en peso, cantidades mínimas de aluminio y magnesio. En el área 3 se detectaron señales de menos del 1 % peso de cobre y cloro como impurezas en la muestra (Figura 5.22).

En las fotomicrografías de la formación El Abra observó también una textura grumosa, parecida a la de Agua Nueva, sin embargo, el tamaño de sus partículas es mayor, 13 μ m aproximadamente (Figura 5.23).



Figura 5.21Análisis elemental EDS (A1, A2, A3) de distintas áreas de la formación El Abra.



Figura 5.22 % peso de cada elemento químico presente en la muestra Abr.



Figura 5.23 Histograma del tamaño promedio de partículas de la formación El Abra.

Al analizar las imágenes del MEB de la formación El Abra, se observa la textura grumosa que corresponde una textura micrítica característica de las rocas carbonatadas [69], en donde se ven diferentes formas de las partículas: angulosas, aciculares y laminares, partículas con caras bien definidas, idiomorfas y euhedrales (Figura 5.24 b) que aparentemente cristalizaron en el sistema hexagonal, característico de las calcitas y algunas del sistema triclínico como el pinacoide que se observa en la Figura 5.24-d (círculos amarillos). También se observan aglomeraciones de partículas laminares similares a arcillas (illita) (recuadros verdes) y se distinguen partículas de tamaños variables de entre 5 a poco más de 10 µm [70], [71].



Figura 5.24 Análisis MEB (a-d) de la formación El Abra.

- Formación La Casita

La formación La Casita se caracteriza por ser una arenisca cuyo contenido mineralógico es más variable, predominando la presencia de cuarzo (SiO₂) y feldespatos, de acuerdo con los resultados de la espectroscopía FT-IR y DRX .

Los resultados de SEM-EDS permitieron confirmar la composición mineralógica con la presencia de un alto contenido de oxígeno (>60% peso) y silicio (\approx 30 % peso) característicos del cuarzo en las 4 áreas analizadas, además de aluminio y calcio en proporciones menores al 10 % peso, magnesio (\approx 3 % peso) y en cantidades mínimas de sodio, potasio, hierro y azufre asociados a minerales del grupo de los feldespatos (aluminosilicatos) se aprecian en la Figura 5.25-5.26.


Figura 5.25 Análisis elemental EDS (A1, A2, A3, A4) de distintas áreas de la formación La Casita.



Figura 5.26 % peso de cada elemento químico presente en la muestra LCa.

Con apoyo de la herramienta ImageJ se determinó el tamaño de las partículas que son distinguibles, cuyo tamaño promedio es de 11 μ m (Figura 5.27).



Figura 5.27 Histograma del tamaño promedio de partículas de la formación LCa.

Al analizar las micrografías en conjunto, es notorio que la morfología es más irregular y compleja, por lo que resulta difícil distinguir la forma de los granos (Figura 5.28). Se observaron partículas xenomorfas con tamaño más variables y hojuelas o escamas dispersas de forma irregular, que se pueden cotejar con arcillas (Figura 5.28 c-d), y tomando en cuenta la información que indica la CNH en la formación La Casita podemos encontrar areniscas arcillosas [2].

Se observaron fracturas (Figura 5.28-b) cuya abertura es considerable ~20µm en la imagen superior derecha, en la Figura 5.28 d se identificaron poros con formas indefinidas pero cuya abertura oscila entre \approx 1.5 a 2.5 µm señalados con líneas en color verde (Figura 5.28-d).



Figura 5.28 Fotomicrografías MEB de la formación La Casita.

- Formación Cahuasas

La roca proveniente de la formación Cahuasas tiene una composición física y química más compleja debido a que contiene una gran variedad de minerales, mismo que pudo observarse en el análisis con el microscopio petrográfico, FT-IR y DRX.

Gracias al análisis por MEB-EDS fue posible constatar la presencia de partículas con morfologías y características diferentes a las de las formaciones geológicas anteriores, por lo tanto, los resultados EDS obtenidos corresponden a las 5 áreas (Figura 5.29), en donde se registró un alto contenido de los siguientes elementos químicos: oxígeno, calcio, silicio aluminio, potasio, hierro, magnesio, sodio y cloro, (Figura 5.30), cuyos elementos químicos coinciden con los resultados del análisis FT-IR y DRX y que se encuentran presentes en minerales de gibbsita, diásporo y caolinita que conforman la roca bauxita [72].



Figura 5.29 Análisis elemental EDS (A1, A2, A3, A5, A5) de distintas áreas de la formación Cahuasas.



Figura 5.30 % peso de cada elemento químico presente en la muestra Cah.

Por la variación de minerales en Cah, la cantidad de micrografías fue seleccionada exhaustivamente y se logró visualizar diferentes materiales con morfologías distintas, en la Figura 5.31, se aprecian diferentes texturas, desde materiales que parecen más compactos y lisos (b y d), hasta materiales con textura irregular (a,c,e,f). En la Figura 5.31 (b, c y e) se puede ver el contacto entre o partículas de dos materiales con texturas distintas indicadas con círculos amarillos.

La presencia de arcillas aglomeradas, probablemente como la gibbsita, se visualizan en la Figura 5.31-e con tamaños inferiores a 2 μ m. y si se comparan con la partícula de la Figura 5.31-d, en donde se encuentra el contacto entre lo que parece ser dos minerales distintos, uno de apariencia textural lisa (>20 μ m) y en contraposición uno con textura irregular sin distinguirse el inicio o final de ninguno de los dos materiales, es evidente la diferencia dimensional entre ambos materiales. Finalmente, en la Figura 5.31-f se concibe un material con una textura de láminas superpuestas una sobre la otra.



Figura 5.31 Fotomicrografías MEB de la formación Cahuasas.

5.1.4 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de las 7 formaciones geológicas fueron procesados utilizando el programa computacional Malvern Panalytical HighScore para elucidar las señales (Figura 5.32). De acuerdo con los resultados obtenidos, en el recuadro amarillo de la Figura 5.32, se observan cinco rocas en las que predominan los planos cristalográficos correspondientes a la estructura del mineral de calcita, cuya composición química es CaCO₃, tal y como se dedujó a partir de la identificación de grupos funcionales por el análisis FT-IR que sugirió la presencia predominante de carbonatos en estas muestras.

Se aprecian diferencias significativas en los difractogramas señalados en el recuadro verde de la Figura 5.32, correspondientes a las formaciones La Casita (LCa) y Cahuasas (Cah). Estas diferencias implican una mayor diversidad mineralógica en comparación con las formaciones carbonatadas. La Casita (LCa) es una arenisca que contiene un alto contenido de minerales silicatados como el cuarzo (SiO₂) y otros minerales en menor proporción, como los feldespatos y micas. Por otro lado, Cahuasas (Cah) es una roca sedimentaria denominada bauxita, que se caracteriza principalmente por su alto contenido de minerales de gibbsita y caolinita, los cuales contienen aluminio y silicio en su composición química [59].



Figura 5.32 Difractogramas de rayos X de las 7 formaciones geológicas. Recuadro amarillo: formaciones carbonatadas. Recuadro verde: La casita (arenisca) y Cahuasas (Bauxita).

El análisis de los espectros FT-IR en donde se identificó la presencia del ion carbonato en las formaciones Zuloaga, Agua Nueva, Tamaulipas inferior, San Andrés y El Abra. Estos hallazgos fueron confirmados mediante el análisis de los difractogramas de rayos X, en los que se observan los planos cristalográficos que corresponden a la estructura de la calcita, según la carta de referencia cristalográfica PDF # 96-900-9669. Las reflexiones características de la estructura de la calcita con sistema cristalino trigonal de las formaciones carbonatadas (Zul, A_N, T_I, S_A y Abr) fueron detectadas, mismas que en algunos casos fueron visibles en las fotomicrografías del análisis por MEB, en donde se visualizaron formas euhedrales con formas geométricas bien definidas como en el caso de Abr, incluyen los planos: (102), (104), (006), (110), (113), (202), (204), (108), (116), (211), (212), (214), (119), (215) y (00 12)g [73][74][75].

Además, se identificaron señales de baja intensidad que sugieren la presencia de bajas concentraciones de óxido de silicio (cuarzo. SiO_2) en estas formaciones conforme al PDF #01-081-0068 cuyo sistema cristalográfico es hexagonal y sus reflexiones características son las siguientes: (100), (011), (110), (102), (11-1), (202), (300), (203) y (302). En el caso de A_N casi el 100 % corresponde a calcita, Abr 99% de calcita y 1% de cuarzo aproximadamente.

Adicionalmente, las señales identificadas en Tamaulipas inferior (T_I) y San Andrés (S_A) también sugieren la presencia de minerales de magnesio en concentraciones mayores, lo que corresponde a calcitas dolomitizadas.



Figura 5.33 Espectros DRX de las formaciones carbonatadas.

Los resultados de los difractogramas de La Casita (LCa) y Cahuasas (Cah) (Figura 5.34) confirman que estas formaciones contienen minerales como aluminio, óxidos de hierro,

silicio, potasio, magnesio, entre otros. Específicamente, el análisis de Cahuasas (Cah) mostró coincidencias con los patrones de referencia de las cartas PDF #01-074-1775 (gibbsita), PDF #01-070-2138 (diásporo), PDF #00-003-0059 (caolinita), PDF #01-081-0068 (cuarzo) y PDF #96-900-9669 (calcita)[65].



Figura 5.34 Difractogramas de La Casita y Cahuasas. (Figura aún en construcción).

A partir de la identificación de las fases por análisis composicional, utilizando el software Malvern Panalytical HighScore, se identifican los minerales contenidos en cada una de las muestras, los resultados se presentan en la Tabla 5.1.

Formación	Minerales principales
Zul	Calcita (CaCO ₃)
A_N	Calcita (CaCO ₃)
T_I	Calcita (CaCO ₃), Dolomita (CaMg(CO ₃) ₂)
S_A	Calcita (CaCO ₃), Dolomita (CaMg(CO ₃) ₂)
Abr	Calcita (CaCO ₃)
LCa	Cuarzo (SiO ₂), Feldespatos (KAlSi ₃ O ₈)
Cah	Gibbsita (Al (OH) ₃), Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)

Tabla 5.2 Fases minerales presentes en las muestras de las 7 formaciones geológicas (Determinación de % pendientes)

Es importante también mencionar que la técnica de difracción de Rayos X tiene un límite de detección del 5%, por lo que algunos de los minerales presentes en bajas concentraciones pueden no ser identificados. Además, si los espectros de rayos X son muy similares, pueden contener señales traslapadas de otras fases cristalinas, dificultando la diferenciación de elementos adicionales. En este contexto, la concentración de hidróxido y la densidad atómica influyen significativamente en la caracterización de minerales, como se observa en la muestra de Cahuasas, la cual, se mencionó desde su caracterización FT-IR y el análisis de las fotomicrografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), que se trata de una roca con una mineralogía más variada [76].

5.1.5 Petrografía y mineralogía óptica.

Durante el análisis de lámina delgada de la formación El Abra (Figura 5.35) se distinguieron algunos cristales con caras definidas cuyo tamaño es de aproximadamente $32 \,\mu$ m. La textura tipo mudstone compuesta principalmente por una matriz micrítica, con granos amorfos, sugiere una porosidad intercristalina, tal como se observó en el análisis de las fotomicrografías obtenidas en la MEB [77],[78].



Figura 5.35 Análisis de lámina delgada con microscopio petrográfico de la muestra Abr.

El análisis petrográfico de la lámina delgada de La Casita revela una textura micrítica (Figura 5.36). Esta roca presenta poros intercristalinos, lo que indica un proceso de formación complejo que involucra la precipitación de material calcáreo en una matriz de textura fina. En la Figura 5.36 a se observan poros, los cuales pueden estar rellenos por la recristalización de otros minerales o por fluidos que migraron a través de los poros intercristalinos. También, se encontraron partículas prismáticas cuya longitud es de aproximadamente 18 µm, estas con consistentes con minerales como el cuarzo, lo que sugiere una posible contribución de material detrítico a la formación de la roca [79].

La presencia de partículas con tamaños aproximados de 6 µm, visibles en la figura 5.36 d, indica la presencia de otros minerales en la matriz de la roca. Esto fue confirmado por el análisis MEB, que mostró partículas pseudomorfas consistentes con las observaciones en las láminas delgadas [80], [81]. Dado el origen de la muestra de La Casita, identificada como

una arenisca arcillosa, es posible que las observaciones en la lámina delgada no sean tan definidas debido a la naturaleza laminar de su matriz [80].



Figura 5.36 Análisis de lámina delgada con microscopio petrográfico de la muestra LCa.

La formación Cahuasas, poco estudiada en términos petrofísicos y geoquímicos, mostró una amplia diversidad mineralógica y estructural a través de las técnicas de caracterización empleadas en este estudio. El análisis petrográfico de las láminas delgadas de esta formación confirma la presencia de una variedad de minerales, incluyendo minerales con formas cristalinas bien definidas, lo que sugiere un proceso de formación diversificado y dinámico que ha dado lugar a la formación de esta roca (Figura 5.37 a-l). Además, las características mineralógicas elucidadas mediante el análisis DRX, EDS y FT-IR coinciden con la composición de la bauxita. De acuerdo con la literatura, la bauxita contiene gibbsita, diáspora, goetita y otros minerales que le confieren características complejas, en concordancia con los difractogramas obtenidos [82].

La diversidad mineralógica de Cahuasas incluye principalmente gibbsita y caolinita, con presencia menor de cuarzo, diásporo y calcita. El análisis petrográfico de las láminas delgadas se observa en la figura 5.37 a-l, en donde destaca la presencia de gibbsita, bohemita y goetita. Estas características son consistentes con los hallazgos que reportan en un depósito de bauxita de Sangarédi, Republica de Guinea, en donde predomina la gibbsita con un 91.85 % en peso [83]. Bajo el microscopio, se observó una amplia gama de colores (pleocroísmo) y formas distintas en su mineralogía bajo el microscopio (Figura 5.37 a-l) debido a la absorción selectiva de la luz según la orientación cristalina de los minerales [84],[85]. Las observaciones petrográficas revelaron texturas y estructuras variadas, como formas elípticas y coloidales de la gibbsita, similares a las observaciones del análisis de láminas delgadas que se hicieron en bauxitas lateríticas del depósito de Kachch, India, donde también observaron formas oolíticas con núcleos de goethita y bandas de distintos colores que reflejan la precipitación de óxidos de aluminio, hierro y titanio [86].

En la Figura 5.37 d, se identificaron fracturas que atraviesan la parte de la matriz de la roca, la extensión de aproximadamente 2 mm de una fractura específica indica que estas estructuras también contribuyen a la porosidad secundaria de la roca, sugiriendo procesos de deformación y fracturamiento durante su historia geológica la cuál ha sido descrita como el basamento en la cuenta Tampico-Misantla [9], y que en consecuencia es afectada por toda la columna estratigráfica que se encuentra por encima de dicha formación [87].

La presencia de minerales como la gibbsita, caolinita y goethita sugiere que Cahuasas tiene el potencial para facilitar la precipitación de nuevos minerales cuando se inyecta CO_2 gracias a que dichos minerales pueden reaccionar con el CO_2 formando carbonatos estables y contribuyendo con su captura y almacenamiento. Además, es importante destacar que la porosidad intercristalina y la porosidad por fracturamiento, son aspectos relevantes para ser considerados como buenos prospectos para la captura de CO_2 porque facilita la difusión y la absorción de fluidos y esto le atribuye a ser una opción prometedora para la captura y almacenamiento de CO_2 , sin embargo, su complejidad también limita el entendimiento de los mecanismos de reacción que se llevan a cabo para lograrlo. En la Figura 5.37 h, se observó una estructura que podría corresponder a un fósil de un haplophragmóide cuyo diámetro aproximado es de 63 µm. Este fósil es coherente con la edad geológica de Cahuasas y que sugiere que estos organismos podrían haber habitado en la cuenca Tampico-Misantla durante el Jurásico Medio [57][2]. Los haplophragmóides son foraminíferos que se encuentran en sedimentos de origen marino y que proporcionan información paleoambiental valiosa [88][89]. La bauxita es una roca que se forma por la meteorización de rocas con un alto contenido de aluminosilicatos bajo condiciones climáticas tropicales, durante el proceso de formación de minerales como la gibbsita, bohemita y goethita, es posible la preservación de fósiles bajo condiciones de sedimentación y diagénesis adecuadas, por lo tanto, la presencia de estructuras fosilíferas refuerza la idea de un entorno de procesos de formación complejos, que resaltan la importancia de continuar con estudios más a fondo que permitan entenderlos [86].



Figura 5.37 Análisis petrográfico de láminas delgadas de la formación Cahuasas

5.1.6 Análisis de la superficie específica con el método (BET).

En este capítulo se presentan los resultados del análisis de la superficie específica mediante el método BET para las 7 formaciones geológicas estudiadas: ZUL, A_N, T_I, S_A, Abr, LCa y Cah. Además, se incluye la muestra Abr BMO (bajo contenido de materia orgánica) para evaluar la influencia de la materia orgánica en los procesos de adsorción.

Los resultados del análisis de la superficie específica de las rocas analizadas con el método BET se muestra en la Tabla 5.3. En ella se observa que las muestras LCa y Cah tienen las áreas superficiales más grandes, lo que sugiere una mayor capacidad de adsorción. Por otro lado, T_I tiene el diámetro de poro más grande y las muestras Zul, S_A y Abr tienen valores de más bajos que no alcanzan ni $0.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ del área superficial de los poros en comparación con el resto de las muestras.

Muestra	BET área superficial (m²g⁻¹)	Área superficial de poro (m²g-¹)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
Zul	0.414	0.380	3.788	0.002
A_N	0.818	0.486	3.6	0.002
T_I	0.304	0.245	4.253	0.001
S_A	0.625	0.368	3.605	0.002
Abr	0.611	0.436	3.587	0.001
Abr BMO	0.744	0.442	4.327	0.001
LCa	2.039	4.402	4.638	0.016
Cah	1.954	3.310	3.635	0.008

Tabla 5.3 Resultados del análisis de superficie específica de las 7 formaciones geológicas.

El análisis del área superficial y el diámetro de poro se observa en la Figura 5.38, donde las rocas carbonatadas con alto contenido de dolomita de T_I y S_A tienen menor área superficial. Sin embargo, no se descarta la porosidad de estas, pero son potencialmente menos permeables que las muestras LCa y Cah. En los análisis FT-IR, SEM-EDS y DRX se ha destacado que estas muestras tienen características que difieren tanto en sus características físicas como en las químicas. En el caso de La Casita, se clasificó como una arenisca, estas rocas se caracterizan por ser rocas porosas y permeables debido a que están conformadas por la litificación de sedimentos tamaño arena, lo que les atribuye la porosidad y la permeabilidad. La permeabilidad está relacionada con la conectividad de los poros y el tamaño de los poros [19].

Se observó también que las curvas de Cah y LCa se estabilizan después de los primeros 50 nm, esto quiere decir que la mayoría de su área superficial se debe a poros de este tamaño y, por lo tanto, la distribución corresponde a mesoporos y algunos macroporos. El resto de las muestras tienen curvas más planas, con una contribución de poros de mayor tamaño a la superficie total mucho menor que las dos anteriores (Cah y LCa), y que los microporos y mesoporos son los que predominan en las rocas carbonatadas (Zul, A_N, T_I, S_A y Abr), esto no las descarta como rocas que tienen capacidad de adsorción, sin embargo, su capacidad es significativamente menor que la de Cahuasas y LCa [90], [91], [92].



Figura 5.38 Análisis del área superficial y el diámetro de poro de las 7 formaciones geológicas.

Es importante destacar los resultados de Cah y LCa, porque este análisis permitió seleccionar LCa como una muestra con buenas posibilidades para la captura de CO₂ debido a su buena capacidad de adsorción de nitrógeno, lo cual se considera como uno de los parámetros más importantes para lograr la captura del CO₂ en la roca.

Las rocas carbonatadas (Zul, A_N, T_I, S_A y Abr) se caracterizan por tener una estructura porosa que incluye principalmente mesoporos y algunos macroporos. Estas rocas tienen una buena capacidad para almacenar fluidos como agua e hidrocarburos. De acuerdo con el análisis de las isotermas de adsorción de nitrógeno de las 7 formaciones y los resultados del volumen de los poros (alrededor de 0.002 cm³g⁻¹) de la Figura 5.39 y Figura 5.40. Estas rocas muestran un volumen de adsorción de medio a alto, indicando su buena capacidad de adsorción. Las muestras T_I y S_A, a pesar de tener una menor área superficial, muestran una estructura porosa que sugiere una permeabilidad limitada [91].

Por otro lado, las rocas no carbonatadas como (LCa y Cah) presentan una mayor variabilidad en su estructura porosa y muestran una alta capacidad de adsorción porque su estructura es mesoporosa y macroporosa, lo que indica una alta porosidad y permeabilidad.

La forma de las isotermas de adsorción de nitrógeno proporciona información valiosa sobre la morfología y la estructura porosa de las rocas. Las isotermas se clasifican en diferentes tipos, cada uno refleja la naturaleza de la adsorción y la desorción de los gases [93]. Los resultados de las muestras de las 7 formaciones indican isotermas de tipo III y IV principalmente.

- Tipo III: son isotermas de materiales mesoporos y microporosos. Muestran una adsorción continua sin una meseta claramente definida, debido a que no logra saturarse fácilmente.
- Tipo IV: son isotermas con un bucle de histéresis asociado con la capilaridad en los mesoporos [90], [91].



Figura 5.39 Isotermas de adsorción de nitrógeno de las 7 formaciones geológicas antes de la inyección de CO2

En la Figura 5.40 Isotermas de adsorción de nitrógeno de las 7 formaciones geológicas antes de la inyección del CO₂. Se observan isotermas de tipo IV de las muestras LCa y Cah con un bucle de histéresis pronunciado que indica que la muestras tienen una estructura mesoporosa y macroporosa que se asocia con una alta capacidad de adsorción. La muestra Zul también tiene una forma similar de isoterma, aunque su comportamiento es más gradual, lo que sugiere una capacidad de adsorción limitada con mesoporos y macroporos, y si recordamos que Zul, A_N y Abr rocas tienen un potencial generador de hidrocarburos muy alto, podemos atribuir esta limitante de adsorción a la presencia o saturación de materia orgánica en los poros.

Por otro lado, las muestras A_N, Abr, S_A y T_I muestran isotermas de tipo III, indican la presencia de mesoporos que tienen una capacidad de adsorción de media a alta. Este comportamiento es consistente con estudios previos donde las isotermas están asociadas con

poros tipo "slit shaped" y "ink bottle". Los poros tipo "slit shaped" son poros cuya estructura es uniforme y alargada, por lo tanto, la desorción y la adsorción es más directa y la histéresis es diferente a la de los poros tipo "ink bottle". Un ejemplo son las muestras T_I y S_A, estas tienen un área superficial menor pero poros más grandes, por lo tanto el comportamiento de adsorción y desorción es más uniforme que en aquellos en donde los poros sufren un estrechamiento (Figura 5.40) [94],[95].



Figura 5.40 Isotermas de adsorción de nitrógeno de las 7 formaciones geológicas antes de la inyección del CO2

Los poros tipo "ink bottle" son poros que tienen una sección más estrecha (cuello) que se conecta con una sección más ancha, debido a esto, la desorción se ve afectada por el bloqueo en el cuello del poro. Dicha característica es de relevancia ya que las muestras LCa y Cah tiene una capacidad de adsorción alta debido a que tienen estructuras mesoporosas y macroporosas, sin embargo, pueden experimentar fenómenos de cavitación debido a su alta área superficial y volumen de poro. Además, estas rocas al ser más complejas fisicoquímicamente, debido a las arcillas y minerales siliciclásticos presentes, influyen significativamente en la complejidad de los poros. También el efecto de la dolomitización incrementa los poros porque se forman poros intercristalinos como resultado de la sustitución del Ca²⁺ por el Mg²⁺, reduciendo el volumen y creando espacios porosos en la roca.

Al comparar las muestras Abr y Abr BMO, se observa que los resultados de las isotermas y los parámetros del área superficial BET son similares, comparten una estructura mesoporosa con volúmenes de poro similares (0.001 cm³/g) y áreas superficiales análogas, 0.611 m²/g para Abr y 0.744 m²/g para Abr BMO. La diferencia radica en que Abr BMO tiene un bajo contenido de materia orgánica, sin embargo, el incremento de adsorción en ambos casos es gradual. A pesar de no haber diferencias significativas, la capacidad de adsorción difiere al momento de interactuar con el CO₂.

A continuación, se presenta el análisis detallado de cada muestra en forma de tabla para una mejor compresión de los resultados obtenidos, se incluyen las muestras analizadas, los parámetros del área superficial BET, el diámetro del poro, el volumen de adsorción, el tipo de estructura e isoterma correspondiente (Tabla 5.4) [91], [96].

Muestra	Área superficial BET (m²/g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de adsorción (cm³/g)	Estructura	Tipo de isoterma	Observaciones
Cah	3.31	3.635	Alto (~15 cm³/g)	Mesoporosa, macroporosa	Tipo IV	Incremento significativo a $P/P_0 > 0.8$, alta capacidad de adsorción.
LCa	4.402	4.638	Alto (~12 cm³/g)	Mesoporosa, macroporosa	Tipo IV	Aumentoconstanteconincrementonotable a $P/P_0 > 0.8$,altacapacidadadsorción.
Abr	0.436	3.587	Medio (~1.2 cm ³ /g)	Mesoporosa	Tipo III	Incremento gradual a $P/P_0 > 0.6$, adsorción moderada, sin histéresis
Abr BMO	0.442	4.327	Medio (~1.4 cm ³ /g)	Mesoporosa	Tipo III	Incremento gradual a $P/P_0 > 0.6$, adsorción moderada, sin histéresis
S_A	0.368	3.605	Medio (~1.5 cm³/g)	Mesoporosa	Tipo III	Incremento gradual y notable a altas presiones relativas, capacidad de adsorción moderada.
T_I	0.245	4.253	Bajo (~0.8 cm³/g)	Mesoporosa	Tipo III	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
A_N	0.486	3.6	Medio (~1.4 cm ³ /g)	Mesoporosa	Tipo III	Comportamiento gradual, capacidad de adsorción moderada.
Zul	0.38	3.788	Medio (~1.6 cm ³ /g)	Mesoporosa, macroporosa	Tipo IV	Incremento gradual a $P/P_0 > 0.6$, capacidad de adsorción media.

Tabla 5.4 Resultados del análisis de superficie específica de sólidos por el método BET de las muestras Zul, A_N, T_I, S_A, Abr, Abr, BMO, LCa y Cah.

En la Figura 5.41 se muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras de la formación El Abra con alto contenido de materia orgánica (Abr AI) y bajo contenido de materia orgánica (Abr BMO AI) antes de la inyección de CO₂. El aumento gradual en el

volumen de adsorción de Abr y Abr BMO sugiere una estructura mesoporosa, común en este tipo de rocas, los poros son de tamaño intermedio y, por lo tanto, tienen la capacidad de adsorber gas.



Figura 5.41. Isotermas de la formación El Abra con bajo contenido de MO (Abr BMO AI) y el Abra con alto contenido de MO (Abr AI) antes de la inyección de CO₂.

La forma de las isotermas corresponde al tipo IV, característico de materiales mesoporosos con un bucle de histéresis moderado, con poros heterogéneos en tamaño y forma. La similitud de ambas histéresis, sugieren que el contenido de materia orgánica no impacta de manera significativa la capacidad de adsorción o la forma de los poros en la roca, sin embargo, sí puede influir en la química de los mecanismos de interacción roca-fluido-CO₂ lo cual es relevante para aplicaciones de captura de CO₂.

5.2 Caracterización de la materia orgánica

En esta sección se discuten los resultados de la caracterización de la materia orgánica obtenida de las rocas con potencial generador de hidrocarburos alto y medio implementando la técnica de extracción soxhlet, posteriormente se analiza de forma independiente de la roca para conocer sus características químicas a partir de diferentes técnicas de caracterización.

5.2.1 Extracción soxhlet

Posterior a la extracción de la materia orgánica con diclorometano, heptano y hexano, se obtuvieron soluciones con diferentes tonalidades que varían y que en la mayoría de los casos toman una tonalidad marrón y las cantidades variaron dependiendo del tipo de compuestos disueltos de cada roca (Figura 5.42).



Figura 5.42 Fracciones obtenidas de las 5 formaciones geológicas al finalizar la evaporación de los eluyentes.

En la Tabla 5.5 se reporta la cantidad de materia orgánica extraída de los 500 mg de sustrato utilizados y el porcentaje que representa del total de muestra, en donde se observa que la formación de Agua Nueva tiene una gran cantidad de hidrocarburos, alcanzando poco más del 26 % del total de muestra. Por otro lado, de Zuloaga se logró extraer casi un 20 % y del El Abra una concentración menor al 5%, La Casita 2.5 % y San Andrés fue menor al 1 %. Por lo tanto, es importante resaltar que estas extracciones están relacionadas con el potencial

generador de hidrocarburos de cada roca y que en el caso de La Casita y San Andrés es medio y bajo, respectivamente. Esta información es importante ya que nos permite entender si el contenido de materia orgánica puede afectar o influir en los mecanismos de reacción para lograr la carbonatación mineral del CO₂.

Sustrato	MO (mg)	% del total		
A_N	131.8	26.3		
Zul	92.2	18.4		
Abr	21.9	4.3		
LCa	12.7	2.5		
S_A	1.7	0.3		

5.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros FT-IR de la fracción orgánica de las rocas, obtenida por el método Soxhlet, muestran una serie de señales correspondientes a diferentes grupos funcionales presentes en los extractos de muestras de Zuloaga, Agua Nueva, San Andrés, El Abra y La Casita (Figura 5.43). En la Tabla 5.6 se indican las principales señales observadas en los espectros en donde las asignaciones se presentan en orden descendente de número de onda (cm⁻¹). La señal en la banda de 5072 cm⁻¹ corresponde a la flexión de los grupos metilo (CH₃), seguida por la señal de 3472 cm⁻¹, que corresponde al estiramiento de los grupos funcionales O-H, indicando la presencia de grupos hidroxilo en las muestras. Luego, la señal de 2866 cm⁻¹ se asigna a la flexión de los grupos metileno (CH₂), seguida por la señal de 1718 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento da presencia de enlaces dobles carbono-carbono en las muestras. La señal de 1473 cm⁻¹ se asigna al estiramiento del enlace C-O, indicando la presencia de grupos carbonilo o éter, seguida por las señales de 1200 cm⁻¹, 748 cm⁻¹ y 522 cm⁻¹, que se asignan al estiramiento del enlace C-H, confirmando la presencia de grupos alquilo en las muestras. Estas asignaciones proporcionan información valiosa sobre

la composición química de las muestras de roca y pueden ayudar a caracterizar su origen y propiedades.



Figura 5.43 Espectros FT-IR de las extracciones de la materia orgánica obtenida por el método soxhlet de las 5 formaciones con potencial generador de hidrocarburos.

Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad	Asignación	
5072	Intensa	CH ₃ Flexión	
3472	Ancha y media	O-H Estiramiento	
2866	Débil a Media	CH ₂ Flexión	
1718	Intensa	C=C Estiramiento	
1473	Media	C-O Estiramiento	
1200	Media	C-H Estiramiento	
748	Media	C-H Estiramiento	
522	Débil	C-H Estiramiento	

Tabla 5.6 Asignaciones de las principales señales de los espectros FT-IR de los 5 extractos.

5.2.3 Espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los resultados del análisis RMN (Figura 5.44) indican la presencia de cuatro principales grupos funcionales en los espectros de las cinco formaciones (Zuloaga, Agua Nueva, San Andrés, El Abra y La Casita). Estos grupos funcionales incluyen compuestos aromáticos, nafténicos, derivados oxigenados y alquilo. En el recuadro azul, se señala la zona de compuestos aromáticos presentes en las 4 muestras en el intervalo de 6.9 - 7.6 ppm [97], excepto en Agua Nueva en la que predominan los compuestos nafténicos y derivados oxigenados. Es importante tomar en cuenta que, aunque la cantidad de protones está relacionada con la intensidad de la señal, no se descarta la presencia de aromáticos.

Además, se observaron desplazamientos característicos en las señales de los espectros RMN de las cinco formaciones geológicas. Estos desplazamientos indican la presencia de derivados alquilo con señales muy similares en valores de desplazamiento, que van desde 0.7 hasta 1.8 ppm [58]. También se identificaron señales de grupos carbonilo, con desplazamientos en el rango de 2.1 a 2.5 ppm, así como derivados oxigenados con desplazamientos en el intervalo de 2.51 hasta 4.59 ppm [98]. Estos resultados sugieren una composición química compleja y diversa en las muestras analizadas, con la presencia de distintos grupos funcionales que pueden tener implicaciones importantes para la caracterización y compresión de las propiedades geológicas y petrolíferas de las formaciones estudiadas.



Figura 5.44 Espectros RMN de las extracciones de la muestra Zul, A_N, S_A, Abr, y LCa.

En conjunto con los resultados del análisis FT-IR y del RMN proporcionan información valiosa sobre la composición y la estructura de la materia orgánica presente en las muestras de roca. Al comparar estos resultados, se observa una correlación entre los grupos funcionales identificados por ambas técnicas analíticas. Por ejemplo, la presencia de grupos metilo (CH₃)

identificados en el análisis FT-IR se confirma por los desplazamientos de señales en el análisis RMN, que muestran la presencia de derivados alquilo con señales similares. Del mismo modo, la presencia de grupos hidroxilo (O-H) identificados en el análisis FT-IR son consistentes con los desplazamientos de señales que indican la presencia de derivados oxigenados en el análisis RMN.

5.2.4 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)

Los espectros UV-vis de la materia orgánica (MO) extraída de las muestras de Zul, A_N, S_A, Abr y LCa se observan en la *Figura 5.45*. Para comprender a fondo las señales presentes en estos espectros y distinguir las señales que son influenciadas por un efecto batocrómico o por el solapamiento entre señales, donde la interacción de ciertos grupos funcionales o condiciones del entorno desplazan las longitudes de onda de absorción hacia valores más altos, modificando así, la apariencia de las bandas de absorción en el espectro UV-vis, fue necesario realizar una deconvolución e identificar las señales con mayor claridad. Se realizó una deconvolución para identificar las características específicas de absorción. En la Tabla 5.7 se muestran las longitudes de onda correspondientes a las señales identificadas en cada muestra [38].

Entre los compuestos identificados se encuentran los compuestos aromáticos (principalmente anillos bencénicos). En las muestras de Zul, A_N, S_A, Abr y LCa, las señales en el rango de longitud de onda de aproximadamente 200 a 300 nm sugieren la presencia de compuestos aromáticos, como anillos bencénicos monosustituidos [99]. Esta observación se correlaciona con los resultados del RMN, que indican la presencia de compuestos aromáticos en los espectros de todas las muestras. Además, la coincidencia de estas señales con las señales de absorción observados en las muestras de roca mediante FT-IR respalda aún más la presencia de compuestos con enlaces dobles carbono-carbono (C=C) en las muestras [100].



Figura 5.45 Deconvolución de los espectros UV-vis de las muestras de MO obtenidas de las 5 muestras con potencial generador de hidrocarburos.

Muestra	Longitud de onda (nm)	Tipo de compuesto				
	220	Compuestos aromáticos				
Zul	241	Compuestos aromáticos				
	267	Compuestos aromáticos				
	283	Compuestos nafténicos monosustituidos o compuestos bencénicos				
	217	Compuestos aromáticos				
A_N	257	Compuestos aromáticos				
	260	Compuestos nafténicos monosustituidos				
S_A	228	Compuestos aromáticos				
	274	Compuestos insaturados				
	306	Compuestos aromáticos				
Abr	228	Compuestos aromáticos				
7101	295	Compuestos insaturados				
LCa	226	Compuestos aromáticos				
	228	Compuestos aromáticos				
	276	Compuestas nafténicos monosustituidos				

Tabla 5.7 Principales señales identificadas en los extractos de las 5 muestras después de la deconvolución.

Además, se identificaron compuestos nafténicos y derivados oxigenados en todas las muestras. Las longitudes de onda de absorción ligeramente más altas, en el rango de 250 a 300 nm, se asocian a la presencia de compuestos nafténicos y sus derivados. En las muestras de Zul, AN, SA, Abr y LCa, son consistentes con los resultados del FT-IR sugieren la presencia de grupos carbonilo o éter, y los desplazamientos característicos en los espectros RMN asociados a derivados oxigenados, lo que respalda la presencia de compuestos nafténicos y derivados oxigenados en las muestras [101], [102].

5.3 Caracterización petrofísica y petroquímica después de la inyección del CO₂ (DI).

En esta sección, se examinan los cambios físicos y químicos que experimentaron las rocas después de someterlas al tratamiento de inyección de CO₂. Las condiciones de presión y temperatura variaron según la muestra y la prueba realizada, como se muestra en la Tabla 5.8.

Para la muestra "Abr", se llevaron a cabo varias pruebas con diferentes condiciones de presión y temperatura. Por ejemplo, en la prueba 4Abr, se aplicaron 980 PSI de presión y 60 °C de temperatura durante 2.5 h, mientras que en la prueba 12Abr, la presión fue de 1280 PSI y la temperatura alcanzó los 98 °C durante 145 h. Algunas pruebas se realizaron con presencia de salmuera, mientras que otras no, lo que permitió identificar la influencia de este fluido en los mecanismos de reacción en las diferentes muestras.

También la muestra "LCa", fue objeto de diversas pruebas con condiciones variadas para complementar la experimentación y poder realizar un análisis comparativo bajo diferentes condiciones, tanto de presión, temperatura y fluidos presentes (salmuera). Con esta muestra se realizaron 6 experimentos. Para las muestras "Cah" y "T_I", se llevaron a cabo pruebas similares con presiones y temperaturas específicas durante 2.5 h.

Las variaciones en las condiciones de presión y temperatura se deben a las características del reactor tipo Batch utilizado, el cual carece de un sistema de control preciso para estos parámetros. Los resultados de caracterización posteriores al tratamiento de inyección de CO₂ presentados en este estudio se basan en la disponibilidad de análisis, los cuales fueron posibles gracias al apoyo de diversas instituciones, principalmente el TECNM, el IPN y UAT.

En general, todas las muestras fueron sometidas a un análisis detallado utilizando diferentes técnicas, como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y análisis de área superficial mediante la técnica BET. Estas

técnicas proporcionaron información crucial sobre los cambios en la estructura y composición de las rocas después del tratamiento de inyección de CO₂.

Muestra	Prueba	t(h)	P (PSI)	T (°C)	Salmuera
	4Abr	2.5	980	60	SÍ
	5Abr	2.5	1250	60	NO
	6Abr	24	1500	60	NO
Abr	7Abr	24	1500	90	NO
	8Abr	24	1500	60	SÍ
	9Abr	24	1500	90	SÍ
	12Abr	145	1280	98	SÍ
Abr (MO nobro)	10Abr	24	1400	60	NO
Abi (MO poble)	11Abr	24	1600	90	NO
	1LCa	2.5	1500	60	SÍ
	2LCa	2.5	1425	110	NO
I Ca	3LCa	24	1700	68	NO
LCa	4LCa	24	1200	108	SÍ
	5LCa	24	1150	90	SÍ
	6LCa	24	2150	86	NO
Cah	1Cah	2.5	1300	60	SÍ
T_I	1T_I	2.5	1840	67	SÍ
S_A	1S_A	2.5	1500	56	SÍ

Tabla 5.8 Condiciones de presión y temperatura de las muestras sometidas al tratamiento de inyección de CO2.

Las primeras observaciones cualitativas muestran cambios evidentes en la coloración de las muestras. En la Figura 5.46 se observan cambios en la coloración de las muestras de El Abra antes y después del proceso de carbonatación, la muestra se torna más blanca después de la inyección del CO₂. Al igual que el Abra, la muestra de La Casita y Cahuasas también cambió de coloración, aunque los cambios no se ven tan marcados en Cahuasas, ambas se tornaron blanquecinas después del proceso de inyección de CO₂. Esto indica la posibilidad de

precipitación de carbonatos u otros cambios químicos o estructurales en la matriz de las rocas, sin embargo, esto se confirmó mediante técnicas de análisis variadas.



Figura 5.46 Muestras de roca de las formaciones El Abra, La Casita (LCa) y Cahuasas (Cah) antes (AI) y después (DI) de la inyección del CO₂

De acuerdo con Gupta y col. [103] después de una o dos semanas, la porosidad y la permeabilidad se reduce en depósitos de carbonato en donde se capturó CO₂. En este estudio, la caracterización petrofísica y petroquímica posterior a la inyección del CO₂ se realizó el análisis aplicando técnicas como FT-IR, DRX, MEB, BET y UV-vis (MO), confirmando cambios químicos y estructurales en las muestras.

5.3.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de rocas (DI).

Los espectros FT-IR de las pruebas realizadas presentaron cambios significativos en varias señales de absorción. A continuación, se discuten los resultados de las pruebas de la formación El Abra, El Abra con bajo contenido de MO, La Casita y Tamaulipas inferior.
• Formación El Abra

Los espectros FT-IR de las muestras de la formación El Abra (Abr-AI) y después de la inyección del CO₂ (4Abr, 5Abr, 6Abr,7Abr, 9Abr) presentaron cambios principalmente en las bandas relacionadas con los compuestos aromáticos, alifáticos y nafténicos que se confirmaron inicialmente, mostrando una disminución en la intensidad de las señales principalmente. Esto se debe a que durante el proceso de la inyección del CO₂, parte de la MO contenida en el espacio poroso de la roca se modifica químicamente al modificarse su estructura química o es expulsado, estos cambios también se confirman con el análisis y la deconvolución de los espectros UV-vis.

La señal original antes de la inyección se identifica con una línea punteada, el resto de las señales son las diferentes pruebas que se realizaron bajo diferentes condiciones de presión y temperatura (Figura 5.47). Al observar las señales en los espectros en las bandas de 1738 cm⁻¹, 1365 cm⁻¹, 1216 cm⁻¹y 521 cm⁻¹ aproximadamente, nos damos cuenta de que existen señales que se intensifican, como en el caso de 4Abr (espectro en color amarillo), y otras que disminuyen su intensidad significativamente y que corresponden a las muestras de 7Abr y 9Abr.

De acuerdo con investigaciones previas sobre la absorción de CO_2 atribuyen el incremento y disminución de la intensidad de las señales debido a la variación en la estructura molecular y las condiciones experimentales, en este caso, estos cambios se atribuyeron a las reacciones entre el CO_2 con los componentes orgánicos e inorgánicos, las condiciones de presión y temperatura que afectan la formación y la estabilidad de los productos de reacción [104], [105], [106], [107], [108].

Los cambios más significativos en los espectros se observaron en las siguientes bandas:

- Las señales en la banda 3417 cm⁻¹ relacionada con vibraciones de estiramiento de grupos hidroxilo, en donde hubo una disminución de la intensidad después de la inyección relacionada con la expulsión de grupos hidroxilo, estos pueden transformarse en otras especies químicas del grupo de los carbonatos, desplazar moléculas de agua y grupos hidroxilo presentes en los poros de la roca, disminuyendo así su intensidad.



Figura 5.47 Espectros FT-IR de las pruebas de la formación El Abra bajo condiciones diferentes de presión y temperatura comparadas con el espectro FT-IR antes de la inyección de CO₂

- En la banda 2927 y 2851 cm⁻¹ (vibraciones de estiramiento de grupos metileno y metilo CH₂ y CH₃) también disminuyeron en su intensidad. La interacción con el CO₂ rompe los enlaces C-H de los compuestos alifáticos, degradando los compuestos iniciales, por lo tanto, la intensidad en estas bandas disminuye.
- La señal en 2510 cm⁻¹ corresponde a vibraciones de estiramiento de C=O del grupo carbonilo, estos grupos al reaccionar con el CO₂ forman carbonatos o bicarbonatos, reduciendo la intensidad de las vibraciones de los carbonilos libres.
- La banda de 1797 cm⁻¹, son vibraciones de estiramiento de compuestos aromáticos de lo dobles enlaces carbono- carbono (C=C) que, al interactuar con el CO₂ a alta presión

y temperatura, se modifican por el rompimiento de sus anillos aromáticos y reducen la intensidad de estas señales.

- La banda 1365 cm⁻¹ asociada con las vibraciones de estiramiento de los grupos C-H en los compuestos alifáticos y nafténicos presentes en la materia orgánica de la roca, al interactuar con el CO₂ se rompen sus enlaces y se liberan compuestos que intensifican estas señales en el espectro FT-IR.
- Vibraciones de estiramiento de C-O en la banda de 1120 cm⁻¹ reaccionan con el CO₂, transformándose en otras especies como los carbonatos, debido a que los enlaces C-O disminuyen, la intensidad en esta banda también.
- Las vibraciones de flexión fuera del plano de los grupos C-O en la banda de 876 cm⁻¹ y 712 cm⁻¹ (vibraciones C-O) disminuyen su intensidad ligeramente debido a que parte de estos compuestos fueron reducidos, degradados, transformados en otros compuestos (calcita o aragonito) o expulsados de la roca durante el proceso de inyección del CO₂ debido a su interacción química, la presión y la temperatura a la que son sometidos [109].
- El incremento en la banda de 521 cm⁻¹ relacionada con vibraciones C-H, dado las condiciones de presión y temperatura (980 PSI, 60 °C), promovió la concentración de estos compuestos en la superficie de la roca sin lograr modificar su estructura.

• Formación El Abra con bajo contenido de materia orgánica (BMO)

Posteriormente, en la Figura 5.48 se presentan los espectros antes y después de la inyección del CO₂ de la misma formación geológica (El Abra) pero con un bajo contenido de materia orgánica (BMO). Esta muestra exhibe cambios mínimos en las señales de sus espectros FT-IR. A diferencia de la muestra anterior, el contenido orgánico es significativamente menor, por lo tanto, la interacción de los compuestos orgánicos con el CO₂ para reaccionar es mínima, además, es indicativo de que la estructura mineral de esta roca es más estable, lo que explica que la alteración de las señales del FT-IR sea menos visible, esto abre la posibilidad de que para este tipo de muestra, sea necesario incrementar el tiempo de interacción roca-fluido-CO₂ para lograr la carbonatación mineral efectiva [110], [111], [112].



Figura 5.48 Espectro FT-IR de 10Abr de la formación El Abra con bajo contenido de MO antes y después de la inyección de CO₂.

• Formación La Casita

En la Figura 5.49 se presentan los espectros FT-IR de las pruebas de la formación La Casita antes y después de la inyección de CO₂. Las muestras 1LCa y 2LCa bajo condiciones diferentes de presión y temperatura se comparan con el espectro FT-IR antes de la inyección (LCa-AI). A continuación, se discuten la elucidación de las señales más significativas en donde se tuvo un efecto de disminución o aumento en la intensidad:

Las señales en las bandas de 3455 cm⁻¹ y 3433 cm⁻¹ relacionadas con vibraciones de estiramiento de grupos hidroxilo (-OH) disminuyen en su intensidad significativamente debido a una transformación o expulsión de estos compuestos de la matriz de la roca, esto se debe a la formación de carbonatos o el desplazamiento de fluidos.

- Las vibraciones de estiramiento de los grupos metileno (CH₂) en la banda de 2877 cm⁻¹ también disminuyen por la ruptura de los enlaces C-H promovida por la interacción con el CO₂ y la degradación de compuestos alifáticos.
- En la banda 1430 cm⁻¹ se observa la disminución de la intensidad que sugiere que los grupos carbonilo (C=O) reaccionaron con el CO₂ formando nuevos compuestos del grupo de los carbonatos al igual que los compuestos minerales del grupo de los silicatos de las bandas en 584 cm⁻¹.

Entre las señales que experimentan un aumento en su intensidad encontramos lo siguiente:

- Las bandas 2250 y 2098 cm⁻¹ son nuevas señales que no estaban presentes antes de la inyección del CO₂ y que se atribuyen a la formación de nuevos compuestos.
- En la banda 1730 cm⁻¹ existe un incremento ligero asociado con vibraciones de estiramiento C=O, que confirma la formación de nuevos carbonilos como resultado de la interacción con el CO₂.
- La señal en 1060 se ve desplazada hasta 1004 cm⁻¹ además del incremento en su intensidad, esto sugiere cambios en la composición mineral relacionado con la formación de nuevos silicatos o transformación de los existentes.
- El aumento significativo en 745 cm⁻¹ y 690 cm⁻¹ de los grupos relacionados con el ion carbonato en nuevos compuestos que pueden ser del mismo grupo como el aragonito o vaterita al interactuar con el CO₂ [109].



Figura 5.49 Espectro FT-IR de 1LCa y 2LCa de la formación La Casita antes y después de la inyección de CO2.

Los espectros FT-IR de la prueba realizada con la roca de la Formación Tamaulipas (T_I) antes y después de inyectar el CO₂ se presentan en la Figura 5.50. De acuerdo con los cambios de intensidad en las señales, en general, esta muestra disminuyó su intensidad en todo el espectro y se determinó lo siguiente:

- En la banda 3465 cm⁻¹ hubo una disminución significativa de intensidad de las señales relacionadas con las vibraciones de estiramiento de los grupos (-OH), al igual que las muestras anteriores, sufrieron una transformación en nuevos compuestos, o bien, estos compuestos fueron expulsados de la roca.
- En 2858 cm⁻¹, las vibraciones asociadas al estiramiento de los grupos metileno (CH₂) disminuyeron, indicando la ruptura de los enlaces C-H debido a la interacción con el CO₂, resultando en la degradación de compuestos alifáticos.

- Las señales de las vibraciones de estiramiento de los enlaces del grupo de carbonilos
 C=O también disminuyeron en intensidad, esto indica que estos grupos se transformaron en nuevos compuestos como carbonatos y bicarbonatos.
- También la disminución de la intensidad de las señales en la banda de 1797 cm⁻¹ de las vibraciones de estiramientos de los dobles enlaces C=C en compuestos aromáticos por la ruptura de sus enlaces al interactuar con el CO₂ a alta temperatura y presión.
- En la banda 1435 cm⁻¹ asociada con vibraciones de estiramiento de los grupos C=O disminuye por la reducción en la cantidad de carbonatos presentes, debido a la disolución de estos compuestos al interactuar con el CO₂.
- Finalmente, en las bandas 711 y 874 cm⁻¹ relacionadas con las vibraciones de los grupos carbonato (CaCO₃) presentaron una reducción de su intensidad, esto se debe a la disolución de estos compuestos en la interacción con el CO₂.



Figura 5.50 Espectro FT-IR de T_I de la formación Tamaulipas Inferior antes y después de la inyección de CO2

En el caso de T_I se determinó que esta roca es más susceptible a procesos de disolución y a la reducción o expulsión de compuestos orgánicos como resultado de la interacción rocafluido-CO₂, como sucede principalmente en rocas que tienen un alto contenido de carbonatos como las calizas o lutitas con alto contenido de materia orgánica como las lutitas bituminosas[108][112].

5.3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) (DI).

El análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) proporciona imágenes detalladas de la superficie de las muestras, permitiendo visualizar los cambios en la morfología de las muestras. A continuación, se presentan y analizan las imágenes MEB de las formaciones El Abra, La Casita y Cahuasas antes y después de la inyección de CO₂.

La Figura 5.51 presenta una comparativa de las muestras antes y después de la inyección del CO₂. Las imágenes MEB de todas las formaciones geológicas estudiadas revelan que la inyección del CO₂ afecta significativamente la morfología, a excepción de Cahuasas. Esta muestra, al ser una roca mineralógicamente más compleja, fue más difícil diferenciar los cambios ocurridos tanto físicos como químicos con las técnicas de caracterización utilizadas, por lo tanto, fue uno de los motivos que permitieron elegir las muestras que se consideraron en la matriz experimental.

Abr y LCa presentan cambios superficiales en la textura ya que previo a la inyección del CO₂ tienen una textura más compacta y uniforme. Posteriormente, en las imágenes se observa una textura rugosa y con algunas fracturas relacionadas con procesos de disolución y recristalización de minerales y su interacción con la materia orgánica, tal y como se ha descrito en los cambios de las intensidades de las señales en los espectros FT-IR, permiten comprender la capacidad, las condiciones y la estabilidad de estas formaciones para la captura de CO₂.



Figura 5.51 Comparación de las fotomicrografías MEB antes (AI) y después (DI) de la inyección de CO₂.

Estos resultados son consistentes con los procesos de carbonatación observados en otras investigaciones en donde resaltan la importancia de la inyección del CO₂ como método para la mitigación del cambio climático [108], [113], [114].

En la Figura 5.52 se presentan las fotomicrografías MEB de la prueba 4Abr comparada con Abr AI. En las imágenes c-f es evidente la alteración en la morfología de las partículas. Las partículas perdieron parte de la angulosidad que tenían antes de la inyección (AI) y que se clasificaron como partículas euhedrales. Las partículas de 4Abr son mayormente hipidiomorfas (algunas caras están bien formadas) y xenomorfas (con caras irregulares), lo que permitió confirmar que la muestra experimentó procesos de disolución y reprecipitación de minerales, principalmente del grupo de los carbonatos como calcita y minerales polimorfos como la vaterita y el aragonito. Además, en Abr AI se observa la predominancia de partículas con tamaños superiores a los 5 μ m y en 4Abr prevalecen tamaños inferiores a los 5 μ m [115], [116].



Figura 5.52 Imágenes MEB de la formación El Abra (Abr AI y 4Abr DI) antes y después de la inyección de CO₂. Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas y la superficie de la roca.

A continuación, se presenta el análisis detallado de la muestra 5Abr comparada con Abr AI en la Figura 5.53 en donde se observan cambios significativos también relacionados con la disminución del tamaño de las partículas por debajo de los 5 μ m, además de la forma de las partículas que inicialmente eran principalmente euhedrales y que pasan a ser principalmente partículas semi angulosas y algunas hipidiomorfas como se observa en las fotomicrografías de la Figura 5.53 e y f.



Figura 5.53 Imágenes SEM de la formación El Abra (Abr AI y 5Abr DI) antes y después de la inyección de CO₂. Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas, mostrando la formación de nuevas estructuras minerales.

En la Figura 5.54 se presentan las fotomicrografías MEB de la prueba 6Abr comparada con Abr AI. Estas revelan cambios importantes en la morfología de las partículas después de la inyección. En comparación con las partículas euhedrales de Abr AI de la Figura 5.54a y b, podemos notar la muestra 6Abr en las imágenes c y e tienen una morfología alterada en la forma de sus partículas, reduciendo su angulosidad original, con formas semi redondeadas y con bordes menos definidos, indicativos de procesos de disolución y recristalización de minerales amorfos. En el recuadro de la Figura 5.54c se observan partículas hipidiomorfas aglomeradas cuyos tamaños son alrededor de 10 μ m, en recuadro de la imagen 5.54f se observan minerales recristalizados con tamaños por debajo de 1 μ m consistentes con minerales amorfos reportados por otros autores sobre la mineralización del CO₂.



Figura 5.54 Imágenes SEM de la formación El Abra (Abr AI y 6Abr DI) antes y después de la inyección de CO₂. Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas, mostrando la formación de nuevas texturas.

A continuación, en la Figura 5.55, se presenta el análisis de la muestra 7Abr comparada con Abr AI. En las fotomicrografías MEB también se revelan cambios significativos en la morfología de las partículas después de la inyección a presión y temperatura más altas (1500 PSI, 90°C) a las que fueron sometidas las muestras anteriormente descritas. En este caso, las partículas se muestran más compactas y aglomeradas, además las partículas conservan algunas caras bien definidas (Figura 5.55d y f). Sin embargo, son principalmente hipidiomorfas y xenomorfas (Figura 5.55c y e), en ambos casos, estos cambios se deben tanto a procesos de disolución como de precipitación de nuevos minerales con bordes más semirregulares como se destaca en el recuadro amarillo, que promueve cambios en las estructuras y por lo tanto en la textura por la interacción con el CO_2 .



Figura 5.55 Imágenes SEM de la formación El Abra (Abr AI y 7Abr DI) antes y después de la inyección de CO₂. Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas, mostrando la formación de nuevas texturas.

La muestra 8Abr fue tratada a 1500 PSI y 60 °C; a diferencia de la muestra anterior (7Abr), se utilizó salmuera durante la inyección de CO₂. En la Figura 5.56 se muestran los cambios morfológicos acontecidos en la muestra 8Abr, observándose principalmente cambios en la rugosidad y una textura desordenada debido a procesos de disolución y recristalización de minerales más pequeños.

En las imágenes c y d, se observa una textura más rugosa y desordenada en comparación con las imágenes Abr AI. Las partículas presentan bordes irregulares y signos de disolución. En la imagen d, en el área resaltada en el recuadro amarillo muestra partículas que parecen haber sido afectadas por procesos de recristalización.

En la Figura 5.56 e y f (círculo amarillo), se muestran conglomerados de partículas más pequeñas sobre la superficie de partículas de mayor tamaño, indicando procesos de precipitación de nuevos minerales. Estos minerales son amorfos, tienen una textura irregular, sin embargo, en el recuadro amarillo se destacan algunos minerales que siguen conservando sus formas euhedrales con tamaños promedio a los que tiene Abr AI ($\sim 5\mu$ m).

En la Figura 5.56e, se destaca en el recuadro blanco, la acumulación de pequeñas partículas que son el resultado de los iones liberados que precipitaron como pequeñas partículas, además de este proceso, también los bordes semi-redondeados de las partículas de mayor tamaño, las cuales, como se ha mencionado anteriormente.



Figura 5.56 Imágenes SEM de la formación El Abra (Abr AI y 8Abr DI) antes y después de la inyección de CO₂. Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas, mostrando la formación de nuevas texturas.

En las fotomicrografías de la Figura 5.57 se presentan los cambios morfológicos de la muestra 9Abr, que fue tratada a 1500 PSI y 90 °C, con la presencia de salmuera durante la inyección de CO₂. En las imágenes c y d, se puede observar cambios significativos en la textura, notándose más irregular en comparación con las imágenes Abr AI (Figura 5.57a y b). Se observaron partículas idiomorfas, xenomorfas y signos claros de disolución. En la imagen d, el área resaltada en el círculo amarillo muestra partículas aglomeradas por procesos de recristalización.

Las imágenes e y f también muestran conglomerados de partículas más pequeñas en la superficie de las partículas de mayor tamaño, indicando procesos de precipitación de nuevos minerales. En el recuadro blanco de la Figura 5.57e se destaca la presencia de partículas en

las que se observa la acumulación de minerales irregulares cuyo tamaño es inferior a 2 μ m, mientras que la imagen f, con el círculo amarillo, resalta la formación de nuevas estructuras minerales con formas más definidas como las de la calcita de aproximadamente 4 μ m.



Figura 5.57 Imágenes SEM de la formación El Abra (Abr AI y 9Abr DI) antes y después de la inyección de CO₂. Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas, mostrando la formación de nuevas texturas.

Al analizar la muestra 7Abr y 9 Abr, cuya diferencia es el uso de salmuera, se observaron cambios notables, como partículas compactas y aglomeradas en 7Abr con tamaños superiores a 5µm, La mayoría de sus partículas se observan hipidiomorfas y xenomorfas con pocas señales de recristalización de minerales, en comparación con 9Abr, en la que se nota la acumulación de pequeñas partículas aglomeradas, que le aportan una morfología rugosa e irregular, con algunos minerales bien definidos. Estas observaciones indican que la salmuera intensifica los procesos de disolución y recristalización, tal como se ha reportado en otras investigaciones [117], [118], [119].

Además, con la finalidad de entender los mecanismos roca-fluido-CO₂ y la influencia de la materia orgánica se presentan los resultados de las micrografías de Abr BMO comparada con

Abr ambas AI y posteriormente la comparación de Abr BMO después del proceso de inyección del CO₂.

En la Figura 5.58 se presentan las fotomicrografías MEB comparativas entre rocas de la misma formación geológica, pero con diferencias significativas en su contenido de materia orgánica (MO) en donde resalta en a y b el tamaño de las partículas, estas tienen una variabilidad mayor en cuanto a la forma. En Abr BMO tiene una textura sacaroidea (Figura 5.58b) con partículas de tamaños inferiores a los 5 μ m [120].

Las imágenes de la Figura 5.59 son las amplificaciones de Abr BMO en donde se distinguen más a fondo los detalles variabilidad de la forma de sus partículas, se observan partículas que conservan formas redondeadas, idiomorfas y euhedrales con caras planas y geométricas (Figura 5.59d).



Figura 5.58 Imágenes MEB de la formación El Abra, Abr AI (a y c) comparada con una roca con bajo contenido de materia orgánica (Abr BMO) sin inyección de CO₂ (b y d). Las imágenes destacan la estabilidad morfológica y la estructura bien definida de las partículas.

Abr BMO



Figura 5.59 Imágenes MEB de la formación El Abra con bajo contenido de materia orgánica (Abr BMO) sin inyección de CO₂ (b y d). Las imágenes destacan la morfología y variabilidad de la forma de las partículas.

Abr BMO



Figura 5.60 Imágenes MEB de la formación El Abra con bajo contenido de materia orgánica (Abr BMO) sin inyección de CO₂, mostrando detalles de las partículas minerales con formas trigonal, ortorrómbico y hexagonal.

En el caso de Abr, se tienen partículas de calcita con formas que corresponden al sistema cristalino trigonal, a diferencia de Abr BMO que tiene formas tanto del sistema trigonal, como del sistema ortorrómbico y hexagonal, consistentes con minerales polimorfos como el aragonito y la vaterita, cuya composición química es la misma que la calcita (CaCO₃). Estas formas se observan con más detalle en la Figura 5.60 [121], [120].

La muestra 10Abr DI fue tratada sin salmuera a 1400 PSI y 60°C. La Figura 5.61 contiene las fotomicrografías MEB de los cambios morfológicos en la muestra 10Abr comparada con Abr BMO.



Figura 5.61 Imágenes SEM de la formación El Abra (Abr BMO y 10Abr DI) antes y después de la inyección de CO₂. Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas, mostrando la formación de nuevas texturas.

En las imágenes de la Figura 5.61c-f, se observa la alteración en la morfología con el aumento de la rugosidad y una textura sacaroidea e irregular. Los procesos de disolución y recristalización son evidentes en las imágenes d y f en donde se observan marcas y partículas aglomeradas sobre partículas de mayor tamaño (círculos amarillos), además del desgaste en las aristas de las partículas. Sin embargo, algunas partículas conservan sus formas euhedrales, como se observa en el recuadro blanco de la Figura 5.61e, misma que se muestra aumentada en la imagen d, en donde la aglomeración de las partículas se debe a los iones liberados y

precipitados. Estos resultados son consistentes con los resultados que se han reportado en otros trabajos a diferentes condiciones de presión y temperatura [117], [118], [115], [122].

En la Figura 5.62, se presenta la comparación de las micrografías MEB de Abr BMO y 11Abr después de la inyección de CO2, en donde esta última fue tratada sin salmuera a 1600 PSI y 60 °C. En las imágenes se observaron cambios morfológicos significativos (imagen e-f), en donde la textura ha sido modificada y se aprecia la recristalización de minerales amorfos en los recuadros amarillos en la imagen d y f, pero conservándose la forma de algunas partículas euhedrales del sistema ortorrómbico (imagen e y e). Además, en la Figura 5.62 f es notable la evidencia de los procesos de disolución de las partículas (óvalo amarillo).



Figura 5.62 Imágenes SEM de la formación El Abra (Abr BMO y 11Abr DI) antes y después de la inyección de CO₂. Las imágenes resaltan las diferencias en la morfología de las partículas, mostrando la formación de nuevas texturas.

En el recuadro blanco de la Figura 5.62 e, se observa una textura con partículas aglomeradas y desordenadas que le atribuyen una textura sacaroidea e irregular, dichas partículas son el resultado de procesos de reprecipitación de minerales sobre minerales euhedrales, sin embargo, también se observan indicios de procesos de disolución, lo que resulta importante en el impacto de la porosidad y la permeabilidad de la roca.

En la Figura 5.63 se presentan las fotomicrografías MEB de la muestra 1LCa comparada con LCa AI. Estas imágenes proporcionan una visión detallada de los cambios en la morfología de las partículas después de la inyección de CO₂. Para estudiar la influencia de la salmuera en los mecanismos de reacción roca-fluido-CO₂, para 1LCa se utilizó salmuera. Se observa que las partículas tienen una textura con mayor rugosidad y con apariencia porosa con partículas xenomorfas sin forma geométricas bien definidas (Figura 5.63c-f). De acuerdo con algunas investigaciones, los sistemas heterogéneos muestran mayores cambios texturales y mineralógicos en comparación con sistemas homogéneos como en el caso de El Abra, debido a que los carbonatos son sistemas químicamente más estables que las arcillas y otros minerales contenidos en La Casita [3], [123],[124].

En las fotomicrografías de 1LCa se observan partículas aglomeradas (Figura 5.63 b, d y f) que han sido influenciadas por varios factores, entre ellos la presión a la que fue sometida. El CO_2 supercrítico disuelve algunos minerales presentes en la roca y, al disminuir la presión o cambiar las condiciones del sistema, estos minerales comienzan a reprecipitarse, forman aglomerados o reubicándose en otros espacios dentro de la matriz rocosa, o son forzados a juntarse entre sí por efectos de compresión.

También, dichas aglomeraciones pueden ser resultado de la precipitación de nuevos minerales que tienden a acumularse, por el incremento de la temperatura que aumenta la reactividad química y su movilidad, o la presencia de agua que incrementa la cohesión entre partículas.



Figura 5.63 Imágenes MEB de la formación La Casita (LCa AI y 1LCa DI) antes y después de la inyección de CO2.

En la Figura 5.64 se destacan las imágenes de las diferencias morfológicas y texturales de LCa AI y 2LCa, cabe mencionar que, en este caso, no se utilizó la solución de salmuera, lo cual afectó significativamente a la muestra 1LCa. La ausencia de salmuera se refleja en las diferencias en la textura, 2LCa se observa más porosa pero menos compacta en la Figura 5.64 c, pero con signos de disolución y recristalización de partículas con menos grado de aglomeración comparado con 1LCa (Figura 5.63c-d).

En la Figura 5.64(e-f) se muestran partículas alteradas, sin embargo, en 1LCa, la influencia de la salmuera es más evidente con partículas con mayor porosidad posiblemente por la recristalización de nuevos minerales o la disolución de otros. El efecto de la salmuera también se nota en los cambios de 2LCa del análisis BET en donde se presenta un mayor incremento en el área superficial y la disminución en el volumen de poro, lo cual resulta positivo para la carbonatación mineral del CO₂. Estos resultados son consistentes con estudios previos que sugieren que la presencia de salmuera acelera la interacción química roca-salmuera-CO₂, promoviendo la formación de nuevos compuestos minerales pero alterando la roca de manera significativa [125], [126], [127], [128].



Figura 5.64 Imágenes MEB de la formación La Casita (LCa AI y 2LCa DI) antes y después de la inyección de CO₂. Las imágenes destacan las diferencias en la morfología de las partículas y la textura de la roca, mostrando la disolución y recristalización de minerales.

Las fotomicrografías MEB de la formación Cahuasas (Cah AI y Cah DI) se muestran en la Figura 5.65. Previamente se ha mencionado que Cahuasas es una roca con una composición mineralógica compleja, lo que hace que sea difícil discernir claramente los cambios ocurridos antes y después de la inyección de CO₂. Sin embargo, el análisis de las imágenes proporciona información valiosa sobre los posibles efectos de la inyección.

Las imágenes de Cah AI (a-b) muestran una textura variada y con características morfológicamente complejas. En la Figura 5.65a-b se observan partículas xenomorfas con estructuras compactas y laminares con tamaños superiores a los 5 µm. En el caso de Cah DI se observan partículas compactas (Figura 5.65e y d), pero en c se distingue una fractura con recristalización de minerales (recuadro verde) y minerales con formas euhedrales bien definidas (círculos amarillos). Finalmente, en las imágenes c y f se observan partículas con formas laminares con la presencia de minerales arcillosos.



Figura 5.65 Imágenes MEB de la formación Cahuasas (Cah AI y Cah DI) antes y después de la inyección de CO2.

5.3.3 Análisis por difracción de rayos X (DRX) (DI).

El análisis por difracción de rayos X (DRX) es una técnica que permitió identificar y caracterizar los cambios estructurales en las rocas antes y después de la inyección del CO₂. En este capítulo se proporciona información detallada sobre la disposición cristalina y las fases minerales presentes, fundamentales para entender los procesos de precipitación y disolución inducidos por la interacción entre roca-fluido-CO₂. Se presentan los resultados del análisis DRX para las muestras de la formación El Abra (Abr) y LCa sometidas a diferentes condiciones de presión y temperatura, que complementan y sostienen los hallazgos obtenidos mediante FT-IR y MEB, proporcionando una visión integral de los cambios químicos y estructurales inducidos por el CO₂ en estas formaciones geológicas.

La Figura 5.66 muestra los difractogramas de las muestras Abr (4Abr, 5Abr, 6Abr, 7Abr y 12Abr) sometidas a diferentes condiciones de inyección de CO₂ comparadas con la muestra inicial Abr AI. En estos difractogramas (b-d), se amplificaron varias señales específicas para identificar los cambios en las fases minerales. Los espectros muestran señales predominantes

de calcita, especialmente en las reflexiones de (104), (113), y (202). Estas señales indican que la calcita es el mineral que sigue predominando después de la inyección del CO₂.

De acuerdo con el estudio de Bao Lu et al., la temperatura afecta significativamente los procesos de disolución y precipitación de carbonatos, las temperaturas más altas favorecen la velocidad de reacción y la formación de fases más estables como la calcita. En la muestra 7Abr se puede apreciar este efecto, ya que esta muestra se sometió a 1500 PSI de presión y a una temperatura de 90 °C. En los difractogramas se observa la diferencia en la intensidad de las señales comparadas con 4Abr, 5Abr. 6Abr y 12Abr. Estos resultados indican que la formación de calcita es más efectiva en condiciones de alta temperatura y son consistentes con los resultados obtenidos por Bao Lu et al. [129].



Figura 5.66 Difractogramas DRX de la formación El Abra (Abr) antes y después de la inyección de CO2

La temperatura incrementa la energía cinética de los átomos y facilita la reconfiguración de la estructura cristalina de los minerales para dar lugar a nuevas fases favoreciendo su estabilidad [129], [130].

Respecto a los efectos de la presión sobre las muestras en sus respectivos difractogramas, el aumento de la presión también induce la disolución y precipitación de nuevas fases minerales. Además, la presión ejerce un efecto de compactación sobre la roca, reduciendo el tamaño de los poros e incrementando la densidad del material; esto se ve reflejado en el desplazamiento de las señales hacia la derecha (ángulos mayores) debido a diferentes factores como: la presencia de tensiones internas o defectos, la sustitución iónica en la estructura atómica de las muestras, la alteración de los parámetros de la celda unitaria debido a la reducción del espacio entre los planos cristalinos por la compresión ejercida sobre el material [131], [132]. Estos desplazamientos se observaron en todas las muestras, siendo 7Abr y 12 Abr, las que tuvieron mayor desplazamiento comparadas con 4Abr, la cual tuvo menos impacto, ya que fue sometida a 980 PSI y 60 °C, este efecto se muestra con mayor detalle en la Figura 5.66 b-d.

Estos resultados también son consistentes con los que obtuvo Papalas et al., donde destaca que la temperatura y la presión pueden causar desplazamientos de los difractogramas DRX, de tal modo que altas temperaturas puede desplazarlos hacia ángulos menores, mientras que la compresión a altas presiones provoca el desplazamiento hacia ángulos mayores por la reconfiguración de la estructura cristalina de los minerales. La calcita y la aragonito pueden tener diferentes presiones y temperaturas de estabilidad, esto provoca el desplazamiento de sus señales DRX, es decir, a mayor presión y temperatura, las fases menos estables tienden a estabilizarse [117], [132].

El efecto que tiene la temperatura sobre la red cristalina puede ser de expansión o de contracción, alta temperatura y presión provoca la expansión de la red cristalina. La sinergia entre los minerales presentes en Abr afecta significativamente la formación de nuevas fases, la interacción entre la calcita el CO₂ puede producir aragonito o vaterita bajo determinadas condiciones de temperatura y presión, entre mayor es temperatura y presión, mayor es la energía cinética entre los átomos. Estos efectos se pueden apreciar con más detalle en la

Figura 5.67, en donde se muestra el desplazamiento de las señales hacia ángulos mayores respecto a las señales de la muestra inicial (indicadas con líneas amarillas) antes de la inyección del CO_2 [117].



Figura 5.67 Difractogramas DRX de la formación El Abra (Abr) antes y después de la inyección de CO₂ con las asignaciones correspondientes a las fases minerales de cada muestra.

En relación con la cristalinidad y la morfología, los resultados obtenidos en los difractogramas se relacionan con los resultados observados en las micrografías de SEM y las bandas de absorción de los espectros FTIR. En las muestras 5Abr y 6Abr, se distinguieron partículas amorfas en el análisis SEM, ya que no se utilizó salmuera y, por lo tanto, la reactividad roca-fluido-CO₂ fue menor. En contraste con las muestras 8Abr y 9Abr, donde sí se utilizó salmuera, se observaron partículas más definidas y en las cuales se pudo distinguir claramente la calcita y la precipitación de partículas aglomeradas. Esto se debe a que la salmuera promueve la nucleación y el crecimiento de fases cristalinas. Esto coincide con las

señales más intensas y definidas en los difractogramas DRX de la Figura 5.67, que muestra las diferencias entre los desplazamientos en 2θ (°) y la intensidad de las principales señales, mismas que se asociaron con minerales principalmente de calcita (c), vaterita (v), aragonito (a), dolomita (d) y cuarzo (qz) tal y como se observa en la Tabla 5.9.

Mineral	Plano (hkl)	2θ (°)
	012	23
	104	29.4
	006	30.8
	110	35.9
	113	39.3
	202	43.1
	018	47.1
Calcita	116	47.4
(CaCO ₃) PDF #96-900-9669	122	48.49
	018	56.5
	1011	57.3
	220	60.6
	113	61.3
	300	64.6
	214	65.6
	104	28.47
Vaterita	110	31.4
PDF #00-033-0268	112	48.8
Aragonito	111	33.3
(CaCO ₃)	021	35.3
PDF #00-041-1475	221	41.9
Dolomita (CaMg(CO ₃) ₂) PDF #01-071-1660	104	57.9
Cuarzo	100	20.6
PDF #01-081-0068	501	85.9

Tabla 5.9 Asignación de las principales fases minerales asignadas en los difractogramas.



Figura 5.68 Comparación de los difractogramas DRX de la formación El Abra (Abr AI) antes y después de la inyección de CO₂ (12Abr).

En la Figura 5.68 se observan los difractogramas de las muestras Abr AI y 12 Abr, en donde las señales más representativas se encuentran en el rango de 22° a 70° 2 θ , con un desplazamiento promedio de 1.56° 2 θ , hacia la derecha, en la muestra 12Abr. Las principales fases minerales identificadas incluyen de calcita, vaterita, aragonito, dolomita y cuarzo. La muestra 12Abr, fue inyectada con CO₂ a 1200 PSI y 90 °C durante 145 h, presentando señales de nuevas fases minerales en comparación con Abr AI y destacando la presencia de aragonito y vaterita. Esto indica un proceso de recristalización inducido por la reconfiguración de la estructura cristalina debido a la alta presión y temperatura. Respecto al tiempo de tratamiento, la muestra 12Abr tuvo el mayor desplazamiento entre las muestras y, a pesar de eso, no mostró un impacto significativo en la reducción de su intensidad de sus señales. Estos efectos sugieren que el tiempo es un factor crucial en la precipitación de nuevos minerales. Al estar sometida a altas presiones durante un tiempo más prolongado, la muestra experimenta una reacción más completa, compactación y reconfiguración de la red cristalina de la muestra es más eficiente.

Además, la concentración de $CaCO_3$ influye en la morfología de las partículas. A mayor concentración, las partículas tienden a mostrar una transición hacia agregados irregulares, lo cual es consistente con los resultados del análisis SEM. Este comportamiento indica que tanto la presión, la temperatura como el tiempo de exposición son determinantes en la evolución de las fases minerales y la morfología de las muestras tratadas con CO_2 [133].

Las areniscas se caracterizan por estar compuestas por diferentes minerales, siendo el grupo de los silicatos, como el cuarzo, algunos de los más comunes. A continuación, se analizan las señales más representativas que se encuentran en el rango de 10° a 80° 2 θ de las muestras LCa AI comparadas con 1LCa a 6LCa, en la Figura 5.69 donde se identificaron minerales como cuarzo, feldespatos y silicatos.



Figura 5.69 Difractogramas de la muestra LCa antes y después de la inyección de CO2

De acuerdo con Tarokh et. al. (2020), la inyección de CO₂ induce cambios microestructurales que afectan las propiedades poromecánicas de las rocas, especialmente en formaciones rocosas con un alto contenido de sílice. Estos autores determinaron que la inyección de CO₂ en areniscas, provoca la precipitación de nuevos minerales y el aumento de la cristalinidad significativamente, sin afectar considerablemente las constantes elásticas, estáticas y dinámicas de la formación [134]. Los resultados de La Casita son consistentes con estos hallazgos. En el caso de la muestra 6LCa, se observó un aumento en la intensidad de las señales relacionadas con los feldespatos y los silicatos, esto sugiere una recristalización y la formación de nuevas fases cristalinas debido a la interacción roca-fluido-CO₂, y una mayor cristalinidad.

El incremento en la intensidad de las señales en los difractogramas observado en algunas de las muestras puede estar relacionado con un aumento en la cristalinidad y la formación de fases minerales más ordenadas, dando como resultado, estructuras con menos irregularidades y con menor porosidad. Este comportamiento es similar al reportado por Yoo et al. (2020), quienes evaluaron el control de minerales polimorfos (calcita y vaterita) de CaCO₃ con diferentes grados de cristalinidad y tamaños de partícula bajo diferentes condiciones químicas y físicas, como la concentración de Ca²⁺ para determinar la estructura cristalina [135].

Las muestras 1LCa, 2LCa, 3LCa, 5LCa, 6LCa no presentan desplazamientos significativos en las señales principales, pero sí cambios en la intensidad de estas. En el caso de 1LCa y 2LCa, tratadas durante 2.5 h, muestran una disminución notable en la intensidad de las reflexiones, debido a la disolución parcial de minerales o a los cambios en la estructura cristalina. Esto debido al tiempo de tratamiento corto, que parece ser insuficiente para inducir cambios significativos en la estructura cristalina, resultando en una disminución de la intensidad debido a la falta de recristalización completa, un menor ordenamiento cristalino y la disminución de la superficie específica BET.

Por otro lado, 3LCa y 6LCa, las cuales se trataron con CO₂ durante 24 h, muestran un aumento en la intensidad de algunas señales como las que se observan en 20.9°, 19.8°, 23°, 26.6° (Figura 5.70). Dicho incremento se relaciona con la precipitación de nuevos minerales o con el aumento en la cristalinidad de las fases minerales presentes. Sin embargo, la muestra 4LCa, exhibió un desplazamiento de las señales hacia ángulos menores en 20 y disminución en la intensidad de algunas señales, como resultado de la formación de fases amorfas menos densas bajo condiciones experimentales específicas en presencia de salmuera. Estos resultados también son congruentes con las observaciones de Tarokh et al. (2020) sobre la influencia significativa de la inyección de CO₂, sugiriendo que la inyección de CO₂ acelera la velocidad de deformación de los minerales al verse afectada la estructura cristalina de tal modo que las señales de difracción se desplazan hacia ángulos menores [134].



Figura 5.70 Desplazamiento e incremento de la intensidad de las señales DRX de LCa en 20 (19.8°, 20.9° y 26.6°).

En concordancia con los resultados de rocas carbonatadas como la formación El Abra, el tratamiento prolongado de 24 h o más, bajo condiciones de alta presión y temperatura permite una mayor interacción entre el CO_2 y los minerales de la roca, promoviendo tanto la disolución de minerales como la recristalización y formación de nuevas fases minerales más ordenadas. Este tiempo extendido facilita la reorganización de las estructuras cristalinas, favoreciendo un incremento en la cristalinidad debido a que las moléculas tienen más tiempo para alienarse en patrones más estables y menos porosos.

Para las areniscas como LCa, dado que contienen una cantidad más limitada de calcio en comparación con las rocas carbonatadas, la presencia de salmuera no solo actúa como un catalizador en los procesos de disolución y precipitación de minerales, sino que también facilita una mayor movilidad iónica en el sistema que intensifica las reacciones químicas durante la inyección de CO₂.

5.3.4 Análisis de la superficie específica con el método (BET) (DI).

El análisis de la superficie específica de las muestras mediante el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) proporcionó información valiosa sobre la estructura porosa y las características de adsorción de las muestras después de la inyección de CO₂. En este trabajo, se evaluaron diversas muestras de rocas antes y después de la inyección de CO₂ a diferentes condiciones de presión y temperatura, utilizando el análisis BET. En la Tabla 5.10 se presentan los resultados correspondientes a las muestras de la formación El Abra (Abr, Abr BMO), La Casita (LCa), Tamaulipas Inferior (TI), San Andrés (S_A) y Cahuasas (Cah), de las cuales se destacan los resultados de las muestras consideradas en la matriz experimental antes y después de la inyección de CO₂.

De acuerdo con los resultados de Abr, se observó que 4Abr tiene un incremento significativo de su área superficial BET (1.586 m²/g) comparado con Abr-AI (0.611 m²/g), lo cual sugiere una mayor creación de poros debido a la inyección de CO₂. En el caso de la muestra también 9Abr tuvo el mayor incremento en el área superficial (2.918 m²/g), indicando una notable generación de poros, lo cual se puede relacionar con procesos de disolución de minerales inducida por el CO₂. Al analizar el volumen de poro se observó que su incremento fue el más alto (0.019 cm³/g), consistente con su alta área superficial, indicando una correlación entre el volumen de poros y la superficie específica.

Tabla 5.10 Resultados del análisis de superficie específica mediante el método BET de El Abra (Abr), El Abra con bajo contenido de materia orgánica (Abr BMO), La Casita (LCa), Cahuasas (Cah), Tamaulipas Inferior (T_I) y San Andrés (S_A) antes y después de la inyección de CO₂.

Muestra	Prueba	t (h)	P (PSI)	T (°C)	Salmuera	Área superficial BET (m²/g)	Área superficial de poro (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	Diámetro de poro (nm)
Abr	Abr-AI					0.611	0.436	0.001	3.587
	4Abr	2.5	980	60	Sí	1.586	0.58	0.002	4.851
	5Abr	2.5	1250	60	No	1.369	0.433	0.001	5.554
	6Abr	24	1500	60	No	0.103	0.153	0.001	5.5576
	7Abr	24	1500	90	No	0.977	0.444	0.008	5.5564

	8Abr	24	1500	60	Sí	0.831	0.391	0.002	4.917
	9Abr	24	1500	90	Sí	2.918	4.125	0.019	4.884
Abr BMO	Abr BMO- AI					0.744	0.442	0.001	4.327
	10Abr	24	1400	60	No	0.539	0.261	0.001	4.896
	11Abr	24	1600	90	No	1.893	0.25	0.001	4.847
LCa	LCa-AI					2.039	4.402	0.016	4.638
	1LCa	2.5	1500	60	Sí	0.512	0.246	0.001	4.846
	2LCa	2.5	1425	110	No	0.722	0.437	0.002	4.312
	Cah-AI					1.954	3.31	0.008	3.635
Can	1Cah	2.5	1300	60	Sí	0.919	0.487	0.005	4.863
TI	TI-AI					0.304	0.245	0.001	4.253
	1TI	2.5	1840	67	Sí	2.708	1.247	0.005	4.868
SA	SA-AI					0.625	0.368	0.002	3.605
	1SA	2.5	1500	56	Sí	0.92	1.3966	0.003	4.76

La muestra 6Abr, por otro lado, presentó un área superficial más baja ($0.103 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que sugiere una posible obstrucción de poros o colapso de la estructura porosa bajo las condiciones de tratamiento. Este comportamiento puede estar asociado a la precipitación de minerales en los poros, disminuyendo el área accesible para la adsorción.

Al comparar las isotermas de adsorción-desorción de muestras con diferentes contenidos de materia orgánica, se observan diferencias significativas en las formas de las histéresis. Las histéresis que no se cierran al final indican una distribución de tamaño de poro heterogénea y la posible presencia de microporos, lo cual es común en muestras con bajo contenido de materia orgánica (BMO). Este comportamiento puede deberse a que la materia orgánica influye en la estructura porosa, aumentando la complejidad y heterogeneidad del sistema poroso, lo que afecta la dinámica de adsorción-desorción del nitrógeno.

Las muestras 4Abr y 5Abr, con menor tiempo de exposición (2.5 h), mostraron volúmenes de poro de $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. El volumen de poro limitado de estas muestras se debe a una menor extensión de la disolución de minerales o reacciones químicas

en comparación con tratamientos más prolongados. Esto sugiere que el tiempo de exposición de la muestra, tiene un efecto directo en modificación de la estructura porosa. Estos resultados son coherentes con los difractogramas DRX, en los que dichas muestras tuvieron menor desplazamiento en comparación con muestras que fueron expuestas a tiempos y condiciones de presión y temperatura mayores como 7Abr y 12Abr.

Las isotermas de adsorción de las muestras 4Abr y 5Abr mostraron un aumento en el volumen adsorbido en comparación con las muestras tratadas por menos tiempo, lo que se puede observar en la Figura 5.71.



Figura 5.711sotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras de la formación Abr antes y después de la inyección de CO₂ (4Abr, 5Abr, 6Abr, 7Abr, 8Abr y 9Abr). En (a), las isotermas están superpuestas para resaltar las diferencias en el volumen adsorbido entre las muestras; en (b), las isotermas están graficadas individualmente para observar los detalles en la forma de cada una.

La muestra 9Abr exhibió una isoterma de adsorción con un volumen adsorbido significativamente mayor a presiones altas, lo que sugiere una estructura mesoporosa más abierta y una mayor accesibilidad de los poros. Esto se relaciona con la extensión del tiempo

en comparación con 4Abr y 5Abr, que favorece la expansión de la estructura porosa. La diferencia de adsorción, la cual fue mayor, es un indicativo de que la muestra tiene potencial para almacenar más moléculas de absorbato, lo cual es relevante para aplicarse como una propuesta inicial de las condiciones bajo las cuales es posible la captura y almacenamiento de CO₂ esta formación geológica.

Además, al analizar las isotermas de las muestras con alto contenido de materia orgánica (Abr) de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, vemos que tienen una mejor c onectividad de poros y una distribución de tamaño de poro más uniforme. Esto puede ser beneficioso para la adsorción-desorción de gases, ya que una estructura porosa más uniforme facilita la difusión y el acceso a los sitios de adsorción. En contraste, las muestras con bajo contenido de materia orgánica tienden a mostrar isotermas con lazos de histéresis más abiertos, lo que sugiere una mayor heterogeneidad y posibles cuellos de botella en la estructura porosa Figura 5.72.



Figura 5.72 Isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras de la formación Abr BMO antes y después de la inyección de CO₂ (10Abr y 11Abr). En (a), las isotermas están superpuestas para resaltar las diferencias en el volumen
adsorbido entre ambas muestras; (b), las isotermas están graficadas individualmente para observar los detalles en la forma de cada una.

Por otro lado, las muestras sometidas a presiones altas (como 7Abr y 12Abr), se observaron desplazamientos de las señales de DRX hacia ángulos mayores, lo cual es indicativo de una compresión de la red cristalina y reducción del espacio entre los planos cristalinos. Este efecto de compactación también se observa en los datos BET como una disminución en el volumen de poro, lo cual sugiere que la presión incrementa la densidad y compactación de la roca, limitando la porosidad. En el análisis SEM, esta compactación se manifiesta en la morfología de las partículas, que se presentan más compactas y aglomeradas. En particular, las partículas de 7Abr, sometidas a alta presión, muestran menos espacios abiertos y bordes más irregulares, lo que indica una menor accesibilidad a los poros y una mayor cohesión entre las partículas. Estos cambios en la estructura porosa, observados tanto en SEM como en BET, confirman que la alta presión no solo afecta la estructura cristalina sino también la textura superficial, limitando el espacio disponible para la adsorción de CO₂.

5.4 Caracterización de la materia orgánica (DI)

Durante el proceso de inyección de CO_2 , se observó que algunas rocas expulsaban parte de su fracción orgánica. Este fenómeno es relevante porque la inyección de CO_2 en yacimientos petroleros se utiliza como un método de recuperación mejorada (EOR, por sus siglas en inglés), en donde el CO_2 es inyectado para aumentar la presión, disminuir la viscosidad y mejorar la fluidez y movilidad del petróleo para desplazarlo hacia los pozos de producción y así facilitar su extracción [136], [137].

Al finalizar el proceso de inyección, se logró recuperar el extracto de la muestra 8Abr y 9Abr para realizar un análisis UV-vis y FT-IR, con el propósito de observar los efectos de la inyección de CO₂ en la formación El Abra (Figura 5.73). Este análisis permitió observar cambios significativos en la composición y estructura de la materia orgánica debido a la interacción con el CO₂.



Figura 5.73 Extracto de MO recuperada después del proceso de inyección de CO₂ de la muestra 8Abr y 9 Abr a 60°C y 90°C respectivamente a una presión de 1500 PSI.

5.4.1 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis) de la MO (DI).

La maduración de la materia orgánica en formaciones geológicas es un proceso que puede transformarla en petróleo o gas bajo condiciones específicas de presión y temperatura. En esa sección, se realizó un análisis de los cambios ocurridos en la MO tras es tratamiento de inyección de CO₂ en la roca a partir de espectroscopia UV-vis que permitió analizar la evolución de los compuestos orgánicos presentes en la formación El Abra bajo las condiciones de presión y temperatura utilizadas en la experimentación. Para ello se analizaron las muestras 8Abr y 9Abr, en donde se observaron cambios significativos en los espectros UV-vis antes y después de la inyección de CO₂ bajo condiciones de 60 °C y 93° C respectivamente, a una presión de 1500 PSI durante 24 h. Ambas muestras se trataron con salmuera.

Los resultados revelaron que la inyección de CO₂ induce modificaciones en la composición y estructura de la MO. La variación en las longitudes de onda de absorción confirma la formación de nuevos compuestos o la modificación de los existentes. Los cambios en los espectros UV-vis se relacionan con la formación de compuestos aromáticos y nafténicos, los cuales se caracterizan por absorber en estos rangos de longitud de onda. En la muestra 8Abr, se detectaron señales de absorción en longitudes de onda de 210, 225 y 245 nm asociados

principalmente a anillos aromáticos, mientras que antes de la inyección, estas señales se encontraban en 228 y 295 nm. Para la muestra 9Abr, las señales se observaron en longitudes de onda de 210, 236 y 280 nm asociadas con compuestos aromáticos y nafténicos principalmente [100], [138], [139].



Figura 5.74 Deconvolución de espectros UV-vis de los extractos recuperados 8Abr y 9Abr de la formación El Abra.

La Figura 5.74 presenta los espectros UV-vis de las muestras 8Abr y 9Abr antes y después de la inyección de CO2, resaltando los cambios en las longitudes de onda de absorción. En la Tabla 5.11 se muestran las longitudes de onda máximas ($\lambda_{máx}$) observadas y los cambios inducidos por la inyección del CO₂.

Muestra	λmáx (nm)	Tipo de Compuesto
Abr AI	226	Aromáticos (anillos bencénicos)
	295	Compuestos insaturados (como fenantreno)
8Abr	210	Aromáticos (anillos bencénicos)
	225	Aromáticos (doble enlace)
	245	Aromáticos (anillos bencénicos)
9Abr	210	Aromáticos (anillos bencénicos)
	236	Compuestos insaturados (doble y triple enlace)
	280	Nafténicos monosustituidos o bencénicos

Tabla 5.11 Resultados del análisis con espectroscopia UV-vis de las muestras 8Abr y 9 Abr comparado con Abr antes de la inyección de CO2 (Abr AI).

5.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de la MO (DI).

La espectroscopia FT-IR es crucial para obtener información sobre los grupos funcionales no sólo en las rocas analizadas, también en los extractos de la materia orgánica obtenida de estas. Esta técnica permitió identificar las señales más relevantes de la MO de las muestras 8Abr y 9Abr, en las cuales, se observaron cambios importantes en las bandas de absorción después de la inyección del CO₂.

Las diferencias en las señales y sus intensidades antes y después de la inyección del CO₂ son indicativas de alteraciones en su estructura molecular, lo cual puede observarse en la Figura

5.75. En el caso de 8 Abr las señales que sufrieron más cambios se indican en color anaranjado, la mayor parte de las señales redujeron su intensidad, sin embargo, en este caso en particular, la señal de 2920 cm⁻¹ además de desplazarse a la derecha (2972 AI) se intensificó significativamente, además otras señales aparecen o se intensifican en el rango de 1600 cm⁻¹ hasta 600 cm⁻¹. En el caso de 9Abr, la muestra fue sometida a mayor temperatura, las señales más afectadas después de la inyección se indican en color azul y en general, estas señales se reducen.



Figura 5.75 Espectros FT-IR de los extractos de MO obtenidos de la muestra Abr AI MO, 8Abr MO y 9Abr MO.

Los desplazamientos de las señales en las bandas asociadas a grupos funcionales como C=O, C=C y -OH, se deben a la formación o transformación de compuestos orgánicos por la interacción con el CO₂. Estos resultados concuerdan con los cambios que se observaron en el análisis UV-vis en los cuales se indicaron señales nuevas como los anillos bencénicos de

compuestos aromáticos en $\lambda_{max} = 210$ nm y los desplazamientos batocrómicos de otras señales, los cuales también coinciden con los cambios morfológicos y estructurales del análisis por MEB, en donde se observaron procesos de disolución y precipitación de minerales. Los resultados se correlacionan con el aumento de la presión y la temperatura durante la inyección del CO₂, con la intensificación de la reactividad química con la matriz orgánica.

5.5 Mecanismos de reacción del proceso de carbonatación mineral del CO₂

Los mecanismos de reacción durante la inyección del CO_2 se determinaron mediante la integración de los resultados obtenidos con diversas técnicas analíticas, donde se observaron cambios significativos en la textura y composición de las muestras, incluyendo la expulsión de la fracción orgánica y la formación de nuevos minerales. Estos cambios en la estructura mineral y en la materia orgánica se atribuyen a las condiciones de presión y temperatura durante la inyección del CO_2 , parámetros críticos para la evolución de la materia orgánica en los yacimientos petroleros [108]. Sin embargo, en los procesos para la carbonatación, se identificó que existen otros parámetros influyen que determinan la captura del CO_2 de forma efectiva, tales como el tiempo y la salmuera.

A continuación, se describen los mecanismos de reacción, los cuales se dividieron en dos categorías para una mejor compresión; mecanismos de disolución y mecanismos de reacción. Teniendo en cuenta que Abr y Abr SMO es una roca formada principalmente con minerales de calcita, Abr SMO contiene minerales polimorfos como aragonito y vaterita, y LCa es una roca arenisca conformada por minerales del grupo de los silicatos y los feldespatos.

5.5.1 Mecanismos de disolución.

 a) Disolución de calcita (CaCO₃): La calcita es un mineral común en las rocas carbonatadas que reacciona fácilmente con el CO₂ y agua para formar bicarbonato soluble como se describe en la reacción (I). En esta reacción, el CO₂ se disuelve en el agua formando ácido carbónico (H₂CO₃), posteriormente disuelve la calcita y se forman iones de calcio (Ca²⁺) y bicarbonato (HCO₃⁻)[140][141][142][143].

b) Disolución de dolomita (CaMg(CaCO₃): la dolomita es un mineral que también se disuelve en presencia del CO₂ y el agua para formar iones de calcio y magnesio (reacción (II))

$$CaMg(CO_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO^{-3}$$
(II)

Esta reacción es similar a la de la calcita, pero a diferencia de la calcita, aquí también se liberan iones de magnesio (Mg^{2+}) junto con los de calcio $(Ca^{2+})[144][145][113]$.

c) Disolución de silicatos: los silicatos, como el cuarzo (SiO₂) y los feldespatos (compuestos aluminosilicatos), pueden reaccionar con el ácido carbónico, sin embargo, la disolución del cuarzo ocurre a una velocidad más lenta que la de los carbonatos y en ambientes con pH ácido y alta presión. A continuación, se indica en la disolución del cuarzo en reacción (III):

$SiO_2{+}2H_2O{\rightarrow}H_4SiO_4$

En donde la presencia del CO₂ en el agua forma ácido carbónico (H₂CO₃) capaz de disolver minerales silicatados como el cuarzo da lugar al ácido silícico (H₄SiO₄)[7][146].

d) Disolución de feldespatos: los feldespatos son un grupo de minerales que contienen aluminio y varios minerales alcalinos como el sodio, el potasio y el calcio, lo que los hace susceptibles en presencia de ácidos como es el caso del ácido carbónico. En la reacción (IV) se describe el mecanismo de disolución:

$KAlSi_{3}O_{8}+8H^{+}\rightarrow K^{+}+Al^{3+}+3SiO_{2}+4H_{2}O$ (IV)

En esta reacción, el ácido carbónico modifica la estructura del feldespato potásico liberando iones de potasio (K⁺), aluminio (Al³⁺) y silicatos en solución. La disolución de feldespatos también es un proceso de reacción más complejo que el de los carbonatos, lo que implica mayor tiempo, pero es crucial para la formación de minerales arcillosos como la caolinita y otros productos secundarios [147] [148][149].

(III)

5.5.2 Mecanismos de precipitación

 a) Precipitación de aragonito (CaCO₃): este mineral es una forma cristalina del carbonato de calcio que precipita a partir de soluciones sobresaturadas de calcio y bicarbonato como se describe en la reacción (V).

 $Ca^{2+}+CO_3^{2-}\rightarrow CaCO_3 (aragonito)$ (V)

Aquí, el CO_2 se estabiliza en una forma mineral de aragonito cuando los iones de calcio y carbonato se combinan [108][150].

b) Precipitación de vaterita (CaCO₃): este mineral es otra forma cristalina del carbonato de calcio que puede formarse bajo ciertas condiciones, a continuación, se describe la reacción (VI).

$Ca^{2+}+CO_3^{2-}\rightarrow CaCO_3 \text{ (vaterita)} \tag{VI}$

Similar al aragonito, este mineral es una fase menos estable de carbonato de calcio que puede precipitar a partir de soluciones ricas en calcio y carbonato [108].

c) Precipitación de caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄): la caolinita es un mineral arcilloso formado principalmente por silicato de aluminio hidratado. Se forma por la alteración de feldespatos en ambientes ácidos y es uno de los minerales más comunes en el suelo y rocas sedimentarias. En algunos casos, la disolución de feldespatos puede dar lugar a la precipitación de caolinita tal y como se describe en la reacción (VII).

$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + CO_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + SiO_2 + KHCO_3$ (VII)

La disolución de feldespatos a causa de la presencia del ácido carbónico da lugar a la formación de caolinita, sílice y bicarbonato de potasio. Cuando la caolinita precipita afecta la porosidad y la permeabilidad de la roca [147][151][152].

En los yacimientos geológicos que son ricos principalmente en carbonatos y silicatos, la inyección del CO_2 afecta tanto las propiedades físicas como las químicas del sistema, mediante la disolución de minerales como la calcita y la dolomita, estos liberan iones en solución que reaccionan con el ácido silícico, y, en consecuencia, la precipitación de nuevas fases minerales incluyendo sílice amorfa.

En la Tabla 5.12 se indican los posibles mecanismos de reacción para cada muestra.

Muestra	Mecanismos de Disolución	Mecanismos de Precipitación
Abr	Calcita, dolomita	Aragonito y vaterita
Abr SMO	Calcita, dolomita	Aragonito y menor evidencia de vaterita
LCa	Feldespatos, silicatos	Caolinita
Zul	Calcita	Aragonito, vaterita
A_N	Calcita	Aragonito, vaterita
T_I	Calcita, dolomita	Aragonito, vaterita
S_A	Calcita, dolomita	Aragonito, vaterita
Cah	Gibbsita y óxidos de hierro	Hidróxidos de aluminio y hierro

Tabla 5.12. Mecanismos de reacción para diferentes muestras de roca.

5.5.3 Influencia de la salmuera en los mecanismos de reacción.

En este apartado, se discuten los efectos de la salmuera en los mecanismos de disolución y precipitación, comparando los resultados de muestras tratadas con y sin salmuera. En varias investigaciones se menciona que la salmuera juega un papel importante en los mecanismos de reacción durante la inyección de CO₂, ya que afecta la solubilidad de los gases, la disponibilidad de iones en solución y la cinética de las reacciones químicas.

En el proceso de disolución de la calcita, la salmuera aumenta la solubilidad del CO₂ en el agua, de este modo facilita la formación de ácido carbónico (H₂CO₃) y, en efecto, la disolución de la calcita. La reacción (I) se ve favorecida, resultando en una mayor liberación de iones Ca²⁺ y HCO₃⁻ [113], [115], [153]. Este efecto se confirma en las muestras tratadas con salmuera mediante el análisis DRX, en donde se observó una disminución en la intensidad de las señales que están relacionadas con el ion carbonato. En el caso del análisis BET, las muestras como 1LCa tuvieron un aumento significativo

en el área superficial y el diámetro de poro disminuyó. En las fotomicrografías BET las muestras tienen una textura más rugosa, irregular y fracturada, lo que confirma procesos de disolución.

- En el proceso de disolución de la dolomita, la salmuera también favorece la disolución de dolomita descrita en la reacción II. La salmuera proporciona un medio adecuado para que se forme el ácido carbónico, facilitando la liberación de iones de Ca²⁺ y Mg²⁺ [115], [152], [153]. Este proceso está relacionado con los resultados del análisis FT-IR en las bandas relacionadas con grupos carbonatados en donde las intensidades también disminuyeron, al igual que en el DRX, las señales correspondientes a la dolomita también disminuyen. En cuanto al análisis BET, la mayoría muestras tratadas con salmuera aumentaron su área superficial y diámetro de poro.
- En relación con la disolución de silicatos en presencia de salmuera, al modificarse el pH del sistema, los minerales silicatados, como el cuarzo y los feldespatos reaccionan con el CO₂ e inicia su disolución, como se indicó en la reacción III y IV. Un pH ligeramente ácido favorece la disolución de este tipo de minerales, facilitando la liberación de H₄SiO₄ y otros iones [113], [152], [153]. Este efecto se confirma en los espectros FT-IR mediante el desplazamiento de las bandas correspondientes a los silicatos, y en los análisis de BET, donde se observa un aumento en el área superficial y el volumen de poro. Las imágenes SEM de las muestras tratadas con salmuera muestran una superficie más porosa y alterada.

Respecto a los mecanismos de precipitación se determinó lo siguiente:

En el proceso de precipitación de aragonito y vaterita, la salmuera aumenta la concentración de iones Ca²⁺ y HCO₃⁻ en solución, promoviendo la sobresaturación y la posterior precipitación de aragonito (reacción V) y vaterita (reacción VI) [154], [109]. Las muestras tratadas con salmuera, como 4Abr y 5Abr, muestran una mayor formación de estos minerales en comparación con las tratadas sin salmuera. Esto es consistente con el análisis de DRX, donde se observaron señales adicionales correspondientes a aragonito y vaterita, y en los espectros FT-IR, con la aparición de nuevas bandas características de estos minerales. Las imágenes SEM muestran estructuras cristalinas nuevas, confirmando la precipitación.

La precipitación de caolinita en presencia de salmuera. Como se describió en la reacción VII de la disolución de feldespatos, la presencia de salmuera favorece la liberación de Al³⁺ y SiO₂, que posteriormente pueden reprecipitarse como caolinita [4], [152], [155]. Este efecto se confirma mediante DRX, donde se observan picos correspondientes a caolinita en las muestras tratadas con salmuera, como 1LCa. Los espectros FT-IR muestran bandas adicionales correspondientes a la caolinita, y las imágenes SEM revelan la presencia de estructuras laminares características de este mineral.

La presencia de salmuera durante la inyección de CO₂ tiene un impacto significativo en los mecanismos de disolución y precipitación de minerales, mejorando la eficacia de la captura de CO₂ mediante la formación de nuevos minerales estables [153], [113], [125]. Los efectos de la salmuera se confirman mediante técnicas analíticas como DRX, FT-IR, BET y SEM, que muestran diferencias claras entre las muestras tratadas con y sin salmuera. Esto subraya la importancia de considerar la salmuera como un factor crítico en el diseño y operación de proyectos de almacenamiento geológico de CO₂.

En las muestras 1LCa y 2LCa se observan diferencias significativas en los mecanismos de reacción debido a la presencia de salmuera. La muestra 1LCa, tratada con salmuera, muestra una mayor disolución de silicatos y feldespatos, así como una mayor precipitación de caolinita, lo que se refleja en los análisis de DRX, FT-IR, BET y SEM. En los análisis de DRX, se observan señales adicionales correspondientes a caolinita y una disminución en los picos de feldespatos. En los espectros FT-IR, se observan bandas características de la caolinita y una disminución en las bandas de feldespatos. Los resultados de BET muestran un aumento significativo en el área superficial y el volumen de poro, indicando una mayor disolución y reprecipitación de minerales. Las imágenes SEM revelan una textura más porosa y la presencia de estructuras laminares características de la caolinita.

En contraste, la muestra 2LCa, sin salmuera, presenta una menor disolución de estos minerales y, por ende, una menor formación de caolinita. En los análisis de DRX, las reflexiones de feldespatos permanecen más prominentes y la caolinita es menos evidente. Los espectros FT-IR muestran menores cambios en las bandas de silicatos y feldespatos. Los

resultados de BET indican un mayor aumento en el área superficial BET y menor el diámetro de poro. Las imágenes SEM de 2LCa muestran una textura menos alterada y aparentemente con menos evidencias de morfologías con nuevas fases minerales.



6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Los resultados de este estudio demostraron que la carbonatación mineral es una técnica viable para la captura y almacenamiento de CO₂ en formaciones geológicas mexicanas. Específicamente, las rocas con alto contenido de carbonatos mostraron un potencial significativo para la fijación de CO₂ mediante la formación de carbonatos estables como la calcita y la dolomita, sin embargo, se recomienda estudiar con más detalle los procesos cinéticos de las reacciones de carbonatación bajo condiciones geológicas en campo para optimizar los procesos.
- Con respecto al efecto de la presión y la temperatura en los procesos de cristalización, las pruebas realizadas bajo diferentes condiciones revelaron que estas variables juegan un papel muy importante en la formación de nuevas fases minerales. Las muestras tratadas a mayor presión y temperatura, como 6LCa, mostraron un aumento en la intensidad de las señales DRX, lo que sugiere un incremento en la cristalinidad de las fases minerales presentes y minerales más estables. Cabe mencionar la importancia de continuar con experimentación adicional para determinar los límites óptimos de dichas condiciones para maximizar y garantizar la eficacia del proceso de carbonatación mineral del CO₂.
- La salmuera tiene una influencia importante en los procesos de disolución y precipitación debido a que actúa como un catalizador. Las muestras tratadas con salmuera, como 1LCa y 4LCa, exhibieron desplazamientos y cambios de intensidad en los difractogramas DRX, indicando procesos de disolución y recristalización más intensos comparados con las muestras que solo se trataron con agua destilada. Es recomendable profundizar en la composición química de la salmuera y su interacción

con diferentes tipos de rocas para mejorar la eficiencia de los procesos de carbonatación.

- Los resultados indicaron que un mayor tiempo de exposición al CO₂ facilita la formación de fases minerales más ordenadas y con menor porosidad, como se observó en las muestras 3LCa y 6LCa. Esto se atribuye a que se permite una mayor interacción entre el CO₂ y los minerales que componen la roca, favoreciendo la recristalización y la formación de nuevas estructuras minerales. Para futuras investigaciones, se recomienda analizar periodos de tratamiento más prolongados para una mejor comprensión de la evolución de las fases minerales a lo largo del tiempo.
- En relación con el potencial de almacenamiento de CO₂ de las rocas carbonatadas y areniscas, se observó que formaciones como El Abra, presentan mejores posibilidades para su almacenamiento debido a su alto contenido de Ca y a su facilidad para reaccionar con el CO₂, sin embargo, las areniscas como La Casita, mostraron un comportamiento diferente con cambios en la porosidad y cristalinidad cuando son tratadas con salmuera. Este hallazgo sugiere la necesidad de considerar de diferentes tipos de formaciones geológicas para la captura y almacenamiento de CO₂.
- A pesar de los avances logrados en esta investigación, existen ciertas limitaciones que se deben abordar para estudios futuros, estas incluyen la necesidad de explorar una gama más amplia de condiciones experimentales, como la variación de la salinidad de la salmuera, la incorporación de otros tipos de rocas, el uso de equipos que complementen el reactor para mejorar el control de las variables de presión y temperatura, entre otros.

Referencias

- K. O. Yoro and M. O. Daramola, CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. Elsevier Inc., 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-819657-1.00001-3.
- [2] Comisión Nacional de Hidrocarburos, CNH, "Atlas Geológico Cuenca de Tampico-Misantla," p. 44, 2017
- [3] A. A. Olajire, "A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂,"
 J Pet. Sci. Eng., vol. 109, pp. 364–392, 2013, doi: 10.1016/j.petrol.2013.03.013.
- [4] T. A. Siqueira, R. S. Iglesias, and J. M. Ketzer, "Carbon dioxide injection in carbonate reservoirs a review of CO₂-water-rock interaction studies," Greenh. Gases Sci. Technol., vol. 7, no. 5, pp. 802–816, 2017, doi: 10.1002/ghg.1693.
- [5] M. D. Aminu, S. A. Nabavi, C. A. Rochelle, and V. Manovic, "A review of developments in carbon dioxide storage," Appl. Energy, vol. 208, no. September, pp. 1389–1419, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.09.015.
- [6] C. D. Hills, N. Tripathi, and P. J. Carey, "Mineralization Technology for Carbon Capture, Utilization, and Storage," Front. Energy Res., vol. 8, no. July, pp. 1–14, 2020, doi: 10.3389/fenrg.2020.00142.
- M. A. Md Yusof et al., "Influence of Brine–Rock Parameters on Rock Physical Changes During CO₂ Sequestration in Saline Aquifer," Arab. J. Sci. Eng., no. 0123456789, 2021, doi: 10.1007/s13369-021-06110-8.
- [8] A. Raza, R. Gholami, R. Rezaee, C. H. Bing, R. Nagarajan, and M. A. Hamid, "Preliminary assessment of CO₂ injectivity in carbonate storage sites," Petroleum, vol. 3, no. 1, pp. 144–154, 2017, doi: 10.1016/j.petlm.2016.11.008.
- [9] Comisión Nacional de Hidrocarburos, CNH, "Atlas Geológico Recursos No Convencionales (Lutita gas/aceite)," Com. Nac. Hidrocarburos, p. 73, 2020, [Online].

Available:

https://portal.cnih.cnh.gob.mx/downloads/es_MX/info/Atlas_Geologico_No_conven cionales_V3.pdf

- [10] Y. Z. E. Ocampo Díaz, "Análisis petrográfico y estadístico multivariado para discriminar las áreas fuente de la Formación La Casita del Jurásico Tardío-Cretácico Temprano y la Arcosa Patula del Cretácico Temprano en el Noreste de México," Boletín la Soc. Geológica Mex., vol. 65, no. 3, pp. 609–630, 2013, doi: 10.18268/bsgm2013v65n3a13.
- [11] M. Barboza et al., "Aportaciones para la interpretación estratigráfica y estructural de la porción noroccidental de la Sierra," Rev. Mex. Ciencias Geológicas, vol. 21, pp. 299–319, 2004, Available: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57221301
- [12] M. Akbar et al., "Evaluación de yacimientos carbonatados," Oilf. Rev., vol. 1, no. 1, pp. 38–57, 1995.
- [13] L. W. Xia, J. Cao, M. Wang, J. L. Mi, and T. T. Wang, "A review of carbonates as hydrocarbon source rocks: basic geochemistry and oil–gas generation," Pet. Sci., vol. 16, no. 4, pp. 713–728, 2019, doi: 10.1007/s12182-019-0343-5.
- [14] A. S. Machado et al., "Characterization of carbonate rocks through X-ray microfluorescence and X-ray computed microtomography," X-Ray Spectrom., vol. 48, no. 5, pp. 543–552, 2019, doi: 10.1002/xrs.3088.
- [15] N. Bogdanovich, E. Kozlova, and T. Karamov, "Lithological and geochemical heterogeneity of the organo-mineral matrix in carbonate-rich shales," Geosci., vol. 11, no. 7, 2021, doi: 10.3390/geosciences11070295.
- K. Bjørlykke, "Petroleum geoscience: From sedimentary environments to rock physics," Pet. Geosci. From Sediment. Environ. to Rock Phys., no. September 2010, pp. 1–508, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-02332-3.
- [17] M. Vandenbroucke and C. Largeau, "Kerogen origin, evolution and structure," Org.

Geochem., vol. 38, no. 5, pp. 719–833, 2007, doi: 10.1016/j.orggeochem.2007.01.001.

- [18] K. Mccarthy, M. Niemann, D. Palmowski, and K. Peters, "La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras," Oilf. Rev., vol. 3, pp. 36–47, 2011.
- [19] M. A. Kargarpour, Carbonate reservoir characterization: an integrated approach, vol. 10, no. 7. 2020. doi: 10.1007/s13202-020-00946-w.
- [20] T. Dasgupta and S. Mukherjee, "Porosity in Carbonates," Adv. Oil Gas Explor. Prod., no. June 2019, pp. 9–18, 2020, doi: 10.1007/978-3-030-13442-6_2.
- [21] M. Paris de Ferrer, "Fundamentos de Ingenieria de Yacimientos Magdalena," p. 588, 2009.
- [22] M. E. Mann et al., "Especial. Cambio Climático. ¿Cómo combatirlo?," Prensa Cient.
 S.A., vol. 43, no. Especial, 2019, Available: www.investigacionyciencia.es/revistas/especial%0Ahttps://www.investigacionyciencia.es/files/33942.pdf
- [23] J. Medina Valtierra, "La dieta del dioxido de carbono," Conciencia Tecnológica, vol.
 39, no. 14055597, pp. 50–53, 2010, Available: https://www.redalyc.org/pdf/944/94415753009.pdf
- [24] J. Useros, "El Cambio Climático: sus causas y efectos medioambientales," Real Acad. Med. y Cirugía Valladolid, vol. 50, pp. 71–98, 2013.
- [25] M. Aresta and A. Dibenedetto, The Carbon Dioxide Revolution: Challenges and Perspectives for a Global Society, Switzerland: Springer International Publishing, 2022
- [26] B. van der Meer, "Carbon dioxide storage in natural gas reservoirs," Oil Gas Sci. Technol., vol. 60, no. 3, pp. 527–536, 2005, doi: 10.2516/ogst:2005035.

- [27] M. Adel and A. Shedid, "Variation of petrophysical properties due to carbon dioxide (CO₂) storage in carbonate reservoirs," J. Pet. Gas ..., vol. 4, no. 4, pp. 91–102, 2013, doi: 10.5897/JPGE2013.0152.
- [28] A. González, G. Curaqueo, N. Moreno, X. Querol, and R. Navia, "Carbonatación mineral natural y acelerada mediante cenizas volantes de coque de petróleo: Evaluación potencial de su pre-tratamiento físico," Rev. Tec. La Fac. Ing. Univ. Del Zulia, vol. ve2019, no. December, pp. 168–174, 2019, doi: 10.22209/rt.ve2019a03.
- [29] I. M. Mohamed, J. He, and H. A. Nasr-El-Din, "Sulfate precipitation during CO₂ sequestration in carbonate rock," Soc. Pet. Eng. Middle East Turbomach. Symp. 2011, METS 1st SPE Proj. Facil. Challenges Conf. METS, no. February, pp. 25–40, 2011, doi: 10.2118/139828-ms.
- [30] I. M. Mohamed, J. He, M. A. Mahmoud, and H. A. Nasr-El-Din, "Effects of pressure, CO₂ volume, and the CO₂ to water volumetric ratio on permeability change during CO₂ sequestration," Soc. Pet. Eng. 14th Abu Dhabi Int. Pet. Exhib. Conf. 2010, ADIPEC 2010, vol. 1, no. Netl 2009, pp. 252–264, 2010, doi: 10.2118/136394-ms.
- [31] S. R. C. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Instrumental Analysis Principles, 7a. 2018.
- [32] M. Mroczkowska-Szerszeń and M. Orzechowski, "Infrared spectroscopy methods in reservoir rocks analysis – semiquantitative approach for carbonate rocks," Nafta-Gaz, vol. 74, no. 11, pp. 802–812, 2018, doi: 10.18668/ng.2018.11.04.
- [33] N. V. Chukanov and A. D. Chervonnyi, Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. 2016. Available: https://books.google.com/books?id=GOW9CwAAQBAJ&pgis=1
- [34] N. Saoud, I. Derkaoui, J. Choukrad, M. A. El Moussalim, and M. Charroud, "Contribution of X-Ray Diffraction in the Identification of Crystalline Phases of the Mineralization Hosted in the Mesozoic Cover of the Tazzeka Hercynian Massif –

Maghrawa Region - Morocco," Univers. J. Geosci., vol. 8, no. 3, pp. 54–67, 2020, doi: 10.13189/ujg.2020.080302.

- [35] S. Kaufhold, M. Hein, R. Dohrmann, and K. Ufer, "Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy," Vib. Spectrosc., vol. 59, pp. 29–39, 2012, doi: 10.1016/j.vibspec.2011.12.012.
- [36] J. R. and K. S. F, Rouquerol, Adsorption by powders and porous solids, Academic P. Marseille, France: Academic Press., 2008. Available: Academic Press
- [37] H. Foster, "UV/vis Spectroscopy and its Applications," Anal. Chim. Acta, vol. 284, no. 1, p. 245, 2004, doi: 10.1016/0003-2670(93)80039-n.
- [38] F. M. Avcu and M. Karakaplan, "Finding exact number of peaks in broadband UVvis spectra using curve fitting method based on evolutionary computing," J. Turkish Chem. Soc. Sect. A Chem., vol. 7, no. 1, pp. 117–124, 2020, doi: 10.18596/jotcsa.583632.
- [39] D. A. Skoog, Principios de análisis instrumental, Quinta edi. 2001.
- [40] M. Mehana and I. El-monier, "Shale characteristics impact on Nuclear Magnetic Resonance (NMR) fluid typing methods and correlations," Petroleum, vol. 2, no. 2, pp. 138–147, 2016, doi: 10.1016/j.petlm.2016.02.002.
- [41] D. A. Bushnev, N. S. Burdel'naya, and M. V. Mokeev, "Results of 13C NMR and FTIR Spectroscopy of Kerogen from the Upper Devonian Domanik of the Timan– Pechora Basin," Geochemistry Int., vol. 57, no. 11, pp. 1173–1184, 2019, doi: 10.1134/S0016702919110028.
- [42] J. C. Andrés Pérez-Estaún, Manuel Gómez, "El almacenamiento geologico de CO₂, una de las soluciones al efecto invernadero," Enseñanza las Ciencias la Tierra, vol. 17, no. 2, pp. 179–189, 2009.
- [43] T. P. Burchette, "Carbonate rocks and petroleum reservoirs: A geological perspective

from the industry," Geol. Soc. Spec. Publ., vol. 370, no. 1, pp. 17–37, 2012, doi: 10.1144/SP370.14.

- [44] L. Yurramendi Sarasola and S. Caballero Roman, "Mineralización de dioxido de carbono mediante carbonatación ce residuos térmicos," Dyna Energ. Y Sostenibilidad, vol. 1, no. 3, p. [12 p.]-[12 p.], 2012, doi: 10.6036/es1003.
- [45] C. Galarza, "Almacenamiento geológico de CO₂: una solución para la mitigación del cambio climático," An. la Real Soc. Española Química, vol. 2005, no. 1, pp. 20–26, 2013.
- [46] N. C. I. Furuvik and B. M. E. Moldestad, "Distribution of CO₂ in fractured carbonate reservoirs," Int. J. Energy Prod. Manag., vol. 2, no. 1, pp. 28–38, 2017, doi: 10.2495/EQ-V2-N1-28-38.
- [47] C. Santamaría Guzmán, "Recuperación mejorada de petróleo mediante la inyección de dióxido de carbono antropogénico," Petroquimex La Rev. la Ind. Energética, pp. 49–60, 2018.
- [48] F. Jaafar and A. Ismail, "Reservoir simulation study for CO₂ sequestration in a depleted gas carbonate reservoir : Impact of mineral dissolution and precipitation on petrophysical properties," no. October, 2018.
- [49] K. Kim, V. Vilarrasa, and R. Y. Makhnenko, "CO₂ Injection effect on geomechanical and flow properties of calcite-rich reservoirs," Fluids, vol. 3, no. 3, 2018, doi: 10.3390/fluids3030066.
- [50] M. Seyyedi et al., "Pore structure changes occur during CO₂ Injection into carbonate reservoirs," Sci. Rep., vol. 10, no. 1, pp. 1–14, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-60247-4.
- [51] A. M. Vázquez Almaguer, "Modelado numérico para la recuperación mejorada de petróleo en la faja de oro inyectano derivados del ácido gálico.," Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, 2019. Available:

https://rinacional.tecnm.mx/jspui/handle/TecNM/3184

- [52] M. Adamu, "Fourier transform infrared spectroscopic determination of shale minerals in reservoir rocks," Niger. J. Basic Appl. Sci., vol. 18, no. 1, pp. 6–18, 2010, doi: 10.4314/njbas.v18i1.56836.
- [53] J. Ü. R. Einhardt, M. M. Raith, P. Raase, and J. Reinhard, Guide to thin section microscopy, Second Edition. 2012. Available: http://www.dmg-home.de/pdf/Guideprint quality.pdf
- [54] C. A. M. y C. PEMEX Exploración y Produccion, Subdirección técnica de exploración, "Provincia Petrolera Tampico-Misantla," pp. 1–48, 2013.
- [55] I. Muhammad, N. Tijjani, I. Dioha, and A. Musa, "SARA Separation and Determination of concentration levels of some heavy metals in organic fractions of nigerian crude oil," Chem. Mater. Res., vol. 3, no. 4, pp. 7–15, 2013, [Online]. Available: http://www.iiste.org/Journals/index.php/CMR/article/view/5053
- [56] A. A. M Pons-Jiménez, A Guerrero-Peña, J Zavala-Cruz, "Extracción de hidrocarburos y compuestos derivados del petroleo en suelos con características físicas y químicas diferentes. Removal of oil and petroleum compounds from soils with different physical and chemical characteristics," Univ. y Cienc., vol. 27, no. 1, pp. 1– 15, 2011.
- [57] Servicio Geológico Mexicano, SGM, "Léxico estrattigráfico de México." https://www.sgm.gob.mx/Lexico_Es/Busquedas.jsp
- [58] R. M. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos. 2002.
- [59] C. C. A. Melo, R. S. Angélica, and S. P. A. Paz, "A method for quality control of bauxites: case study of brazilian bauxites using plsr on transmission xrd data," Minerals, vol. 11, no. 10, pp. 1–12, 2021, doi: 10.3390/min11101054.

- [60] L. B. A. Negrão and M. L. da Costa, "Mineralogy and geochemistry of a bauxitebearing lateritic profile supporting the identification of its parent rocks in the domain of the huge Carajás iron deposits, Brazil," J. South Am. Earth Sci., vol. 108, no. January, 2021, doi: 10.1016/j.jsames.2021.103164.
- [61] P. Castaldi, M. Silvetti, L. Santona, S. Enzo, and P. Melis, "XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals," Clays Clay Miner., vol. 56, no. 4, pp. 461–469, 2008, doi: 10.1346/CCMN.2008.0560407.
- [62] N. K. Karthick, G. Arivazhagan, A. C. Kumbharkhane, Y. S. Joshi, and P. P. Kannan, "Time domain reflectometric and spectroscopic studies on toluene + butyronitrile solution," J. Mol. Struct., vol. 1108, no. December, pp. 203–208, 2016, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.12.009.
- [63] F. Farcas and P. Touzé, "La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)," Bull. Des Lab. Des Ponts Chaussées, vol. 230, no. 4350, pp. 77–88, 2001.
- [64] D. S. Volkov and O. B. Rogova, "Organic matter and mineral composition of silicate soils : FTIR Comparison study by photoacoustic, diffuse reflectance, and attenuated total reflection modalities," pp. 1–30, 2021.
- [65] B. Hazra et al., "FTIR, XRF, XRD and SEM characteristics of Permian shales, India,"J. Nat. Gas Sci. Eng., vol. 32, pp. 239–255, 2016, doi: 10.1016/j.jngse.2016.03.098.
- [66] M. Galván-Ruiz and R. R. Velázquez-Castillo, "Cal, un antiguo material como una renovada opción para la construcción," Ing. Investig. y Tecnol., vol. 12, no. 1, pp. 93– 102, 2011, doi: 10.22201/fi.25940732e.2011.12n1.010.
- [67] M. Lebedev, Y. Zhang, M. Sarmadivaleh, A. Barifcani, E. Al-Khdheeawi, and S. Iglauer, "Carbon geosequestration in limestone: Pore-scale dissolution and geomechanical weakening," Int. J. Greenh. Gas Control, vol. 66, no. September, pp. 106–119, 2017, doi: 10.1016/j.ijggc.2017.09.016.

- [68] A. Arche, Sedimentología. Del proceso físico a la cuenca sedimentaria. Madrid: Consejo Superior de Ivestigaciones Científicas, 2010.
- [69] I. Cave, "Micritización de espeleotemas en ambiente meteórico vadoso (Cueva de Castañar de Ibor, Cáceres)," pp. 123–126, 2005.
- [70] C. Morales-Echevarría, E. A. George -De Armas, S. López-Guerra, V.-T. Juan, and A. Alonso-Pérez, "Caracterización de rocas arcillosas sello por microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos x," Rev. CENIC Ciencias Químicas, vol. 46, pp. 9–15, 2015.
- [71] W. Ali Abro, A. Majeed Shar, K. Sang Lee, and A. Ali Narejo, "An integrated analysis of mineralogical and microstructural characteristics and petrophysical properties of carbonate rocks in the lower Indus Basin, Pakistan," Open Geosci., vol. 11, no. 1, pp. 1151–1167, 2019, doi: 10.1515/geo-2019-0088.
- [72] M. Processing, T. F. De Aquino, and H. G. Riella, "Mineral processing and extractive metallurgy review: an international mineralogical and physical – chemical characterization of a bauxite ore from Lages, Santa Catarina, Brazil, for refractory production," no. September 2014, 2011, doi: 10.1080/08827508.2010.531069.
- [73] M. C. Nash, B. N. Opdyke, Z. Wu, H. Xu, and J. M. Trafford, "Simple X-ray diffraction techniques to identify mg calcite, dolomite, and magnesite in tropical coralline algae and assess peak asymmetry," J. Sediment. Res., vol. 83, no. 12, pp. 1084–1098, 2013, doi: 10.2110/jsr.2013.67.
- [74] G. Muktadir, M. Amro, N. Kummer, C. Freese, and K. Abid, "Application of X-ray diffraction (XRD) and rock-eval analysis for the evaluation of middle eastern petroleum source rock," Energies, vol. 14, no. 20, pp. 1–16, 2021, doi: 10.3390/en14206672.
- [75] A. Sanda Bawa, M. Sani Ousmane, O. Sanda Mamane, A. Chaibou Yacouba, and I. Natatou, "XRD and Infrared study of limestone from Chadawanka (Tahoua, Niger),"

J. Mater. Environ. Sci, vol. 2021, no. 5, pp. 664–672, 2021.

- [76] M. Boni, G. Rollinson, N. Mondillo, G. Balassone, and L. Santoro, "Quantitative mineralogical characterization of karst bauxite deposits in the southern apennines, Italy," Econ. Geol., vol. 108, no. 4, pp. 813–833, 2013, doi: 10.2113/econgeo.108.4.813.
- [77] A. Domini, "Microfacies para fugitivos un guía para la interpretación de rocas carbonatados Uwe Jenchen," 2006.
- [78] A. Koeshidayatullah, M. Morsilli, D. J. Lehrmann, K. Al-Ramadan, and J. L. Payne,
 "Fully automated carbonate petrography using deep convolutional neural networks,"
 Mar. Pet. Geol., vol. 122, no. June, p. 104687, 2020, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2020.104687.
- [79] C. Augustsson, "Influencing factors on petrography interpretations in provenance research—a case-study review," Geosci., vol. 11, no. 5, 2021, doi: 10.3390/geosciences11050205.
- [80] M. N. Anjum, A. Nazeer, F. Daud, A. H. Bhatti, S. Ahmad, and N. Ali, "Mineralogical and reservoir characteristics of well cutting samples of sandstone of the permian Tobra Formation from Adhi field, Potwar basin, Pakistan," vol. 25, no. September, pp. 21– 34, 2018, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/330439787
- [81] S. R. Prakash, S. Ramasamy, J. S. Armstrong-Altrin, and T. Chandrasekar, "The petrography and geochemistry of clastic rocks from the Upper Cretaceous Terani Formation of the Cauvery Basin, Southern India," Geol. Carpathica, vol. 73, no. 1, pp. 63–79, 2022, doi: 10.31577/GeolCarp.73.1.4.
- [82] M. Fahad, S. Ali, K. H. Shah, A. Shahzad, and M. Abrar, "Quantitative elemental analysis of high silica bauxite using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy," Appl. Opt., vol. 58, no. 27, p. 7588, 2019, doi: 10.1364/ao.58.007588.
- [83] A. D. Barry, M. Cissé, M. M. Parfait, and M. M. Hallarou, "Mineralogical and

Geochemical Characteristics of the Sangarédi Bauxite Deposit, Boké Region, Republic of Guinea," Environ. Earth Sci. Res. J., vol. 8, no. 1, pp. 11–22, 2021, doi: 10.18280/eesrj.080102.

- [84] A. H. Bhuiyan and S. Hossain, "Petrographic characterization and diagenetic evaluation of reservoir sandstones from Smørbukk and Heidrun fields, offshore Norway," J. Nat. Gas Geosci., vol. 5, no. 1, pp. 11–20, 2020, doi: 10.1016/j.jnggs.2019.12.001.
- [85] Y. Susilowati, H. Rahyuwibowo, and T. R. Mengko, "Characteristic of interference color in rock forming mineral images," IEEE Asia-Pacific Conf. Circuits Syst. Proceedings, APCCAS, vol. 2, pp. 265–268, 2002, doi: 10.1109/APCCAS.2002.1115223.
- [86] B. P. Singh and V. K. Srivastava, "Petrographical, mineralogical, and geochemical characteristics of the Palaeocene lateritic bauxite deposits of Kachchh Basin, Western India," Geol. J., vol. 54, no. 4, pp. 2588–2607, 2019, doi: 10.1002/gj.3313.
- [87] C. M. Earnest, "Advances in applied chemistry and biochemistry thermal analysis in the alumina industry . Part I: measurements , observations , and instrumentation," Adv. Appl. Chem. Biochem., vol. 1, no. 1, pp. 40–54, 2019.
- [88] L. D. Fernández and J. A. Zapata, "Distribución de foraminíferos bentónicos (Protozoa: Foraminiferida) en la ensenada Quillaipe (41°32′ S; 72°44′ O), Chile: Implicaciones para el estudio del nivel del mar," Rev. Chil. Hist. Nat., vol. 83, no. 4, pp. 567–583, 2010, doi: 10.4067/S0716-078X2010000400010.
- [89] F. Dome, B. A. Bhat, A. Talib, and S. Wasim, "Systematics, age, paleoecology and paleobiogeography of Jurassic foraminifera from Fakirwari Dome," vol. 62, no. 2, pp. 171–194, 2016.
- [90] U. Kuila and M. Prasad, "Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales," Geophys. Prospect., vol. 61, no. 2, pp. 341–362, 2013, doi: 10.1111/1365-

2478.12028.

- [91] S. Wang, K. Liu, J. Han, K. Ling, H. Wang, and B. Jia, "Investigation of properties alternation during super-critical CO₂ injection in shale," Appl. Sci., vol. 9, no. 8, 2019, doi: 10.3390/app9081686.
- [92] X. Song, Y. Cao, X. Bu, and X. Luo, "Applied surface science porous vaterite and cubic calcite aggregated calcium carbonate obtained from steamed ammonia liquid waste for Cu²⁺ heavy metal ions removal by adsorption process," Appl. Surf. Sci., vol. 536, no. July 2020, p. 147958, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147958.
- [93] M. Vall, J. Hultberg, M. Strømme, and O. Cheung, "Inorganic carbonate composites as potential high temperature CO₂ sorbents with enhanced cycle stability [†]," pp. 20273–20280, 2019, doi: 10.1039/c9ra02843a.
- [94] C. Fan, D. D. Do, and D. Nicholson, "On the cavitation and pore blocking in slitshaped ink-bottle pores," Langmuir, vol. 27, no. 7, pp. 3511–3526, 2011, doi: 10.1021/la104279v.
- [95] F. Liang et al., "Pore Structure in Shale Tested by Low Pressure N2 Adsorption Experiments: mechanism, geological control and application," Energies, vol. 15, no. 13, 2022, doi: 10.3390/en15134875.
- [96] T. Li, Z. Huang, J. Zhao, X. Xu, and X. Guo, "Pore structure characteristics and their influencing factors: A case study from the middle jurassic mixed siliciclastic carbonate rocks, Turpan-Hami basin, Northwest China," J. Pet. Sci. Eng., vol. 203, no. February, p. 108611, 2021, doi: 10.1016/j.petrol.2021.108611.
- [97] J. Mao et al., "Chemical and nanometer-scale structure of kerogen and its change during thermal maturation investigated by advanced solid-state 13C NMR spectroscopy," Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 74, no. 7, pp. 2110–2127, 2010, doi: 10.1016/j.gca.2009.12.029.
- [98] N. Burdelnaya, D. Bushnev, M. Mokeev, and A. Dobrodumov, "Experimental study

of kerogen maturation by solid-state 13C NMR spectroscopy," Fuel, vol. 118, pp. 308–315, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.11.003.

- [99] E. 1942- Pretsch, Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. Alhambra, 1985.
- [100] E. E. Banda-Cruz, N. V. Gallardo-Rivas, R. D. Martínez-Orozco, U. Páramo-García, and A. M. Mendoza-Martínez, "Derivative UV-vis spectroscopy of crude oil and asphaltene solutions for composition determination," J. Appl. Spectrosc., vol. 87, no. 6, pp. 1157–1162, 2021, doi: 10.1007/s10812-021-01124-4.
- [101] D. Seo, J. Park, T. J. Shin, P. J. Yoo, J. Park, and K. Kwak, "Bathochromic shift in absorption spectra of conjugated polymer nanoparticles with displacement along backbones," Macromol. Res., vol. 23, no. 6, pp. 574–577, 2015, doi: 10.1007/s13233-015-3078-1.
- [102] Y. Ríos, "Espectroscopia UV-Visible," Compuestos orgánicos por espectroscopia UV-vis, pp. 31–65, 2011, [Online]. Available: http://www.yolandarios.net/materiales/UVTeoria.pdf
- [103] A. Gupta, "Capacity and constraints for carbon dioxide sequestration in aquifers and depleted oil/gas reservoirs in carbonate environment," Soc. Pet. Eng. SPE Int. Conf. CO₂ Capture, Storage, Util. 2010, no. 2009, pp. 26–36, 2010, doi: 10.2118/135595-ms.
- [104] K. Robinson, A. Mccluskey, and M. I. Attalla, "An FTIR spectroscopic study on the effect of molecular structural variations on the CO₂ absorption characteristics of heterocyclic amines," ChemPhysChem, vol. 12, no. 6, pp. 1088–1099, 2011, doi: 10.1002/cphc.201001056.
- [105] G. Zhang, P. G. Ranjith, Z. Li, J. Vongsvivut, and M. Gao, "Application of synchrotron ATR-FTIR microspectroscopy for chemical characterization of bituminous coals treated with supercritical CO₂," Fuel, vol. 296, no. November 2020,

p. 120639, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.120639.

- [106] L. Miaomiao, S. Benbiao, T. Changbing, and M. Xianyu, "Relationship between pore throat and permeability of porous carbonate reservoir in the Middle East," Arab. J. Geosci., vol. 15, no. 1, 2022, doi: 10.1007/s12517-021-08462-9.
- [107] X. Wang, H. Liu, D. Zhang, X. Yuan, P. Zeng, and H. Zhang, "Effects of CO₂ adsorption on molecular structure characteristics of coal: Implications for CO₂ geological sequestration," Fuel, vol. 321, no. March, p. 124155, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.124155.
- [108] Y. M. Pusparizkita et al., "Mineralizing CO₂ and producing polymorphic calcium carbonates from bitumen-rock asphalt manufacturing solid residues," Clean. Eng. Technol., vol. 12, no. October 2022, p. 100602, 2023, doi: 10.1016/j.clet.2023.100602.
- [109] J. Chang, T. Jiang, and K. Cui, "Influence on compressive strength and CO₂ capture after accelerated carbonation of combination β-C₂S with γ-C₂S," Constr. Build. Mater., vol. 312, no. August, p. 125359, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125359.
- [110] D. Duan, D. Zhang, X. Ma, Y. Yang, Y. Ran, and J. Mao, "Chemical and structural characterization of thermally simulated kerogen and its relationship with microporosity," Mar. Pet. Geol., vol. 89, pp. 4–13, 2018, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2016.12.016.
- [111] L. Hou, W. Ma, X. Luo, S. Tao, P. Guan, and J. Liu, "Chemical structure changes of lacustrine Type-II kerogen under semi-open pyrolysis as investigated by solid-state 13C NMR and FT-IR spectroscopy," Mar. Pet. Geol., vol. 116, no. February, p. 104348, 2020, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2020.104348.
- [112] G. Montegrossi et al., "CO₂ Reaction-Diffusion experiments in shales and carbonates," Minerals, vol. 13, no. 1, pp. 1–21, 2023, doi: 10.3390/min13010056.

- [113] R. Akbari, E. Khodapanah, and S. A. Tabatabaei-Nezhad, "Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions in relation with CO₂ sequestration in an Iranian oil reservoir," Greenh. Gases Sci. Technol., vol. 11, no. 1, pp. 69–80, 2021, doi: 10.1002/ghg.2032.
- [114] K. Gallucci, L. Di Felice, C. Courson, and A. Kiennemann, "SEM analysis application to study CO₂ capture by means of dolomite," no. October 2015.
- [115] Y. Tan, Q. Li, L. Xu, L. Xu, T. Yu, and X. Cao, "CO₂-brine-rock interaction and sequestration capacity in carbonate reservoirs of the Tahe Oilfield, Xinjiang, China," Greenh. Gases Sci. Technol., vol. 12, no. 5, pp. 642–660, 2022, doi: 10.1002/ghg.2178.
- [116] B. Chen, L. I. Qi, Y. Tan, and I. H. Alvi, "Dissolution and Deformation Characteristics of Limestones Containing Different Calcite and Dolomite Content Induced by CO₂-Water-Rock Interaction," Acta Geol. Sin. (English Ed., vol. 97, no. 3, pp. 956–971, 2023, doi: 10.1111/1755-6724.15051.
- [117] T. Papalas, I. Polychronidis, A. N. Antzaras, and A. A. Lemonidou, "Enhancing the intermediate-temperature CO₂ capture efficiency of mineral MgO via molten alkali nitrates and CaCO₃: Characterization and sorption mechanism," J. CO₂ Util., vol. 50, no. March, p. 101605, 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101605.
- [118] L. Ma, L. Zhao, Y. Li, and J. Zhang, "Controllable crystallization of pure vaterite using CO₂-storage material and different Ca²⁺ sources," J. CO₂ Util., vol. 48, no. April, p. 101520, 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101520.
- [119] O. Ozotta et al., "Nano- to macro-scale structural, mineralogical, and mechanical alterations in a shale reservoir induced by exposure to supercritical CO₂," Appl. Energy, vol. 326, no. January, p. 120051, 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2022.120051.
- [120] R. J. Reeder, Y. Tang, M. P. Schmidt, L. M. Kubista, D. F. Cowan, and B. L. Phillips,"Characterization of structure in biogenic amorphous calcium carbonate: Pair

distribution function and nuclear magnetic resonance studies of lobster gastrolith," Cryst. Growth Des., vol. 13, no. 5, pp. 1905–1914, 2013, doi: 10.1021/cg301653s.

- [121] R. Marin Rivera and T. Van Gerven, "Production of calcium carbonate with different morphology by simultaneous CO₂ capture and mineralisation," J. CO₂ Util., vol. 41, no. July, p. 101241, 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101241.
- [122] P. Moita et al., "Mineral carbonation of CO₂ in mafic plutonic rocks, II-laboratory experiments on early-phase supercritical CO₂-brine-rock interactions," Appl. Sci., vol. 10, no. 15, 2020, doi: 10.3390/app10155083.
- [123] E. Berrezueta, L. González-Menéndez, D. Breitner, and L. Luquot, "Pore system changes during experimental CO₂ injection into detritic rocks: Studies of potential storage rocks from some sedimentary basins of Spain," Int. J. Greenh. Gas Control, vol. 17, pp. 411–422, 2013, doi: 10.1016/j.ijggc.2013.05.023.
- [124] Y. Tan, Q. Li, L. Xu, A. Ghaffar, X. Zhou, and P. Li, "A critical review of carbon dioxide enhanced oil recovery in carbonate reservoirs," Fuel, vol. 328, p. 125256, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.Fuel.2022.125256.
- [125] R. Kumar, S. Campbell, E. Sonnenthal, and J. Cunningham, "Effect of brine salinity on the geological sequestration of CO₂ in a deep saline carbonate formation," Greenh. Gases Sci. Technol., vol. 10, no. 2, pp. 296–312, 2020, doi: 10.1002/ghg.1960.
- [126] S. Drexler, F. Hoerlle, W. Godoy, A. Boyd, and P. Couto, "Wettability alteration by carbonated brine injection and its impact on pore-scale multiphase flow for carbon capture and storage and enhanced oil recovery in a carbonate reservoir," Appl. Sci., vol. 10, no. 18, 2020, doi: 10.3390/APP10186496.
- [127] A. Peter, D. Yang, K. I. I. I. Eshiet, and Y. Sheng, "A Review of the Studies on CO2– Brine–Rock Interaction in Geological Storage Process," Geosci., vol. 12, no. 4, pp. 1– 26, 2022, doi: 10.3390/geosciences12040168.
- [128] D. E. Edem, M. K. Abba, A. Nourian, M. Babaie, and Z. Naeem, "Experimental Study

on the Interplay between Different Brine Types/Concentrations and CO₂ Injectivity for Effective CO₂ Storage in Deep Saline Aquifers," Sustain., vol. 14, no. 2, 2022, doi: 10.3390/su14020986.

- [129] B. Lu, S. Drissi, J. Liu, X. Hu, B. Song, and C. Shi, "Effect of temperature on CO₂ curing, compressive strength and microstructure of cement paste," Cem. Concr. Res., vol. 157, no. May, p. 106827, 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2022.106827.
- [130] A. F. Suzana, S. S. Lee, I. Calvo-almazán, W. Cha, R. Harder, and P. Fenter, "Visualizing the Internal Nanocrystallinity of Calcite Due to Nonclassical Crystallization by 3D Coherent X-Ray Diffraction Imaging," vol. 2310672, pp. 1–11, 2024, doi: 10.1002/adma.202310672.
- [131] Z. Zhang, B. Yang, H. Tang, X. Chen, and B. Wang, "High-yield synthesis of vaterite CaCO₃ microspheres in ethanol/water: structural characterization and formation mechanisms," J. Mater. Sci., vol. 50, no. 16, pp. 5540–5548, 2015, doi: 10.1007/s10853-015-9101-2.
- [132] R. Phillips, K. Jolley, Y. Zhou, and R. Smith, "Influence of temperature and point defects on the X-ray diffraction pattern of graphite," vol. 5, 2021, doi: 10.1016/j.cartre.2021.100124.
- [133] D. Evans et al., "Trace and major element incorporation into amorphous calcium carbonate (ACC) precipitated from seawater," Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 290, pp. 293–311, 2020, doi: 10.1016/j.gca.2020.08.034.
- [134] A. Tarokh et al., "Influence of CO₂ injection on the poromechanical response of Berea sandstone," Int. J. Greenh. Gas Control, vol. 95, no. January, p. 102959, 2020, doi: 10.1016/j.ijggc.2020.102959.
- [135] Y. Yoo, D. Kang, S. Park, and J. Park, "Carbon utilization based on post-treatment of desalinated reject brine and effect of structural properties of amines for CaCO₃ polymorphs control," Desalination, vol. 479, no. December 2019, p. 114325, 2020,

doi: 10.1016/j.desal.2020.114325.

- [136] M. R. Okhovat, K. Hassani, B. Rostami, and M. Khosravi, "Experimental studies of CO₂-brine-rock interaction effects on permeability alteration during CO₂-EOR," J. Pet. Explor. Prod. Technol., vol. 10, no. 6, pp. 2293–2301, 2020, doi: 10.1007/s13202-020-00883-8.
- [137] S. Gautam, B. Dindoruk, E. Behm, and C. Roller, "Case study of gas injection and EOR potential in unconventional marginal Permian horizontal wells," Soc. Pet. Eng.
 SPE/AAPG/SEG Unconv. Resour. Technol. Conf. URTC 2023, pp. 3349–3374, 2023, doi: 10.15530/urtec-2023-3860876.
- [138] E. E. B. Cruz, N. V. G. Rivas, U. P. García, A. M. M. Martinez, and J. A. M. Banda, "Characterization of Crude Oils and the Precipitated Asphaltenes Fraction using UV Spectroscopy, Dynamic Light Scattering and Microscopy," Recent Insights Pet. Sci. Eng., 2018, doi: 10.5772/intechopen.70108.
- [139] N. F. Dzulkafli and A. Mahdzir, "Bulk Chemical and Optical Spectroscopy Characterisations of Dissolved Organic Matter Extracted from the Tropical Coastal Sediment," 2021.
- [140] Ö. Cizer, C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, J. Elsen, D. Van Gemert, and K. Van Balen, "Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime," J. Mater. Sci., vol. 47, no. 16, pp. 6151–6165, 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6535-7.
- [141] E. J. Mathia, L. Bowen, K. M. Thomas, and A. C. Aplin, "Evolution of porosity and pore types in organic-rich, calcareous, Lower Toarcian Posidonia Shale," Mar. Pet. Geol., vol. 75, pp. 117–139, 2016, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2016.04.009.
- [142] S. An, H. Erfani, H. Hellevang, and V. Niasar, "Lattice-Boltzmann simulation of dissolution of carbonate rock during CO₂-saturated brine injection," Chem. Eng. J., vol. 408, no. October, p. 127235, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127235.

- [143] J. Wang, Y. Zhao, Z. An, and A. Shabani, "CO₂ storage in carbonate rocks: An experimental and geochemical modeling study," J. Geochemical Explor., vol. 234, no. November 2021, p. 106942, 2022, doi: 10.1016/j.gexplo.2021.106942.
- [144] R. D. G. De Freitas Filho, "Effects of dissolution on the permeability and porosity of limestone and dolomite in high pressure CO₂/water systems," Proc. SPE Annu. Tech. Conf. Exhib., vol. 6, no. October, pp. 4798–4809, 2012, doi: 10.2118/160911-stu.
- [145] F. Othman, Y. Wang, and F. Hussain, "The effect of fines migration during CO 2 injection using pore scale characterization," Soc. Pet. Eng. - SPE Asia Pacific Oil Gas Conf. Exhib. 2018, APOGCE 2018, vol. 2, 2018, doi: 10.2118/192076-ms.
- [146] A. M. Shar, A. A. Mahesar, G. R. Abbasi, A. A. Narejo, and A. A. D. Hakro, "Influence of diagenetic features on petrophysical properties of fine-grained rocks of Oligocene strata in the Lower Indus Basin, Pakistan," Open Geosci., vol. 13, no. 1, pp. 517–531, 2021, doi: 10.1515/geo-2020-0250.
- [147] X. Zhang et al., "Alterations of geochemical properties of a tight sandstone reservoir caused by supercritical CO₂-brine-rock interactions in CO₂-EOR and geosequestration," J. CO₂ Util., vol. 28, no. November, pp. 408–418, 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.11.002.
- [148] S. Li, S. Zhang, H. Xing, and Y. Zou, "CO₂-brine-rock interactions altering the mineralogical, physical, and mechanical properties of carbonate-rich shale oil reservoirs," Energy, vol. 256, p. 124608, 2022, doi: 10.1016/j.energy.2022.124608.
- [149] F. J. Guerrero, D. Pérez-Zárate, R. M. Prol-Ledesma, R. Garza-Galindo, A. Reyes-Sandoval, and E. A. García-Zamorano, "A numerical experiment for geological sequestration of CO₂ in the pre-Comondú sandstones of Las Tres Virgenes geothermal area, Baja California Sur, Mexico," Int. J. Greenh. Gas Control, vol. 115, no. January, 2022, doi: 10.1016/j.ijggc.2022.103630.
- [150] J. Wang, N. Watanabe, K. Inomoto, and M. Kamitakahara, "Enhancement of aragonite

mineralization with a chelating agent for CO_2 storage and utilization at low to moderate temperatures," Sci. Rep., pp. 1–14, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-93550-9.

- [151] C. M. García-hernández, J. López-cuevas, C. A. Gutiérrez-chavarría, and A. Floresvaldés, "Use of mechanical activation to obtain Mg (OH)₂ from olivine mineral for CO₂ capture," Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr., vol. 60, no. 3, pp. 163–174, 2020, doi: 10.1016/j.bsecv.2020.01.012.
- [152] A. Fatah, H. Ben Mahmud, Z. Bennour, R. Gholami, and M. Hossain, "Geochemical Modelling of CO₂ Interactions with Shale: Kinetics of Mineral Dissolution and Precipitation on Geological Time Scales," pp. 1–20, 2022.
- [153] Z. Wu and A. J. Luhmann, "Chemo-mechanical alterations induced from CO₂ injection in carbonate-cemented sandstone : an experimental study at 71 ° C and 29 MPa Journal of Geophysical Research : Solid Earth," pp. 1–25, 2020, doi: 10.1029/2019JB019096.
- [154] M. M. Alam, M. L. Hjuler, H. F. Christensen, and I. L. Fabricius, "Impac\cal CO₂ injection on petrophysical and rock mechanics properties of chalk: An experimental study on chalk from South Arne Field, North sea," Proc. - SPE Annu. Tech. Conf. Exhib., vol. 4, pp. 3402–3411, 2011.
- [155] E. Berrezueta, T. Kovacs, and L. Luquot, "Mineralogical and chemical changes of carbonate rocks under SC CO₂ exposure . Experimental and numerical tests .," no. April, pp. 2–3, 2018, doi: 10.3390/app7111124.

ANEXO I

Publicaciones:

R. L. Dinorín, A. M. M. Martínez, D. P. Ramírez, J. H. L. Dominguez, and H. D. Rosales, "Structural and morphological evaluation of three types of carbonate hydrocarbon - bearing rocks from Tampico - Misantla basin: Structural effects after CO₂ injection," *MRS Adv.*, no. 0123456789, 2024, doi: 10.1557/s43580-024-00886-1.



Structural and morphological evaluation of three types of carbonate hydrocarbon-bearing rocks from Tampico-Misantla basin: Structural effects after CO₂ injection

R. López-Dinorín¹ · A. M. Mendoza-Martínez¹ · D. Palma-Ramírez² · J. H. Luna-Dominguez³ · H. Dorantes-Rosales⁴

Received: 18 January 2024 / Accepted: 20 May 2024 / Published online: 3 June 2024 © The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2024

Abstract

The analysis of organic compounds within a rock allows understanding its potential to transform into hydrocarbons. This study employs characterization techniques, primarily spectroscopic methods such as Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Ultraviolet–visible (UV–vis) spectroscopies, to analyze three samples from different geological formations in the Tampico-Misantla basin: Zuloga (S1), Agua Nueva (S2) and Abra (S3). The rocks are predominantly composed of calcite with slight impurities of other chemical elements. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy/elemental dispersive spectroscopy (SEWEDS) confirmed a high calcium percentage, and UV–vis spectra revealed the presence of naphthenic and aromatic compounds. Despite intracrystalline porosity in all samples, S2 and S3 exhibited more defined grain shapes. It was observed the decrease in crystallinity as % and crystal size in S3 after CO₂ injection, highlighting the structural alterations induced by this process, emphasizing the importance of understanding these changes for optimization of capture technologies. This work examines the potential morphological and structural impacts of CO₂ injection on carbonate rocks, anticipating an exploration of rock-fluid interactions, contributing to the development of CO₂ capture technologies in Mexican petroleum reservoirs.

 A. M. Mendoza-Martínez ana.mm@cdmadero.tecnm.mx
 R. López-Dinorín D18073003@cdmadero.tecnm.mx
 D. Palma-Ramírez dpalmar@ipn.mx
 J. H. Luna-Dominguez

jhluna@docentes.uat.edu.mx

H. Dorantes-Rosales hdorantes@ipn.mx

- ¹ Centro de Investigación en Petroquímica, Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Altamira, México
- ² Instituto Politécnico Nacional-IPN, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería (UPIIH), San Agustín Tlaxiaca, Mexico
- ³ Facultad de Odontología, Universidad Autónoma de Tamaulipas, Tampico, Mexico
- ⁴ Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), Instituto Politécnico Nacional, Mexico City, Mexico

Introduction

Carbonate rocks are sedimentary rocks based on a limited group of minerals in which calcite and dolomite predominate. Other minerals such as quartz, anhydrite, pyrite, among others in small proportion can be present. Carbonate formations are the result of accumulation of calcareous sediments deposited in marine environments resulting in the precipitation of carbonated platforms with a high organic calf formations are commonly found in the oil fields of the Tampico-Misantla basin which has been poorly characterized. This is mainly due to sampling difficulty in the area, which sometimes requires special permission to study the geological core from repository such as Litoteca Nacional in Mexico, a project of the mexican Commission on hydrocarbons (Comisión Nacional de Hidrocarburos, CNH).

The relevance relies on studying the potential of generating rocks or hydrocarbon reservoirs in the petroleum system. The importance of OM preserved in storage rocks lies in its maturity process and ability to transform it into hydrocarbon resources. The amount and composition of oil and gas depend on the molecular structure of kerogen, the origin

MRS 🖄 Springer

ANEXO II

Participación en congresos.



August 2022

TO WHOM IT MAY CONCERN Present

This is to certify that *Roxana López Dinorín, Ariana Margarita Vázquez Almaguer, Ana María Mendoza Martínez, Jorge Humberto Luna Domínguez* presented the contribution: EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF HYDROCARBON GENERATING ROCKS WITH FTIR AND UV-vis SPECTROSCOPY. as Poster modality, in the *C3. Materials and the Environment* Symposium at the XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022.

Sincerely,

Patrisia Junhano R

Patricia del Carmen Zambrano Robledo President