



CGL2011-24768

El sistema poroso de las facies Utrillas (Cretácico Inferior).
Caracterización de sus propiedades y su influencia en los
mecanismos de atrapamiento de CO₂ en AGPs.

**CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y GEOQUÍMICA
DE LAS MUESTRAS 35.4 y 62.45m
PRE Y POST INYECCIÓN DE CO₂**

Marta Pelayo Bayón

Revisado: Rocío Campos Egea

Informe Técnico CIEMAT

PmaCO₂

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y GEOQUÍMICA DE LAS MUESTRAS 35.4 y 62.45m PRE Y POST INYECCIÓN DE CO₂

1.- Introducción

En este informe se resumen los resultados obtenidos del estudio mineralógico y geoquímico de las muestras 35.4 y 62.45m, perteneciente a las facies Utrillas (Cretácico Inferior). El estudio comprende la muestra original y la muestra inyectada con CO₂. El objetivo es conocer las posibles variaciones minerales y químicas que pudieran presentar las muestras después de la inyección de CO₂.

2.- Metodología

2.1.- Caracterización mineralógica

La determinación mineralógica se ha realizado mediante difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Philips, modelo X Pert-MPD, con radiación K α del Cu.

La mineralogía de la muestra total se ha estudiado por el "método del polvo policristalino desorientado". Para ello se ha tomado una fracción del testigo, que se ha disgregado y cuarteado con el fin de estudiar una porción representativa de la misma. La muestra ha sido secada en una estufa a 40° C, al menos durante 24 horas, hasta que estaban totalmente secas. A continuación, una alícuota de 2g fue molida en un mortero de ágata hasta pasar por el tamiz de 63 μ m. Con las muestras pulverizadas se han realizado los difractogramas de polvo, con el fin de determinar la composición mineralógica semicuantitativa de las muestras. La velocidad de exploración fue 0.04°/seg, en el rango comprendido entre 2° a 70° de 2 θ .

2.2.- Caracterización Química

El análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG) de la muestra total se ha realizado utilizando un equipo Seiko TG/DTA 6300. Las condiciones de exploración fueron: atmósfera de aire, 10°C/min y entre 30 y 950°C. En análisis ATG mide los cambios de peso al calentar la muestra y aporta información de la temperatura y el porcentaje de peso que

pierde la muestra; mientras que el ATD mide los cambios de energía y nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmica o exotérmica.

La caracterización geoquímica de las muestras se ha realizado en la muestra total utilizando las siguientes técnicas, que para algunos elementos son diferentes a las anteriores mencionadas: fluorescencia de rayos-X para Al₂O₃, Ba, Fe₂O₃ total, Na₂O, MgO, CaO, MnO, K₂O, TiO₂, SiO₂, Rb, P, Ni, Sr y Zr; espectrometría de masas con fuente de plasma (ICP-MS) para As, Ce, Co, La, Mo, Ni, Sn, Th, U, W, Y; espectroscopía de emisión en plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) para Cr, Cu, Pb, V y Zn; y fosforimetría láser para el U. El C Total fue determinado usando un analizador elemental Leco CS-244.

3.- Resultados

3.1.-Composición mineralógica

La composición mineralógica semicuantitativa de la muestra total tratada con CO₂, así como la de la muestra original se recoge en la Tabla 1 tanto para la muestra 34.5 (Figuras 1 y 2) como para la muestra 62.45 (Figuras 3 y 4).

Las muestras están compuestas por cuarzo, feldespato-K, filosilicatos y contenidos minoritarios de calcita. Los filosilicatos identificados son principalmente moscovita y caolinita. En la muestra 35.4 la muestra tratada con CO₂ presenta un mayor contenido en feldespato-K y en calcita que la muestra original, así como un porcentaje menor en cuarzo.

En la muestra 62.45 no se observan variaciones importantes entre la muestra tratada con CO₂ y la muestra sin tratar.

Tabla 1. Composición mineralógica en % por DRX de las muestras 35.4 y 62.45m PRE y POST CO₂

Muestra	Cuarzo	Feldespato-K	Filosilicatos Totales (Moscovita+caolinita)
35.4 PRECO ₂	55	9	16
	60	12	14
	71	4	22
	79	5	16
	66	8	17
35.4 POSTCO ₂	56	21	20
	52	30	13
	54	26	17
62,45 PRECO ₂	76	16	8
62,45 POSTCO ₂	80	14	6

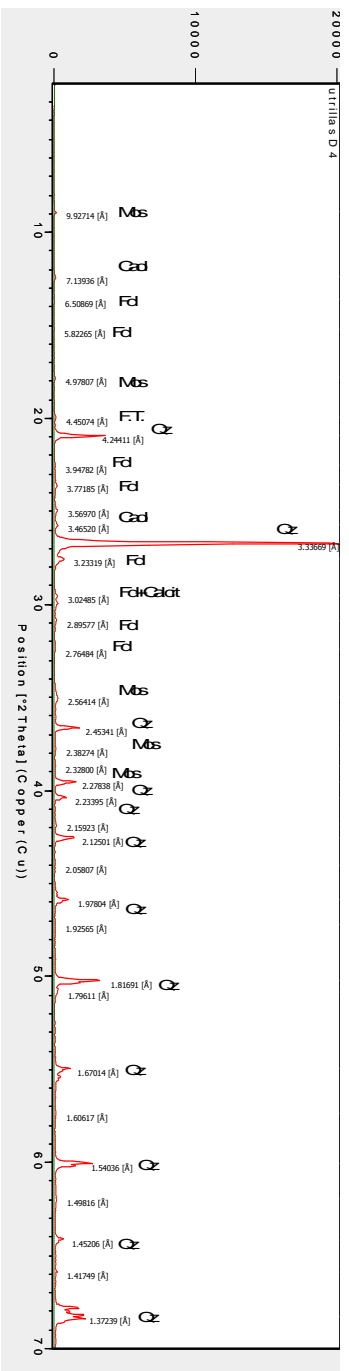


Figura 1. Diagrama de DRX de la muestra 35.4 PRE CO2

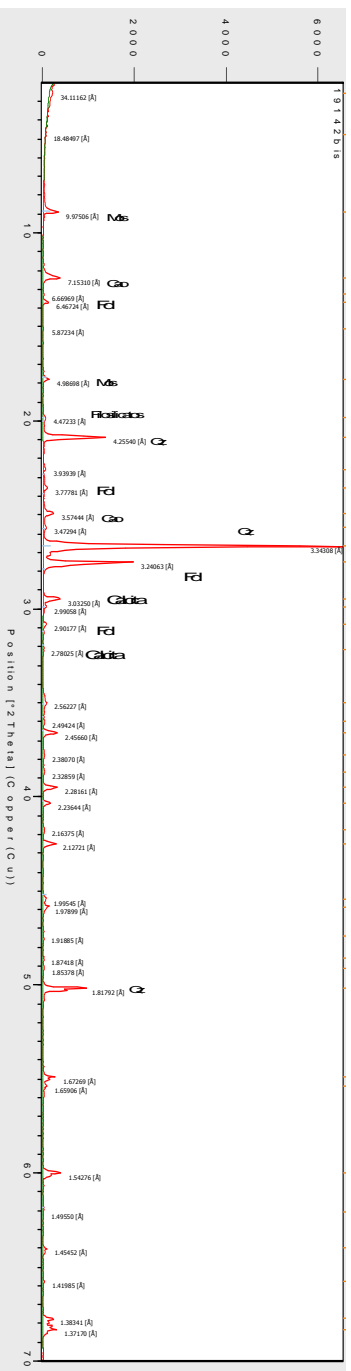


Figura 2. Diagrama de DRX de la muestra 35.4 POST CO2

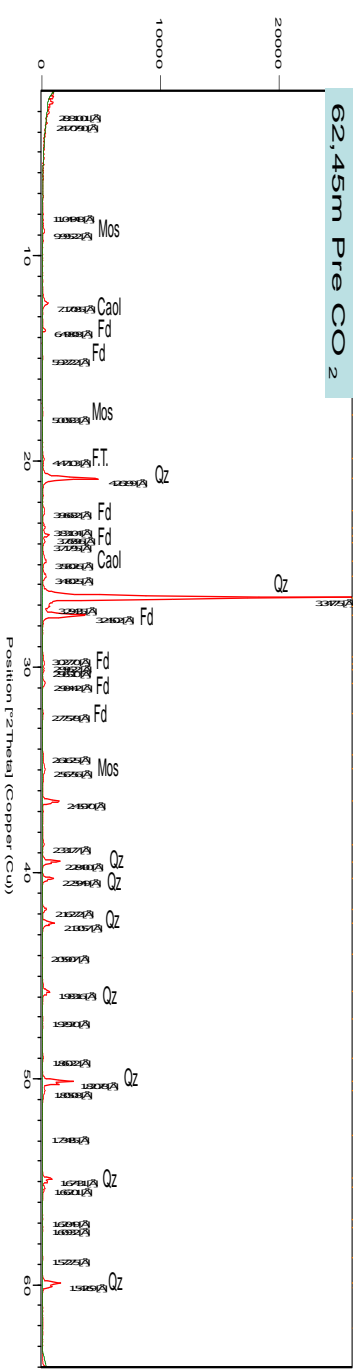


Figura 3. Diagrama de DRX de la muestra 62.45m pre CO2

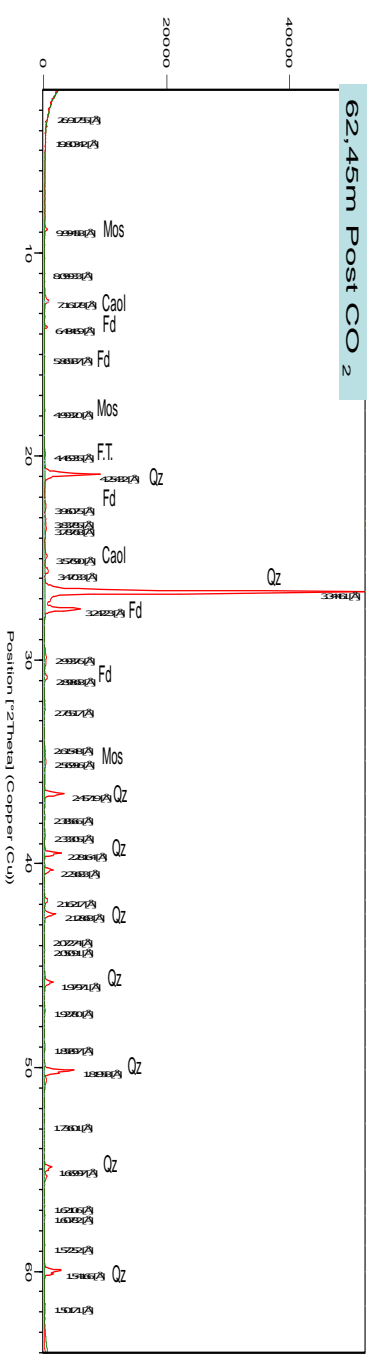


Figura 4. Diagrama de DRX de la muestra 62.45m tratada con CO2

3.2.- Composición química

La composición química de los elementos mayores y trazas de las muestras estudiadas se recoge en las Tablas 2 y 3, respectivamente. El contenido en elementos mayores, expresado en óxidos, refleja la composición mineralógica de la muestra.

Tabla 2. Contenido en elementos mayores de las muestras (%)

Óxidos	35.4 PRE CO ₂	35.4POST CO ₂	62,45 PRE CO ₂	62,45 POST CO ₂
SiO ₂	85.71	79.29	87,86	90,00
Al ₂ O ₃	7.37	9.26	7,56	6,80
F ₂ O ₃ T	0.83	0.70	0,50	0,40
MgO	0.16	0.18	0,04	0,03
MnO	0.01	0.01	-	-
CaO	0.63	1.30	0,06	0,05
Na ₂ O	0.24	0.13	0,24	0,26
K ₂ O	3.13	3.01	3,62	3,37
TiO ₂	0.55	0.70	0,15	0,09
P ₂ O ₅	<0.0006	0.03	0,04	0,04
H ₂ O ⁺ +H ₂ O ⁻	1.2	1.4	1,3	2,0
CO ₂ T	0.62	7.33	0,18	0,48
CO ₂ in.	<0.15	1.10	<0,1	<0,1
S	<0.05	<0.05	0,02	0,02
TOTAL	100.46	103.26	101,57	103,54

CO₂ T: CO₂ total; CO₂ in.: CO₂ inorgánico

Hay que destacar el contenido de CO₂ total que presenta la muestra 35.4 postCO₂ (7.33%), del que 1.10% corresponde a CO₂ inorgánico, en ese caso el 6.23% restante sería CO₂ orgánico, que es un contenido muy elevado. La mayor parte del CO₂ obtenido se atribuye al que se ha inyectado en la muestra. A partir del contenido en CaO que presenta la muestra D4+CO₂ se ha calculado el porcentaje en calcita teórico que presenta la muestra. Para ello se ha tenido en cuenta que el CaO solamente se encuentra en la estructura de dicho carbonato. Se obtiene que la muestra presenta un contenido de 2.32% de calcita. Una cantidad similar se obtiene a partir del % CO₂ inorgánico, 2.5% de calcita. Estos datos corroboran la composición mineralógica obtenida por DRX.

En la muestra 62.45 los contenidos de CO₂ son muy similares, aunque algo mayor en la muestra POSTCO₂, (0,48% frente a 0,18%). Este contenido se puede considerar bajo, dado el

tratamiento al que ha estado sometida la muestra. Además, el escaso porcentaje en CaO corrobora que no presenta calcita la muestra.

Tabla 3. Contenido en elementos traza de las muestras (ppm)

Elementos	35.4 PRECO ₂	35.4POSTCO ₂	62,45 PRECO ₂	62,45 POSTCO ₂
As	<0.5	1.1	<6,0	<6,0
Ba	200	198	279	215
Ce	38	63	28	22
Co	1.1	2.1	<0,6	<6,0
Cr	24	24	22	24
Cu	22	10	0,034	0,021
La	18	31	10	8
Mo	0.94	5.5	<6,0	<6,0
Mn	-	-	10	12
Ni	6.2	24	46	18
Pb	78	30	16	16
Rb	180	210	220	190
Sn	6.8	16	<6,0	<6,0
Sr	40	34	27	19
Th	8	16	2,9	2,8
U	1.4	2	1,1	1
V	<0.5	<6	<6	<6,0
W	2.8	21	6,4	4,3
Y	<0.2	39	4,1	3,7
Zn	400	18	24	14
Zr	285	340	26	28

En relación a los elementos traza, también se observa en ambas muestras unos contenidos muy similares. Hay que destacar los mayores contenidos en Ba y Rb en las dos muestras. El Rb probablemente se encuentre en la estructura del feldespatos-K y la moscovita, ya que es muy común en estos minerales.

En el caso del Zn se encuentra en contenidos mucho más bajos en la muestra 35.4PRECO₂. Este elemento, junto con el Ba, Rb y Zr, que están en ambas muestras en altos contenidos, probablemente se asocian a los minerales accesorios presentes en las muestras, como son la barita, galena, el zircón. Además, el Rb es un elemento que se encuentra normalmente en el feldespatos-K y la moscovita.

Los diagramas ATG y ATD de las muestras 35.4 PRE y POST CO₂ se representan en las Figuras 5 y 6, respectivamente. En las curvas ATG se observa a 130° C una pérdida de peso correspondiente al agua de humedad retenida en las arcillas, que es similar en ambas muestras, 1.2% en la muestra original y 1.4% en la tratada con CO₂. Además, se observa otra pequeña pérdida de peso a 600° C, que es mayor en la muestra POST CO₂, 1.36% respecto a 0.8% en la muestra original. Esta pérdida es producida por el CO₂ desprendido al descomponerse la calcita y que en el ATD se muestra con un pico endotérmico. Por lo tanto, en conjunto, la muestra 35.4 POST CO₂ experimenta una pérdida de peso mayor (7.33%) que la muestra original 35.4 PRE CO₂ (5.5%). Además, ambas muestras presentan aproximadamente a 500° C un pico endotérmico, producido por la descomposición de los OH estructurales de la moscovita y la caolinita.

Finalmente, hay que destacar en la muestra 35.4 POST CO₂, la presencia de un pico endotérmico a aproximadamente 190° C, el cual probablemente corresponde a nahcolita (NaHCO₃), (Smykatz-Kloss, 1974). Este mineral se habría formado en el proceso de interacción con CO₂. Corresponde a un bicarbonato de Na, que precipita en aguas termales, como eflorescencias salinas alrededor de los lagos y en las salmueras, formados en una etapa tardía en la diferenciación de rocas alcalinas (www.mindat.org). Aparece en forma de cristales secundarios en una variedad de especies minerales formadas hidrotermalmente. Se puede presentar asociado con dawsonita (NaAl(OH)₂CO₃) y halita (NaCl) en formaciones de pizarras bituminosas, como en la Cuenca de Piceance, NW de Colorado (Brownfield et al.,)

Los diagramas ATG y ATD de las muestras 62,45 PRE y POST CO₂ se representan en las Figuras 7 y 8 respectivamente. En las curvas ATG se observa a 130° C una pérdida de peso correspondiente al agua de humedad retenida en las arcillas, que es similar en ambas muestras, 1,3% en la muestra original y 2% en la tratada con CO₂. Este dato está de acuerdo con la baja proporción de arcillas que presentan las muestras. Además, se observa otra pequeña pérdida de peso a 600° C en la muestra tratada con CO₂, que corresponde a 0,40%; mientras que en la muestra original no presenta ninguna banda en ese rango. Esta pérdida es producida por el CO₂ desprendido al descomponerse un carbonato, y que en el ATD se muestra con un pico endotérmico. El carbonato no se ha identificado, aunque

probablemente corresponda a calcita, aunque el contenido en CaO es demasiado bajo para que exista este mineral y por DRX no se ha identificado, pero pudiera estar por debajo del límite de detección de la técnica.

Referencias:

Brownfield, M.E., Johnson, R.C., Self, J.G., and Mercier, T.J., 2009. Nahcolite resources in the Green River Formation, Piceance Basin, northwestern Colorado: U.S. Geological Survey Fact Sheet 2009–3011, 4 p.

Smykatz-Kloss, W., 1974. Differential thermal analysis. Application and results in mineralogy. Springer-Verlag, 185 pp.

www.mindat.org

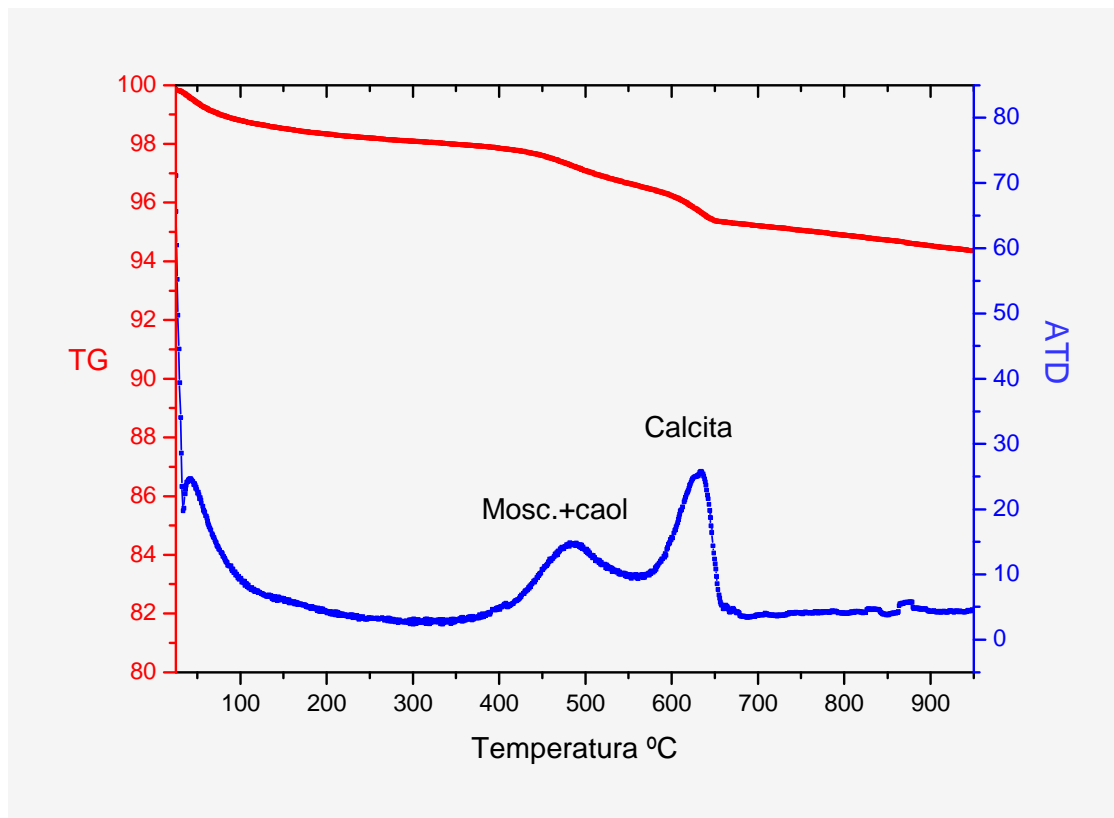


Figura 5. Diagrama del Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) de la muestra 35.4 PRE CO2.

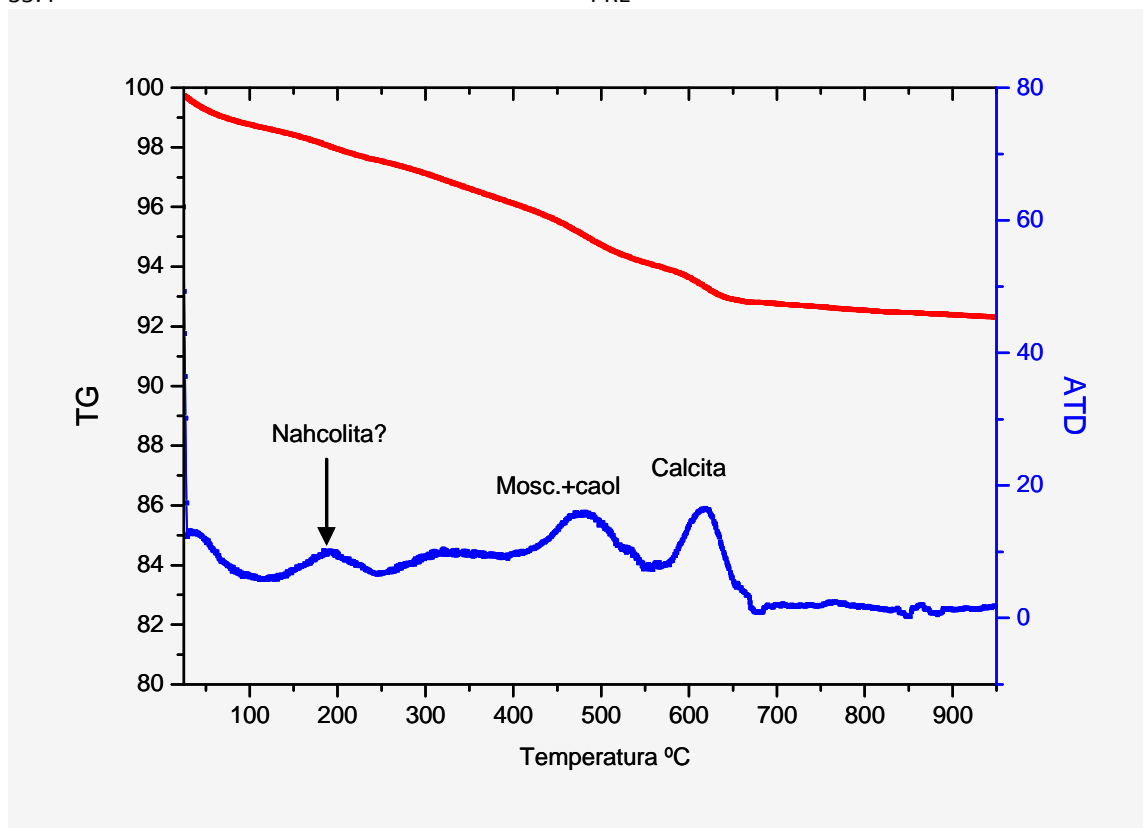


Figura 6. Diagrama del Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) de la muestra 35.4 POST CO2

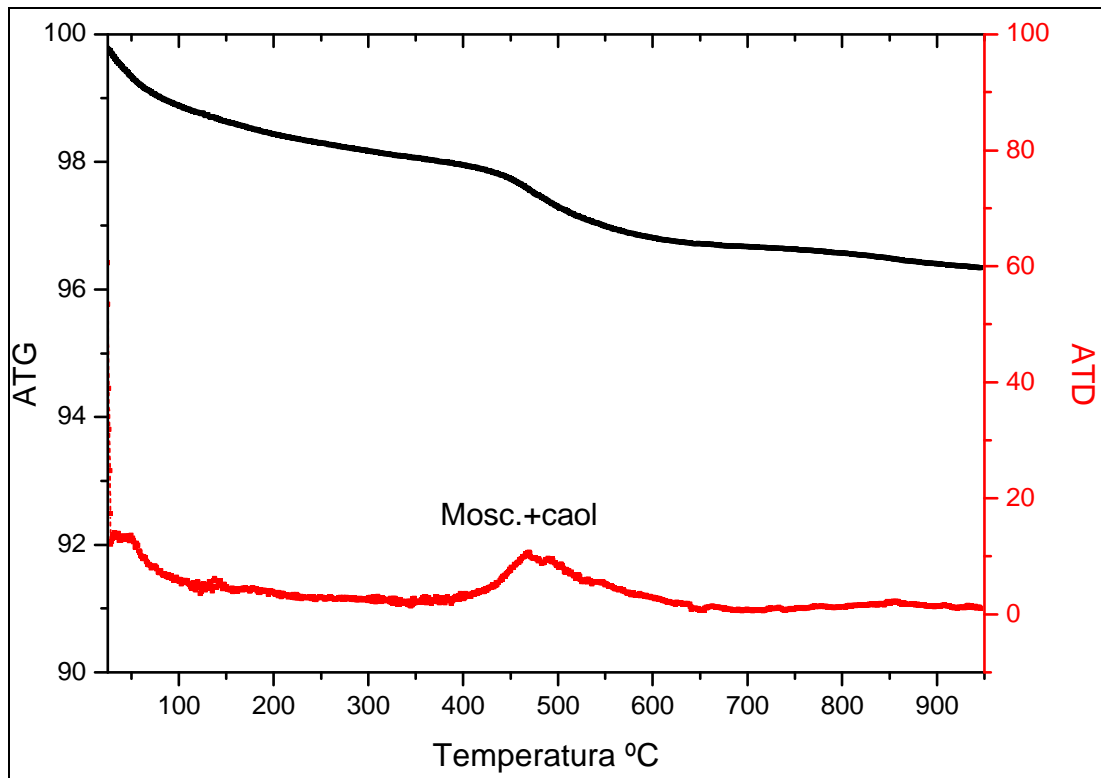


Figura 7. Diagrama del Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) de la muestra 62,45 PRE CO2

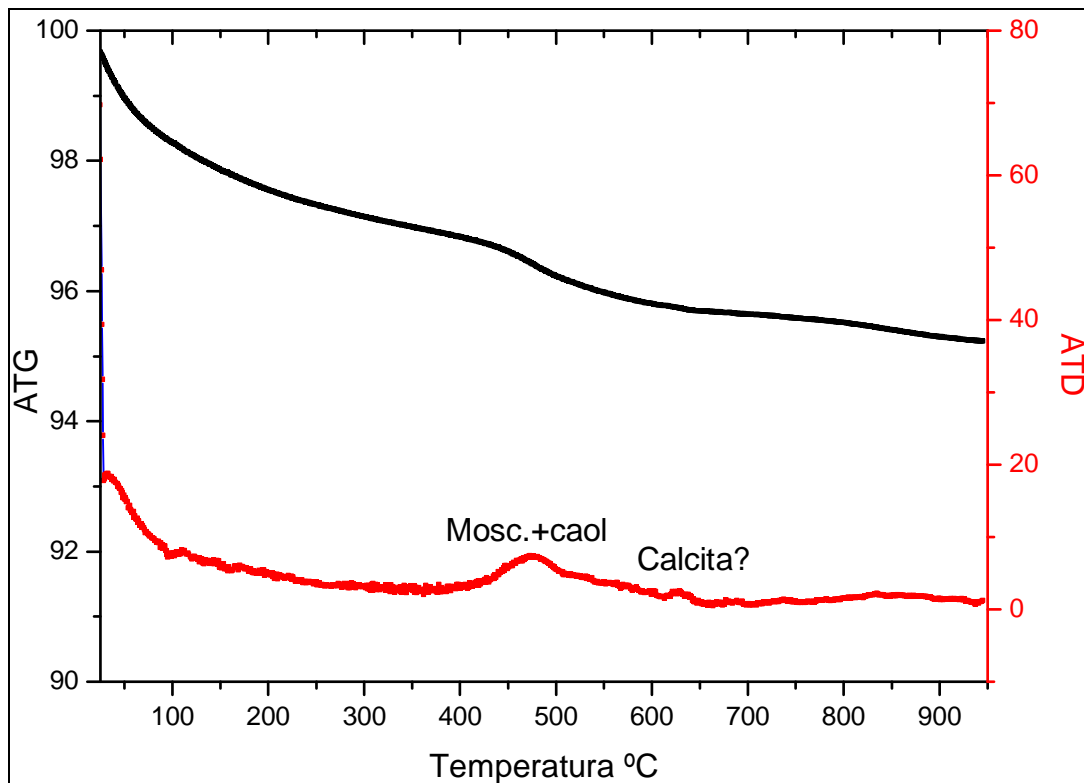


Figura 8. Diagrama del Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) de la muestra 62,45 POST CO2