

# Modelización Geoquímica de la Evolución del Entorno de un Pozo de Inyección de CO<sub>2</sub> y Evaluación de Condicionantes Termodinámicos

/ VANESA GUTIÉRREZ RODRIGO (1, \*), PATRICIA ACERO SALAZAR (1), LUIS FRANCISCO AUQUÉ SANZ (1), MARIA JOSÉ GIMENO SERRANO (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza, c/Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza (España)

## INTRODUCCIÓN.

El almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> es considerado en la actualidad como una de las principales opciones de gestión para la mitigación del impacto que las emisiones de este gas de efecto invernadero tienen sobre el cambio climático. Uno de los principales tipos de medios geológicos candidatos para alojar el CO<sub>2</sub> inyectado a largo plazo son los acuíferos salinos profundos (Metz *et al.*, 2005 y referencias citadas en dicho texto).

Entre los múltiples aspectos que deben ser considerados previamente a la inyección de CO<sub>2</sub> en un potencial reservorio geológico emplazado en un acuífero salino profundo, uno de los más importantes consiste en la evaluación de los posibles procesos geoquímicos que se pueden producir en el mismo como consecuencia de las interacciones entre la solución salina presente en el acuífero, la roca que constituye el almacén geológico y el CO<sub>2</sub> inyectado. Para realizar dicha evaluación, es muy habitual el uso de la modelización geoquímica ya que ésta permite, con un coste relativamente bajo, evaluar la influencia de muy diversos factores y la evolución del almacén en escenarios muy variados.

Una de las dificultades más frecuentes que se suelen encontrar al abordar la modelización geoquímica en soluciones salinas, como la de los almacenes de CO<sub>2</sub> ya citados, está relacionada con el tratamiento de la actividad termodinámica de las especies disueltas, especialmente en aquellos casos en los que la elevada fuerza iónica de las mismas compromete la validez de los Modelos de Asociación Iónica. Este problema es particularmente relevante durante la modelización geoquímica del entorno inmediato de

los pozos de inyección de CO<sub>2</sub> supercrítico. En dicho entorno, la presencia de CO<sub>2</sub> conduce a la aparición de una zona de desecación en la que el agua inicialmente presente en los poros del material tiende a evaporarse, dando lugar a salmueras muy concentradas y a partir de las cuales se pueden producir procesos de precipitación mineral (Gaus *et al.*, 2010 y referencias en dicho texto).

En este estudio se ha evaluado el impacto que el uso de distintos modelos para el cálculo de la actividad termodinámica de las especies disueltas puede tener sobre los resultados obtenidos mediante la modelización geoquímica de los procesos de desecación arriba citados.

## METODOLOGÍA.

Para la simulación de los procesos de desecación en el entorno inmediato de un pozo de inyección de CO<sub>2</sub> supercrítico, se han realizado varios grupos de simulaciones. En todas ellas, se han cuantificado las variaciones en las estimaciones de los valores de pH y fuerza iónica, así como las cantidades totales de minerales precipitados a medida que avanza el proceso de desecación desde un medio totalmente saturado en agua hasta la sequedad total del mismo. Como soluciones iniciales en el hipotético acuífero salino se han tomado composiciones y temperaturas muy similares a las encontradas en proyectos de inyección reales. Todos los cálculos han sido llevados a cabo usando el código geoquímico PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999).

Para cada caso simulado, se ha evaluado la evolución tanto en sistema cerrado como en sistema abierto con respecto a CO<sub>2</sub>, usando en este último

grupo de cálculos presiones de CO<sub>2</sub> superiores a 15 MPa para simular condiciones más parecidas a las esperables durante la inyección. Además, todas las simulaciones han sido realizadas empleando dos aproximaciones distintas para el cálculo de la actividad termodinámica: 1) un Modelo de Asociación Iónica (MAI), para lo cual se ha usado una ampliación de la base de datos wateq4f.dat (Ball & Nordstrom, 1991), y 2) un Modelo de Interacciones Iónicas Específicas (MIIE), usando una ampliación de la base de datos pitzer.dat. Ambas bases de datos termodinámicas se distribuyen conjuntamente con el código PHREEQC, aunque para este estudio ha sido necesario introducir en ambas algunas modificaciones.

Las ampliaciones realizadas en las bases de datos empleadas han sido: 1) inclusión de nuevas fases de interés para el sistema (ej. dawsonita), y 2) inclusión de coeficientes de interacción entre varias especies inicialmente no consideradas en la base de datos pitzer.dat (ej. interacciones entre Al<sup>3+</sup>-CO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y de éstas con otras especies).

La diferencia fundamental entre ambos modelos para el cálculo de la actividad termodinámica estriba en el distinto tratamiento de las especies acuosas. Así, mientras que el MAI considera la formación de especies acuosas (pares iónicos y complejos), el MIIE asume una total disociación iónica. Esta diferencia confiere a cada modelo distintas capacidades en cuanto a los rangos de fuerza iónica de las soluciones incluidas en los cálculos geoquímicos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Como era de esperar, el principal proceso observado a medida que avanza la desecación es el aumento en

**palabras clave:** modelización geoquímica, Pitzer, acuífero salino

**key words:** geochemical modelling, Pitzer, saline aquifer

la concentración de la solución salina presente en el acuífero y, asociada a este aumento de la concentración, la precipitación de distintos minerales. Principalmente, los grupos minerales que alcanzan la sobresaturación en las simulaciones realizadas son fases sulfatadas y cloruradas (halita, anhidrita, etc.), fases aluminosilicatadas (dawsonita, caolinita, etc.) y carbonatadas (calcita, estroncionita, etc.).

Además de los procesos de precipitación mineral, otros cambios reseñables que se producen a medida que aumenta el grado de desecación son: 1) variaciones en la fuerza iónica (FI) de las soluciones; y 2) cambios de pH ligados fundamentalmente a variaciones en la presión parcial de CO<sub>2</sub> en equilibrio con la solución (en el caso de las simulaciones realizadas asumiendo sistema cerrado con respecto a este compuesto).

En el caso de la evolución de la FI, aunque ésta aumenta a medida que avanza el proceso de desecación, dicho aumento no es constante sino que presenta truncamientos asociados al comienzo de los procesos de precipitación mineral.

Por lo que respecta al pH, los valores estimados en sistema cerrado y abierto difieren notablemente. En el primer caso, se produce una disminución continua del pH por la progresiva concentración de CO<sub>2</sub> en la solución conforme avanza el proceso de desecación. Sin embargo, en sistema abierto, las elevadas presiones de CO<sub>2</sub> en equilibrio con la solución salina provocan un descenso inicial brusco de pH de varias unidades. Posteriormente, el pH aumenta progresivamente a medida que aumenta el grado de desecación y hasta la sequedad total. Este continuo aumento es causado por la desgasificación sufrida por la solución salina para mantener el equilibrio con la presión parcial de CO<sub>2</sub> impuesta. Además, la evolución de las curvas de pH muestra puntos de inflexión correlacionables con los bruscos cambios en la tendencia de variación de la FI comentados en el párrafo anterior.

En cuanto a la comparación entre los resultados obtenidos en las distintas simulaciones con los dos modelos de cálculo de la actividad termodinámica

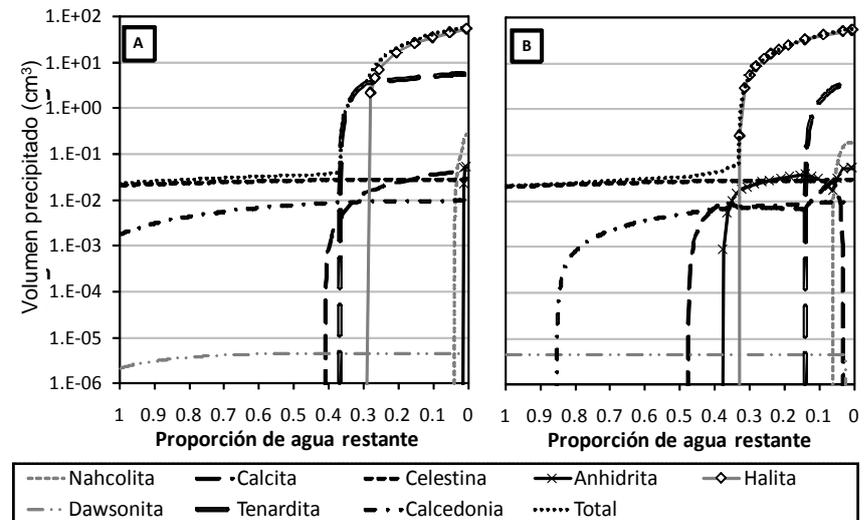


fig 1. Evolución en la cantidad de moles de minerales precipitados durante la desecación en el entorno inmediato de un pozo de inyección de CO<sub>2</sub>, de acuerdo a los resultados obtenidos empleando el modelo de asociación iónica (panel a) y el modelo de interacciones iónicas específicas (panel b). Las condiciones iniciales y la parametrización es la misma en ambos casos.

empleados, se ha observado que los resultados y las tendencias generales de evolución geoquímica son, en general, muy similares independientemente de que hayan sido obtenidos con el Modelo de Asociación Iónica o con el de Interacciones Iónicas Específicas. No obstante, existen diferencias significativas para grados de sequedad muy elevados (en torno al 20-40% de proporción de agua restante) en los valores de pH o de presión parcial de CO<sub>2</sub> (en el caso de las simulaciones en sistema cerrado).

La diferencia más notable, por sus posibles implicaciones prácticas, entre los resultados obtenidos con ambos tipos de modelos de cálculo de actividad está relacionada con la secuencia de precipitación mineral resultante (es decir, con el grado de desecación para el que aparece cada una de las fases precipitadas) y con el volumen precipitado de cada una de las fases (ver ejemplo para un mismo caso simulado con ambos modelos en Fig.1). Dichas diferencias podrían tener un notable impacto, por ejemplo, sobre las estimaciones del volumen de porosidad rellenada debido a procesos de precipitación mineral por desecación en el entorno inmediato del pozo de inyección. Dado que estas estimaciones son fundamentales para la evaluación de las variaciones de la permeabilidad e inyectabilidad de estas zonas debidas a la inyección de CO<sub>2</sub>, el empleo de uno u otro modelo de cálculo de actividad podría inducir importantes diferencias en los resultados obtenidos durante la

evaluación de la seguridad y eficacia de dichos pozos.

#### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo se ha realizado con el apoyo económico de la Fundación Pública Estatal CIUDEN "Ciudad de la Energía". Patricia Acero ha recibido el apoyo económico de un contrato del Subprograma "Juan de la Cierva" (contrato número JCI-2008-1625) del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España.

#### REFERENCIAS.

Ball, J. & Nordstrom, D.K., (1991): User's manual for WATEQ4f with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation Report 91-183.

Gaus, I. (2010): Role and impact of CO<sub>2</sub>-rock interactions during CO<sub>2</sub> storage in sedimentary rocks. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 73-89.

Metz, B.; Davidson, O.; de Coninck, H; Loos, M. & Meyer, L. (eds.) (2005): IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Preparado por el Grupo de Trabajo III del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido y New York, NY, EE UU, 442 pp.

Parkhurst, D. L. & Appelo, C.A.J. (1999). User's Guide to PHREEQC (Version 2), a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water Resources Research Investigations Report* 99-4259, 312 p.