

Potencialidad geoquímica de sedimentos glauconíticos de plataforma para la fijación de CO₂ atmosférico de origen antropogénico

Geochemical potentiality of glauconitic shelf sediments for sequestering atmospheric CO₂ of anthropogenic origin

S. Fernández-Bastero¹

T. García¹

A. Santos²

Luis Gago-Duport¹

¹ Departamento de Geociencias Marinas

Universidad de Vigo

36200 Vigo, España

* E-mail: sbastero@uvigo.es

² CASEM

Universidad de Cádiz

11510 Cádiz, España

Recibido en noviembre de 2004 ; aceptado en junio de 2005

Resumen

En este estudio se analizó experimentalmente la velocidad de disolución de la glauconita en función del pH. Los resultados se utilizaron para modelar la evolución geoquímica de sedimentos marinos glauconíticos de la plataforma continental, ante una inyección de CO₂, y estimar las posibilidades y limitaciones para su fijación en forma de minerales a través de reacciones de carbonatación. Los resultados experimentales mostraron como, en condiciones ácidas, la glauconita es ligeramente más soluble que otros silicatos, dando lugar a productos carbonatados más insolubles. El mecanismo de disolución es incongruente a valores de pH muy ácidos y tiende a ser congruente para valores intermedios y neutros. La superficie reactiva disminuye en el curso del proceso como resultado de la formación de un residuo amorfo. Los datos cinéticos se han empleado para modelar las reacciones de carbonatación en sedimentos marinos mediante cálculos especiación-reacción. En el estudio se evidencia que, para el caso de la glauconita, la eficacia en la fijación de CO₂ depende principalmente de dos factores: la propia cinética de disolución-especiación del CO₂ en los sedimentos y la cinética de liberación del Fe²⁺. La mayor limitación del proceso de cara a su implementación, es la evolución del pH hacia valores ácidos. Los resultados sugieren que, a mediano plazo, este proceso podría ser optimizado de forma técnica modificando la respuesta de neutralización de los sedimentos mediante la inyección de agentes alcalinizantes y con una selección adecuada, tanto del modo de inyección como de la composición de los sedimentos y de las zonas diagenéticas más favorables.

Palabras clave: disolución de glauconita, baño de flujo continuo, fijación de CO₂, reacciones de carbonatación, modelos especiación-reacción.

Abstract

An experimental analysis was made of the glauconite dissolution rate as a function of pH. The results were used to model the geochemical evolution of glauconitic shelf sediments injected with CO₂ and estimate the possibilities and limitations for sequestering CO₂ in the form of minerals through carbonation reactions. The experimental results show how, under acidic conditions, glauconite is slightly more soluble than other silicates, producing more insoluble carbonated products. The dissolution mechanism is incongruent at very acidic pH values and tends to be congruent at intermediate and neutral values. The reactive surface decreases during the process as a result of the formation of an amorphous residue. Kinetic data were used to model the reactions of carbonation in marine sediments using reaction/speciation calculations. This study shows that, in the case of glauconite, the efficiency of CO₂ sequestration depends primarily on two factors: the dissolution/speciation kinetics of CO₂ in sediments and the kinetics of Fe²⁺ release. The greatest limitation for the implementation of this process is that pH evolves to more acidic values. The results suggest that, in the medium term, this process could be technically optimized by modifying the neutralization response of sediments through the injection of alkalizing agents and by appropriately selecting the mode of injection as well as the composition of the sediments and of the most favourable diagenetic zones.

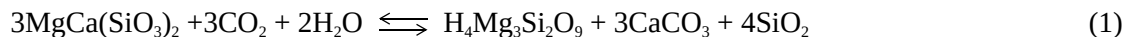
Key words: glauconite dissolution, continuous-flow solution, CO₂ sequestration, carbonation reactions, reaction/speciation models.

Introducción

El incremento antropogénico del CO₂ atmosférico, principalmente derivado de la quema de combustibles fósiles, ha dado lugar a la búsqueda de potenciales reservorios geológicos, terrestres y marinos, capaces de fijar grandes cantidades de CO₂ a largo plazo (Drange and Haugan, 1992a, 1992b; Liro *et al.*, 1992; Herzog *et al.*, 1993). Experimentos preliminares muestran la potencialidad de este método para reducir los niveles de contaminación en valores del orden del 5%, lo que permitiría a la mayoría de los países industrializados situarse por debajo de los umbrales permitidos en el Protocolo de Kioto (Lackner, 2003; Teir *et al.*, 2004).

Actualmente están en estudio dos estrategias de fijación del CO₂ en reservorios geológicos, ambas basadas en supuestos físico-químicos diferentes y ya en fase de modelación y/o experimentación. La primera de ellas implica la formación de clatratos de CO₂ que dan lugar a la cristalización artificial de hidratos de gas (Brewer *et al.*, 1999). Aunque el fundamento es relativamente simple y hay numerosos estudios sobre la formación de clatratos en el laboratorio, así como experiencias de campo a escala reducida, el principal problema para su aplicación real a gran escala es de índole económica ya que, como es bien conocido, debido los estrechos márgenes de estabilidad de los clatratos respecto a presión y temperatura, la fijación debe hacerse para valores de profundidad del orden de 1–3 km, lo que encarece notablemente el proceso. Un problema adicional asociado a este método es que la desestabilización natural de los clatratos en los taludes continentales (*cold seeps*) es un fenómeno geológico frecuente (Herzig y Hannington, 1999), siendo éste uno de los factores naturales cuya contribución al efecto invernadero parece significativa, por lo que este método no garantiza una fijación a largo plazo.

La segunda línea de investigación abierta para la fijación de CO₂ a largo plazo está basada en provocar reacciones de carbonatación mediante la inyección de CO₂ en sedimentos (Seifritz, 1990; Lackner *et al.*, 1995, 1998; Lackner, 2003). La carbonatación a partir de la disolución de minerales, principalmente silicatos, es un mecanismo que mimetiza los procesos que regulan de forma natural el ciclo del carbono a largo término (Murray y Wilson, 1997) a través de la ecuación de Urey (1952) en la que se establece el balance general entre carbonatos y silicatos en sistemas geológicos.



El empleo de los procesos de carbonatación para la reducción de las emisiones de CO₂ supone ciertas ventajas, como la elevada estabilidad obtenida mediante su fijación en productos insolubles y la inexistencia de productos secundarios contaminantes, ya que las reacciones implicadas ocurren de forma natural en sedimentos durante la diagénesis temprana (Berner, 1980, 1992). Además existe una gran disponibilidad de reservorios geológicos, tanto marinos como continentales que hacen viable su utilización a gran escala. La principal limitación

Introduction

The increase in atmospheric CO₂ as a result of anthropogenic causes, derived mainly from the burning of fossil fuels, has led to the search for potential geological, terrestrial and marine reservoirs capable of the long-term sequestration of large amounts of CO₂ (Drange and Haugan, 1992a, 1992b; Liro *et al.*, 1992; Herzog *et al.*, 1993). Preliminary experiments show the potentiality of this method to reduce the levels of pollution by about 5%, which would allow most industrialized nations to maintain emissions below the threshold levels established by the Kyoto Protocol (Lackner, 2003; Teir *et al.*, 2004).

At present, two strategies for sequestering CO₂ in geological reservoirs are being studied; both are based on different physicochemical assumptions and are in the modelling and/or experimental phase. The first involves the formation of CO₂ clathrates, resulting in the artificial crystallization of gas hydrates (Brewer *et al.*, 1999). Even though the basis is relatively simple and there are numerous laboratory studies on the formation of clathrates and reduced-scale field tests, the main drawback for its large-scale application is financial. As is well known, because of the narrow margin of stability of clathrates regarding pressure and temperature, sequestration should be made for depth values of around 1–3 km, making the process considerably more expensive. Another problem associated with this method is that the natural destabilization of clathrates in continental slopes (*cold seeps*) is a geologically frequent phenomenon (Herzig and Hannington, 1999); this is one of the natural factors that apparently contributes significantly to the greenhouse effect, so this method does not guarantee long-term sequestration.

The second strategy for the long-term sequestration of CO₂ is based on inducing carbonation reactions by injecting CO₂ in sediments (Seifritz, 1990; Lackner *et al.*, 1995, 1998; Lackner, 2003). Carbonation from the dissolution of minerals, mainly silicates, is a mechanism that mimics the processes that naturally regulate the long-term carbon cycle (Murray and Wilson, 1997), according to Urey's (1952) equation that establishes the general balance between carbonates and silicates in geological systems:

The use of carbonation processes to reduce CO₂ emissions implies certain advantages, such as the high stability obtained by its sequestration in insoluble products and the lack of secondary polluting products, since the reactions involved occur naturally in sediments during early diagenesis (Berner, 1980, 1992). Moreover, the great availability of marine as well as continental geological reservoirs makes their large-scale use feasible. The main limitation at present is the high costs incurred, which largely depend and could be minimized by

actual es su elevado coste que depende en gran medida, y puede ser minimizado, a partir de la optimización, tanto a nivel termodinámico como cinético, de las reacciones involucradas en el proceso de carbonatación.

Los primeros experimentos a escala se han realizado empleando depósitos de silicato magnésico (Kolhmann *et al.*, 2002). Sin embargo, recientemente se ha buscado extender este proceso a otros silicatos cuya solubilidad en medio ácido permita producir reacciones de carbonatación de manera efectiva. Este es el caso de los depósitos de glauconita, en los que la carbonatación se produce mediante la formación de siderita (Aagaard *et al.*, 2004).

La fijación de CO₂ mediante carbonatación en el medio marino plantea, sin embargo, problemas adicionales respecto a la fijación en reservorios continentales (Aya *et al.*, 1991; Ozaki *et al.*, 1995; Caulfield *et al.*, 1997). Así, aunque el método es elegante ya que mimetiza de forma natural el ciclo del carbono, la inyección de grandes cantidades de CO₂ en el agua del mar provocaría un descenso del pH, hasta valores del orden de 3–5, planteando grandes problemas ecológicos (Knutzen, 1981; Takeuchi *et al.*, 1997), lo que limita su aplicación real en la actualidad.

Diversos estudios (Rau y Caldeira, 1999, 2002; Caldeira y Rau, 2000) sugieren, sin embargo, que estos efectos podrían ser minimizados con una adecuada elección de las condiciones de inyección y con un exhaustivo control de la respuesta de los sedimentos. Obviamente, esto hace que la fijación de CO₂ en el océano deba ser contemplada como un proyecto a largo plazo en el que se hace necesaria aún mucha más investigación básica (Doney *et al.*, 2004). Actualmente, el aspecto central de estas investigaciones se refiere al estudio de las condiciones asociadas al punto de inyección del CO₂ y persigue optimizar aspectos tales como la alcalinidad de la mezcla inyectada, mediante el empleo de microemulsiones (Golomb y Angelopoulos, 2001) o la respuesta cinética de los sedimentos (Harrison *et al.*, 1995).

Con este fin, la viabilidad de los procesos de carbonatación para la fijación del CO₂ está siendo evaluada esencialmente mediante la combinación de dos estrategias: mediante el diseño de experimentos de disolución en condiciones controladas de los minerales relevantes en la carbonatación, principalmente silicatos; y mediante la extensión temporal de los resultados experimentales para modelar el proceso a mediano y largo plazo empleando cálculos basados en códigos especiación-reacción.

Entre otros aspectos, la optimización de este proceso requiere modelar el comportamiento geoquímico de depósitos glauconíticos en condiciones de alta presión de CO₂ (Gunter *et al.*, 1997). Esto implica un conocimiento preciso de los aspectos termodinámicos esenciales así como de las especies, en particular de los complejos, presentes en la disolución. Pero, sobre todo, la principal limitación es la ausencia de datos cinéticos relativos a la disolución de glauconitas (Harrison *et al.*, 1995). Concretamente, es necesario conocer la velocidad de liberación de elementos, su estequiometría y el acoplamiento

optimization, both thermodynamically and kinetically, of the reactions involved in the carbonation process.

The first small-scale experiments were conducted using deposits of magnesium silicate (Kolhmann *et al.*, 2002). Recently, however, other silicates whose solubility in an acid medium could produce effective carbonation reactions have begun to be tested. Such is the case of glauconite deposits, in which carbonation occurs through the formation of siderite (Aagaard *et al.*, 2004).

The sequestration of CO₂ through carbonation in the marine environment as opposed to continental reservoirs entails additional problems (Aya *et al.*, 1991; Ozaki *et al.*, 1995; Caulfield *et al.*, 1997). Even though the method is elegant because it naturally mimics the carbon cycle, the injection of large amounts of CO₂ into seawater causes the pH to decrease to values of about 3–5, which raises big ecological problems (Knutzen, 1981; Takeuchi *et al.*, 1997) and currently limits its actual application.

Several studies (Rau and Caldeira, 1999, 2002; Caldeira and Rau, 2000) suggest that these effects could be minimized by appropriately selecting the injection conditions and thoroughly controlling the response of the sediments. This obviously means that the sequestration of CO₂ in the ocean must be regarded as a long-term project that still requires a lot of basic research (Doney *et al.*, 2004). At present, this research is focusing on the study of the conditions associated with the point of CO₂ injection and aims to optimize aspects such as the alkalinity of the mixture injected, by using microemulsions (Golomb and Angelopoulos, 2001), or the kinetic response of the sediments (Harrison *et al.*, 1995).

The viability of the carbonation processes is essentially being determined by combining two strategies: the design of dissolution experiments under controlled conditions using minerals relevant to carbonation, mainly silicates; and the temporal extension of the experimental results in order to model the medium- and long-term processes using calculations based on reaction/speciation codes.

Among other aspects, the optimization of this process requires modelling the geochemical behaviour of glauconitic deposits under high CO₂ pressure conditions (Gunter *et al.*, 1997). This implies precise knowledge of the essential thermodynamic aspects and of the species, in particular of the complexes, found in the dissolution. The main limitation, however, is the lack of kinetic data relative to the dissolution of glauconites (Harrison *et al.*, 1995). It is therefore necessary to know the release rates of the elements, their stoichiometry and the coupling with carbonates and oxides, in terms of the system's redox conditions. The analysis of these aspects entails an appropriate interaction between the experimentally-obtained kinetic data and the geochemical modelling based on reaction/speciation and reactive transport codes.

The first objective of this study is to determine the glauconite dissolution rate as a function of pH and to characterize the reaction products and the variations on the reactive surface produced by the dissolution process. The second objective is to

con carbonatos y óxidos, en función de las condiciones redox del sistema. El análisis de estos aspectos precisa una adecuada interacción entre datos cinéticos obtenidos experimentalmente y la modelación geoquímica basada en códigos especiación-reacción y de transporte reactivo.

La finalidad de este trabajo es, en primer lugar, la determinación de la velocidad de disolución de glauconitas en función del pH, así como la caracterización de los productos de reacción y las variaciones en la superficie reactiva resultantes del proceso de disolución. En segundo lugar se pretende aplicar las constantes de velocidad determinadas experimentalmente, para seguir la evolución de los patrones de reacción en sedimentos marinos glauconíticos en condiciones de alta presión de CO₂, mediante el empleo de códigos especiación-reacción.

Materiales y métodos

Para la realización del trabajo experimental se emplearon sedimentos con alto contenido en glauconita de la plataforma continental gallega. Previamente a la determinación de la velocidad de disolución, las glauconitas fueron separadas magnéticamente de las muestras de sedimento total mediante un imán de neodimio y después seleccionadas individualmente a la lupa binocular.

Los experimentos de disolución se llevaron a cabo en un cristizador de flujo continuo (Malmström y Banwart, 1997) equipado con una bomba peristáltica que proporciona un flujo de solución de $9.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ a través de un filtro miliporo (0.2 μm) en el que se situó una lámina de muestra mineral (0.3 g). Como solución de partida se empleó agua Milli-Q ajustada a los diferentes valores de pH. Los productos de disolución fueron muestreados en tubos de polipropileno a intervalos de 24 h y el contenido en elementos disueltos se determinó mediante ICP-AES para Fe, Si, Al, K y Mg empleando un espectrómetro de Plasma (Iris Intrepid, Thermo-Elemental) con límite de detección en el rango de ng L⁻¹. Se realizaron experimentos en medio ácido para valores de pH (1.5, 2 y 3.5) y en medio alcalino (8.5, 9.3 y 10.5).

Las variaciones en la estructura inducidas por el proceso de disolución fueron analizadas antes y después de los experimentos mediante difracción de rayos X (DRX). Se empleó un difractómetro Philips PW 1820 con monocromador de grafito y radiación CuK α . Las intensidades fueron medidas en un rango 2 θ (2°–69°) con un paso de 0.2°. El análisis de los difractogramas se realizó mediante el Método de Rietveld empleando el programa Fullprof (Rodríguez-Carvajal *et al.*, 1987). Mediante este procedimiento se determinaron las variaciones porcentuales entre la fracción cristalina y amorfa resultantes del proceso de disolución. Asimismo, se realizó el análisis de los factores de estructura en ambas fracciones para determinar la variación de cristalinidad asociada al proceso (Fernández-Bastero *et al.*, 2003).

Las modificaciones texturales y de la estequiometría inducidas por la disolución en los granos de glauconita fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido

apply the experimentally-determined rate constants in order to follow the evolution of the reaction patterns in glauconitic marine sediments under conditions of high CO₂ pressure using reaction/speciation codes.

Materials and methods

Sediments with high glauconite content from the Galician continental shelf (NW Spain) were used for the experimental work. Before determining the rate of dissolution, the glauconites were separated magnetically from the total sediment samples using a neodymium magnet and then selected individually with a binocular magnifying glass.

The dissolution experiments were carried out in a continuous-flow crystallizer (Malmström and Banwart, 1997), equipped with a peristaltic pump that provided a flow of $9.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ of the solution through a 0.2- μm Millipore filter containing a plate of mineral sample (0.3 g). Milli-Q water adjusted to different pH values was used as initial solution. The dissolution products were sampled in polypropylene tubes at 24-h intervals and the content of dissolved elements was determined through inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) for Fe, Si, Al, K and Mg, using a plasma spectrometer (Iris Intrepid, Thermo-Elemental) with a detection limit in the range of nanograms per litre. Experiments were conducted in acidic pH medium (1.5, 2 and 3.5) and in alkaline pH medium (8.5, 9.3 and 10.5).

The structural variations induced by the dissolution process were analyzed before and after X-ray diffraction (XRD) experiments. A Philips PW 1820 diffractometer with graphite monochromator and CuK α radiation was used. The intensities were measured in a 2 θ range (2°–69°) with a step of 0.2°. The diffractograms were analyzed by the Rietveld method, using the Fullprof program (Rodríguez-Carvajal *et al.*, 1987), and the percent variations of the crystalline and amorphous fractions resulting from the dissolution process were determined. The structural factors were also analyzed in both fractions to determine the variation in crystallinity associated with the process (Fernández-Bastero *et al.*, 2003).

The textural and stoichiometric modifications generated by the dissolution in the glauconite grains were characterized through scanning electron microscopy (SEM, Philips XL-30) and energy dispersive X-ray (EDX) analysis of individual grains, before and after the process.

Variations in the porosity and specific surface area were determined by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method for nitrogen isotherm absorption (Sorptomatic 1990, Thermo-Quest), based on nonlinear fits of the three parameters that characterize the adsorption isotherm.

The experimental values obtained for both the dissolution rate and specific surface area were introduced into the Livermore National Laboratory (USA) EQ3/6 thermodynamic database (Wolery *et al.*, 1990; Wolery, 1992) and used to model the temporal evolution of CO₂ in seawater in contact with glauconitic shelf sediments. The reaction/speciation

(SEM) y espectroscopía por difracción de rayos X (EDX) (Philips XL-30), en granos individuales de glauconita, antes y después del proceso.

Las variaciones en la porosidad y superficie específica se determinaron mediante el método BET de absorción de isothermas de nitrógeno (Sorpomatic 1990 ThermoQuest) a partir del ajuste no lineal de los tres parámetros que caracterizan la isoterma de adsorción.

Los valores experimentales obtenidos, tanto para la velocidad de disolución como para la superficie específica, fueron introducidos en la base de datos termodinámicos EQ3/6 del Livermore National Laboratory (Wolery *et al.*, 1990; Wolery, 1992) y empleados para modelar la evolución temporal del CO₂ en agua del mar en contacto con sedimentos glauconíticos de plataforma. Los cálculos de especiación-reacción se realizaron con el programa PHREEQCI 2.8 del USGS (Charlton *et al.*, 1997; Parkhurst y Appelo, 1999).

Resultados

Composición inicial de las glauconitas

La glauconita forma una solución sólida de composición variable entre los términos glauconita-celadonita. Para referir los valores experimentales (elementos liberados en mg L⁻¹) a la estequiometría de la fórmula y así obtener la velocidad de disolución en términos absolutos (mol m⁻² h⁻¹) ha sido necesario determinar previamente el valor promedio de la fórmula, en las muestras empleadas en el estudio. Con este fin, en primer lugar se analizaron varios granos seleccionados de glauconita mediante ICP-AES, obteniéndose 18.9 ± 0.4% de Fe, 22.6 ± 0.5% de Si, 6.12 ± 0.14% de K, 1.50 ± 0.04% de Al y 2.52 ± 0.5% de Mg, en peso.

Estos datos fueron introducidos en el programa Fullprof como valores de partida para el refinamiento de los factores de ocupación atómica en la estructura. El cálculo se hizo mediante análisis Rietveld siguiendo el procedimiento descrito previamente por Fernández-Bastero *et al.* (2000, 2003) y se extendió a las 26 muestras de sedimento empleadas en el estudio. Como resultado se obtuvo la siguiente fórmula media para los minerales glauconíticos de la plataforma continental gallega:



Disolución de la glauconita en función del pH

La pauta de liberación de cationes en el tiempo durante el proceso de disolución se obtuvo mediante los experimentos en baño de flujo continuo y se muestra en la figura 1 para Fe, Si, K, Al y Mg a pH = 8.5. Como se observa, la liberación de cationes es bastante rápida al inicio del proceso de disolución y decrece de forma exponencial hasta alcanzar, al final del experimento, un valor estacionario independiente del tiempo. Dicho comportamiento es consistente con un mecanismo de difusión,

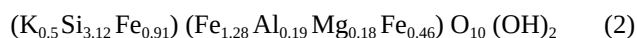
calculations were made using the US Geological Survey's PHREEQCI 2.8 program (Charlton *et al.*, 1997; Parkhurst and Appelo, 1999).

Results

Initial composition of glauconites

Glauconite forms a solid solution of variable percent composition between glauconite and celadonite. To refer the experimental values (elements released in mg L⁻¹) to the formula's stoichiometry and obtain the rate of dissolution in absolute terms (mol m⁻² h⁻¹), it was necessary to previously determine the mean value of the formula in the samples used in this study. Hence, several selected glauconite grains were first analyzed through ICP-AES and the following values were obtained: 18.9 ± 0.4% of Fe, 22.6 ± 0.5% of Si, 6.12 ± 0.14% of K, 1.50 ± 0.04% of Al and 2.52 ± 0.5% of Mg (in weight).

These data were introduced into the Fullprof program as reference values for the refinement of the atomic occupation factors in the structure. The calculation was done by Rietveld analysis, following the procedure described by Fernández-Bastero *et al.* (2000, 2003), and it was extended to the 26 sediment samples used in this study. The following mean formula was obtained for the glauconitic minerals from the Galician continental shelf:



Glauconite dissolution as a function of pH

The pattern of cation release during the dissolution process was obtained from the continuous-flow experiments and is shown in figure 1 for Fe, Si, K, Al and Mg at pH 8.5. The release of cations was quite fast at the beginning of the dissolution process and then decreased exponentially until reaching, at the end of the experiment, an independent stationary value of time. This behaviour is consistent with a diffusion mechanism, the variation in the rate of cation release (dM/dt) being proportional to the content in the solid phase, according to:

$$dM/dt = C_{released} - k C_{mineral} \quad (3)$$

whose integration gives:

$$M(t) = C_{released}/k - (C_{released}/k - C_{mineral}) e^{-kt} \quad (4)$$

where M(t) is the release rate of each ion M (mol m⁻² h⁻¹) and k represents the time of response to attain the stationary value (C_{released}/k); that is, the time needed for the dissolution kinetics to be controlled exclusively by the chemical reaction, discarding at this time the kinetic effects that do not belong to the dissolution process. Since in this case k = ~2 days (fig. 1), the average of the last points plotted (t > 15 days) was used as the representative stationary value of the dissolution constant, for each ion, in the constant pH experiments.

siendo la variación de la velocidad de liberación de cationes (dM/dt) proporcional al contenido en la fase sólida, según

$$dM/dt = C_{\text{liberado}} - k C_{\text{mineral}} \quad (3)$$

cuya integración da

$$M(t) = C_{\text{liberado}}/k - (C_{\text{liberado}}/k - C_{\text{mineral}}) e^{-kt} \quad (4)$$

en donde $M(t)$ es la velocidad de liberación de cada ión M ($\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$) y k representa el tiempo de respuesta para alcanzar el valor estacionario (C_{liberado}/k), es decir, el tiempo necesario para que la cinética de disolución sea exclusivamente controlada por la reacción química de disolución, descartándose a partir de ese momento efectos cinéticos ajenos al proceso de disolución. Puesto que en nuestro caso es $k \sim 2$ días (fig. 1), se empleó el promedio de los últimos puntos de la gráfica ($t > 15$ días) como representativo del valor estacionario de la velocidad de liberación, para cada ión, en los experimentos a pH constante.

En segundo lugar se obtuvieron las velocidades de disolución (R_M) para cada ión (M), y cada valor del pH mediante normalización de los valores estacionarios $M(t)$ a la estequiometría de la fórmula. La variabilidad de R_M respecto al pH se describe en la figura 2 para Al, Mg, Si y Fe. Como se observa, la velocidad de disolución muestra una acusada dependencia del pH, existiendo en todos los casos, un mínimo en valores cercanos al pH neutro. Este hecho es indicativo de un comportamiento dual ácido-base para la disolución, análogo al descrito para otros silicatos (Blum y Stillings, 1995), de tal forma que el proceso de disolución es controlado alternativamente por la adsorción de protones a pH ácido y por la desorción de protones a pH básico, pudiendo ser expresado como

$$R_M = K_{H,M} [H^+]^m + K_{O,M} + K_{OH,M} [OH^-]^n \quad (5)$$

en donde R_M = velocidad específica para cada ión (M) normalizada a la estequiometría de la fórmula, y $K_{H,M}$, $K_{O,M}$ y $K_{OH,M}$ son las constantes cinéticas en condiciones ácidas, neutras y alcalinas, respectivamente.

Los valores de R_M caracterizan la velocidad de disolución en función del pH y en nuestro caso fueron determinados a partir del ajuste, mediante minimización no lineal, de los datos de la figura 2 a la ecuación 5 considerando K_H , K_O y K_{OH} como parámetros ajustables. Las curvas de regresión se han representado como líneas continuas en las gráficas de la figura 2 y las constantes resultantes se resumen en la tabla 1.

Para poder estimar la pauta de disolución durante largos periodos de tiempo con variación continua del pH (como ocurre en sedimentos marinos) es importante determinar el nivel de congruencia en el proceso. Es decir, se trata de saber si la dependencia respecto al pH de cada elemento, descrita en la figura 2, es la misma entre todos los elementos (disolución congruente) o existe un comportamiento específico para alguno de ellos. Esta información se ha obtenido normalizando la velocidad de liberación de cada catión (R_M) a la velocidad de

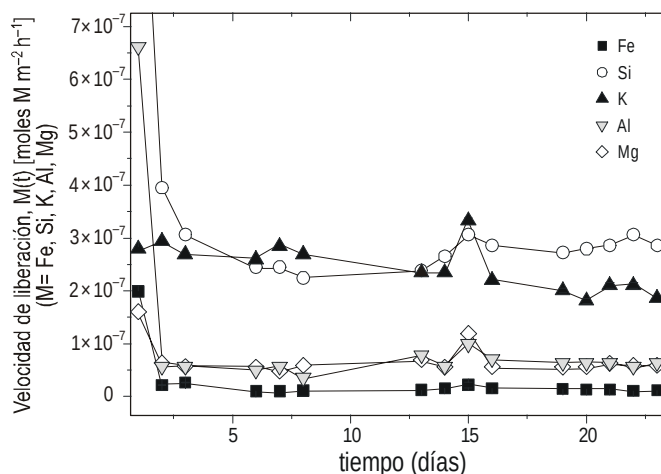


Figura 1. Velocidad de liberación de cationes obtenida durante la disolución de glauconita en experimentos con baño de flujo continuo (pH = 8.5). La velocidad de liberación es muy rápida inicialmente (~ 2 días) y tiende a un valor estacionario en el curso del experimento.

Figure 1. Cation release rate obtained during glauconite dissolution experiments in continuous-flow solution (pH = 8.5). The release rate is initially fast (~ 2 days) and then tends towards a stationary value during the course of the experiment.

In a second instance the dissolution rate (R_M) for each ion (M) and pH value were obtained by normalization of the steady-state values of $M(t)$ too the stoichiometry of the formula. The variability of R_M relative to pH was then analyzed and is described in figure 2 for Al, Mg, Si and Fe. The dissolution rate was strongly dependent on pH and, in all cases, the minimum values were close to neutral pH. This indicates a dual acid-base behaviour for the dissolution, similar to that described for other silicates (Blum and Stillings, 1995). Thus, the dissolution process is controlled alternatively by the adsorption of protons at acidic pH and by the desorption of protons at basic pH, and can be expressed as follows:

$$R_M = K_{H,M} [H^+]^m + K_{O,M} + K_{OH,M} [OH^-]^n \quad (5)$$

where R_M is the specific speed for each ion (M) normalized to the stoichiometry of the formula, and $K_{H,M}$, $K_{O,M}$ and $K_{OH,M}$ are the kinetic constants in acidic, neutral and alkaline conditions, respectively.

The R_M values characterize the dissolution rate as a function of pH and in this case they were determined by fitting, through nonlinear minimization, the figure 2 data to equation 5, considering K_H , K_O and K_{OH} fittable parameters. The regression curves are presented as continuous lines in the figure 2 plots and the resulting constants are summarized in table 1.

To be able to determine the pattern of dissolution over large periods of time with continuous pH variation (as occurs in marine sediments) it is important to establish the level of congruence in the process. That is, it is necessary to know whether each element's dependence to pH, described in figure 2, is the same among all the elements (congruent dissolution)

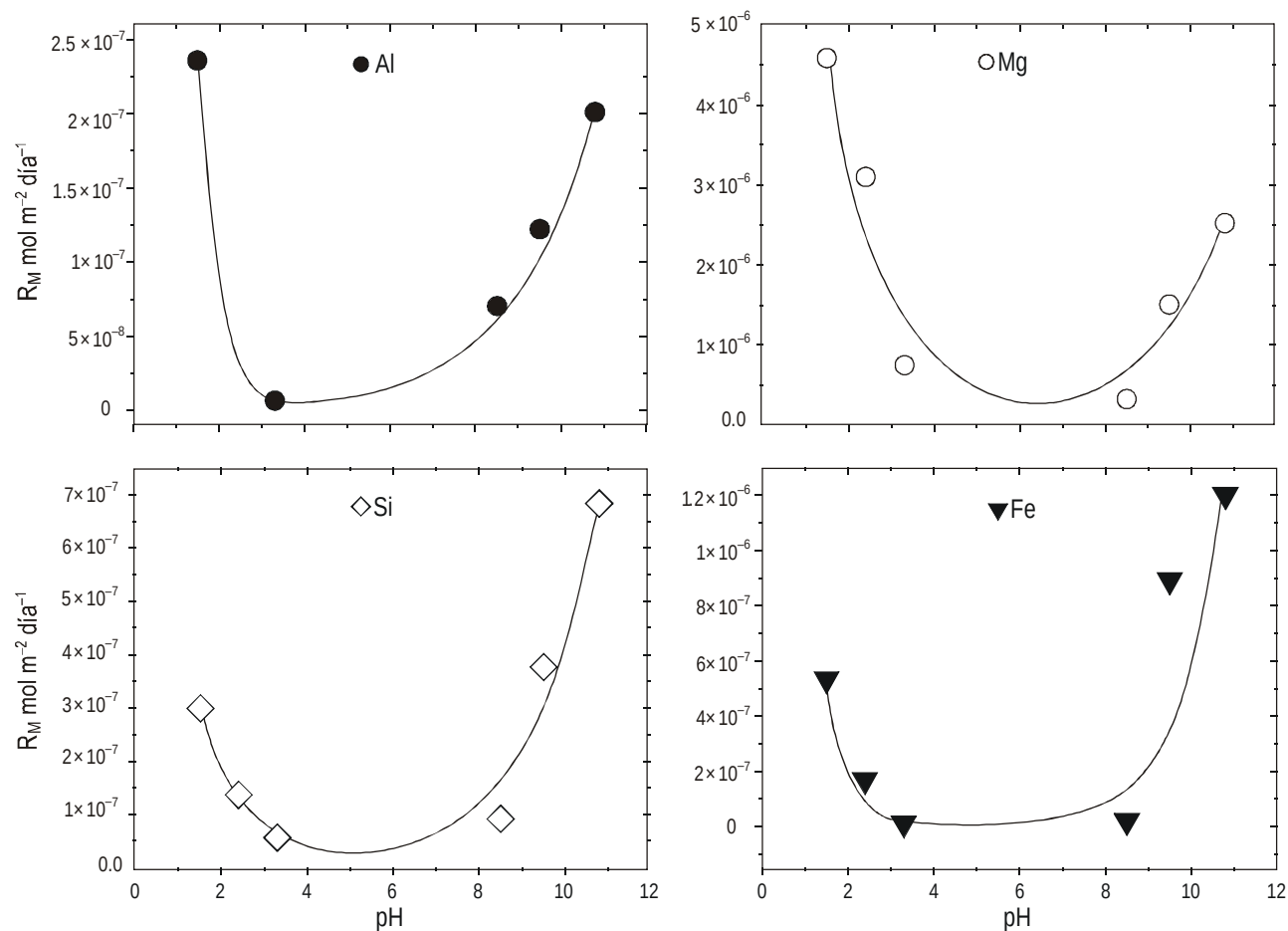


Figura 2. Variación de la constante de velocidad de disolución, R_M ($M = \text{Al, Mg, Si, Fe}$), en función del pH. R_M es el valor estacionario obtenido al final de cada experimento normalizado a su estequiometría en la fórmula de la glauconita. Las líneas representan el ajuste de los puntos experimentales a la expresión 5.
 Figure 2. Variation of the dissolution rate constant, R_M ($M = \text{Al, Mg, Si, Fe}$), relative to pH; R_M is the stationary value obtained at the end of each experiment normalized to its stoichiometry in the glauconite formula. The lines represent the fit of the experimental points to equation 5.

liberación del Si (R_{Si}), como elemento estructuralmente más inerte, mediante la diferencia (Malmström y Banwart, 1997)

$$\text{Log } R_{\text{Si}} - \text{Log } R_M \quad (6)$$

siendo esta expresión (6) igual a cero en el caso de disolución congruente. Los resultados en función del tiempo y el pH se describen en la figura 3.

or whether one of them exhibits a specific behaviour. This information was obtained by normalizing, through differentiation, the release rate of each cation (R_M) to that of Si (R_{Si}), since structurally it is the most inert element (Malmström and Banwart, 1997):

$$\text{Log } R_{\text{Si}} - \text{Log } R_M \quad (6)$$

Tabla 1. Constantes cinéticas ($\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$) para la disolución de glauconita en función del pH, obtenidas mediante ajuste de los datos experimentales a la ecuación 5.

Table 1. Kinetic constants ($\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$) for the dissolution of glauconite as a function of pH, obtained by fitting the experimental data to eq. 5.

Catión	Si	Fe	Al	Mg
$\log k_H$	-5.91364	-5.82056	-4.52288	-5.00000
m	0.41906	0.77531	0.92005	0.31298
$\log k_0$	-7.37149	-7.60924	-7.43999	-6.40749
$\log k_{\text{OH}}$	-9.77728	-11.09301	-8.25558	-8.5107
n	-0.33442	-0.4142	-0.20767	-0.2709
χ^2	7.202×10^{-15}	6.6982×10^{-15}	0.0512×10^{-15}	4.8726×10^{-13}

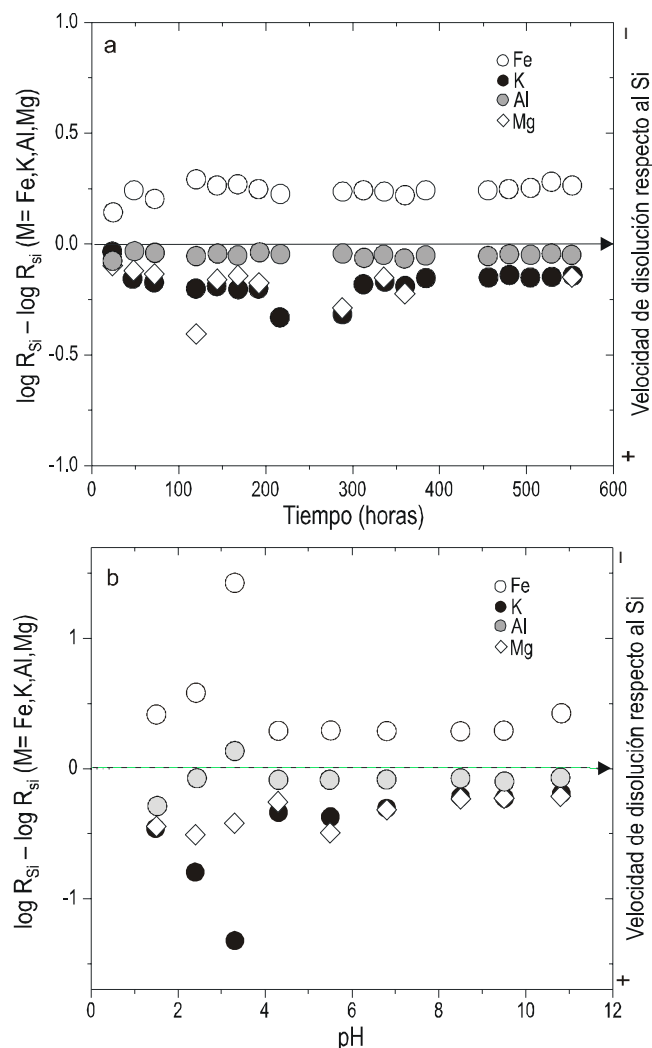


Figura 3. Determinación del rango de disolución congruente. $\log R_{Si} - R_M = 0$ indica disolución congruente. (a) En función del tiempo, a pH = 8.5, las velocidades se aproximan a un valor constante respecto al Si, siendo $K > Mg > Al > Fe$. (b) En función del pH se observa un intervalo de disolución incongruente a valores de pH < 4, asociado a la rápida liberación del K^+ .

Figure 3. Determination of the range of congruent dissolution. $\log R_{Si} - R_M = 0$ indicates congruent dissolution. (a) As a function of time, at pH = 8.5, the rates are close to a constant value relative to Si, with $K > Mg > Al > Fe$. (b) As a function of pH, an incongruent dissolution range is observed at values of pH < 4, associated with the rapid release of K^+ .

La variación de la velocidad de liberación en el tiempo (fig. 3a) presenta ligeras inestabilidades en la primera mitad del proceso de disolución (300 h) tendiendo a una pauta constante al final del proceso. En el caso del pH (fig. 3b), estas variaciones son mucho más acusadas para el rango de pH ácido hasta un valor cercano a pH = 4. A partir de ese momento, las velocidades de disolución tienden, también en este caso, a un valor constante aproximándose al comportamiento congruente. Las diferencias de velocidad observadas entre los distintos iones en la región de comportamiento incongruente podrían ser atribuidas al comportamiento del K^+ que es el elemento que se libera más rápidamente. Así, en la figura 4 se ha representado

In the case of congruent dissolution, equation 6 is equal to zero. The results relative to time and pH are given in figure 3.

The variation in the rate of release relative to time (fig. 3a) showed slight instabilities during the first half of the dissolution process (300 h) but was constant at the end. In the case of pH (fig. 3b), the variation was much more pronounced in the acidic range until around pH 4, after which the release rate values tended to be constant, approaching a congruent behaviour. The differences in rates observed among the different ions in the region of incongruent behaviour may be attributed to the behaviour of K^+ , the most rapidly released element. The cumulative release rate of K^+ in terms of $t^{1/2}$ is shown in figure 4. In this type of representation, a linear behaviour indicates that the dissolution mechanism occurs by diffusion, which corresponds to the tendency observed for K^+ at the end of the process (fig. 4). This suggests that the incongruent behaviour is induced by instabilities in the dissolution of K^+ until attaining a diffusive behaviour. The influence of K^+ over the other elements can also be justified by the following two reasons: first, because it has a higher release rate, and second, because its position in the glauconite structure, as an interlamellar cation, determines the possibility of hydration of the other ions, tetrahedral and octahedral.

Structural variations

The structural variation and the possible presence of secondary phases derived in the dissolution process were characterized based on the analysis of XRD diagrams. This analysis indicates that the structural edifice is partially retained throughout the dissolution process. There was no expansion of the structure associated with the reflection values (001) that are

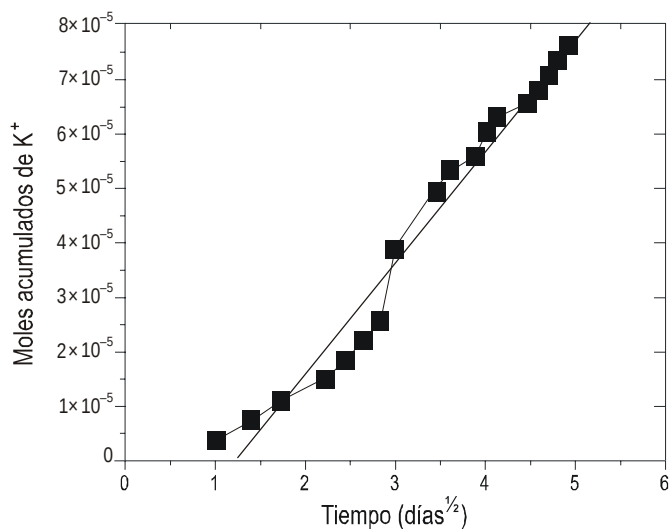


Figura 4. Velocidad acumulada de liberación de K^+ a pH = 8.5 respecto a $\sqrt{t}$. El comportamiento tiende a ser lineal indicando que, tras un periodo no estacionario, la disolución de K^+ está controlada por difusión.

Figure 4. Cumulative release rate of K^+ at pH 8.5 relative to $\sqrt{t}$. The behaviour tends to be linear indicating that, after a nonstationary period, the dissolution of K^+ is controlled by diffusion.

la velocidad acumulada de liberación de K⁺ en función de $t^{1/2}$. En este tipo de representación, un comportamiento lineal indica que el mecanismo de disolución ocurre por difusión, lo que corresponde a la tendencia observada en la gráfica para el K⁺ al final del proceso. Este hecho sugiere que el comportamiento incongruente es inducido por las inestabilidades en la disolución del K⁺ hasta alcanzar un comportamiento difusivo. Su influencia sobre los otros elementos se justifica, además, por dos razones: primero, porque la velocidad de liberación es la más alta, y segundo, porque su posición en la estructura de la glauconita, como catión interlaminar, determina la posibilidad de hidratación de los otros iones, tetraédricos y octaédricos.

Variaciones estructurales

Las variaciones estructurales así como la posible presencia de fases secundarias derivadas del proceso de disolución fueron caracterizadas a partir del análisis de los diagramas de difracción por rayos X (DRX). El resultado de este análisis indica que el edificio estructural es retenido parcialmente durante todo el proceso de disolución. Tampoco existe una dilatación de la estructura asociada a los valores de las reflexiones (001) características del grado de expansibilidad, ni se observa la aparición de reflexiones correspondientes a la presencia de fases minerales secundarias. El principal efecto de la disolución parece estar asociado al aumento gradual de la fase amorfa (Santos *et al.*, 2004). El porcentaje de esta componente, cuantificado mediante el método de Rietveld y representado en la figura 5a donde se muestra como el grado de fase amorfa en función del pH, sigue una pauta análoga a la velocidad de disolución, siendo mayor para valores ácidos del pH donde la masa disuelta también es mayor. Desde el punto de vista microestructural, la disolución implica cierto desorden que se manifiesta en ligeras variaciones en la distribución de capas octaédricas y tetraédricas. Este hecho se aprecia en la figura 5b, en la que se han representado las funciones de distribución radial determinadas a partir de los diagramas de difracción tanto para la fase amorfa (línea gruesa) como para el residuo cristalino antes y después del ataque ácido (líneas punteadas). Como se puede observar, parte de las distancias interatómicas características en la fase cristalina, en particular las distancias octaédricas (Al-O_{oct}, Fe-O_{oct}) y las distancias interlaminares (K-O) se pierden en la fase amorfa. Sin embargo, otras distancias como las correspondientes a tetraedros de Si-O_{tet}, Al-O_{tet} siguen siendo detectables en la componente amorfa.

Finalmente, en los diagramas de DRX no se observan reflexiones correspondientes a fases minerales secundarias, subproductos del proceso de disolución, que pudieran alterar la velocidad de disolución de determinados iones. Por ello, el comportamiento incongruente en algunos rangos de pH, descrito en el apartado anterior, es probablemente atribuible a las propias restricciones estructurales impuestas al proceso de disolución por la anisotropía cristalina del mineral, proceso que está controlado por las variaciones en la velocidad del elemento que se libera más rápidamente.

characteristic of the degree of expansibility, nor was the appearance of reflections corresponding to the presence of secondary mineral phases observed. The main effect of the dissolution seems to be associated with the gradual increase of the amorphous phase (Santos *et al.*, 2004). The percentage of this component, quantified by the Rietveld method, is presented in figure 5a. The degree of amorphous phase in relation to pH follows a pattern similar to that of the dissolution rate, and is higher for acidic pH values where the dissolved mass is also higher. From a microstructural point of view, dissolution entails certain disorder that is evidenced by slight variations in the distribution of the octahedral and tetrahedral layers. This is noticeable in figure 5b, which shows the radial distribution functions determined using the diffraction diagrams for the amorphous phase (thick line) as well as the crystalline residue before and after the acid attack (thin lines). As can be seen, parts of the characteristic interatomic distances in the crystalline phase, in particular the octahedral distances (Al-O_{oct}, Fe-O_{oct}) and the interlaminar distances (K-O), are lost in the amorphous phase; however, other distances, such as the tetrahedral (Si-O_{tet}, Al-O_{tet}), can still be observed in the amorphous component.

Finally, the XRD diagrams do not show reflections corresponding to secondary mineral phases, subproducts of the dissolution process, which could alter the dissolution rate of certain ions. Hence, the above-described incongruent behaviour in some pH ranges is probably due to the structural restrictions imposed on the dissolution process by the mineral's crystalline anisotropy, a process that is controlled by the variations in the rate of the most-rapidly released element.

Textural and porosity variations

The textural modifications generated by the dissolution process under acidic conditions were determined through SEM. Figure 6a shows the characteristic aspect of a glauconite pellet after treatment at pH 2 for 20 days. At the mesoscopic scale, the texture is retained after the acid attack and only a slight increase in surface rugosity can be observed. At greater magnification, on the surface (fig. 6b), the glauconite laminae have rounded edges, producing a vermiform shape, which clearly indicates that the dissolution process proceeds through their edges. The presence of a significant part of the amorphous component that partially covers the space between laminae is also noticeable. The EDX analysis of the compositional variation shows an important decrease in K, Fe, Al and Mg, and to a lesser extent of Si, in this area. On the other hand, in the internal part (fig. 6c), the typical glauconite lamina or rosette texture was practically unaltered and the degree of dissolution was much lower. This suggests that the dissolution process is delayed in its propagation towards the interior by the formation of a superficial amorphous phase lamina that decreases the reactive surface.

To estimate this parameter, the variation in the specific surface area was determined using the BET method. The

Variaciones texturales y de porosidad

Las modificaciones texturales inducidas por el proceso de disolución en condiciones ácidas fueron seguidas mediante microscopio electrónico de barrido (MEB). En la figura 6a se muestra el aspecto característico de un *pellet* de glauconita después de tratamiento a pH = 2 durante 20 días. Se puede observar, como la textura a la escala mesoscópica es retenida después del ataque ácido, siendo únicamente apreciable un ligero aumento de la rugosidad superficial. A mayor magnificación, en la parte superficial (fig. 6b), las hojas de glauconita presentan bordes redondeados, dando lugar a un aspecto vermiforme, indicando claramente que el proceso de disolución procede a través de los bordes de las láminas. Es también apreciable la presencia de una parte importante de componente amorfa que recubre parcialmente el espacio entre láminas. El análisis de la variación composicional mediante EDX muestra en esta zona una importante disminución de K, Fe, Al, y Mg y en menor medida de Si. En la parte interna, por el contrario (fig. 6c), la textura en hojas o rosetas propia de la glauconita, se encuentra prácticamente inalterada, observándose que el grado de disolución es mucho menor. Este hecho sugiere que el proceso de disolución es retardado en su propagación hacia el interior mediante la formación de una lámina de fase amorfa superficial que actúa disminuyendo la superficie reactiva.

Para estimar este parámetro, la variación en la superficie específica fue determinada mediante el método BET. Las isothermas para la adsorción-desorción de nitrógeno, realizadas previamente y después del tratamiento ácido, se muestran en la figura 7. Los valores de superficie específica y volumen de poro se relacionan en el inserto. Las curvas obtenidas corresponden al tipo II (Brunauer *et al.*, 1938). La superficie específica disminuye desde un valor de $46.43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la glauconita no tratada hasta $24.21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ después del proceso de disolución, decreciendo también el volumen de poro.

Malmström y Banwart (1997) observaron un comportamiento similar para la disolución de biotita, el cual puede ser atribuido más bien a la disolución selectiva de los cristales más pequeños y de los bordes de grano en los cristales grandes que a la destrucción de las capas octaédricas de la estructura. Este hecho es consistente con las observaciones al MEB y con las características derivadas del análisis por DRX (fig. 5), que muestran como durante la disolución, la estructura es parcialmente conservada y además viene asociada a un notable aumento de la componente amorfa.

Modelación del proceso de carbonatación en mezclas de sedimentos marinos glauconíticos

Una vez caracterizadas las constantes cinéticas de disolución, se modeló la evolución del proceso de carbonatación en sedimentos marinos con alto contenido en glauconita, mediante modelos de especiación-reacción empleando el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999).

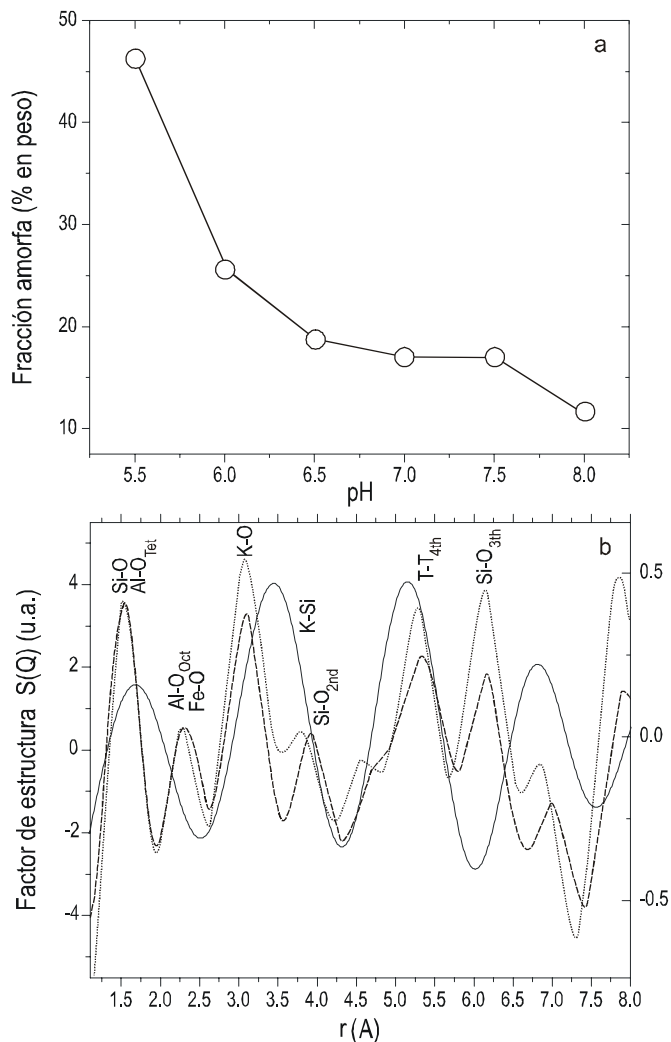


Figura 5. (a) Porcentaje en peso de fase amorfa en función del pH. La fracción amorfa es mayor a pH bajos, siguiendo, en función del pH, una pauta proporcional a la cantidad de glauconita disuelta. (b) Variaciones estructurales durante el proceso de disolución a partir del análisis de los factores de estructura. La línea gruesa corresponde a la fase amorfa y las líneas punteadas a la fracción cristalina. Durante la disolución se pierden varias de las distancias de enlace características de la estructura cristalina, aunque algunas son retenidas en la fase amorfa.

Figure 5. (a) Weight percent of the amorphous phase relative to pH. The amorphous fraction is greater at low pHs, following, in terms of pH, a pattern proportional to the amount of dissolved glauconite. (b) Structural variations during the dissolution process based on the analysis of structure factors. The thick line corresponds to the amorphous phase and the dashed lines to the crystalline fraction. During dissolution, several of the linking distances characteristic of the crystalline structure are lost, but some are retained in the amorphous phase.

isotherms for the adsorption/desorption of nitrogen, before and after the acid treatment, are shown in figure 7. The specific surface area values and pore volume are related in the insert. Type II curves were obtained (Brunauer *et al.*, 1938). The specific surface area decreases from $46.43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for untreated glauconite to $24.21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ after the dissolution process, the pore volume also decreasing.

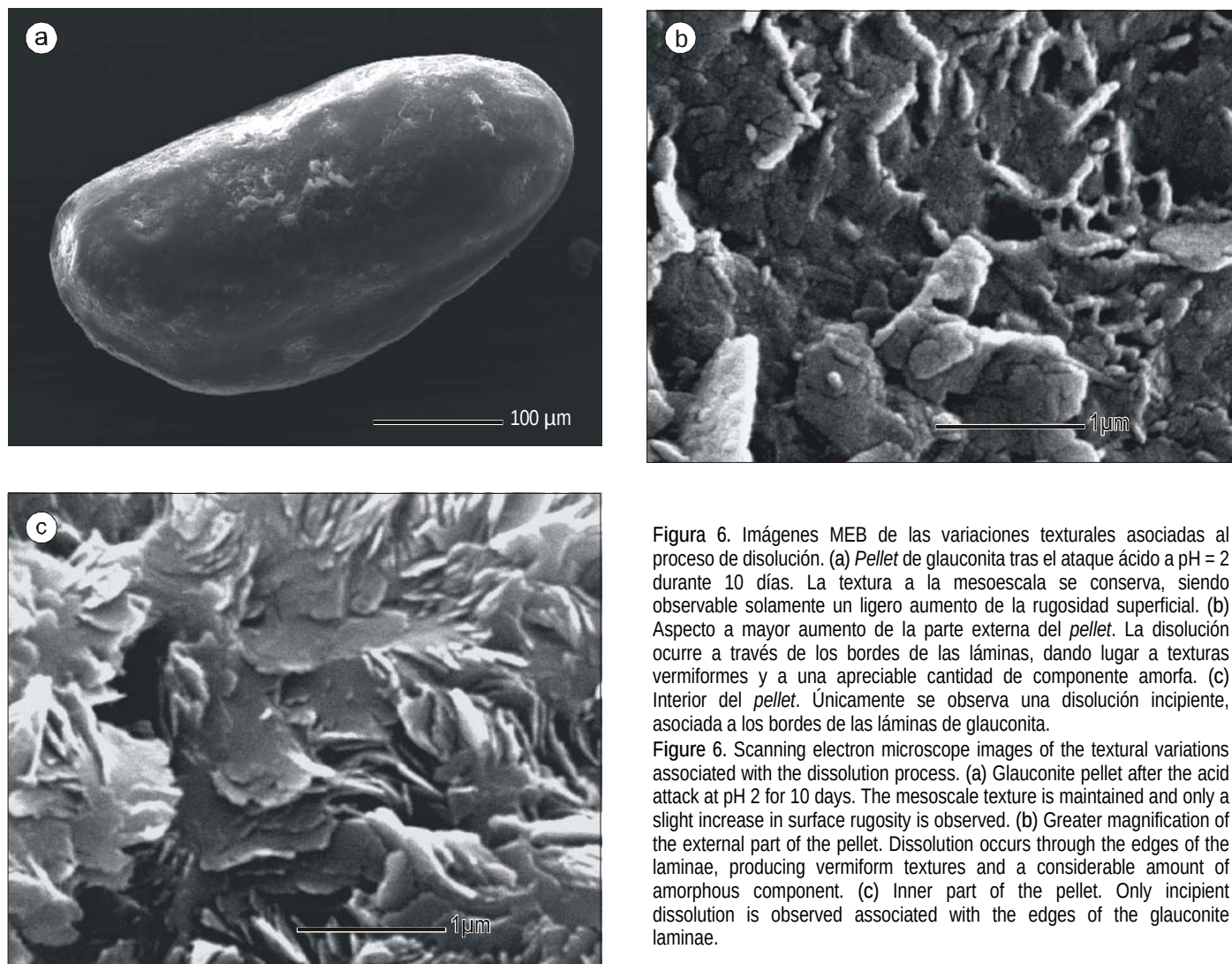


Figura 6. Imágenes MEB de las variaciones texturales asociadas al proceso de disolución. (a) *Pellet* de glauconita tras el ataque ácido a pH = 2 durante 10 días. La textura a la mesoescala se conserva, siendo observable solamente un ligero aumento de la rugosidad superficial. (b) Aspecto a mayor aumento de la parte externa del *pellet*. La disolución ocurre a través de los bordes de las láminas, dando lugar a texturas vermiformes y a una apreciable cantidad de componente amorfa. (c) Interior del *pellet*. Únicamente se observa una disolución incipiente, asociada a los bordes de las láminas de glauconita.

Figure 6. Scanning electron microscope images of the textural variations associated with the dissolution process. (a) Glauconite pellet after the acid attack at pH 2 for 10 days. The mesoscale texture is maintained and only a slight increase in surface rugosity is observed. (b) Greater magnification of the external part of the pellet. Dissolution occurs through the edges of the laminae, producing vermiform textures and a considerable amount of amorphous component. (c) Inner part of the pellet. Only incipient dissolution is observed associated with the edges of the glauconite laminae.

Previamente se determinó la composición mineralógica de muestras seleccionadas de sedimentos de la plataforma continental gallega mediante análisis de DRX cuantitativo (García *et al.*, 2004). La mineralogía tomada como representativa de este tipo de sedimentos y empleada en la modelación se muestra en la tabla 2, donde se relacionan también los valores de superficie específica y constantes de velocidad utilizadas en los cálculos cinéticos. Como composición de agua del mar se empleó el modelo de Nordstrom *et al.* (1979).

Se analizaron 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 fija de CO₂, suponiendo 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, bien fija bien progresiva de CO₂ hasta alcanzar un valor de presión parcial definido. Finalmente,

Malmström and Banwart (1997) reported a similar behaviour for biotite dissolution, attributable more to the selective dissolution of the smaller crystals and of the grain edges in the large crystals than to the destruction of the structure's octahedral layers. This concurs with the SEM observations and with the characteristics derived from the XRD analysis (fig. 5), which show how during the dissolution, the structure is partially preserved and related to a significant increase of the amorphous component.

Modelling of the carbonation process in glauconitic marine sediment mixtures

After characterizing the kinetic dissolution constants, the evolution of the carbonation process in marine sediments with high glauconite content was modelled, based on reaction/speciation models using the PHREEQC code (Parkhurst and Appelo, 1999).

Tabla 2. Fases minerales correspondientes a sedimentos glauconíticos de la plataforma gallega (NW de España). Junto a su porcentaje en peso se indican las concentraciones y constantes de velocidad empleadas en el modelo cinético.

Table 2. Mineral phases corresponding to glauconitic sediments from the Galician shelf (NW Spain). The concentrations and rate constants used in the kinetic model are given next to their weight percent.

Mineral	Fórmula	% en peso	mol L ⁻¹ _{H₂O}	S _{específica} (m ² g ⁻¹) ^a	pK _{dis} (mol m ⁻² s ⁻¹)	Referencia
Feldespato-K	KAlSi ₃ O ₈	9.01	2.16	2.34375×10 ⁻²	9.5; 12.3; 11.2 ^c	Sverdrup (1990)
Glaucónita	K _{0.6} Fe ³⁺ _{1.3} Mg _{0.4} Fe ²⁺ _{0.2} Al _{0.3} Si _{3.8} O ₁₀ (OH) ₂	58.3	8	46.43 ^b	9.4; 10.9; 13.3 ^c	Este estudio
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	1.68	0.43	2.29008×10 ⁻²	9.5; 11.8; 10.7 ^c	Sverdrup (1990)
Anortita	CaAlSi ₃ O ₈	0.17	0.043	2.29008×10 ⁻²	9.5; 11.8; 10.7 ^c	Sverdrup (1990)
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0.16	0.043	4.54545×10 ⁻²	13	Nagy (1995)
Calcita	CaCO ₃	0.04	0.03	2.21402×10 ⁻²	0.19; 2.8; 5.86 ^d	Plummer (1974)
Siderita ^e	FeCO ₃	—	—	1.52284×10 ⁻²	0.19; 2.8; 5.86 ^d	Basada en calcita
Hematita ^e	Fe ₂ O ₃	—	—	1.1215×10 ⁻²	11	Allis <i>et al.</i> (2001)
Goetita ^e	FeOOH	—	—	1.40845×10 ⁻²	11	Basada en hematita
Pirita ^e	FeS ₂	—	—	1.0274×10 ⁻²	10.19	Williamson and Rimstidt (1994)
Cuarzo	SiO ₂	30.51	35	2.26415×10 ⁻²	14	Tester <i>et al.</i> (1994)

^a Superficie específica geométrica (cubos de 0.1 mm).

^b Superficie específica determinada mediante BET (tamaño < 2 µm).

^c Valores de pK_H, pK₀, pK_{OH}.

^d Valores de pK_H, pK_{CO₂}, pK_{H₂O}.

^e Introducidos como minerales secundarios en el modelo.

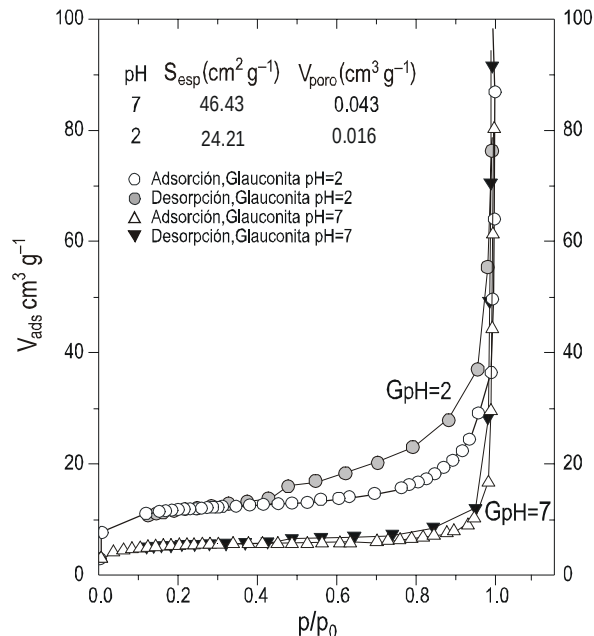


Figura 7. Análisis BET de las variaciones de superficie específica y porosidad. La disminución de S_{esp} y V_{poro} durante el ataque ácido está probablemente conectada con el proceso de disolución selectiva en los bordes de grano y la generación de componente amorfo.

Figure 7. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis of the variations in specific surface area and porosity. The decrease in S_{sp} and V_{poro} during the acid attack is probably related to the selective dissolution process in the grain edges and to the formation of the amorphous component.

The mineralogical composition of the sediment samples from the Galician continental shelf was previously determined through quantitative XRD analysis (García *et al.*, 2004). The mineralogy taken as representative of this type of sediments and used in the modelling is given in table 2, where the specific surface area values and rate constants used in the kinetic calculations are also related. Seawater composition was based on Nordstrom *et al.*'s (1979) model.

Three types of geochemical scenarios were analyzed. In the first, corresponding to a situation of equilibrium, the state of oversaturation of the different mineral phases was characterized after injecting a fixed amount of CO₂, assuming that the system stabilizes instantaneously. In the second, an analysis was made of the system's kinetic evolution and the sequence of formation of carbonated phases in surface sediments after either a progressive or a single step of CO₂ until reaching a definite partial pressure value. In the third, the reactive transport during CO₂ infiltration through the sediment column was modelled.

In all cases, the calculations were made at 2°C with log pCO₂ = 1.7 atm, which corresponds to an expected partial pressure in marine shelf sediments at about 500 m depth. This value indicates the minimum pressure needed for CO₂ to exist in the liquid state (Murray and Wilson, 1997) and for sequestration to occur (critical point CO₂ ~ 40 bars, 400 m). With lower values, CO₂ would return to the atmosphere as gas.

se modeló el transporte reactivo durante la infiltración de CO₂ a través de la columna de sedimentos.

En todos los casos, los cálculos se realizaron 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. Este valor marca aproximadamente el mínimo de presión necesario para que el CO₂ se encuentre en estado líquido (Murray y Wilson, 1997) y pueda tener lugar la fijación (punto crítico CO₂ ~ 40 bars, 400 m). Con valores inferiores, éste retornaría a la atmósfera como gas. Esta profundidad es, además, suficientemente baja para que la formación de hidratos sea inhibida, de tal forma que la fijación ocurra esencialmente vía disolución y carbonatación que son los procesos analizados.

Los resultados del primer modelo, en el que se supone que el equilibrio es alcanzado instantáneamente tras una inyección de 100 mol L⁻¹ de CO₂, se describen en la figura 8. Para estas condiciones el pH del agua intersticial se estabiliza, mediante reacción con el CO₂ en un valor de pH 4.5 desde un valor inicial de 8.4. Los datos de la figura 8 representan las concentraciones (mol L⁻¹) de las fases disueltas y cristalizadas que caracterizan la nueva situación de equilibrio alcanzada tras la reacción con el CO₂.

Como se observa en la figura 8, la parte de CO₂ que permanece disuelto (CO_{2(aq)}), en equilibrio con la solución, es del orden del 25%. Las fases que se disuelven junto a la glauconita son silicatos: anortita, feldespato potásico y albita, induciendo la formación de caolinita, como silicato autigénico, de óxidos (goetita y hematita) y carbonatos (magnesita, siderita y calcita). El total de CO₂ capturado en carbonatos es del orden del 18%, principalmente en forma de magnesita y siderita. Esta situación representa el límite máximo de captura de CO₂ para las condiciones termodinámicas del modelo y corresponde obviamente a una situación ideal ya que el equilibrio final, y sobretodo la pauta de evolución en el tiempo de las fases precipitadas depende de la evolución temporal del CO₂.

Estos aspectos cinéticos se han analizado en el segundo tipo de modelo. La disolución/precipitación de las fases minerales se ha caracterizado a partir de la expresión general de disolución (Lasaga, 1984)

$$R_m = A_m K_m(T) (a_H^+)^n (1 - \Omega) \quad (7)$$

donde R_m = velocidad de disolución/precipitación, A_m = superficie específica, K = constante cinética, n = orden de reacción y Ω = sobresaturación relativa.

En el caso de la precipitación, el valor de las constantes de disolución se multiplicó por 0.1 con objeto de simular las barreras energéticas asociadas a la nucleación y se ha considerado una superficie específica inicial de 5 m²/Kg_{H₂O}.

La velocidad de oxidación abiótica del Fe²⁺ ha sido estimada a partir de la expresión (Singer y Stumm, 1970)

$$dm_{Fe^{2+}}/dt = -(2.9 \times 10^{-9} + 1.33 \times 10^{-12} pO_2 \alpha_{OH^-}^2) m_{Fe^{2+}} \quad (8)$$

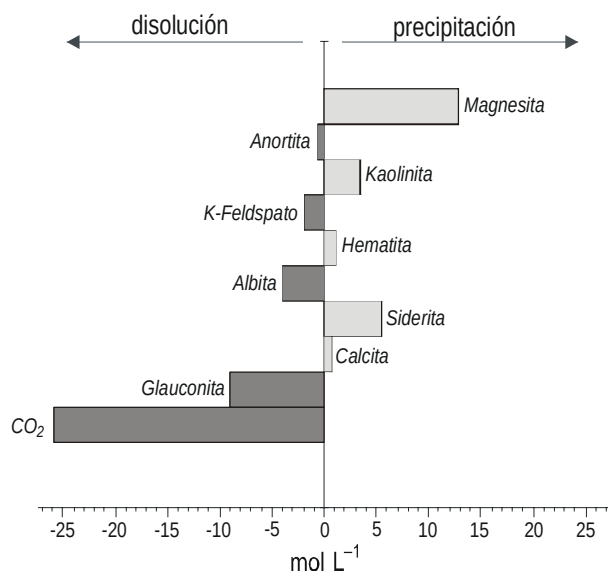


Figura 8. Modelo de equilibrio correspondiente a una inyección de 100 moles de CO_{2(g)} (log pCO₂ = 1.7 atm) en agua de mar con sedimentos glauconíticos. Se supone que el equilibrio es alcanzado instantáneamente. Como se observa, parte del CO₂ (~25%) permanece disuelto (CO_{2(aq)}), y una parte importante es fijada en carbonatos (~18%).

Figure 8. Equilibrium model corresponding to an injection of 100 moles of CO_{2(g)} (log pCO₂ = 1.7 atm) in seawater with glauconitic sediments. Equilibrium was assumed to be attained instantaneously. As can be seen, part of the CO₂ (~25%) remains dissolved (CO_{2(aq)}) and another part (~18%) is sequestered as carbonates.

Moreover, this depth is sufficiently low for the inhibition of hydrate formation, so sequestration occurs essentially through dissolution and carbonation, i.e., the processes analyzed.

The results obtained from the first model, assuming that equilibrium is attained instantaneously after the injection of 100 mol L⁻¹ of CO₂, are shown in figure 8. For these conditions, the pH of pore water stabilizes by reacting with CO₂ at a value of pH 4.5 from an initial value of 8.4. The figure 8 data represent the concentrations (mol L⁻¹) of the dissolved and crystalline phases that characterize the new state of equilibrium attained after the reaction with CO₂.

The part of CO₂ that remains dissolved (CO_{2(aq)}), in equilibrium with the solution, is about 25% (fig. 8). The phases that dissolve together with glauconite are silicates (anorthite, potassium feldspar and alibite), inducing the formation of kaolinite, as authigenic silicate; of oxides (goethite and hematite); and of carbonates (magnesite, siderite and calcite). Total CO₂ caught in carbonates is about 18%, mainly in the form of magnesite and siderite. This represents the maximum limit of CO₂ capture for the thermodynamic conditions of the model and obviously corresponds to an ideal situation, since final equilibrium and especially the pattern of evolution in time of the precipitated phases depend on the temporal evolution of CO₂.

These kinetic aspects were analyzed in the second model. The dissolution/precipitation of the mineral phases was

donde $m_{\text{Fe}^{2+}}$ = molaridad del Fe^{2+} en solución, α_{OH} = actividad del ión hydroxilo, y p_{O_2} = presión parcial de oxígeno, en atmósferas.

La cinética de disolución de la glauconita se ha introducido mediante la ecuación (5). Puesto que, como resultado del estudio previo, para valores de $\text{pH} > 4$ la disolución de glauconita tiende a ser congruente y la velocidad de disolución de todos los elementos se aproxima a la del Si, se han empleado las constantes cinéticas de este elemento (tabla 1) como representativas del valor promedio de disolución de glauconita. La simulación se ha extendido a periodos de décadas ya que en este intervalo de tiempo tienen lugar la mayoría de las variaciones en la pauta de evolución del CO_2 .

Partiendo de esta configuración se han estudiado dos supuestos de inyección de CO_2 . El primero de ellos, representado en la figura 9a, corresponde a una inyección fija de CO_2 que se disuelve hasta alcanzar el equilibrio con el agua del mar a presión constante ($\log p_{\text{CO}_2} = 1.7$ atm). A partir de ese momento la reacción con los sedimentos superficiales da lugar a una disminución continua del contenido de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ y, como consecuencia de la especiación, a un incremento de la alcalinidad. La evolución creciente de Fe^{2+} resulta de la disolución de glauconita. La precipitación de siderita tiene lugar de forma continua, tras un periodo de inducción ($t_{\text{ind}} \sim 7.5$ años), cuando el pH alcanza un valor de 4.65. A partir de este punto se estabiliza la alcalinidad (CO_3^{2-} , HCO_3^-) en un valor cercano a 0.18 mol L^{-1} y también lo hace inicialmente la concentración

characterized according to the general dissolution equation (Lasaga, 1984):

$$R_m = A_m K_m(T) (a_{\text{H}^+})^n (1 - \Omega) \quad (7)$$

where R_m is the rate of dissolution/precipitation; A_m , the specific surface area; K , the kinetic constant; n , the order of reaction; and Ω , the relative oversaturation.

In the case of precipitation, the value of the dissolution constants was multiplied by 0.1 in order to simulate the energetic barriers associated with nucleation, considering an initial specific surface area of $5 \text{ m}^2/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$.

The rate of abiotic oxidation of Fe^{2+} was estimated using the following equation (Singer and Stumm, 1970):

$$dm_{\text{Fe}^{2+}}/dt = -(2.9 \times 10^{-9} + 1.33 \times 10^{-12} p_{\text{O}_2} \alpha_{\text{OH}}^2) m_{\text{Fe}^{2+}} \quad (8)$$

where $m_{\text{Fe}^{2+}}$ is the molarity of Fe^{2+} solution; α_{OH} , the activity of the hydroxyl ion; and p_{O_2} , the atmospheric oxygen partial pressure.

The glauconite dissolution kinetics were introduced through equation 5. Considering that for values of $\text{pH} > 4$, glauconite dissolution tends to be congruent and the dissolution rate of all the elements is similar to that of Si, the kinetic constants of this element were used (table 1) as representative of the mean value of glauconite dissolution. The simulation was extended to decades because most of the variations in the pattern of CO_2 evolution occur in this period of time.

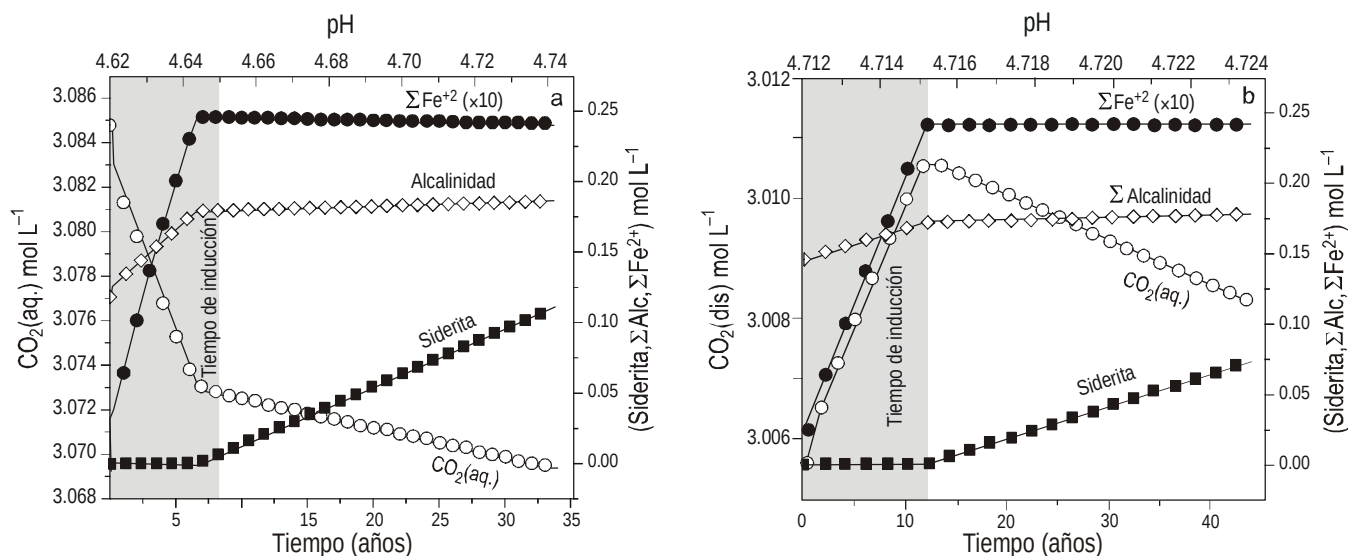


Figura 9. Evolución cinética del CO_2 disuelto y generación de siderita en distintas condiciones de inyección. (a) Inyección de una cantidad fija de CO_2 equilibrado con el agua del mar ($\log p_{\text{CO}_2} = 1.7$ atm). El contenido en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ sigue una pauta decreciente. La formación de siderita ocurre tras un periodo de inducción de 7.5 años. (b) Inyección continua de 10^3 L de CO_2 a presión constante (50 atm). El contenido en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ aumenta inicialmente y decrece con la especiación de C^{4+} y la formación de siderita ($t_{\text{ind}} = 11$ años).

Figure 9. Kinetic evolution of dissolved CO_2 and siderite formation under different injection conditions. (a) Single step injection of CO_2 equilibrated with seawater ($\log p_{\text{CO}_2} = 1.7$ atm). The content of $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ tends to decrease. Siderite formation occurs after a 7.5-year induction period. (b) Continuous injection of 10^3 L of CO_2 at constant pressure (50 atm). The content of $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ increases initially and then decreases with the speciation of C^{4+} and the formation of siderite ($t_{\text{ind}} = 11$ years).

de Fe²⁺, que tiende a adoptar una pauta ligeramente decreciente al final del proceso, al aumentar la velocidad de formación de siderita.

El modo en que la forma de inyección afecta a la evolución del CO₂ se muestra en la figura 9b, donde se ha simulado un proceso de inyección continua de un volumen de 1000 L de CO₂, que varía en el tiempo para mantener una presión constante (log pCO₂ = 1.7 atm). En este caso, el contenido en CO_{2(aq)} aumenta de forma continua, hasta el inicio de la reacción de carbonatación y la precipitación de siderita. El descenso del pH es ligeramente menor que en la situación anterior debido al balance que se establece entre el CO₂ consumido vía especiación y el que es aportado continuamente al sistema. La creación de alcalinidad es en este caso más lenta y también se retrasa el momento en el que se alcanza el valor crítico de alcalinidad (~ 0.18 mol L⁻¹) necesario para la formación de siderita (t_{ind} ~ 11 años).

Based on this configuration, two assumptions of CO₂ injection were studied. The first, represented in figure 9a, corresponds to a single step injection of CO₂ that is dissolved until attaining equilibrium with seawater at constant pressure (log pCO₂ = 1.7 atm). The reaction with surface sediments then produces a continuous decrease in the content of CO_{2(aq)} and, as a result of speciation, an increase in alkalinity. The increasing evolution of Fe²⁺ is caused by glauconite dissolution. Siderite precipitation occurs continuously after an induction period (t_{ind} ~ 7.5 years), when pH = 4.65. After this point, alkalinity stabilizes (CO₃²⁻, HCO₃⁻) at a value close to 0.18 mol L⁻¹, and so initially does the concentration of Fe²⁺, which tends to adopt a slightly decreasing pattern at the end of the process when the rate of siderite formation increases.

The way in which CO₂ evolution is affected by the mode of injection is shown in figure 9b, where a continuous injection process of 1000 L of CO₂ is simulated that varies in time to maintain a constant pressure (log pCO₂ = 1.7 atm). In this

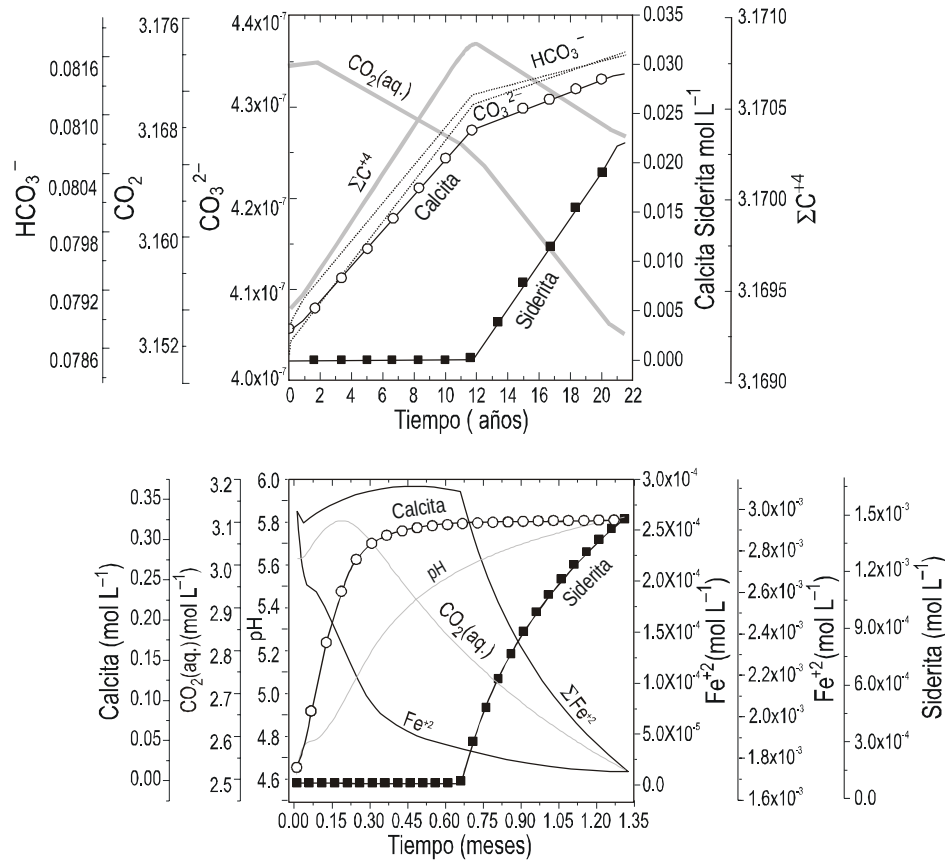


Figura 10. (a) Influencia de la mineralogía de los sedimentos sobre la evolución temporal del CO₂. Se incluye un contenido mayoritario de plagioclasa cálcica y las mismas condiciones de inyección de la figura 9b. La evolución del CO_{2(aq)} es continuamente decreciente e inducida, además de por la especiación del C⁴⁺, por la precipitación de calcita anterior a la formación de siderita. (b) Influencia de la alcalinización de la mezcla inyectada (CO₂ + Na₂CO₃ · 7H₂O) sobre la evolución temporal del pH.

Figure 10. (a) Influence of the mineralogy of sediments on the temporal evolution of CO₂. A greater content of calcic plagioclase was included and the same injection conditions as those described in figure 9b were used. The evolution of CO_{2(aq)} is continuously reduced and induced by the speciation of C⁴⁺, as well as by the precipitation of calcite before the formation of siderite. (b) Influence of the alkalinity of the mixture injected (CO₂ + Na₂CO₃ · 7H₂O) on the temporal evolution of pH.

En la figura 10 se muestra el efecto de la mineralogía de los sedimentos sobre la secuencia de fases durante la carbonatación. Las condiciones del modelo son las mismas que en la situación anterior, sin embargo, se ha considerado que la plagioclasa contenida en los sedimentos es mayoritariamente cálcica (2 mol L^{-1}).

La evolución del CO_2 disuelto (fig. 10a), sigue en este caso una curva continuamente decreciente, con dos cambios de pendiente, asociados respectivamente a la precipitación de calcita y siderita. La precipitación inicial de la calcita, más soluble que la siderita, ocurre por razones cinéticas y depende de la velocidad relativa de liberación de Ca^{2+} y Fe^{2+} por la anortita y la glauconita, respectivamente. En las condiciones del modelo, la disolución de anortita produce un alto contenido inicial de Ca^{2+} y la especiación del CO_2 induce un incremento continuo en CO_3^{2-} y HCO_3^- dando lugar a la precipitación inicial de calcita. Durante ese periodo inicial el FeCO_3 permanece como especie disuelta subsaturada que contribuye al incremento del total de especies carbonatadas ΣC^{4+} hasta el momento de la precipitación de siderita, en el cual se produce el cambio de pendiente. Es interesante notar que en esta etapa la formación de magnesita es inhibida también por razones cinéticas, mediante la precipitación simultánea de calcita y siderita, como carbonatos más insolubles.

Los modelos cinéticos precedentes muestran como, desde el punto de vista de la eficacia en la carbonatación, la fijación de CO_2 en sedimentos glauconíticos puede ser ventajosa respecto a la fijación de magnesio en silicatos. Sin embargo, los bajos valores de pH alcanzados al inicio del proceso (~ 4.5), así como su lenta evolución, en el curso de la carbonatación, hacia los valores normales en el medio marino, suponen una importante limitación para su aplicación real por sus implicaciones ambientales (Knutzen, 1981).

La modificación de este comportamiento del pH, común a todos los métodos de fijación del CO_2 , es sin duda el aspecto central de investigación en la mayoría de los programas sobre captura de CO_2 en el medio marino. La posibilidad de inyección simultánea de mezclas de CO_2 alcalinizadas con la presencia de carbonatos o bicarbonatos en forma de microemulsión (Johnston *et al.*, 1996) es una solución sugerida en trabajos recientes (Golomb y Angelopoulos, 2001; Rau y Caldeira, 2002). En el caso de la carbonatación, vía disolución de silicatos, esta solución sería viable siempre y cuando exista un compromiso cinético que facilite un retorno rápido a valores neutros de pH sin llegar a inhibir la disolución de silicatos, puesto que este proceso es el que determina las reacciones de carbonatación.

Un análisis preliminar del comportamiento de sedimentos glauconíticos para esta situación se muestra en la figura 10b, donde se han modificado las condiciones de inyección suponiendo una mezcla de CO_2 y carbonato sódico. Como se observa, el retorno del pH hacia valores neutros ocurre mucho más rápidamente, obteniéndose valores cercanos a 6 en un periodo de pocos meses. La disolución de glauconita en la

case, the content of $\text{CO}_{2(aq)}$ increases continuously until onset of the carbonation reaction and siderite precipitation. The decrease in pH is slightly lower than in the previous situation because of the balance that is established between the CO_2 consumed by speciation and that contributed continuously by the system. The generation of alkalinity in this case is slower and it is delayed when the critical alkalinity value is reached ($\sim 0.18 \text{ mol L}^{-1}$), necessary for siderite formation ($t_{\text{ind}} \sim 11 \text{ years}$).

Figure 10 shows the effect of the mineralogy of the sediments on the sequence of phases during carbonation. The conditions of the model are the same as in the previous case; however, the plagioclase contained in the sediments was considered to be primarily calcic (2 mol L^{-1}).

The evolution of dissolved CO_2 (fig. 10a) follows, in this case, a continuous decreasing curve, with two slope changes associated with calcite and siderite precipitation. The initial precipitation of calcite, which is more soluble than siderite, occurs because of kinetic reasons and depends on the relative release rate of Ca^{2+} and Fe^{2+} by anorthite and glauconite, respectively. In the conditions of the model, anorthite dissolution produces a high initial content of Ca^{2+} and the speciation of CO_2 induces a continuous increase in CO_3^{2-} and HCO_3^- , generating the initial precipitation of calcite. During this initial period, FeCO_3 remains as an undersaturated dissolved species that contributes to the increase of total carbonated species ΣC^{4+} until the moment of siderite precipitation, when the change in slope occurs. It is interesting to note that in this stage, the formation of magnesite is also inhibited owing to kinetic reasons by the simultaneous precipitation of calcite and siderite as more insoluble carbonates.

The above kinetic models show how, from the point of view of the efficiency of carbonation, CO_2 sequestration in glauconitic sediments can be advantageous relative to the sequestration of magnesium in silicates. Nevertheless, the low pH values obtained at the beginning of the process (~ 4.5), as well as the slow evolution during carbonation to normal values in the marine environment, indicate a significant limitation for its actual application because of environmental implications (Knutzen, 1981).

The modification of this pH behaviour, common to all the CO_2 sequestration methods, is undoubtedly the central aspect of research in most programs regarding the capture of CO_2 in the marine environment. The possibility of simultaneously injecting CO_2 mixtures alkalized by the presence of carbonates or bicarbonates in microemulsion form (Johnston *et al.*, 1996) is a solution that has been suggested in recent works (Golomb and Angelopoulos, 2001; Rau and Caldeira, 2002). In the case of carbonation, through the dissolution of silicates, this would be a viable solution as long as a kinetic compromise exists that would facilitate the rapid return to neutral pH values without inhibiting the dissolution of silicates, since this is the process that determines the carbonation reactions.

A preliminary analysis of the behaviour of glauconitic sediments for this situation is shown in figure 10b, where the

etapa inicial aporta una cantidad suficiente de Fe²⁺ a la disolución que, con el rápido incremento de la alcalinidad, hace que el tiempo de inducción para la precipitación de siderita se acorte notablemente (~0.6 meses).

Como resultado de los análisis anteriores resulta claro que la evolución cinética del CO₂ disuelto es muy dependiente tanto del modo de inyección y del tipo de mezcla inicial de CO₂ como de la composición de los sedimentos. Por tanto, resulta básica una investigación detallada de estos aspectos para optimizar el proceso, ya que ellos determinan de modo irreversible su evolución temporal.

Un hecho adicional es que, para las condiciones estudiadas, a partir de 500 m de profundidad la mezcla de CO₂ líquido y agua de mar podría, además de reaccionar con los sedimentos superficiales, difundirse a través de la porosidad a lo largo de la columna de sedimentos (Harrison *et al.*, 1995; Bromhal *et al.*, 2002).

Con objeto de analizar este proceso se han seguido las reacciones de carbonatación en condiciones de transporte reactivo para los primeros 25 cm de sedimentos, suponiendo que el proceso de transporte ocurre exclusivamente por difusión, con una difusividad del CO₂ = 4.5 × 10⁻¹¹ m² s⁻¹ (Helferich, 1966). En el modelo se han considerado dos composiciones distintas del agua intersticial, correspondientes a dos zonas diagenéticas características: oxidante y sulfato-reductora. Además se ha incluido, junto a las fases minerales de la tabla 2, un porcentaje de materia orgánica (CH₂O, 2 mol L⁻¹). En la zona oxidante se supone que la mineralización de la materia orgánica tiene lugar mediante el consumo de oxígeno y la formación adicional de CO₂, según



mientras que en la zona diagenética sulfato-reductora este proceso ocurre de forma anaerobia, mediante la reacción



En ambos casos, la cinética de degradación de la materia orgánica ha sido caracterizada a partir de la expresión de Monod (Van Cappellen y Wang, 1996):

$$R_{\text{org}} = 1.57 \times 10^{-9} m_{\text{O}_2} / (2.94 \times 10^{-4} + m_{\text{O}_2}) + 10^{-13} m_{\text{SO}_4} / (10^{-4} + m_{\text{SO}_4}) \quad (11)$$

Los resultados del modelo se muestran en la figura 11, en la que se ha representado la evolución en función de la profundidad, tanto del pH como de las especies y fases minerales más relevantes que intervienen en el proceso de carbonatación, tras un periodo de seis años. Para este intervalo de tiempo los valores de pH permanecen inalterados en la base de la columna de sedimentos y descienden a valores del orden de 4 en los sedimentos superficiales. El contenido de CO₂ decrece en profundidad, siguiendo una pauta parabólica acorde con un mecanismo de transporte por difusión y se hace cero a partir de los 15 cm de sedimento. Es en esta zona, que corresponde a las

injection conditions have been modified assuming a mixture of CO₂ and sodium carbonate. As can be seen, the pH attains neutral values much more quickly, obtaining values close to 6 in a period of a few months. Glauconite dissolution in the initial stage contributes a sufficient amount of Fe²⁺ to the dissolution, which with the rapid increase in alkalinity, considerably shortens the induction time for siderite precipitation (~0.6 months).

The previous analyses clearly show that the kinetic evolution of dissolved CO₂ depends not only on the mode of injection and the type of initial CO₂ mixture, but also on the composition of the sediments. A detailed study of these aspects is therefore necessary to optimize the process, since they irrevocably determine its temporal evolution.

An additional fact is that, for the conditions studied, as of 500 m depth the mixture of liquid CO₂ and seawater could, in addition to reacting with surface sediments, extend through the porosity along the sedimentary column (Harrison *et al.*, 1995; Bromhal *et al.*, 2002).

In order to analyze this process, the carbonation reactions under reactive transport conditions were determined for the first 25 cm of sediments, assuming that the transport process occurs exclusively by diffusion, with a diffusivity of CO₂ = 4.5 × 10⁻¹¹ m² s⁻¹ (Helferich, 1966). Two different pore water compositions were considered in the model, corresponding to two characteristic diagenetic zones: oxic and sulphate-reducing. Along with the mineral phases presented in table 2, a percentage of organic matter is also given (CH₂O, 2 mol L⁻¹). In the oxic zone, mineralization of organic matter is assumed to occur through oxygen consumption and the additional formation of CO₂, according to:

In the sulphate-reducing zone, however, this process occurs anaerobically, by the following reaction:

In both cases, the degradation kinetics of the organic matter was characterized using Monod's equation (Van Cappellen and Wang, 1996):

The results of the model are shown in figure 11, which represents the evolution, in relation to depth, of pH as well as the most relevant mineral species and phases involved in the carbonation process, after a period of six years. For this time interval, the pH remained unaltered at the base of the sedimentary column and decreased to values of ~4 in surface sediments. The CO₂ content decreased with depth, following a parabolic pattern in agreement with a diffusion transport mechanism, and became zero at 15 cm of sediment. It is in this zone, which corresponds to sulphate-reducing conditions, where the carbonation process through siderite formation occurs.

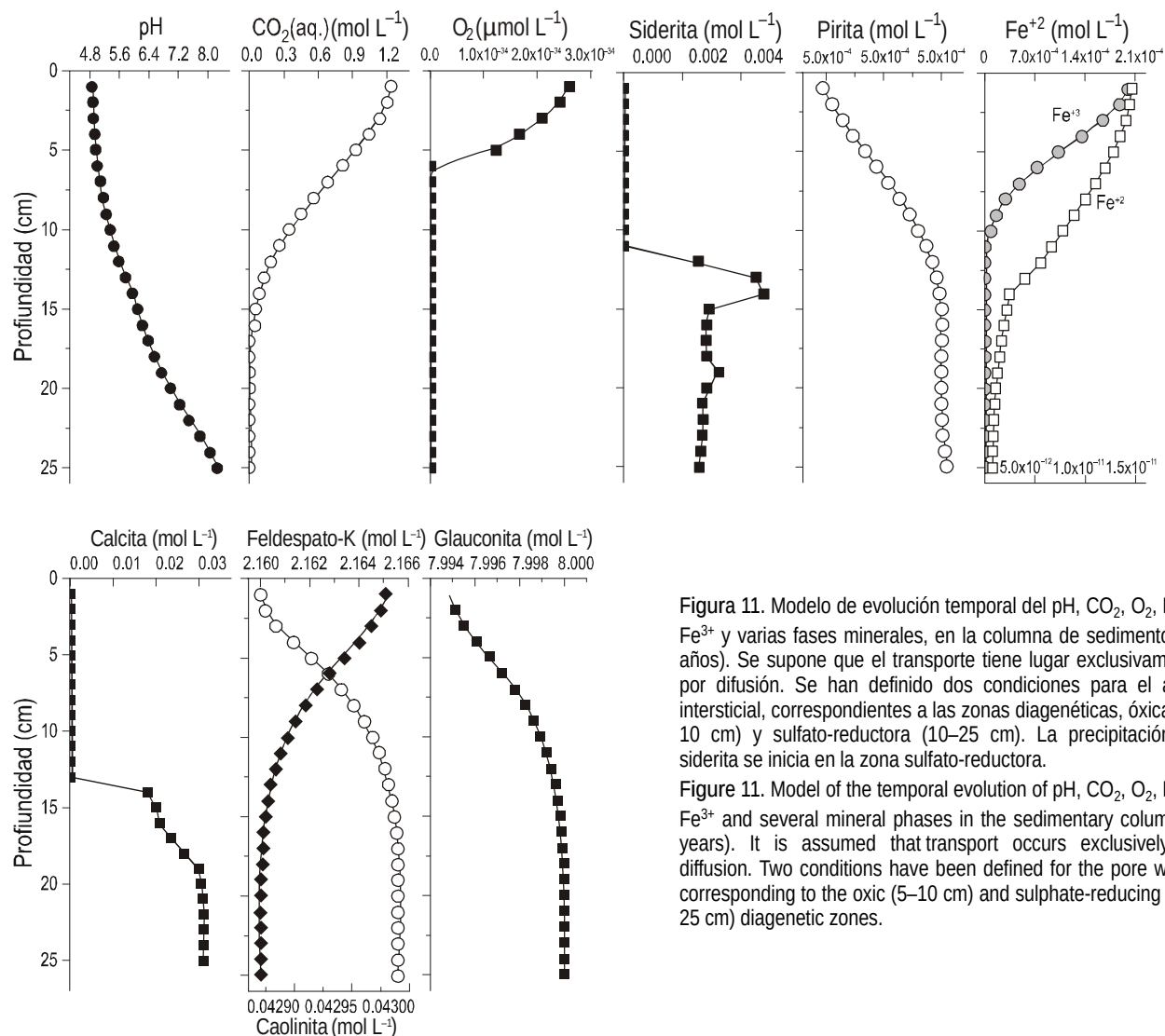


Figura 11. Modelo de evolución temporal del pH, CO_2 , O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} y varias fases minerales, en la columna de sedimentos (6 años). Se supone que el transporte tiene lugar exclusivamente por difusión. Se han definido dos condiciones para el agua intersticial, correspondientes a las zonas diagenéticas, óxica (5–10 cm) y sulfato-reductora (10–25 cm). La precipitación de siderita se inicia en la zona sulfato-reductora.

Figure 11. Model of the temporal evolution of pH, CO_2 , O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} and several mineral phases in the sedimentary column (6 years). It is assumed that transport occurs exclusively by diffusion. Two conditions have been defined for the pore water, corresponding to the oxic (5–10 cm) and sulphate-reducing (10–25 cm) diagenetic zones.

condiciones sulfato-reductoras, donde tiene lugar el proceso de carbonatación mediante la formación de siderita.

Es interesante notar que en la secuencia diagenética normal, la formación de siderita en la zona sulfato-reductora es inusual (Roh *et al.*, 2003) debido a que el Fe^{2+} es esencialmente consumido en la formación de sulfuros (pirita y sulfuros negros). En este caso, dicha pauta es modificada por el continuo aporte de Fe^{2+} , resultante de la disolución de glauconita, al agua intersticial. Como se observa en las gráficas de la figura 11, la especiación del Fe tiene lugar en la parte superior de la columna de sedimento. El Fe^{3+} se agota en los primeros 10 cm, debido a la rápida disminución del contenido en oxígeno y la formación de óxidos (hematita, goetita) y sólo a partir de ese punto el Fe^{2+} se consume simultáneamente en la formación de pirita y siderita.

Discusión

La posibilidad de almacenamiento del CO_2 atmosférico en el océano está siendo objeto de amplio debate científico y ha

It is interesting to note that in the normal diagenetic sequence, siderite formation in the sulphate-reducing zone is unusual (Roh *et al.*, 2003) because Fe^{2+} is mainly consumed in the form of sulphides (pyrites and black sulphides). In this case, the pattern is modified by the continuous contribution of Fe^{2+} , resulting from glauconite dissolution, to the pore water. Figure 11 shows that Fe speciation occurred in the upper part of the sedimentary column; Fe^{3+} was consumed in the first 10 cm, owing to the rapid decrease in oxygen and formation of oxides (hematite and goethite), and only as of this point was Fe^{2+} consumed simultaneously in the formation of pyrite and siderite.

Discussion

The possibility of storing atmospheric CO_2 in the ocean is currently being debated by the scientific community and has given rise to numerous lines of research related to this topic. This possibility must be regarded solely as a long-term project,

propiciado el desarrollo de un gran número de líneas de investigación relacionadas con el tema. Esta posibilidad debe ser contemplada solamente como un proyecto a largo plazo, cuya viabilidad práctica requiere actualmente de mucha más investigación básica. La principal limitación, común a cualquiera de las propuestas para fijación de CO₂ en el medio marino, está asociada al hecho de que la disolución de CO₂ en el agua de mar reduce el pH y puede tener potenciales efectos negativos para la vida marina. Los efectos de un descenso brusco del pH sobre muchas especies son poco conocidos (Takeuchi *et al.*, 1997; Tamburri *et al.*, 2000) por lo que, previamente a su implementación a gran escala, son necesarios muchos más estudios experimentales, combinados con datos de campo y con modelos de predicción a largo plazo. Los estudios recientes sugieren que muchos de estos problemas podrían ser minimizados en condiciones de inyección rápida si se tiene un adecuado control de la respuesta de los sedimentos y de su capacidad cinética para neutralizar el descenso del pH (Golomb y Angelopoulos, 2001; Lackner, 2003).

En este estudio se analizó experimentalmente la disolución de glauconita en función del pH teniendo en cuenta, además de los aspectos cinéticos, los aspectos estructurales y texturales que pueden influenciar su reactividad a largo plazo. Los resultados se han utilizado para modelar, de forma preliminar, la evolución geoquímica de sedimentos marinos glauconíticos de plataforma, ante una inyección de CO₂ y estimar las posibilidades y limitaciones para su fijación a través de reacciones de carbonatación.

Los experimentos realizados muestran como, en condiciones ácidas, la glauconita se disuelve más rápidamente que otros silicatos, principalmente de magnesio, lo que unido a que los productos obtenidos son más insolubles, la hacen preferible para provocar reacciones de carbonatación. El mecanismo de disolución, aunque es incongruente a valores de pH muy ácidos tiende a ser congruente para valores intermedios. Este hecho es también favorable ya que asegura una liberación monótona de los cationes que intervienen en los procesos de carbonatación y facilita la predicción a largo plazo en la evolución del sistema.

La comparación de aspectos estructurales y texturales (figs. 5–7) indica que la disolución progresa a través de reacción en los bordes de grano, actuando selectivamente sobre los granos más pequeños y manteniendo inalterada la estructura de la parte no disuelta. Simultáneamente se observa la aparición de un residuo amorfo que aumenta en el curso de la disolución, lo que disminuye la superficie reactiva. Este es un hecho que debe ser incluido en la expresión de velocidad de disolución, durante la modelación cinética del proceso de carbonatación. Un aspecto adicional que conviene remarcar es que las glauconitas suelen encontrarse en los sedimentos agregadas en forma de peloides (fig. 6a), de forma que la disolución es mucho más apreciable en la parte externa y progresa más lentamente en el interior (fig. 6b, c). Parece lógico que este efecto pueda ser aún más acusado si al residuo amorfo de la disolución se suma la cristalización de carbonatos, dado que esto puede dar lugar a la

its practical viability requiring considerable basic research. The main limitation, common to any project involving CO₂ sequestration in the marine environment, is associated with the fact that the dissolution of CO₂ in seawater reduces the pH and can have potential negative effects for marine life. Little is known about the effect of a sudden decrease in pH on many species (Takeuchi *et al.*, 1997; Tamburri *et al.*, 2000). Many experimental studies are therefore necessary before its large-scale implementation, combining field data and long-term prediction models. Recent studies suggest that many of these problems could be minimized under conditions of rapid injection if the response of the sediments and their kinetic capability to neutralize the decrease in pH are properly controlled (Golomb and Angelopoulos, 2001; Lackner, 2003).

In this study we experimentally analyzed glauconite dissolution relative to pH, considering kinetic aspects as well as structural and textural aspects that could influence its long-term reactivity. The results were used to model, in preliminary form, the geochemical evolution of glauconitic shelf sediments injected with CO₂ and to estimate the possibilities and limitations for its sequestration through carbonation reactions.

The experiments show how, under acidic conditions, glauconite dissolves faster than other silicates, mainly of magnesium, and this together with the fact that the products obtained are more insoluble make it preferable for inducing carbonation reactions. The dissolution mechanism, though incongruent at very acidic pH values, tends to be congruent at intermediate values. This is also favourable because it assures a monotonous release of the cations involved in the carbonation processes and facilitates the long-term prediction of the system's evolution.

The comparison of structural and textural aspects (figs. 5–7) indicates that dissolution progressed through the grain edges, selectively acting on smaller grains and maintaining the structure of the undissolved part unaltered. At the same time, the appearance of an amorphous residue was observed that increases during the dissolution process and decreases the reactive surface, a fact that must be included in the dissolution rate equation when kinetically modelling the carbonation process. Also noteworthy is the fact that glauconites tend to occur in aggregated sediments in pellet form (fig. 6a), so the dissolution rate was greater in the external part than internally (fig. 6b, c). It would seem logical that this effect could be even stronger if both the amorphous residue and crystallization of carbonates occur, since this may generate the formation of films that retard the dissolution process, such as occurs with other silicates (Béarat *et al.*, 2002), and slow down the CO₂ sequestration process.

Further experimental work on the basic glauconite dissolution process is clearly necessary, analyzing apart from the speed relative to pH, the microscale textural characteristics of the reaction products in the presence of CO₂, in order to be able to quantitatively estimate the efficacy of the long-term carbonation process.

formación de películas retardadoras del proceso de disolución, tal y como ocurre con otros silicatos (Béarat *et al.*, 2002) y ralentizar el proceso de fijación del CO₂.

Este hecho pone de manifiesto la necesidad de realizar más trabajo experimental acerca del proceso básico de disolución de glauconitas, en el que además de la velocidad respecto al pH, se analicen a microescala las características texturales de los productos de reacción en presencia de CO₂ para poder estimar de una forma absolutamente cuantitativa la eficacia del proceso de carbonatación a largo plazo.

La necesidad de disponer de datos adecuados sobre la cinética de disolución de silicatos para la realización de los modelos, ha sido puesta de manifiesto por diversos autores (Harrison *et al.*, 1995; Béarat *et al.*, 2002). La principal razón es que la suposición de una re-equilibración instantánea del sistema puede llevar a valores no realistas acerca de la eficacia del proceso de carbonatación y de la evolución del pH.

Consecuentemente, en la modelación de las reacciones se consideraron los siguientes procesos: (1) cinética de redox del Fe; (2) especiación y formación de complejos en la fase acuosa; (3) cinética de disolución/precipitación de las fases minerales presentes en el sedimento; (4) cinética de oxidación aerobia y anaerobia de la materia orgánica; y (5) dependencia de la solubilidad del CO₂ de la presión. Como resultado se ha obtenido información acerca de la evolución temporal de las siguientes variables: pH, Eh, especies disueltas y fracción de minerales primarios y secundarios.

La comparación de los productos obtenidos en condiciones de equilibrio y cinéticas indica que tanto el tipo de fases precipitadas como los porcentajes finales obtenidos suponiendo un equilibrio instantáneo difieren notablemente de los que resultan de los cálculos cinéticos y pone de manifiesto que la eficacia del proceso de carbonatación depende de forma esencial del esquema competitivo entre los distintos patrones de reacción. En otras palabras, en la optimización del proceso es esencial un adecuado control de la cinética de carbonatación.

En los modelos realizados se observa que los principales factores cinéticos que inducen modificaciones apreciables en la capacidad de neutralización por parte de los sedimentos son, la cinética de disolución del CO₂ determinada a su vez por las condiciones de inyección, la pauta de evolución tanto de la alcalinidad como del Fe²⁺, y la mineralogía inicialmente presente en los sedimentos. Dichos factores actúan sobre el tiempo de inducción para la formación de siderita y sobre la evolución del pH. En el caso de sedimentos con una composición elevada en anortita, el proceso de fijación en carbonatos se optimiza por el efecto sinérgico derivado de la coprecipitación de calcita y siderita.

El efecto más indeseable, el descenso del pH asociado al proceso, puede ser reducido notablemente mediante la optimización de la composición de la mezcla inyectada. En este sentido, los resultados del modelo mostrado en la figura 10b sugieren que la alcalinización previa de las soluciones de CO₂ mediante emulsiones carbonatadas, tal y como ha sido propuesto por Rau y Caldeira (2002), posibilitaría un aumento

Several authors have mentioned that suitable data on the kinetics of silicate dissolution are essential for generating the models (Harrison *et al.*, 1995; Béarat *et al.*, 2002). This is primarily because the assumption of an instantaneous reequilibrium of the system could imply unrealistic values regarding the efficiency of the carbonation process and of the evolution of pH.

Consequently, the following processes were considered when modelling the reactions: (1) Fe redox kinetics, (2) speciation and formation of compounds in aqueous phase, (3) dissolution/precipitation kinetics of mineral phases in sediments, (4) aerobic and anaerobic oxidation kinetics of organic matter, and (5) CO₂ solubility dependence on pressure. Information has thus been obtained on the temporal evolution of the following variables: pH, Eh, dissolved species and fraction of primary and secondary minerals.

The comparison of the products obtained under equilibrium and kinetic conditions indicates that both the type of precipitated phases and the final percentages recorded assuming instant equilibrium differ considerably from those produced by the kinetic calculations. This shows that the efficiency of the carbonation process mainly depends on the competition among the different reaction patterns. In other words, to optimize the process it is essential to appropriately control the carbonation kinetics.

Our models show that the main kinetic factors that induce noticeable modifications in the neutralization capability of the sediments are the dissolution kinetics of CO₂, determined in turn by the injection conditions and the evolution pattern of alkalinity as well as Fe²⁺, and the initial mineralogy of the sediments. These factors act on the time of induction for siderite formation and on the evolution of pH. In the case of sediments with a high composition of anorthite, the process of carbonate sequestration is optimized by the synergetic effect derived from the coprecipitation of calcite and siderite.

The most undesirable effect associated with the process, i.e., the decrease in pH, can be significantly reduced by optimizing the composition of the mixture injected. The results of the model shown in figure 10b suggest that prior alkalization of the CO₂ solutions using carbonated emulsions, as has been proposed by Rau and Caldeira (2002), would allow a much quicker increase in pH without decreasing the efficiency of the carbonation process.

Finally, the propagation of CO₂ along the sedimentary column undergoes a sequence of transformations influenced by both the rate of diffusion and the actual distribution of the diagenetic sequence in the sediments.

In the oxic diagenetic zone, the degradation of organic matter takes place at the same time as the injection of CO₂, modifying the reaction patterns by dissolving more carbonates and stabilizing the system in acidic conditions. In the sulphate-reducing zone, intermediate alkalinity conditions occur, resulting in faster carbonate precipitation. The efficiency of Fe fixation, like siderite, is not reduced by the kinetic coupling

mucho más rápido de pH sin disminuir la eficacia en el proceso de carbonatación.

Finalmente, la propagación de CO₂ a lo largo de la columna de sedimentos sufre una secuencia de transformaciones donde influye, además de la velocidad de difusión, la propia distribución de la secuencia diagenética presente en los sedimentos.

En la zona diagenética óxica la degradación de la materia orgánica actúa de forma simultánea a la inyección de CO₂, modificando los patrones de reacción en el sentido de disolver más carbonatos y estabilizando el sistema en condiciones ácidas. En la zona sulfato-reductora se dan condiciones intermedias de alcalinidad propiciando una precipitación más rápida de carbonatos. La eficacia en la fijación del hierro como siderita no se ve disminuida por el acoplamiento cinético con la formación de sulfuros debido al aporte continuo de Fe²⁺ por la disolución de glauconita y a la prevalencia de condiciones anóxicas.

Conclusiones

En este trabajo se ha analizado la respuesta geoquímica de sedimentos marinos glauconíticos como posibles reservorios para la inyección de CO₂ atmosférico de origen antropogénico. El estudio ha sido realizado a partir de cálculos especiación-reacción empleando los datos acerca de la disolución de glauconita, obtenidos experimentalmente.

En el estudio se evidencia que, para el caso de la glauconita, la eficacia en la fijación de CO₂ depende principalmente de dos factores: la propia cinética de disolución-especiación del CO₂ en los sedimentos y la cinética de liberación del Fe²⁺. La mayor limitación del proceso de cara a su implementación real, es la evolución del pH hacia valores ácidos. Los resultados sugieren que, a medio plazo, este proceso podría ser optimizado técnicamente modificando la respuesta de neutralización de los sedimentos mediante la inyección de agentes alcalinizantes y con una selección adecuada, tanto del modo de inyección como de la composición de los sedimentos y de las zonas diagenéticas más favorables.

Aunque la evolución cinética puede ser modelada eficazmente a largo plazo mediante cálculos especiación-reacción, para ello es necesario un conocimiento mucho más detallado de los aspectos microscópicos asociados al proceso de disolución de las fases de partida, en este caso de la glauconita. El trabajo experimental realizado muestra como, junto a las constantes cinéticas del mineral, existen variaciones texturales como son la disminución de la superficie reactiva o la formación de películas retardadoras, que pueden modificar notablemente la velocidad de disolución.

En este sentido los estudios realizados son preliminares, pero sugieren la necesidad de un estudio experimental más extenso que permita caracterizar, no sólo la cinética de disolución en medio ácido, sino el conjunto de reacciones simultáneas de dehidroxilación/carbonatación y su influencia sobre la reactividad de las glauconitas a largo plazo.

with the formation of sulphurs because of the continuous contribution of Fe²⁺ by the dissolution of glauconite and the prevalence of anoxic conditions.

Conclusions

In this study we have analyzed the geochemical response of glauconitic marine sediments as possible reservoirs for the injection of atmospheric CO₂ of anthropogenic origin. The work was done based on reaction/speciation calculations using experimentally-obtained glauconite dissolution data.

The study shows that, in the case of glauconite, the efficiency of CO₂ sequestration mainly depends on two factors: the dissolution/speciation kinetics of CO₂ in sediments and the kinetics of Fe²⁺ release. The greatest limitation of the process for its actual implementation is that pH evolves to more acidic values. The results suggest that, in the medium term, this process could be technically optimized by modifying the neutralization response of the sediments through the injection of alkalizing agents and by appropriately selecting the mode of injection as well as the composition of the sediments and of the diagenetic zones.

Though the long-term kinetic evolution can be efficiently modelled by reaction/speciation calculations, it is necessary to have more-detailed knowledge of the microscopic aspects associated with the dissolution process in the starting phases, in this case of glauconite. The experimental work conducted shows how, in addition to the kinetic constants of the mineral, textural variations such as a reduced reactive surface or the formation of retarding films can significantly modify the rate of dissolution.

This preliminary study indicates that more extensive experimental work is needed to be able to characterize not only the dissolution kinetics in acidic medium, but also all the simultaneous reactions of dehydroxilation and carbonation and their influence on the long-term reactivity of glauconites.

Acknowledgements

This work was financed by the Spanish Ministry of Science and Technology (project BTE-2000-0877). We thank Nicolás de la Rosa Fox (Department of Condensed Matter Physics, Cádiz University) for assistance with the BET analysis.

English translation by Christine Harris.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio Español de Ciencia y Tecnología, proyecto BTE-2000-0877. Además queremos agradecer a Nicolás de la Rosa Fox del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Cádiz la ayuda prestada para los análisis mediante BET.

Referencias

- Aagaard, P., Oelkers, E.H. and Schott, J. (2004). Glauconite dissolution kinetics and application to CO₂ storage in the subsurface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(A143): 11–1.
- Allis, R., Chidsey, T., Gwynn, W., Morgan, C., White, S., Adams, M. and Moore, J. (2001). Natural CO₂ reservoirs on the Colorado Plateau and Southern Rocky Mountains: Candidates for CO₂ sequestration. In: *Proc. 1st National Conference on CO₂ Sequestration*, DOE NETL, Washington, DC.
- Aya, I., Yamane, K. and Yamada, N. (1991). Feasibility study on the dumping of carbon dioxide in deep sea. *Proc. 1st International Offshore and Polar Engineering Conference (ISOPE-91)*, 11–16 August 1991, Edinburgh, UK, pp. 427–432.
- Béarat, H., McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V.G., Sharma, R. and Carpenter, R.W. (2002). Magnesium hydroxide dehydroxylation/carbonation reaction processes: Implications for carbon dioxide mineral sequestration. *J. Am. Ceramic Soc.*, 85(4): 742–748.
- Berner, R.A. (1980). *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey, 421 pp.
- Berner, R.A. (1992). Weathering, plants and the long-term carbon cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56(8): 3225–3231.
- Blum, A.E. and Stillings, L.L. (1995). Feldspar dissolution kinetics. In: A.F. White and S.L. Brantley (eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineral Society of America, Washington. *Rev. Mineral.*, 31: 291–351.
- Brewer, P.G., Friederich, G., Peltzer, E.T. and Orr, Jr. F.M. (1999). Direct experiments on the ocean disposal of fossil fuel CO₂. *Science*, 284: 943–945.
- Bromhal, G.S., Smith, D.H. and Ferrer, M. (2002). Pore-level modeling of carbon dioxide infiltrating the ocean floor. *J. Energy Environ. Res.*, 2, 1: 109–120.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309–319.
- Caldeira, K. and Rau, G.H. (2000). Accelerating carbonate dissolution to sequester carbon dioxide in the ocean: Geochemical implications. *Geophys. Res. Lett.*, 27: 225–228.
- Caulfield, J.A., Auerbach, D.I., Adams, E.E. and Herzog, H.J. (1997). Near field impacts of reduced pH from ocean CO₂ disposal. *Energy Convers. Manage.*, 38: 343–348.
- Charlton, S.R., Macklin, C.L. and Parkhurst, D.L. (1997). PHREEQCI: A graphical user interface for the geochemical computer program PHREEQC. US Geological Survey, Water-Resources Investigations Rep. 97–4222, 9 pp.
- Doney, S.C., Lindsay, K., Caldeira, K., Campin, J.M., Drange, H., Dutay, J.C., Follows, M., Gao, Y., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Madec, G., Maier-Reimer, E., Marshall, J.C., Matear, R.J., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R., Orr, J.C., Plattner, G.K., Sarmiento, J., Schlitzer, R., Slater, R., Totterdell, I.J., Weirig, M.F., Yamanaka, Y. and Yool, A. (2004). Evaluating global ocean carbon models: The importance of realistic physics. *Global Biogeochem. Cycles*, 18: GB3017.
- Drange, H. and Haugan, P.M. (1992a). Carbon dioxide sequestration in the ocean: The possibility of injection in shallow water. *Energy Convers. Manage.*, 33: 697–704.
- Drange, H. and Haugan, P.M. (1992b). Disposal of CO₂ in sea water. *Nature*, 357: 547.
- Fernández-Bastero, S., Velo, A., García, T., Gago-Duport, L., Santos, A., García-Gil, S. y Vilas, F. (2000). Las glauconitas de la plataforma continental gallega: Indicadores geoquímicos del grado de evolución. *J. Iberian Geol.*, 26: 233–247.
- Fernández-Bastero, S., García, T., Santos, A. and Gago-Duport, L. (2003). Structural and compositional variations in glauconites from acid dissolution process at low temperature. *Geophys. Res. Abstracts*, 5: 14353.
- García, T., Velo, A., Fernández-Bastero, S., Gago-Duport, L., Santos, A., Alejo, I. and Vilas, F. (2004). Coupled transport-reaction pathways and distribution patterns between siliciclastic-carbonate sediments at the Ría de Vigo. *J. Mar. Systems*, 54: 227–244.
- Golomb, D. and Angelopoulos, A.P. (2001). A benign form of CO₂ sequestration in the ocean. *Greenhouse Gas Control Technologies*, 5th International Congress, CSIRO Publ., pp. 463–468.
- Gunter, W.D., Wiwchar, B. and Perkins, E.H. (1997). Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: Extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modeling. *Mineral. Petrol.*, 59: 121–140.
- Harrison, W.J., Wendlandt, R.F. and Sloan, E.D. (1995). Geochemical interactions resulting from carbon dioxide disposal on the seafloor. *Appl. Geochem.*, 10(4): 461–475.
- Helferich, F.F. (1966). Ion exchange kinetics. In: J.A. Marinsky (ed.), *A Series of Advances*. Marcel Dekker, New York, pp. 65–100.
- Herzig, P.M. and Hannington, M.D. (1999). Input from the deep: Hot vents and cold seeps. In: H.D. Schulz and M. Zabel (eds.), *Marine Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 397–416.
- Herzog, H., Drake, E., Tester, J. and Rosenthal, R. (1993). Research needs assessment for the capture, utilization, and disposal of carbon dioxide from fossil fuel-fired power plants. DOE/ER-30194, US Department of Energy, Washington DC.
- Johnston, K.P., Harrison, K.L., Clarke, M.J., Howdle, S.M., Heitz, M.P., Bright, F.V., Carlier, C. and Randolph, T.W. (1996). Water-in-carbon dioxide microemulsions: An environment for hydrophiles including proteins. *Science*, 271: 624–626.
- Knutzen, J. (1981). Effects of decreased pH on marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.*, 12: 25–29.
- Kohlmann, J., Zevenhoven, R., Mukherjee, A.B. and Koljonen, T. (2002). Mineral carbonation for long-term storage of CO₂ from flue gases. Helsinki University of Technology, Espoo, Rep. TKK-ENY-9, 64 pp.
- Lackner, K.S. (2003). A Guide to CO₂ Sequestration. *Science*, 300, 5626: 1677–1678.
- Lackner, K.S., Wendt, C.H., Butt, D.P., Joyce, E.L. and Sharp, D.H. (1995). Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy*, 20(117): 1153–1170.
- Lackner, K.S., Butt, D.P. and Wendt, C.H. (1998). Binding carbon dioxide in mineral form: A critical step towards a zero-emission coal power plant. Los Alamos National Lab., Internal Rep. LA-UR-98-2237, 11 pp.
- Lasaga, A.C. (1984). Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.*, 89: 4009–4025.
- Liro, C.R., Adams, E.E. and Herzog, H.J. (1992). Modeling the release of CO₂ in the deep ocean. *Energy Convers. Manage.*, 33(5–8): 667–674.
- Malmström, M. and Banwart, S. (1997). Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(14): 2779–2799.
- Murray, C.N. and Wilson, T.R.S. (1997). Marine carbonate formations: Their role in mediating long-term ocean-atmosphere carbon dioxide fluxes. A review. *Energy Convers. Manage.*, 38: 287–294.
- Nagy, K.L. (1995). Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In: A.F. White and S.L. Brantley (eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. Mineral Society of America, Washington. *Rev. Mineral.*, 31: 173–225.
- Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Wolrey, T.J., Ball, J.W., Jemmer, E.A., Bassett, R.L., Crerar, D.A., Florence, T.M., Fritz, B., Hoffman, M., Holdren, G.R., Lafon, Jr. G.M., Mattigod,

- S.V., McDuff, R.E., Morel, F., Reddy, M.M., Sposito, G. and Thrailkill, J. (1979). A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. In: E.A. Jenne (ed.), *Chemical Modeling in Aqueous Systems*. American Chemical Society Symp. Ser. 93, Washington DC, pp. 857–892.
- Ozaki, M., Sonada, K., Fujioka, Y., Tsukamoto, O. and Komatsu, M. (1995). Sending CO₂ into deep ocean with a hanging pipe from a floating platform. *Energy Convers. Manage.*, 36: 475–478.
- Parkhurst, D.L. and 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. US Geological Survey Water-Resources Investigations Rep. 99–4259, 312 pp.
- Plummer, L.N. and Mackenzie, F.T. (1974). Predicting mineral solubility from rate data: Application to the magnesian calcites. *Am. J. Sci.*, 274: 61–83.
- Rau, G.H. and Caldeira, K. (1999). Enhanced carbonate dissolution: A means of sequestering waste CO₂ as ocean bicarbonate. *Energy Convers. Manage.*, 40(17): 1803–1813.
- Rau, G.H. and Caldeira, K. (2002). Minimizing effects of CO₂ storage in oceans. *Science*, 295: 275–276.
- Rodríguez-Carvajal, J., Anne, M. and Pannetier, J. (1987). A system for time-resolved data analysis (Powder Diffraction Pattern). IIL Internal Report 87R014T, Institut Max Von Paul Langevin (ed.), Grenoble, 127 pp.
- Roh, Y., Zhang, C.L., Vali, H., Lauf, R.J., Zhou, J. and Phelps, T.J. (2003). Biogeochemical and environmental factors on Fe biomineralization: Magnetite and siderite formation. *Clays Clay Miner.*, 51(1): 83–95.
- Santos, A., Fernández-Bastero, S., García, T. and Gago-Duport, L. (2004). Induced structural and compositional modifications on glauconite from dissolution experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(A151): 11–1.
- Seifritz, W. (1990). CO₂ disposal by means of silicates. *Nature*, 345: 486.
- Singer, P.C. and Stumm, W. (1970). Acid mine drainage: The rate limiting step. *Science*, 167: 1121–1123.
- Sverdrup, H.U. (1990). The kinetics of base cation release due to chemical weathering. Lund Univ. Press, Lund, 246 pp.
- Takeuchi, K., Fujioka, Y., Kawasaki, Y. and Shirayama, Y. (1997). Impacts of high concentration of CO₂ on marine organisms: A modification of CO₂ ocean sequestration. *Energy Convers. Manage.*, 38: 337–341.
- Tamburri, M.N., Peltzer, E.T., Friederich, G., Aya, I., Yamane, K. and Brewer, P.G. (2000). A field study of the effects of CO₂ ocean disposal on mobile deep-sea animals. *Mar. Chem.*, 72: 95–101.
- Teir, S., Raiski, T. and Zevenhoven, R. (2004). CO₂ emissions: Mineral carbonation and Finnish pulp and paper industry. Final Rep. Espoo, 59 pp.
- Tester, J.W., Worley, G.W., Robinson, B.A., Grigsby, C.O. and Feerer, J.L. (1994). Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 2407–2420.
- Urey, H.C. (1952). *The Planets, their Origin and Development*. Yale Univ. Press, New Haven.
- Van Cappellen, P. and Wang, Y. (1996). Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *Am. J. Sci.*, 296(3): 197–243.
- Williamson, M.A. and Rimstidt, J.D. (1994). The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 5443–5454.
- Wolery, T.J. (1992). EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide (Version 7.0). UCRL-MA-110662 PT I.
- Wolery, T.J., Jackson, K.J., Bourcier, W.L., Bruton, C.J., Viani, B.E., Knauss, K.G. and Delany, J.N. (1990). Current status of the EQ3/6 software package for geochemical modeling. In: D.C. Melchior and R.L. Bassett (eds.), *Chemical Modeling of Aqueous Systems*. II. American Chemical Society Symp. Ser. 416, Washington DC, pp. 104–116.