

# Estudio experimental y modelo geoquímico como herramienta para la evaluación de un almacén geológico de CO<sub>2</sub> en la Cuenca del Ebro, España

*Experimental study and geochemical model as a tool to evaluate the geological storage of CO<sub>2</sub> in the Ebro Basin, Spain*

Natasha Acosta Pérez<sup>1</sup>, Sara Roces<sup>2</sup>, Paula Fernández-Canteli<sup>1</sup> y Edgar Berreazueta<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Geológico y Minero de España (IGME, CSIC), C/ de Ríos Rosas, 23, 28003 Madrid, España

acostanatasha@correo.ugr.es, paula.canteli@igme.es

<sup>2</sup> Instituto Geológico y Minero de España (IGME, CSIC), C/Matemático Pedrayes 25, 33005 Oviedo, Asturias, España.

UO270299@uniovi.es, e.berreazueta@igme.es

\*Autor de correspondencia

## ABSTRACT

*This paper presents the results of the experimental study and geochemical modeling of samples from a potential CO<sub>2</sub> reservoir from the Ebro Basin (Spain). The reservoir samples (sandstones from Buntsandstein facies) were studied before and after being exposed to CO<sub>2</sub> and brine during 30 days at 80 MPa and 40°C. Sandstone samples were characterized by OpM, SEM, ADI, XRD and XRF and the brine was studied by ICP-MS. The geochemical model was constructed using the PHREEQC v.2.18 code. Post-CO<sub>2</sub> experimental results indicate dissolution and grain detachment, as well as a 2,8% increase in porosity. Post CO<sub>2</sub> brine analyses reveal an increase in the concentration of Ca<sup>2+</sup> and SiO<sub>2</sub>. The modeling shows a decrease in the pH of the medium to values of 3,0 due to the acidification of the brine by dissolved CO<sub>2</sub>, corroborating the conditions for dissolution processes of carbonates and silica cement. In general, the study indicates that the initial conditions of interaction CO<sub>2</sub> - rock - brine interaction mainly induce dissolution with mineralogical and textural readjustments in the external area of the samples.*

**Key-words:** CO<sub>2</sub> geological storage, reservoir, experimentation, PHREEQC code, Spain.

## RESUMEN

*En este trabajo se presentan los resultados del estudio experimental y de un modelo geoquímico de un potencial reservorio de CO<sub>2</sub> procedente de la Cuenca del Ebro (España). Las muestras de la formación almacén (areniscas de la facies Buntsandstein) se estudiaron antes y después de ser expuestas a CO<sub>2</sub> y salmuera durante 30 días a 80 MPa y 40°C. Las muestras de areniscas se caracterizaron mediante OpM, MEB, ADI, DRX y FRX y la salmuera se estudió mediante ICP-MS. El modelo geoquímico se realizó a través del código PHREEQC v.2.18. Los resultados experimentales post CO<sub>2</sub> indican disolución y desprendimiento de granos, así como un incremento de porosidad del 2,8%. Los análisis de la salmuera post CO<sub>2</sub> revelan un incremento en la concentración del Ca<sup>2+</sup> y del SiO<sub>2</sub>. La modelización realizada presenta una disminución del pH del medio a valores de 3,0 debido a la acidificación de la salmuera por el CO<sub>2</sub> disuelto, corroborando las condiciones para procesos de disolución de carbonatos y cemento silíceo. En general, el estudio indica que las condiciones iniciales de interacción CO<sub>2</sub>-roca-salmuera inducen principalmente una fase de disolución con reajustes mineralógicos y texturales en el área externa de las muestras estudiadas.*

**Palabras clave:** almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>, reservorio, experimentación, código PHREEQC, España.

Geogaceta, 78 (2025), 43-46

<https://doi.org/10.55407/geogaceta113334>

ISSN (versión impresa): 0213-683X

ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 31/01/2025

Fecha de revisión: 24/04/2025

Fecha de aceptación: 30/05/2025

## Introducción

Las tecnologías de captura y almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> son alternativas idóneas para disminuir la presencia de gases de efecto invernadero en la atmósfera (Bachu, 2000). En el caso de España, las rocas sedimentarias con óptimas características mineralógicas y texturales en acuíferos salinos profundos son la opción más viable para este tipo de almacenamiento. En este contexto, la correcta caracterización mineralógica, química, petrográfica y petrofísica, así como la generación de experimentos y simulaciones geoquímicas, permiten estudiar

las interacciones entre roca, salmuera y CO<sub>2</sub>, proceso clave para la correcta definición de potenciales rocas almacén y sello.

El objetivo de este trabajo es realizar una caracterización físico-química de una muestra de roca antes y después de la exposición a CO<sub>2</sub> supercrítico (SC CO<sub>2</sub>) + salmuera, mediante observaciones experimentales y el desarrollo de un modelo geoquímico.

Este estudio, basado en dos Trabajos Fin de Máster (Roces, 2024; Acosta, 2024) y en Ordóñez-Casado *et al.* (2024), pretende contribuir a la comprensión de las complejas reacciones químicas que ocu-

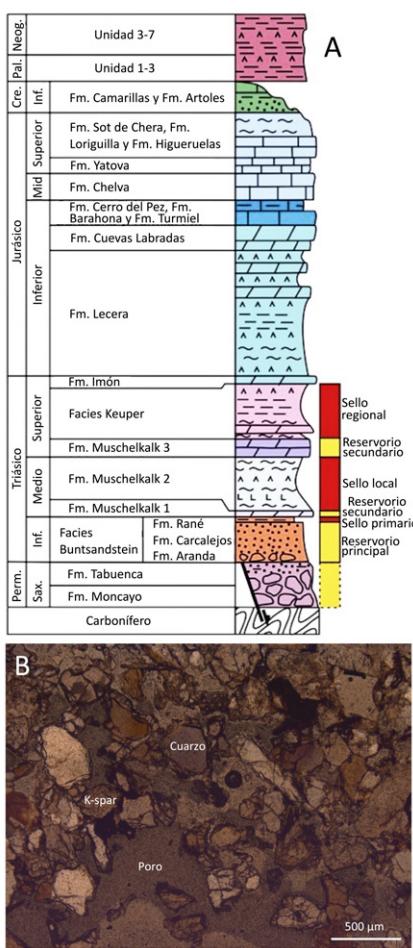
rren durante las inyecciones de CO<sub>2</sub> en las salmueras de acuíferos de formaciones rocosas detríticas.

## Contexto geológico

El área de estudio comprende la Cuenca del Ebro, una de las áreas de la Península Ibérica seleccionadas como adecuadas para almacenar CO<sub>2</sub> en el Plan ALGECO2, por presentar características geológicas y capacidad de almacenamiento descritas por Campos *et al.* (2008), Prado-Pérez *et al.* (2008) y Lobón *et al.* (2010).

Las areniscas rojas de la facies Bunt-

sandstein, con un espesor medio de 150 metros, presentan porosidades de entre el 5 y el 10% y son el principal reservorio identificado en el proyecto *PilotStrategy* (Fig. 1A). Las margas de la facies Röt presentan espesores superiores a los 30 metros y contienen intercalaciones de limos y arcillas, siendo una formación adecuada para actuar como sello local. Ambas forman parte de la estructura Lopín, la cual presenta un cierre por contención que consiste en un horst de basamento (Mediato *et al.*, 2023).



**Fig. 1- A) Columna estratigráfica de la Cuenca del Ebro. Potenciales reservorios en amarillo y sellos locales y regionales en rojo (modificado de Mediato *et al.*, 2023). B) Facies Buntsandstein (MOp, 5X). Ver figura en color en la web**

Fig. 1.- A) Stratigraphic column of the Ebro Basin. Potential reservoirs in yellow and local and regional seals in red (modified from Mediato et al., 2023). B) Buntsandstein facies (OpM, 5X). See color figure in the web.

## *Descripción de la muestra*

Las muestras seleccionadas para la caracterización experimental de la facies Buntsandstein corresponden a una subarcosa muy rica en cuarzo (Fig. 1B). Están compuestas por un 90% de granos (cuar-

zo, feldespato potásico, fragmentos de roca y óxidos de hierro) y un 10% de matriz (filosilicatos, óxidos de hierro, arcilla y cemento silíceo sintaxial).

## Metodología

El trabajo comprendió las siguientes etapas: i) preparación de cubos de 3x3x3 cm, secciones delgadas y muestras en polvo; ii) caracterización de la muestra de roca pre y post CO<sub>2</sub> mediante microscopía óptica (MOP), microscopía electrónica (MEB), análisis digital de imagen (ADI), difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX); iii) caracterización de la salmuera mediante espectrometría de masas (ICP-MS); iv) exposición a CO<sub>2</sub> en un autoclave durante 30 días (8 MPa, 40°C, 670 cm<sup>3</sup> de roca, 1050 cm<sup>3</sup> de salmuera y 280 cm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>); v) generación de un modelo geoquímico y vi) interpretación de resultados.

Los estudios de MOP y ADI se ejecutaron en los laboratorios del IGME (Tres Cantos y Oviedo) a través del microscopio óptico Leica DM 6000 con cámara acoplada (*Prog Res C5*). Las imágenes se estudiaron mediante los programas *ImageJ-Fiji* e *Image Pro-Plus* siguiendo la metodología propuesta por Berrezueta y Kovacs, (2017) y Menéndez (2023).

El modelo geoquímico se generó con el código PHREEQC v.2.18 del USGS (Parkhurst y Appelo, 1999), a partir de los datos experimentales y bajo las condiciones de presión y temperatura del experimento. La mineralogía representativa de la muestra y utilizada para el modelo se presenta en la Tabla I junto con las constantes cinéticas (Parkhurst y Appelo, 1999). Los cálculos termodinámicos se realizaron

utilizando la base de datos PHREEQC.dat a la que se agregó el mineral dawsonita, debido a que según Johnson *et al.* (2004) este mineral es uno de los productos de la disolución del feldespato potásico en una solución salina (reacción (1)). Se realizaron tres casos variando la concentración del  $\text{CO}_2$  para visualizar el comportamiento de la roca y la salmuera. El primer escenario simula el punto de inyección, con la mayor concentración de  $\text{CO}_2$  (0,8M). Los otros dos escenarios simulan zonas distales con menor concentración de  $\text{CO}_2$  (0,2 y 0,05 M).

## Resultados y Discusión

Los datos experimentales obtenidos mediante microscopía óptica muestran diferencias texturales y mineralógicas muy ligeras. Sin embargo, la cuantificación de porosidad mediante ADI muestra un aumento de porosidad del 2,8%. Los estudios mediante MEB, comparando muestras pre y post CO<sub>2</sub>, revelan procesos de precipitación puntuales de cloruros de sodio y sulfatos de calcio, así como de disolución y desprendimiento de granos (cemento silíceo, arcilla y feldespato potásico) (Fig. 2). Estos datos son constatados por el análisis químico de la salmuera, donde aumenta la concentración de HCO<sup>3-</sup> (30±3 a 100±10 (ppm)) y SiO<sub>2</sub> (0.4±0.04 a 27.4±2.74 (ppm)) después del experimento. Se observa un ligero incremento del Mg (0.18±0.01 a 0.27±0.02 (ppm)) y del Na (0.15±0.02 a 0.25±0.03 (ppm)) en las muestras (FRX), probablemente debido a la variabilidad intrínseca de la roca y al contacto con la salmuera, respectivamente. El modelo geoquímico propuesto revela que, bajo las condicio-

| Composición mineralógica y parámetros cinéticos |   |              |         |             |          |             |          |             |
|---|---|--------------|---------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|
| Mineral   | Fórmula química                                 | Proporción % | K ácido | Ea (kJ/mol) | K neutro | Ea (kJ/mol) | K básico | Ea (kJ/mol) |
| Cuarzo  | SiO <sub>2</sub>                                | 55           |         |             | -13,7    | 90          |          |             |
| Feldespato potásico                             | KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | 45           | -10     | 51,7        | -12      | 38          | -21,2    | 94          |

| Composición mineralógica y parámetros termodinámicos |  |              |       |                |
|--|--|--------------|-------|----------------|
| Mineral  | Fórmula química  | Proporción % | Log k | Delta h (kcal) |
| Hematita   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 3            | -4,01 | -30,85         |
| Mica   | KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> | 1            | 12,70 | -59,38         |
| Caolinita  | Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>   | 1            | 7,44  | -35,30         |

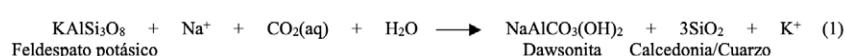


Tabla I.- Constantes cinéticas y termodinámicas usadas en el modelo, donde K es la constante de activación, Ea la energía de activación, Log k la constante de equilibrio y delta h la entalpía de reacción. Reacción de formación de dawsonita a partir de feldespato potásico (1). Ver figura en color en la web.

Figura en color en la web.  
 Tabla I.- Kinetic and thermodynamic constants used in the model, where  $K$  is the activation constant,  $E_a$  the activation energy,  $\log k$  the equilibrium constant and  $\Delta h$  the reaction enthalpy. Dawsonite formation reaction from potassium feldspar (1). See color figure in the web.

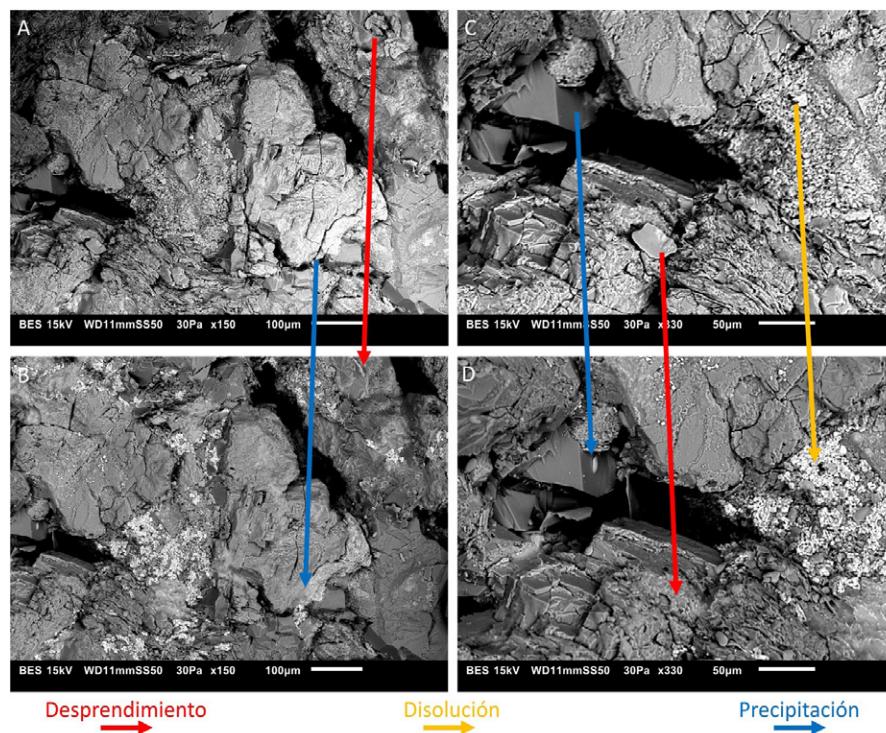


Fig. 2.- Imágenes MEB de la arenisca de la facies Buntsandstein. A-B) imágenes antes y después de la exposición a CO<sub>2</sub> (x150 aumentos). C-D) Escenas A-B con mayor aumento (x330 aumentos). Ver figura en color en la web.

Fig. 2.- SEM images of the Buntsandstein facies sandstone. A-B) Images before and after exposure to CO<sub>2</sub> (x150 magnifications). C-D) A-B scenes with higher magnification (x330). See color figure in the web.

nes experimentales de 8 MPa y 40°C, el primer cambio tras el contacto con el CO<sub>2</sub> es la disolución de este gas en la salmuera. Esto provoca una rápida disminución del pH del medio a 3,4, que posteriormente se ajusta hacia valores superiores a 5,5, como se observa en la Fig. 3. Además, el modelo refleja la disolución del cemento silíceo y de algunos minerales primarios de la roca, principalmente cuarzo y feldespato potásico, a través del tiempo (Fig. 4). Estos resultados son consistentes con los hallazgos de la fase experimental, donde se detectó un aumento del silicio en la salmuera post-CO<sub>2</sub>, lo que sugiere una disolución parcial del cemento silíceo, como se observa en la muestra

post-CO<sub>2</sub>. Por otro lado, de acuerdo con el modelo, con el tiempo la disolución de minerales primarios provocaría la sobresaturación en la salmuera de SiO<sub>2</sub>, provocando condiciones para la posible precipitación de minerales como cuarzo, calcedonia, caolinita y moscovita, (entre 10 a 100 años), (Fig. 4). La precipitación de estos minerales disminuiría la porosidad y permeabilidad del reservorio, lo cual es, por un lado, favorable, ya que evitaría el escape del CO<sub>2</sub>, pero por otro, podría afectar la etapa de inyección del CO<sub>2</sub>. Por este motivo es muy importante controlar, en la medida de lo posible, todos los parámetros que involucra el cálculo de la cinética de disolución y precipitación de

los minerales, con el fin de estimar convenientemente los tiempos involucrados.

A largo plazo, a medida que el pH se va estabilizando, la salmuera se va sobresaturando en minerales carbonatados, alcanzando sobre los 8.000 años la sobresaturación de dawsonita luego con la dolomita y la calcita. En este sentido, la dawsonita puede ser un mineral que capture el CO<sub>2</sub> en las primeras etapas de mineralización, cuando el pH aún es relativamente bajo.

En el modelo, la contribución principal de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> proviene de la salmuera. El pH de la salmuera junto con su composición tiene un papel importante de cara a la precipitación de minerales que capturen de forma segura el CO<sub>2</sub>, en aquellos casos donde el reservorio no tenga dentro de su composición mineralógica estos iones.

La capacidad y la eficiencia de almacenamiento dependen de una combinación de retención física y química. En este trabajo, la retención química es principalmente por disolución y ocurre una vez que el CO<sub>2</sub> se disuelve en la salmuera. Por otra parte, en un periodo mayor (miles de años) puede ocurrir el entrampamiento mineral, si se dan las condiciones para ello. Durante las primeras fases del almacenamiento, la potencial disminución de la permeabilidad debido a la precipitación temprana de filosilicatos puede llegar a afectar a las tasas de inyección y generar sobrepresiones en el almacenamiento.

## Conclusiones

El procedimiento propuesto ha sido eficaz para la identificación y medida de cambios en el sistema a escala de laboratorio, permitiendo determinar que la disolución y el desprendimiento de fases minerales son la causa del aumento de

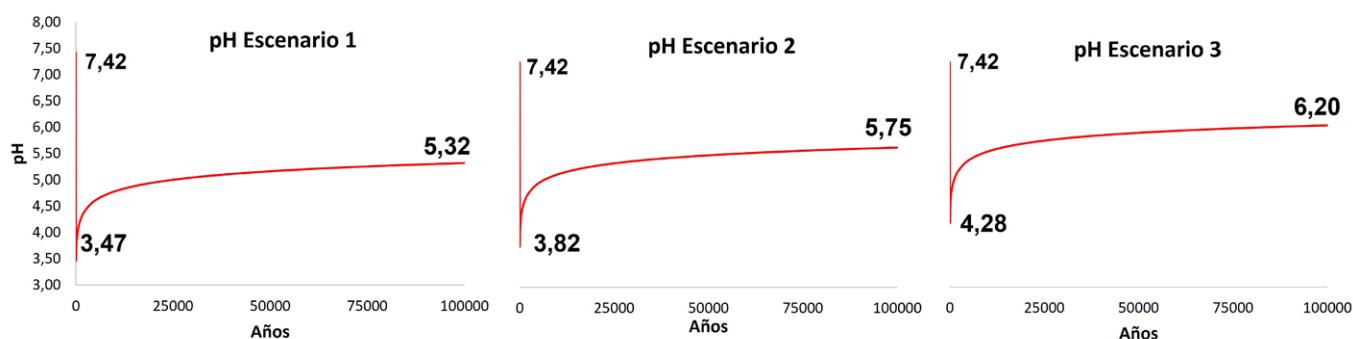


Fig.3.- Variación de pH al incorporar CO<sub>2</sub>. Escenario 1: 0,8M CO<sub>2</sub>. Escenario 2: 0,2M CO<sub>2</sub>. Escenario 3: 0,05M CO<sub>2</sub>. Ver figura en color en la web.

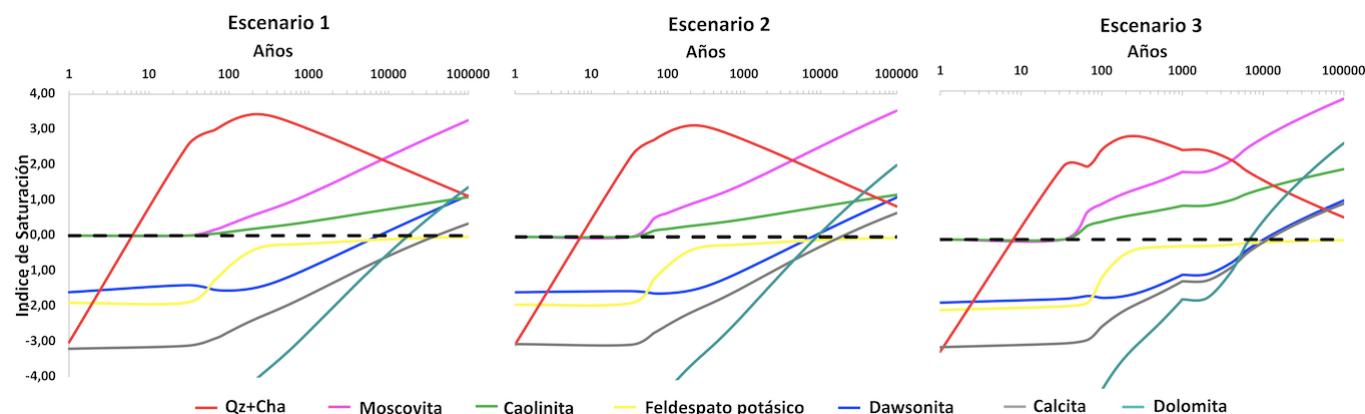


Fig.4.- Índice de saturación para los tres escenarios simulados. IS>0 potencial a precipitar. IS<0 potencial a disolver. Qz + Cha = cuarzo + calcedonia. Ver figura en color en la web.

Fig.4.- Saturation index for the three simulated scenarios. IS>0 precipitation potential. IS<0 potential to dissolve. Qz+Cha= quartz+chalcedony. See color figure in the web.

porosidad (2,8%). Las variaciones texturales y mineralógicas son muy ligeras, lo que demuestra que el reservorio podría ser considerado adecuado para el almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>. A partir de datos experimentales, se puede construir un modelo análogo que permite estudiar el comportamiento del almacén después de la inyección del CO<sub>2</sub> y extraírlo a largo plazo. El modelo geoquímico es una importante herramienta que permite obtener las primeras estimaciones de las reacciones que pueden ocurrir en el reservorio y la salmuera luego de la inyección del CO<sub>2</sub>. La interacción entre salmuera-CO<sub>2</sub>-roca modelada muestra cambios en la composición y el pH del medio que, a su vez, favorece la disolución de minerales primarios y posibilita la precipitación de otros minerales, lo que puede inducir cambios en la porosidad y permeabilidad primaria del yacimiento.

## Contribución de los autores

Todos los autores han participado en el desarrollo del artículo.

## Agradecimientos

El presente trabajo ha sido desarrollado en el marco del proyecto europeo *PilotStrategy* (2021-2026), que ha recibido financiación del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de

la Unión Europea, en virtud del acuerdo de subvención nº 101022664. Por último, agradecer a Berta Ordóñez Casado por su ayuda y asesoramiento en el uso de técnicas de microscopía electrónica.

## Referencias

Acosta, N. C. (2024). *Modelo geoquímico del comportamiento de la roca almacén frente a CO<sub>2</sub>. Caso de estudio Cuenca del Ebro, España*. Trabajo Fin de Máster, Univ. de Granada, 45 p.

Bachu, S., 2000. *Energy Conversion and Management* 41, 953-970.  
[https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00149-1](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00149-1)

Berreazueta, E. y Kovacs, T. (2017). *Journal of Petroleum Science and Engineering* 159, 679-690.  
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.039>

Campos, R., Recreo, F. y Perucha, M. A. (2008). En: *VII Congreso Geológico de España*. Geo-Temas 10, 334.

Johnson, J., Nitao, J., Knauss, K. (2004). *Geological Society, London, Special Publications* 137, 107-128.  
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.233.01.08>

Lobón, J. L., Reguera, M. I., Martín, J., Rey, C. y Berreazueta, E. (2010). *Plan de selección y caracterización de áreas y estructuras favorables para el almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> en España*, Resumen ejecutivo, 75 p.

Menéndez, M.E. (2023). *Aplicación de Análisis Digital de Imagen al estudio de la evolución de parámetros petrográficos en rocas reservorio Post CO<sub>2</sub>*. Trabajo Fin de Máster, Univ. de Oviedo.

Mediato, J.F., Moreno, I., García-Crespo, J., Fernández-Canteli, P. (2023). En: *XV Congreso Internacional de energía y recursos minerales*.

Ordóñez-Casado, B., Mediato, J., Kovacs, T., Martínez-Martínez, J., Fernández-Canteli, P., González-Menéndez, L., Roces, S., Caicedo-Potosí, J., del Moral, B. y Berreazueta, E. (2024). *International Journal of Greenhouse Gas Control* 137, 104233.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijgc.2024.104233>

Parkhurst, D. L. y Appelo, C. (1999). *User's guide to PHREEQC (Version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. USGS report.  
<https://doi.org/10.3133/wri994259>

Prado-Pérez, A., Campos, R., Ruiz, C., Pelayo, M., Recreo, F., Lomba, L., Hurtado, A., Eguilior, S. y Pérez del Villar, L. (2008). En: *Congreso Nacional de Medio Ambiente*, 9.

Roces, S. (2024) *Evolución del sistema mineralógico y poroso de rocas almacén y sello expuestas a SC CO<sub>2</sub>. Caso de estudio de la Cuenca del Ebro*. Trabajo Fin de Máster, Univ. de Granada, 31 p.