

Movilidad de Fe en sedimentos marinos por efecto de fugas de CO₂ de procesos de almacenamiento en formaciones geológicas

Mobility of Fe in marine sediments as a result of leakage of CO₂ stored in geological formations

Aguasanta M. Sarmiento¹, Manoela R. De Orte², Angel del Valls² y José Miguel Nieto³

¹ Departamento de Geodinámica y Paleontología, Facultad Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Avda. Fuerzas Armadas s/n, 21071 Huelva, España. aguasanta.miguel@dgeo.uhu.es.

² UNITWIN/UNESCO WiCoP, Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz. Polígono Río San Pedro s/n. 11510 Puerto Real, Cádiz, España. manoela.romano@uca.es, angel.valls@uca.es.

³ Departamento de Geología, Facultad Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva. Avda, Fuerzas Armadas s/n, 21071 Huelva, España. jmnieto@uhu.es.

ABSTRACT

The storage of CO₂ into marine geological formations has been suggested as a mitigation measure to prevent global warming. Subsurface storage leaks are possible over time resulting in a change in ocean chemistry, decreasing its pH. Laboratory-scale experiments were performed, in order to provide data on the possible effects of CO₂ leakage on the mobility and speciation of iron. Marine sediments were collected in tree sites with different levels of metallic contamination located in the south of Spain and submitted to acidification by means of CO₂ injection. The results revealed that pH decreases resulted in increases in iron concentration. Furthermore, in the most contaminated sites, exposure time also contributed to iron increases.

Key-words: Fe mobility, CO₂ leakage, acidification.

RESUMEN

El almacenamiento de CO₂ en estructuras geológicas marinas fue sugerida como una medida de mitigación del calentamiento global. Sin embargo, las posibles pérdidas de CO₂ pueden causar una disminución en el pH. Se han realizado experimentos en laboratorio para evaluar los efectos de fugas de CO₂ en la movilidad del hierro. Sedimentos marinos fueron recogidos en áreas con distintos niveles de contaminación metálica y fueron sometidos a acidificación mediante la inyección de CO₂. Los resultados revelaron que la disminución del pH resulta en un aumento en la concentración de hierro en el agua intersticial. Por otro lado, en los sitios más contaminados, el tiempo de exposición también ha contribuido a movilidad del hierro.

Palabras clave: Movilidad de hierro, fugas de CO₂, acidificación.

Geogaceta, 52 (2012), 161-164.
ISSN 2173-6545

Fecha de recepción: 15 de febrero de 2012
Fecha de revisión: 26 de abril de 2012
Fecha de aceptación: 25 de mayo de 2012

Introducción

El dióxido de carbono (CO₂) es considerado el gas de efecto invernadero más importante, siendo el principal responsable del calentamiento global (Pires *et al.*, 2011). Desde el comienzo de la revolución industrial la concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado de 275 a 370 ppm fundamentalmente debido a los procesos de combustión de combustibles fósiles (Pires *et al.*, 2011). Dado que las economías del mundo todavía dependen de esta tecnología, existe una urgente necesidad de soluciones innovadoras para reducir estas emisiones. En este contexto, la captura y almacenamiento de carbono (CCS) está ganando atención (Hansson and Bryngelsson, 2009).

La tecnología CCS consiste en atrapar las emisiones de gases de efecto inverna-

dero, como el CO₂, de las grandes fuentes e inyectarlos y almacenarlos bajo tierra en vez de liberarlos a la atmósfera. Como sitios de almacenamiento, las estructuras geológicas marinas han sido nombrados en convenios internacionales (Riba *et al.*, 2010). Aunque esta tecnología es actualmente considerada como viable (Gibbins and Chalmers, 2008) ese proceso va a someter al ecosistema a cambios significativos relacionados con las posibles pérdidas de CO₂ durante la inyección o bien durante su almacenamiento, que pueden generar una serie de efectos sobre el medio marino cuya dimensión es necesario determinar (Ardelan *et al.*, 2009).

El escape del CO₂ almacenado debe implicar una considerable disminución del pH del agua originando alteraciones en la solubilidad y la movilidad de los elementos constituyentes de los sedimentos marinos

(Ardelan *et al.*, 2009; Keating *et al.*, 2011). La forma reducida del hierro (Fe²⁺) puede ser encontrada frecuentemente en el agua intersticial de los sedimentos. Cuando éste se libera a las aguas oxigenadas, su vida útil depende de la velocidad de oxidación que es fuertemente dependiente del pH (Millero, 1986). Se espera que una disminución del pH de 0,5 unidades en el agua del mar aumente 10 veces la vida media de Fe²⁺ (Breitbarth *et al.*, 2010). Al pH habitual del agua de mar (alrededor de 8,0), la rápida oxidación y precipitación del hierro disuelto (Fe²⁺) puede disminuir la concentración de otros metales presentes en la columna de agua por adsorción sobre hidróxidos de Fe. Por lo tanto, la disminución del pH y los sucesivos cambios en el tiempo de vida del Fe²⁺ puede resultar en cambios en la biogeoquímica del medio ambiente, que

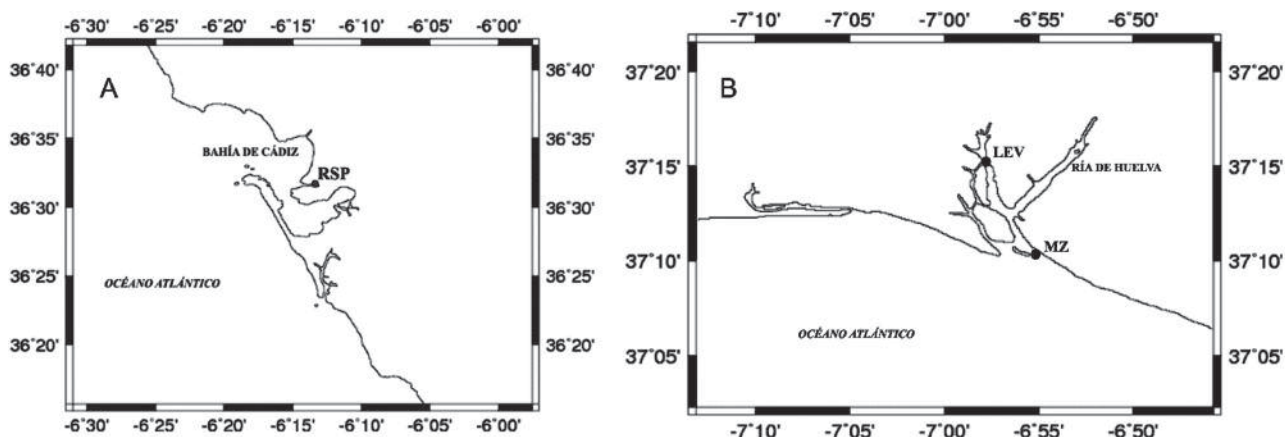


Fig. 1.- Mapa de ubicación de los puntos de muestreo.

Fig. 1.- Sampling points location.

influyen en el destino de los metales tóxicos.

El presente estudio tiene como objetivo determinar los potenciales efectos de fugas de CO_2 sobre la solubilidad y especiación del hierro mediante el análisis y evaluación de la movilidad de este elemento. Para ello se han llevado a cabo experimentos en condiciones controladas de laboratorio realizando simulaciones de escape de CO_2 utilizando muestras ambientales con distintos niveles de concentración de hierro.

Metodología

Las muestras de sedimentos fueron tomadas en dos zonas de la costa sudoeste de la Península Ibérica: Dos en la zona costera y estuarina de Huelva y una en el Río San Pedro (Puerto Real, Cádiz) (Fig. 1).

La Ría de Huelva se considera uno de los ambientes acuáticos más contaminados de Europa (Caliani *et al.*, 1997) debido a varias fuentes contaminantes. Una de las más importantes es la alta concentración de metales que transporta los ríos Tinto y Odiel (Sarmiento *et al.*, 2009) y su alto poder contaminante (Sarmiento *et al.*, 2011). Un punto de muestreo fue seleccionado en el estuario del Río San Pedro (RSP), (Puerto Real, Cádiz) (Fig. 1A) considerado como no contaminado o punto de control. Dos puntos fueron elegidos en la costa de Huelva (Fig. 1B). Uno situado en la ría del Odiel (LEV) y otro a la altura de la localidad de Mazagón (MZ).

Se tomaron sedimentos superficiales (0-5cm) con la ayuda de un buzo profesional. Las muestras fueron introducidas en recipientes de plástico y llevadas al laboratorio donde fueron tamizadas en húmedo (2mm

de malla), homogenizadas y almacenadas a 4°C en oscuridad hasta la realización de los experimentos. El agua utilizada en los experimentos fue tomada en el Río San Pedro (salinidad 30 ± 1), transportada al laboratorio (Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de la Universidad de Cádiz), filtrada y almacenada en un tanque de 400 L hasta su uso.

Un simulador de fugas de CO_2 fue desarrollado en el laboratorio para la realización de los experimentos. El sistema consiste en acuarios independientes donde se puede ajustar y mantener el pH del medio mediante la inyección de burbujas de CO_2 a través de un programa informático (AT control de AquaMedic) que es conectado a sensores de pH localizados en cada acuario, y a botellas de suministro de CO_2 .

Los sedimentos de cada estación y el agua del mar fueron colocados en los acuarios en una proporción 1:4 (sedimento: agua del mar). El CO_2 fue inyectado en la parte inferior de los acuarios, a través de un cable con perforaciones. Los tests tuvieron una duración de 10 días y los valores de pH variaron entre el pH del control (sin inyección de CO_2) y el mínimo pH que cada sedimento pudo alcanzar (entre 5.5 y 6). Las muestras de sedimento fueron recogidas en los días 1 (24 horas de exposición) y 10 de los experimentos para MZ y LEV y en el día 10 para RSP. Las muestras fueron congeladas a -20°C hasta su análisis. Los parámetros físico químicos (pH, potencial rédox, concentración de oxígeno disuelto, temperatura y salinidad) del agua en los acuarios fueron monitoreados diariamente.

Porciones de muestras fueron divididas para la extracción de agua de poro (centrifugación a 3000 rpm durante 20 minutos).

El líquido sobrenadante fue filtrado ($0,45\mu\text{m}$) y la concentración de las especies de hierro fue analizada por espectrofotometría a 510 nm de longitud de onda, siguiendo el protocolo descrito por Rodier (1996). Los parámetros físico químicos (pH, concentración de oxígeno disuelto, temperatura y salinidad) fueron medidos en el agua de poro después de su extracción.

Resultados y discusión

La inyección de CO_2 mediante burbujeo provocó una disminución del pH del agua de los acuarios, como se recoge en la tabla I. En dicha tabla también se puede observar los parámetros fisicoquímicos obtenidos para el agua de poro de cada muestra de sedimento tomada a los diferentes pH, así como los resultados de los análisis de la especiación de Fe.

El pH del agua de los acuarios disminuyó en general desde 8 (pH original del agua de partida) hasta 5.5 con el burbujeo de CO_2 , al igual que el pH del agua de poro de los sedimentos, aunque esta disminución es mucho menos acusada, sobre todo para las muestras tomadas el día 1 de la experiencia. La figura 2A revela la relación existente entre pH y potencial rédox (Eh) en el agua de poro de los sedimentos. En ella se puede observar como al disminuir el pH del agua de poro el potencial rédox se hace mucho menos negativo (desde -144 mV hasta -95 mV), indicando que los procesos de reducción están menos favorecidos a menores pH.

Los sedimentos marinos funcionan como sumideros de contaminación gracias a las características reductoras a las que se encuentran. De ahí que elevadas cantida-

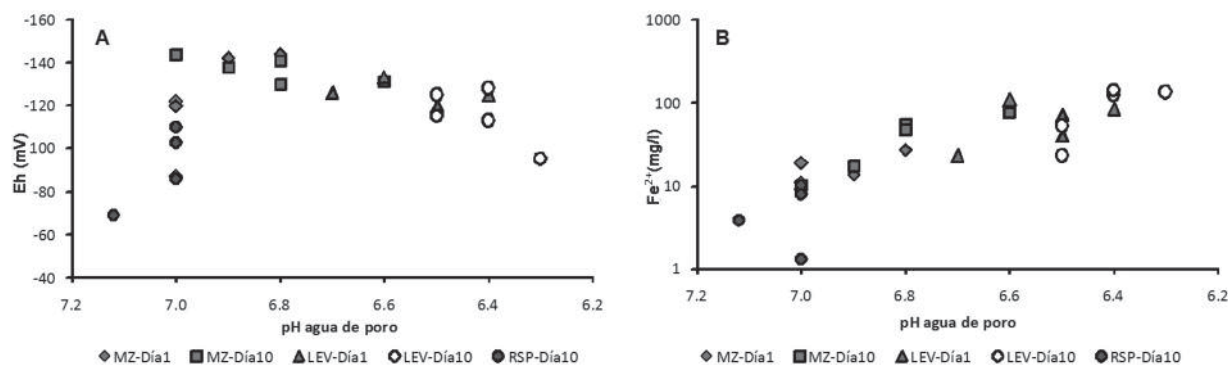


Fig. 2.- A) Relación entre el pH y potencial rédox del agua de poro. B) Concentración de Fe(II) en el agua de poro en función del pH.

Fig. 2.- A) Relationship between pH and redox potential pore water. B) Fe(II) concentration vs pH in pore water.

des de sulfuros metálicos en sus distintas especies (PyS, AVS, ES) puedan ser encontrados en los sedimentos marinos y estuáricos. Estos sulfuros son estables en condiciones reductoras pero pequeños aumentos en los potenciales rédox puede provocar la oxidación de dichos sulfuros, liberando Fe²⁺ y como otros metales asociados. Además, una disminución en el pH del agua promueve la solubilidad de los metales. También reduce la capacidad de adsorción metálica de los sedimentos e incrementa la liberación de los iones metálicos al agua por lo que aumenta la biodisponibilidad de dichos metales. La figura 2B confirma este hecho relacionando la concentración de Fe²⁺ con el pH del agua de poro de los sedimentos. A medida que el pH disminuye la concentración de la especie reducida del Fe

aumenta considerablemente de manera que ambos parámetros mantienen una alta correlación ($r = -0.86, n=20, r<0.05$). Esta correlación también es alta si relacionamos la concentración de Fe²⁺ con el pH del acuario ($r = -0.65, n=20, r<0.05$). La concentración de Fe³⁺ también aumenta a medida que el pH disminuye (Tabla I), no obstante este incremento no sigue un patrón determinado y se puede considerar prácticamente despreciable frente al de la especie reducida.

Las muestras que llegaron a menores valores de pH y mayores potenciales rédox corresponden a los sedimentos tomados en la ría del Odiel (LEV en Fig. 2A) que a su vez son las que presentan mayores contenido en Fe (Fig. 2B), sobre todo después de mantener el pH obtenido en los experimentos durante 10 días (LEV-Día10). Por el contra-

rio las muestras tomadas como control (RSP en Figs. 2) tienen una baja concentración de Fe (aún después de 10 días) y la relación entre pH y Eh no sigue el mismo patrón que en las muestras con mayor contenido en Fe.

Conclusiones

El almacenamiento de CO₂ en estructuras geológicas marinas podría mitigar el calentamiento global del planeta, sin embargo, las posibles pérdidas de gas podrían suponer una amenaza para la estabilidad ecológica marina alterando la química del agua de los océanos. La simulación en laboratorio de fugas de CO₂ a través de unos sedimentos con diferentes grados de contaminación originó una disminución del pH del acuario desde pH 8 hasta pH 5.5 y un

	pH	pH	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Eh		pH	pH	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Eh
	acuario	agua poro	mg/l		mV		acuario	agua poro	mg/l		mV
MZ Día1	7.9	6.9	13.6	8.63	-142	MZ Día10	7.9	7.0	10.0	6.71	-144
	7.0	7.0	10.8	7.56	-87		7.0	6.9	17.4	15.3	-138
	6.5	7.0	9.03	10.1	-122		6.5	6.8	54.6	2.50	-130
	6.0	7.0	19.0	3.33	-120		6.0	6.8	47.3	2.43	-141
	5.8	6.8	27.0	0.56	-144		5.8	6.6	74.9	0.35	-131
LEV Día 1	7.5	6.7	23.0	3.00	-126	LEV Día10	7.5	6.5	23.0	3.00	-115
	7.0	6.5	40.0	2.00	-118		7.0	6.5	52.7	1.00	-125
	6.5	6.5	70.8	1.11	-120		6.5	6.4	125	0.18	-113
	6.0	6.4	84.1	0.30	-125		6.0	6.4	140	0.30	-128
	5.5	6.6	108	5.55	-133		5.5	6.3	134	12.9	-95
RSP Día10	7.9	7.1	3.81	0.22	-69	7.9	7.1	3.81	0.22	-69	
	7.0	7.0	1.32	0.24	-103	7.0	7.0	1.32	0.24	-103	
	6.5	7.0	10.3	0.99	-110	6.5	7.0	10.3	0.99	-110	
	6.0	7.0	8.00	0.40	-86	6.0	7.0	8.00	0.40	-86	

Tabla I.- Parámetros medidos en los experimentos.

Table I.- Parameters measured in the experiments.

aumento en la concentración de Fe^{2+} en el agua de poro de los sedimentos de hasta el 83%. Esto sugiere que el aumento de otros elementos metálicos asociados a las fases de Fe de los sedimentos marinos también podría ocurrir. Así, sedimentos con un alto grado de contaminación como los de la ría de Huelva podrían causar que elementos tóxicos como As, Cd, Cu, Zn, Se, etc. (Carro *et al.*, 2005) se encuentren en fases más bio-disponibles, o en el peor de los casos, liberar elevadas cantidades de metales al océano.

Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología mediante el proyecto de investigación CTM2008-06344-C02-C03/TECNO. AMS fue financiada con un contrato postdoctoral de investigación dentro del programa Juan de la Cierva. Los autores agradecen a los revisores su contribución en la mejora de la calidad de este manuscrito.

Referencias

- Ardelan, M.V., Steinnes, E., Lierhagen, S. y Linde, S.O. (2009). *Science of Total Environment*, 407, 6255-6266.
- Breitbarth, E., Achterberg, E.P., Ardelan, M.V., Baker, A.R., Bucciarelli, E., Chever, F., Croot, P.L., Duggen, S., Gledhill, M., Hasselov, M., Hassler, C., Hoffmann, L. J., Hunter, K. A. Hutchins, D. A., Ingri, J., Jickells, T., Lohan, M.C., Nielsdottir, M.C., Sarthou, G., Schoemann, V., Trapp, J. M., Turner, D.R. y Ye, Y. (2010). *Biogeosciences*, 7, 1075-1097.
- Caliani, J.C.F., Muñoz, F.R. y Galán, E. (1997). *The Science of the Total Environment*, 198, 181-200.
- Carro, B., Borrego, J., López-González, N. y Lozano-Soria, O. (2005). *Geogaceta*, 38, 155-158.
- Gibbins, J. y Chalmers, H., 2008. *Energy Policy*, 36, 4317-4322.
- Hansson, A. y Bryngelsson, M. (2009). *Energy Policy*, 37, 2273-2282.
- Keating, E.H., Hakala, J.A., Viswanathan, H., Capo, R., Stewart, B., Gardiner, J., Guthrie, G., Carey, J.W. y Fessenden, J. (2011). *Energy Procedia*, 4, 3239-3245.
- Millero, J.F., Sotolongo, S. e Izaguirre, M. (1986). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 793,801.
- Pires, J.C.M., Martins, F.G., Alvim-Ferraz, M.C.M. y Simões, M. (2011). *Chemical Engineering Research and Design*, 89,1446-1460.
- Riba, I., Kalman, J., Vale, C. y Blasco, J. (2010). *Environmental Science and Pollution Research*, 17, 1519-1528.
- Rodier, J., Legube, B., Merlet, N. et al. (1996). *L'Analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer* (8^a édition), Éditions Dunod, Paris, 1381 p.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Casiot, C., Elbaz-Poulichet, F. y Egal, M. (2009). *Environmental Pollution*, 157, 1202-1209.
- Sarmiento, A.M., del Valls, A., Nieto, J.M., Salamanca, M.J. y Caraballo, M.A. (2011). *Science of the Total Environment*, 409, 4763-4771.