

Modelización geoquímica de reacciones de carbonatación en sedimentos marinos para la fijación de CO₂ atmosférico

Geochemical modeling of carbonation reaction for CO₂ disposal in marine sediments

Antía Santamaría⁽¹⁾, Jacobo Míguez⁽¹⁾, Alberto Cacabelos⁽¹⁾, Elisa Guerrero⁽¹⁾, Ainhoa Oruna⁽¹⁾, Sira Lopez⁽¹⁾, Carolina Gil-Lozano⁽¹⁾ y Susana Fernandez Bastero⁽²⁾

⁽¹⁾ Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Vigo. 36200. Vigo (Pontevedra). España.

antiuxi@hotmail.com; jaboto87@gmail.com; caberto@hotmail.com; e.feijoo87@gmail.com; oruzubi@gmail.com; sira.lopez.martinez@gmail.com; karolina_gil@uvigo.es

⁽²⁾ Instituto de Investigaciones Marinas. C/Eduardo Cabello, 36208 Vigo. (Pontevedra). España. sbastero@iim.csic.es

ABSTRACT

Geochemical evolution of marine sediments following an injection of CO₂ is analyzed by means of geochemical models. The efficiency and limitations of this method for CO₂ disposal through carbonation reactions are discussed under the assumption of three different geochemical scenarios. The first one, corresponding to a situation of thermodynamic equilibrium, allow us to determine the supersaturation state of the different mineral phases after CO₂ injection by assuming that the system stabilizes instantaneously. In the second one, the kinetic evolution of the system, together with the precipitation sequence of carbonate minerals, is considered. Finally, the effect of the CO₂ infiltration through the sediment column has been analyzed by means of reactive transport models.

Key-words: CO₂ disposal, carbonation reaction, geochemical modelling.

RESUMEN

En este trabajo se ha modelizado la evolución geoquímica de sedimentos marinos ante una inyección de CO₂ y se han estimado las posibilidades y limitaciones para su fijación en forma de minerales a través de reacciones de carbonatación. Se han considerado tres tipos de escenarios geoquímicos. En el primero de ellos, correspondiente a una situación de equilibrio, se caracterizó el estado de sobresaturación de las distintas fases minerales, tras la inyección de una cantidad puntual de CO₂, asumiendo que el sistema se estabiliza de forma instantánea. En segundo lugar, se analizó la evolución cinética del sistema y la secuencia de formación de fases carbonatadas en sedimentos superficiales tras la inyección de CO₂. Finalmente, se ha modelizado el transporte reactivo, durante la infiltración de CO₂ a través de la columna de sedimentos.

Palabras clave: Fijación de CO₂, reacciones de carbonatación, modelos especiación-reacción.

Geogaceta, 50-2 (2011), 129-132.

ISSN:2173-6545

Fecha de recepción: 15 de Febrero de 2011

Fecha de revisión: 28 de Abril de 2011

Fecha de aceptación: 27 de Mayo de 2011

Introducción

La eficacia de los procesos de carbonatación para la fijación del CO₂ en sedimentos marinos es habitualmente evaluada mediante la combinación de dos estrategias: (1) mediante el diseño de experimentos de disolución, en condiciones controladas, de los minerales relevantes en las reacciones de carbonatación, principalmente silicatos de cationes divalentes y (2) mediante la extensión de los resultados experimentales a largo plazo, empleando para ello modelos geoquímicos, termodinámicos y/o cinéticos, basados en cálculos especiación-reacción (Fernandez- Bastero *et al.*, 2005).

La finalidad de este trabajo es analizar la evolución geoquímica de sedimentos marinos ante una inyección de CO₂ y estimar las posibilidades y limitaciones para su fijación en forma de carbonatos. Se han consi-

derado tres tipos de escenarios geoquímicos. En el primero de ellos, correspondiente a una situación de equilibrio, se caracterizó el estado de sobresaturación de las distintas fases tras la inyección de una cantidad puntual de CO₂, asumiendo que el sistema se estabiliza de forma instantánea. En segundo lugar, se analizó la evolución cinética del sistema y la secuencia de formación de fases carbonatadas en sedimentos superficiales tras la inyección, de CO₂.

Por último, se ha modelizado el transporte reactivo, durante la infiltración de CO₂ a través de la columna de sedimentos. En todos los casos, los cálculos se han realizado a 2°C con log pCO₂ = 1.7 atm, que corresponde a una presión parcial esperable en sedimentos marinos de plataforma a una profundidad del orden de 500 m.

Materiales y Métodos

Previamente al desarrollo de los modelos, se determinó la composición mineralógica en muestras seleccionadas de sedimentos de la plataforma continental gallega mediante análisis DRX cuantitativo (García *et al.*, 2005). La mineralogía tomada como representativa de este tipo de sedimentos y empleada en la modelización se muestra en la tabla I, donde se relacionan también los valores de superficie específica (BET) y las constantes de velocidad utilizadas en las expresiones cinéticas. El modelo empleado para describir la precipitación secuencial de fases carbonatadas a partir de la disolución de silicatos está basado en la Teoría de Transiciones de Estado (TST) (Palandri y Kharaka, 2004) y permite seguir el comportamiento cinético en medio ácido, neutro y básico, mediante la introducción

de coeficientes de actividad específicos en las ecuaciones de velocidad. Como composición de agua del mar se empleó el modelo de Nordstrom (1979). Los cálculos termodinámicos y cinéticos se realizaron mediante el programa *PHREEQC* 2.10.3 del USGS (Parkhurst y Appelo, 1999) con la base de datos *EQ3/6* del Livermore National Laboratory.

Resultados y discusión

La comparación de los productos de carbonatación, así como el tipo y porcentajes de fases precipitadas obtenidos a partir de modelos de equilibrio difieren notablemente de los que resultan cuando se usa una aproximación cinética, indicando que el proceso de carbonatación depende de manera esencial del esquema competitivo entre los distintos patrones de reacción, por lo que el proceso de captura requiere de un adecuado control de la cinética de carbonatación.

El efecto de la mineralogía de los sedimentos sobre la secuencia de fases que precipitan durante las reacciones de fijación de CO₂ se ilustra en la figura 1 mediante un modelo cinético extendido a lo largo de un intervalo temporal de 10 años.

Como se observa, de los minerales primarios relevantes en el proceso de carbonatación en este caso, glauconita y feldespato potásico, el primero de ellos sigue una pauta de liberación de cationes mucho más

| Fases minerales | Log k ^a ácido (mol/m ² s) | Log K ^a neutro (mol/m ² s) | Log k ^a básico (mol/m ² s) | Superficie reactiva BET(m ² /g) ^b | M _{iniciales} (mol/kgH ₂ O) |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| SiO ₂ (am) | | -12.31 | | 0.0225 | 0 |
| Dolomita-des MgCa(CO ₃) ₂ | -3.19 | -7.53 | -5.11 | 0.016 | 0 |
| Calcita CaCO ₃ | -0.30 | -5.81 | -3.48 | 1.62 | 0 |
| Dawsonita NaAlCO ₃ (OH) ₂ | | -7 | | 9.8 | 0 |
| Siderita FeCO ₃ | | -6.55 | | 0.175 | 0 |
| Magnesita MgCO ₃ | -6.38 | -9.34 | -5.22 | 0.127 | 0 |
| Albita NaAlSi ₃ O ₈ | -9.87 | -12.04 | -16.98 | 0.1 | 3.798 |
| Moscovita KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ | -11.85 | -13.55 | -14.55 | 0.68 | 1.155 |
| Glauconita KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ | -4.80 | -9.10 | | 0.0178 | 1.413 |
| K-feldspato* KAlSi ₃ O ₈ | -10.06 | -12.4 | -21.20 | 0.11 | 1.317 |

^a Basado en datos de Palandri y Kharaka (2004).

^b Basado en datos de Pham *et al* (2011).

Tabla I.- Constantes cinéticas de los minerales empleados en la modelización.

Table I.- Kinetic constants from the mineral assembly employed in the models.

lenta tras la inyección de CO₂. La consecuencia sobre la formación de fases carbonatadas es que se induce la precipitación inicial de dawsonita, un carbonato hidratado de aluminio y sodio derivado de la disolución de los feldspatos. Aunque constituye un importante reservorio de CO₂, su estabilidad es solo transicional y depende esencialmente de dos factores.

En primer lugar, de su específica dependencia del pH y pCO₂ y en segundo lugar de su mayor solubilidad comparada con los carbonatos de cationes divalentes (siderita, calcita magnesita y dolomita). En el curso del proceso, cuando la concentración de dichos cationes aumenta como resultado de la velocidad relativa de libera-

ción de Mg⁺² y Fe⁺² por la glauconita, esta fase tiende a desestabilizarse por razones cinéticas.

En las condiciones del modelo, la siderita y la magnesita son los principales reservorios en los que, en finalmente, queda capturado el CO₂. La calcita precipita también como carbonato minoritario a partir del Ca⁺² contenido en el agua intersticial, sin embargo, en el curso del tiempo y, como consecuencia del aumento de la concentración de Mg⁺² en el medio, se favorece la formación de dolomita como fase estable. En este tipo de sedimentos asociados a áreas fuente graníticas con glauconitas autigénicas, como fuente de Fe⁺² y Mg⁺², la precipitación de dawsonita ejerce un im-

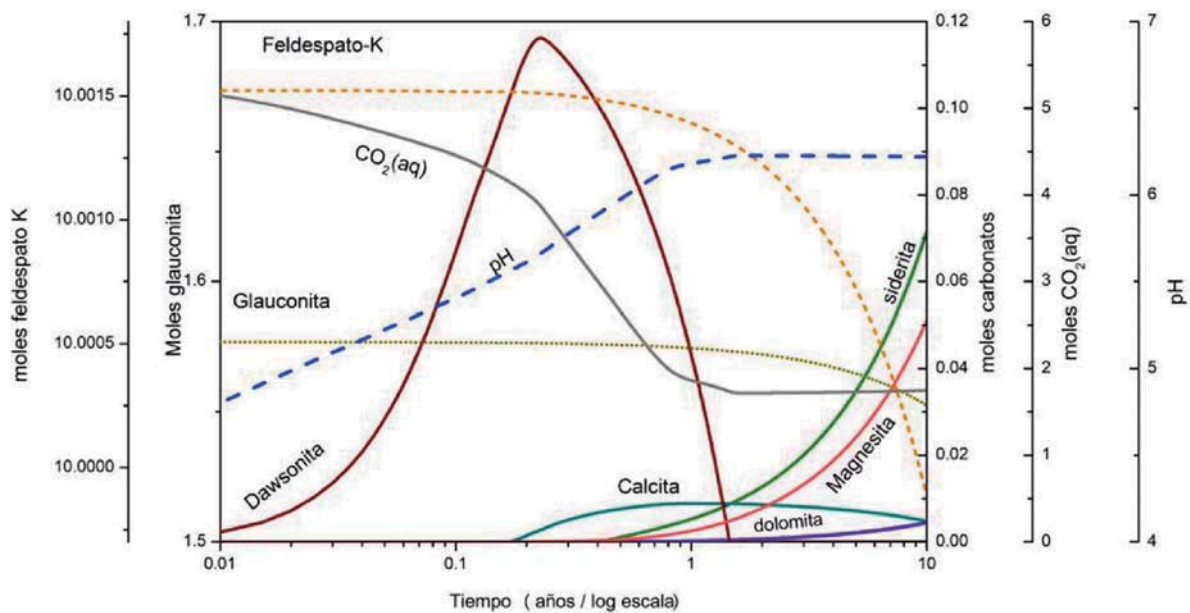


Figura 1. Disolución de minerales involucrados en sedimentos marinos (feldespato-K y glauconita) y formación de fases carbonatadas (dawsonita, siderita, magnesita, calcita y dolomita) tras la inyección de CO₂.

Figura 1. Dissolution of minerals involved in marine sediments after a process of CO₂ injection and precipitation of secondary carbonate phases.

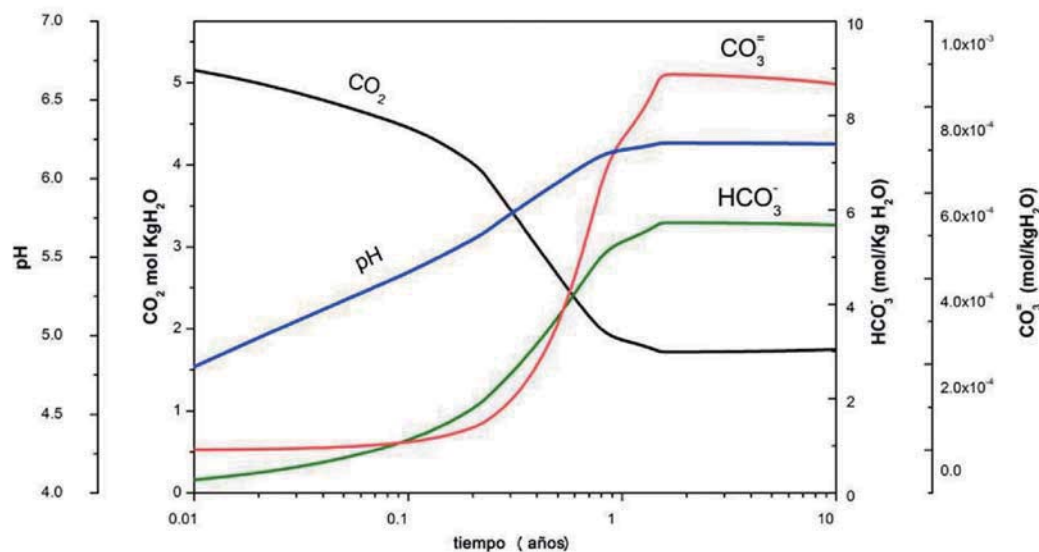


Fig. 2.- Evolución de especies disueltas de carbonato y del pH a lo largo del proceso de carbonatación.

Fig. 2.- Carbonate dissolved species and pH evolution during the carbonatation process.

portante control sobre la evolución rápida del pH hacia condiciones más alcalinas. Este hecho se muestra en la figura 2, donde se observa una fuerte inflexión en la concentración de CO₂(aq), relacionada con la precipitación de dawsonita que además induce la especiación del CO₂ como HCO₃⁻ y finalmente de CO₃⁼, como anión relevante en el proceso de carbonatación. El papel de la dawsonita en la captura de CO₂ a partir de rocas graníticas, es similar al que ejerce la plagioclasa cálcica cuando la carbonatación tiene lugar en sedimentos derivados de rocas ígneas básicas con alto contenido en Ca⁺².

En este último caso, la disolución de anortita produce un alto contenido inicial en Ca⁺² y la especiación del CO₂ induce un incremento continuo en CO₃⁼ y HCO₃⁻ dando lugar a la precipitación de calcita como fase inicial. Durante un cierto periodo de tiempo, el FeCO₃ permanece como especie disuelta subsaturada, hasta el momento de la precipitación en forma de siderita. Es interesante notar que, de sedimentos derivados de rocas basálticas con anortita y, por tanto, con un elevado contenido en Ca⁺², la formación de magnesita es inhibida por la precipitación simultánea de calcita y siderita ya que son carbonatos más insolubles. (Fernandez- Bastero *et al*, 2005). Sin embargo, cuando la carbonatación se efectúa a partir de rocas ultrabásicas, es la magnesita el principal producto de carbonatación ya que está sobresaturada y precipita por razones cinéticas.

El tercer escenario analizado en este trabajo corresponde a la propagación de CO₂ a lo largo de la columna de sedimen-

tos. En este caso, en la evolución del sistema influye, además de la difusión, la propia distribución de variables físico-químicas (Eh, pH) derivada de la secuencia diagenética previa a la inyección de CO₂.

Los resultados del modelo extendido a un periodo de difusión de 20 años para los primeros 4 metros de sedimento se muestran en la figura 3 donde se ha representado la evolución del CO₂ disuelto en el agua intersticial y del pH como variables conductoras del proceso de carbonatación. El contenido en CO₂ decrece en profundidad siguiendo una pauta parabólica acorde con un mecanismo de transporte por difusión y se hace cero a partir de los 3.5 m de sedimento. Los valores del pH siguen una pauta opuesta y alcanzan valores del orden de 3 en los sedimentos superficiales, induciendo la disolución parcial de glauconita, cuya concentración, sin embargo, permanece inalterada en profundidad.

La disolución de cationes divalentes que tiene lugar en la zona superficial no provoca de forma inmediata la precipitación de carbonatos debido a los bajos valores iniciales del pH. En el curso del tiempo, el proceso de carbonatación se inicia allí donde el pH es suficientemente elevado para permitir la especiación del CO₂ a CO₃⁼ y sigue una pauta específica para cada fase carbonatada en función de su relativa estabilidad respecto al pH y de la concentración de cationes divalentes alcanzada por difusión. La dawsonita precipita en la parte más superficial, allí donde la disolución de feldespatos es mayoritaria al inyectar el CO₂. La precipitación de siderita, estable a valores del pH más ácidos que los carbonatos de Ca y Mg,

está principalmente controlada por la concentración de Fe⁺² y tiene lugar en la parte superior de la columna, al inicio de la zona anóxica. Esta zona corresponde a las condiciones sulfato-reductoras en la secuencia diagenética natural (previa a la inyección de CO₂). La coexistencia de siderita y sulfuros considerados incompatibles por razones cinéticas y de baja concentración de Fe⁺² en la secuencia diagenética normal, es aquí posible debido al aporte continuo de Fe⁺² resultante de la disolución de glauconita y a la prevalencia de condiciones anóxicas. Finalmente la precipitación de los carbonatos de Mg⁺² y Ca⁺², como se muestra para el caso de la dolomita (Fig. 3), está principalmente controlada por la mayor solubilidad en función del pH, lo que motiva que su área de estabilidad se vaya desplazando progresivamente en profundidad al aumentar la infiltración de CO₂ en la columna.

Conclusiones

El estudio realizado acerca de la respuesta geoquímica de sedimentos marinos con una composición mineralógica basada esencialmente en feldespatos asociados a fases autigénicas glauconíticas como posibles reservorios para la inyección de CO₂ atmosférico evidencia que, la eficacia en la fijación de CO₂ depende principalmente de dos factores de la propia cinética de disolución-especiación del CO₂ en los sedimentos y de la velocidad de liberación de cationes divalentes Ca⁺² Mg⁺² y Fe⁺² por parte de los silicatos. La mayor limitación del proceso de cara a su implementación real, es la evolución del pH hacia valores ácidos.

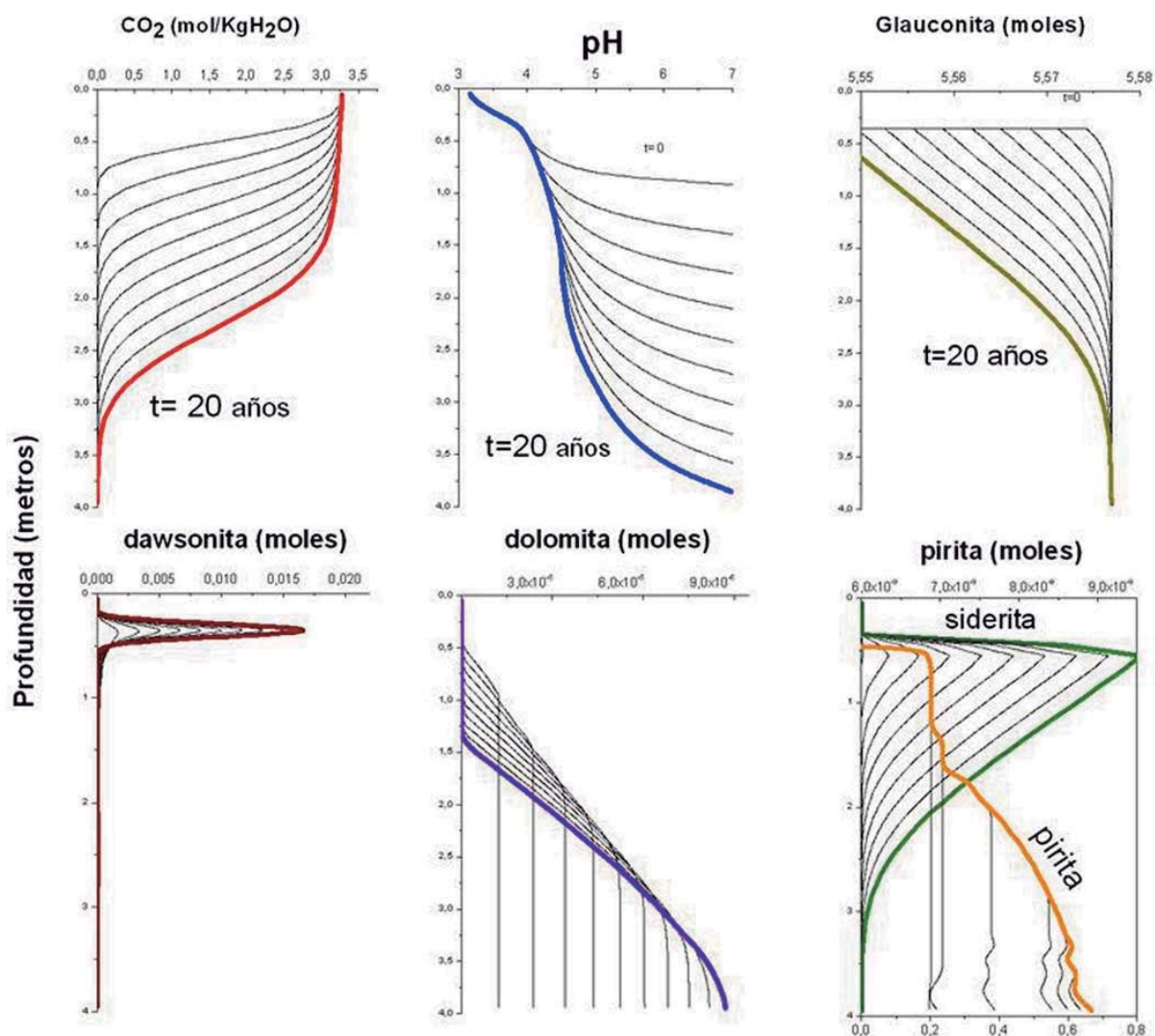


Fig. 3.- Evolución de CO_2 , pH y glauconita y carbonatos secundarios durante el proceso en difusión a través de la columna de sedimentos ($t=20$ años).

Fig.3.- CO_2 , pH, glauconite and secondary evolution carbonate phases through diffusion in the sediment column ($t=20$ years).

Los resultados sugieren que, a medio plazo, este proceso podría ser optimizado por dos vías: (1) mediante una elección adecuada de la composición de la mineralogía asociada al lugar de captura. En este sentido, los modelos analizados muestran como una mineralogía con composición granítica y alto contenido, en fases glauconíticas da lugar a un aumento rápido del pH debido a la formación transicional de dawsonita. (2) modificando de forma técnica la respuesta de neutralización de los sedimentos mediante la inyección de agentes alcalinizantes.

Una conclusión adicional de este trabajo es que, aunque desde un punto de vista teórico, la evolución cinética a largo plazo puede ser modelizada por medio de cálculos especiación-reacción, para ser eficaz en términos predictivos, este procedimiento requiere de un conocimiento más detallado de los aspectos microscópicos

asociados al proceso de disolución de las fases de partida, como son las variaciones texturales o la disminución de la superficie reactiva debido a la formación de películas retardadoras. Dichos aspectos pueden modificar notablemente la velocidad de disolución calculada teóricamente. En este sentido, los modelos realizados son preliminares, y sugieren la necesidad de un estudio experimental más extenso que permita caracterizar el conjunto de reacciones simultáneas que concurren en el proceso de carbonatación y su influencia a largo plazo en el proceso de captura de CO_2 .

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado durante las prácticas de Geoquímica del 5º curso de la licenciatura de CC. del Mar de la Universidad de Vigo. Nuestro agradecimiento a los dos revisores anónimos por sus comentarios, que han

contribuido a mejorar la calidad del manuscrito.

Referencias

- Fernandez-Bastero, S.; Garcia, T., Santos, A. y Gago-Duport, L. (2005). *Ciencias Marinas*, 31, 593-621.
- García, T., Velo, A., Fernández-Bastero, S., Gago-Duport, L., Santos, A., Alejo, I. y Vilas, F. (2005). *Journal Marine Systems*, 54, 1-4, 227-244.
- Palandri, J. P. y Kharaka Y. K. (2004). *U.S. Geological Survey Open File Report* (Of 2004-1068).
- Nordstrom, D.K. (1979). *ACS Symposium Series 93*, American Chemical Society, Washington D.C.: 857-892.
- Parkhurst, D.L y Appelo, C.A.J. (1999). *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259*, 312 p.
- Pham, V.T.H., Lu, P., Aagaard, P., Zhu, C. y Hellevang, H. (2011) (2011). *Int. J. of Greenhouse Gas Control*, doi:10.1016/j.ijggc.2010.12.002.