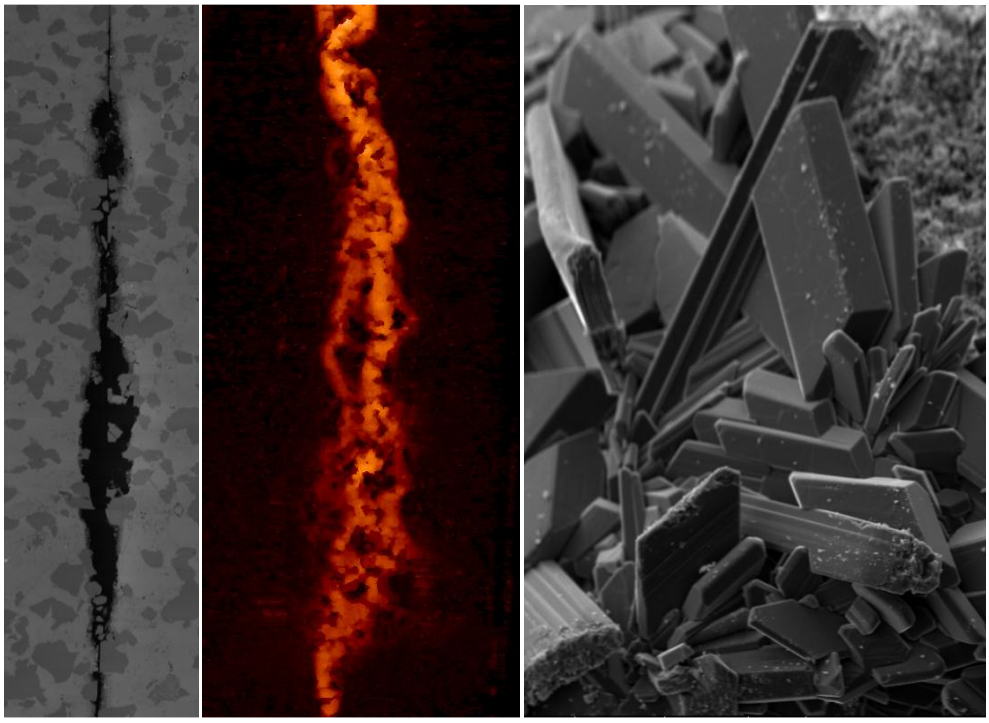
DISSOLVED CO_2 EFFECT ON THE REACTIVITY OF THE HONTOMÍN RESERVOIR ROCKS (LIMESTONE AND SANDSTONE)

María García Ríos



PhD Thesis
Department of Geotechnical Engineering and Geo-Sciences (ETCG)
Technical University of Catalonia (UPC)

Supervisors:
Dr. Jordi Cama Dra. Linda Luquot Dr. Josep M. Soler

Institute of Environmental Assessment and Water Research
(IDAEA-CSIC)

idaea CSIC CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS UPC

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola de Doctorat

Curso académico:

Acta de calificación de tesis doctoral

Nombre y apellidos: MARIA OLIMPIA GARCIA RIOS

Programa de doctorado:

Unidad estructural responsable del programa

Resolución del Tribunal

Reunido el Tribunal designado a tal efecto, el doctorando / la doctoranda expone el tema de la su tesis doctoral titulada _____

_____.

Acabada la lectura y después de dar respuesta a las cuestiones formuladas por los miembros titulares del tribunal, éste otorga la calificación:

☐ NO APTO ☐ APROBADO ☐ NOTABLE ☐ SOBRESALIENTE

(Nombre, apellidos y firma) Presidente/a		(Nombre, apellidos y firma) Secretario/a
(Nombre, apellidos y firma) Vocal	(Nombre, apellidos y firma) Vocal	(Nombre, apellidos y firma) Vocal

_____, _____ de _____ de _____

El resultado del escrutinio de los votos emitidos por los miembros titulares del tribunal, efectuado por la Escuela de Doctorado, a instancia de la Comisión de Doctorado de la UPC, otorga la MENCIÓN CUM LAUDE:

☐ SÍ ☐ NO

(Nombre, apellidos y firma) Presidente de la Comisión Permanente de la Escuela de Doctorado	(Nombre, apellidos y firma) Secretario de la Comisión Permanente de la Escuela de Doctorado

Barcelona a _____ de _____ de _____

TECHNICAL UNIVERSITY OF CATALONIA (UPC)
DEPARTMENT OF GEOTECHNICAL ENGINEERING AND GEO-SCIENCES (ETCG)

Dissolved CO_2 effect on the reactivity of the Hontomín reservoir rocks

(limestone and sandstone)

Thesis presented by

María García Ríos

Work conducted in the Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC) under the supervision of

Dr. Jordi Cama i Robert

Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA), CSIC

Dra. Linda Luquot

Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA), CSIC

Dr. Josep M. Soler

Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA), CSIC

Barcelona, February 2015

This thesis has been funded by CIUDEN (project ALM11/009), Spanish Government Project CGL2010-20984-CO2-01 and the PANACEA project (European Community's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013 under grant agreement number 282900).

to The Rivers

Abstract

A test site for CO_2 geological storage is situated in Hontomín (Burgos, northern Spain) with a reservoir rock that is mainly composed of limestone (80-85%) and sandstone (15-20%). The reservoir rock is a deep saline aquifer that is covered by a very low permeability formation which acts as a cap rock. During and after CO_2 injection, since the resident groundwater contains sulfate, the resulting CO_2-rich acid solution gives rise to the dissolution of carbonate minerals (calcite and dolomite) and secondary sulfate-rich mineral precipitation (gypsum or anhydrite) may occur. These reactions that may imply changes in the porosity, permeability and pore structure of the repository could vary the CO_2 storage capacity and injectivity of the reservoir rock.

Therefore, **better knowledge about the overall process of gypsum precipitation at the expense of carbonate mineral dissolution in CO_2-rich solutions and its implications for the hydrodynamic properties of the reservoir rocks** is necessary. A first aim of this thesis is to better understand these coupled reactions by assessing the effect that P, pCO_2, T, mineralogy, acidity and solution saturation state exert on these reactions. To this end, experiments using columns filled with crushed limestone or dolostone are conducted under different P–pCO_2 conditions (atmospheric: $1–10^{-3.5}$ bar; subcritical: 10–10 bar; and supercritical: 150–34 bar), T (25, 40 and 60 °C) and input solution compositions (gypsum-undersaturated and gypsum-equilibrated solutions). The CrunchFlow and PhreeqC (v.3) numerical codes are used to perform 1D reactive transport simulations of the experiments to evaluate mineral reaction rates in the system and quantify the porosity variation along the column.

Within the range of P–pCO_2 and T of this study only gypsum precipitation takes place and this only occurs when the injected solution is equilibrated with gypsum. Under the P–pCO_2–T conditions, the volume of precipitated gypsum is smaller than the volume of dissolved carbonate minerals, yielding always an increase in porosity ($\Delta\phi$ up to ≈ 4%).

A decrease in T favors limestone dissolution regardless of pCO_2 owing to increasing undersaturation with decreasing temperature. However, gypsum precipitation is favored at high T and under atmospheric pCO_2 conditions but not at high T and under 10 bar of pCO_2

conditions. The increase in limestone dissolution with pCO_2 is directly attributed to pH, which is more acidic at higher pCO_2.

Limestone dissolution induces late gypsum precipitation (long induction time) in contrast to dolostone dissolution, which promotes rapid gypsum precipitation. Moreover, owing to the slow kinetics of dolomite dissolution with respect to that of calcite, both the volume of dissolved mineral and the increase in porosity are larger in the limestone experiments than in the dolostone ones under all pCO_2 conditions ($10^{-3.5}$ and 10 bar).

By increasing pCO_2, carbonate dissolution occurs along the column whereas it is localized in the very inlet under atmospheric conditions. This is due to the buffer capacity of the carbonic acid, which maintains pH at around 5 and keeps the solution undersaturated with respect to calcite and dolomite along the column.

1D reactive transport simulations reproduce the experimental data (carbonate dissolution and gypsum precipitation for different P–pCO_2–T conditions). Drawing on reaction rate laws in the literature, the reactive surface area to fit the models to the experimental data is used. The values of the reactive surface area are much smaller than those calculated from the geometric areas, given by the transport control of the dissolution reactions.

Given that Hontomín reservoir rock is a fractured system, understanding reaction-induced changes in fracture hydrodynamic properties as a result of contact with acidic fluids is essential for predicting subsurface flows, such as leakage, injectability, and fluid production. Considering this, the second aim of this thesis is to **characterize the overall evolution of a fracture in contact with CO_2-rich solutions under different flow rates**. Also, the geochemical response of two fractured Hontomín reservoir rocks (limestone and sandstone) to injection of a CO_2-rich solution is compared. Hence, a set of percolation experiments which consist of injecting CO_2-rich solutions through fractured limestone and sandstone cores are performed under P = 150 bar and T = 60 ºC at different flow rates ranging from 0.2 to 60 mL/h and sulfate-rich and sulfate-free solutions.

Variation in fracture volume induced by calcite dissolution and gypsum precipitation is measured by means of X-ray computed microtomography (XCMT) and aqueous chemistry. The influence of the flow rate on fracture evolution is accurately evaluated. By increasing the flow rate, under the same pH and far from equilibrium conditions, the volume of dissolved calcite per time increases, confirming that calcite dissolution in the fracture is transport

controlled. In addition, the formation of more uniform geometries under fast flow rates seems to favor calcite dissolution.

The formed dissolution patterns vary from face dissolution to wormhole formation and uniform dissolution by increasing the flow rate (*i.e.*, *Pe* from 1 to 346). Variation in fracture permeability is also measured and is found to be highly dependent on the flow rate and developed dissolution pattern. Fracture permeability always increases regardless the sulfur content of the injected solution.

On the basis of the obtained experimental results, limestone and sandstone reservoir rocks can be evaluated to identify the most favorable geological context within the reservoir for injection and storage of CO_2. In addition, 2D reactive transport models that reproduce the variation in aqueous chemistry and fracture geometry of the experiments are performed to estimate flow and reaction kinetics parameters.

Resum

Una planta pilot per a l'emmagatzematge geològic de CO_2 es troba a Hontomín (Burgos). El reservori és un aqüífer salí profund, format principalment per roca calcària (80-85%) i gres (15-20%), que està situat entre dues capes de molt baixa permeabilitat que actuen com a roques segell. La dissolució de CO_2 a l'aigua del reservori provocarà una disminució del pH i, en conseqüència, la dissolució dels carbonats presents en el reservori. Tenint en compte que l'aigua resident és rica en sulfat, és possible la precipitació de minerals secundaris (guix o anhidrita). Aquestes reaccions poden provocar canvis en la porositat, la permeabilitat i l'estructura de por del reservori que, a la vegada, poden afectar la seva injectivitat i capacitat d'emmagatzematge.

Per tant, cal aprofundir en el **coneixement sobre els processos acoblats de precipitació de guix i dissolució de carbonats (calcita i dolomita) en solucions riques en CO_2 dissolt i les seves implicacions en les propietats hidrodinàmiques de la roca reservori**. Un primer objectiu d'aquesta tesi és poder comprendre millor aquestes reaccions acoblades mitjançant l'avaluació de l'efecte que exerceixen la pressió *P*, la pressió parcial de CO_2 pCO_2, la temperatura *T*, la mineralogia, l'acidesa i l'estat de saturació de la solució sobre aquestes reaccions. Amb aquest objectiu, s'han realitzat una sèrie d'experiments utilitzant columnes plenes de roca calcària o dolomia triturada sota diferents condicions de *P*-pCO_2 (atmosfèrica: 1-10-3.5 bar; subcrítica: 10-10 bar, i supercrítica: 150-34 bar), *T* (25, 40 i 60 ° C) i composició de la solució d'entrada (solucions subsaturades o equilibrades amb guix). Els codis numèrics CrunchFlow i PhreeqC (v.3) s'han utilitzat per realitzar simulacions de transport reactiu dels experiments en columna amb l'objectiu d'avaluar les velocitats de reacció en el sistema i quantificar la variació de la porositat al llarg de la columna.

En les condicions de *P*-pCO_2-*T* estudiades, la precipitació de guix únicament té lloc quan la solució injectada està en equilibri amb guix. A més, el volum de guix precipitat és menor que el volum de carbonat dissolt, originant sempre un augment de porositat ($\Delta\phi$ fins ≈ 4%).

Una disminució en la *T* afavoreix la dissolució de la calcària independentment de la pCO_2 degut a l'augment de la subsaturació. No obstant, la precipitació de guix està afavorida a alta *T* per condicions atmosfèriques, originant-se l'efecte contrari per condicions subcrítiques.

L'augment de la pCO_2 comporta un augment en la dissolució de calcària, fet que és directament atribuït a l'efecte del pH, que és més àcid a major pCO_2.

La dissolució de calcària comporta un retard en la precipitació de guix (llarg temps d'inducció), al contrari del que passa amb la dissolució de dolomia que promou una ràpida precipitació de guix. A més, a causa de la lenta cinètica de dissolució de la dolomita amb respecte a la de la calcita, el volum de mineral dissolt i l'augment de porositat són majors en els experiments amb calcària sota totes les condicions de pCO_2 estudiades.

La dissolució del carbonat es produeix al llarg de tota la columna quan la pCO_2 és alta (10 and 34 bar) i, en canvi, es localitza a l'entrada de la columna sota condicions atmosfèriques. Aquesta diferència és deguda a la capacitat tampó de l'àcid carbònic, ja que manté el pH al voltant de 5 i la solució subsaturada pel que fa a la calcita i a la dolomita al llarg de la columna.

Les simulacions de transport reactiu (1D) reprodueixen les dades experimentals (dissolució de carbonat i precipitació de guix per a les diferents condicions de P-pCO_2-T). En base a les lleis de velocitat de reacció que es troben en la literatura, s'han fet servir els valors de les àrees reactives per realitzar l'ajust del model a les dades experimentals. Aquests valors són bastant inferiors als inicialment calculats a partir de les àrees geomètriques, ja que les reaccions de dissolució estan controlades pel transport.

La roca reservori a Hontomín està significativament fracturada. Per tant, entendre els canvis en les propietats hidrodinàmiques de les fractures, induïts per reaccions de dissolució/precipitació, és essencial per predir els possibles fluxos subterranis tals com fuites, injectivitat o producció de fluids. Tenint en compte això, el segon objectiu d'aquesta tesi és **caracteritzar l'evolució de fractures en contacte amb solucions riques en CO_2 a diferents cabals**. També es compara la resposta geoquímica a la injecció de CO_2 de les dues roques principals del reservori (calcària i gres). Així doncs, es realitza un conjunt d'experiments de percolació que consisteixen en injectar solucions riques en CO_2 (sense sulfat i riques en sulfat) a través de roques de calcària i gres fracturades, sota P = 150 bar i T = 60 ºC i a diferents cabals compresos entre 0,2 i 60 ml/h. La variació del volum de fractura, induïda per la dissolució de calcita i la precipitació de guix, es mesura mitjançant microtomografia de raigs X (XCMT) i la química de la solució. S'avalua també la influència del cabal en l'evolució de la fractura i s'obté que el volum de calcita dissolta per unitat de temps augmenta augmentant el cabal, la qual cosa confirma que la dissolució en la fractura està controlada pel

transport. També s'observa que la formació de geometries més uniformes a cabals més ràpids pot afavorir la dissolució de la calcita.

Els patrons de dissolució varien de 'face dissolution' a 'wormhole' i a 'uniform dissolution' a mesura que s'augmenta el cabal (és a dir, número de Péclet *Pe* d'1 a 346). S'observa que la variació de permeabilitat de la fractura depèn del cabal i del patró de dissolució desenvolupat. La permeabilitat de la fractura sempre augmenta, independentment del contingut de sulfat de la solució d'entrada.

En base als resultats experimentals obtinguts amb les roques d'Hontomín, s'avalua quin seria el context geològic més favorable en el reservori per a la injecció i emmagatzematge del CO_2. A més a més, es realitzen models de transport reactiu (2D) dels experiments de percolació amb fractures per estimar els paràmetres cinètics i de flux.

Resumen

Una planta piloto para el almacenamiento geológico de CO_2 se ubica en Hontomín (Burgos). El reservorio es un acuífero salino profundo que se compone principalmente de roca caliza (80-85%) y arenisca (15-20%). Éste está situado entre dos capas de muy baja permeabilidad que actúan como rocas sello. La disolución de CO_2 en el agua presente en el reservorio provocará una disminución del pH y, en consecuencia, la disolución de los carbonatos presentes en el reservorio. Además, como la solución residente es rica en sulfato, es posible la precipitación de minerales secundarios (yeso o anhidrita). Estas reacciones pueden provocar cambios en la porosidad, permeabilidad y estructura de poro del reservorio que, a su vez, pueden hacer variar su inyectabilidad y capacidad de almacenamiento.

Por todo ello, es necesario profundizar en el **conocimiento sobre los procesos acoplados de precipitación de yeso y disolución de carbonatos (calcita y dolomita) en soluciones ricas en CO_2 disuelto y sus implicaciones en las propiedades hidrodinámicas de la roca reservorio**. Un primer objetivo de esta tesis es comprender mejor estas reacciones acopladas mediante la evaluación del efecto que ejercen la presión *P*, la presión parcial de CO_2 pCO_2, la temperatura *T*, la mineralogía, la acidez y el estado de saturación de la solución sobre estas reacciones. Con este objetivo, se han realizado una serie de experimentos utilizando columnas llenas de roca caliza o dolomía triturada bajo diferentes condiciones de *P*-pCO_2 (atmosférica: 1-$10^{-3.5}$ bar; sub-crítica: 10-10 bar, y supercrítica: 150-34 bar), *T* (25, 40 y 60 ° C) y composición de la solución de entrada (soluciones sub-saturadas o equilibradas con respecto al yeso). Los códigos numéricos CrunchFlow y PhreeqC (v.3) se han utilizado para realizar simulaciones de transporte reactivo de los experimentos en columna con el objetivo de evaluar las velocidades de reacción en el sistema y cuantificar la variación de la porosidad a lo largo de la columna.

En las condiciones de *P*-pCO_2-*T* estudiadas, la precipitación de yeso únicamente tiene lugar cuando la solución inyectada está en equilibrio con yeso. Además, el volumen de yeso precipitado es menor que el volumen de carbonato disuelto, originando siempre un aumento de porosidad ($\Delta\phi$ hasta $\approx$ 4%).

Una disminución en la *T* favorece la disolución de la caliza independientemente de la pCO_2 debido al aumento de la sub-saturación. Sin embargo, hay un aumento en la precipitación de

yeso a alta *T* para condiciones atmosféricas, viéndose el efecto contrario para condiciones sub-críticas. El aumento de la pCO_2 conlleva un aumento en la disolución de caliza, hecho que es directamente atribuido al efecto del pH, que es más ácido a mayor pCO_2.

La disolución de caliza conlleva un retraso en la precipitación de yeso (largo tiempo de inducción), lo contrario que ocurre con la disolución de dolomía que promueve una rápida precipitación de yeso. Además, debido a la lenta cinética de disolución de la dolomita con respecto a la de la calcita, el volumen de mineral disuelto y el aumento de porosidad son mayores en los experimentos con caliza bajo todas las condiciones de pCO_2 estudiadas.

La disolución del carbonato se produce a lo largo de toda la columna cuando la pCO_2 es alta (10 and 34 bar) y, en cambio, se localiza en la entrada de la columna bajo condiciones atmosféricas. Esta diferencia es debida a la capacidad tampón del ácido carbónico, ya que mantiene el pH alrededor de 5 y mantiene la solución sub-saturada con respecto a la calcita y a la dolomita a lo largo de la columna.

Las simulaciones de transporte reactivo (1D) reproducen los datos experimentales (disolución de carbonato y precipitación de yeso para las diferentes condiciones de *P*-pCO_2-*T*). En base a las leyes de velocidad de reacción que se encuentran en literatura, se han usado los valores de las áreas reactivas para realizar el ajuste del modelo a los datos experimentales. Estos valores son bastante inferiores a los inicialmente calculados a partir de las áreas geométricas, debido a que las reacciones de disolución estás controladas por el transporte.

La roca reservorio en Hontomín está significativamente fracturada. Por lo tanto, entender los cambios en las propiedades hidrodinámicas de las fracturas, inducidos por reacciones de disolución/precipitación, es esencial para predecir los posibles flujos subterráneos como fugas, inyectabilidad o producción de fluidos. Teniendo en cuenta esto, el segundo objetivo de esta tesis es **caracterizar la evolución de fracturas que estén en contacto con soluciones ricas en CO_2 a diferentes caudales**. Además, se compara la respuesta geoquímica a la inyección de CO_2 de las dos rocas principales del reservorio (caliza y arenisca). Para ello, se realiza un conjunto de experimentos de percolación que consisten en inyectar soluciones ricas en CO_2 (sin sulfato y ricas en sulfato) a través de rocas de caliza y arenisca fracturadas. Todos ellos bajo P = 150 bar y T = 60 ºC y a diferentes caudales comprendidos entre 0,2 y 60 mL/h. La variación del volumen de fractura, inducida por la disolución de calcita y la precipitación de yeso, se mide mediante micro-tomografía de rayos X (XCMT) y la química de la solución. Se evalúa también la influencia del caudal en la

evolución de la fractura, obteniéndose que aumentando el caudal el volumen de calcita disuelta por unidad de tiempo aumenta, confirmando así que la disolución en la fractura está controlada por el transporte. También se observa que la formación de geometrías más uniformes a caudales más rápidos puede favorecer la disolución de calcita.

Los patrones de disolución varían de ‘face dissolution’ a ‘wormhole’ y a ‘uniform dissolution’ a medida que aumenta el caudal (es decir, números de Péclet *Pe* de 1 a 346). Se mide también la variación de permeabilidad de la fractura encontrando que su evolución depende del caudal y del patrón de disolución desarrollado. La permeabilidad de la fractura siempre aumenta independientemente del contenido de sulfato de la solución de entrada.

En base a los resultados experimentales obtenidos con las rocas de Hontomín, se evalúa cuál sería el contexto geológico más favorable en el reservorio para la inyección y almacenamiento del CO_2. Además, se realizan modelos de transporte reactivo (2D) de los experimentos de percolación con fracturas para estimar los parámetros cinéticos y de flujo.

Agraïments

Quin moment!...això és el que diria un gran amic meu!

Ja ha arribat! i he de reconèixer que el camí no ha estat fàcil. Un camí on hi ha tants forats que agraeixes sincerament que algú et doni un cop de mà. I per això estic aquí, per agrair a tots aquells que en el algun moment s'han parat al costat meu, han vist que necessitava ajuda i me l'han ofert. Ajuda de tota mena, és clar!

....durant les hores llargues del dia, quan estem treballant: gràcies al **Víctor**, al **Francesco**, a la **Cris**, a la **Gaby**, a **l'Anna Russian** i a la **Yoar** per fer que aquestes hores passin de manera més lleugera, per distreure'm, fer-me riure i per aguantar-me en aquells moments on sembla que tot és negre. A **l'Ester** per la seva disponibilitat a l'hora d'ajudar-te en qualsevol problema o de passar una estona agradable xerrant. Al **Carles Ayora** i al **Josep Soler** per la seva ajuda incondicional. A la **Linda** per la seva ajuda amb condicions (li dec molta pasta!) però sempre amable i profitosa.

...quan arribes a casa tot cansat: gràcies al **Josevi** per ser tant pacient i agradable amb mi sempre, per treure'm un somriure i per calmar el monstre que tinc a dintre que, a vegades, vol sortir. Abans del Josevi altres m'han patit i/o gaudit. Agrair també a tots aquells que han compartir pis amb mi durant tots aquests anys menjant-se amb patates els dies bons i també els dolents: gràcies a la gent de Sant Eusebi (el **Davik,** el **Kike, l'Elisa** i la **Dèlia**) i el meu estimat amic **Lluis**.

...quan és divendres i vols trobar-te amb la teva gent, la de tota la vida o no, on tot val i tot s'entén perquè et fan sentir sempre com a casa (la família!): gràcies al **Rubén,** a la **Laura**, a **l'Anna**, a la **Rosa**, a la **Mònica**, al **Servando** i a la **Marta.** Gràcies també a les meves nenes amb les que no només he compartit això sinó quasi tota una vida: gràcies a la **Patri**, a la **Susana** i a la **Lorena.** Gràcies també a **l'Ana** pels moments tant especials juntes.

...en tots els moments: gràcies a **la meva mare**, **el meu pare** i la meva cosina **Txell** per formar una família acollidora i agradable i per sempre donar-me suport.

I sobretot gràcies al meu director de tesi, el **Jordi Cama**, perquè sense ell tot això no hagués estat possible. Gràcies per totes les vegades que m'has vist fluixa i m'has aixecat i també per aquelles que m'has vist forta i has compartit amb mi el moment. Ha estat un plaer!

Table of contents

List of figures

List of tables