



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

“ALMACENAMIENTO DE CO₂ EN LOS OCÉANOS”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERA
PETROLERA

PRESENTA:

GUADALUPE DANIRA FLORES CANO

DIRECTOR DE TESIS:

ING. ISRAEL CASTRO HERRERA

DIRECTOR ADJUNTO:

ING. HERÓN GACHUZ MURO



Gracias a la Vida que me ha dado tanto
me dio dos luceros, que cuando los abro
perfecto distingo lo negro del blanco
y en el alto cielo su fondo estrellado...

Gracias a la Vida que me ha dado tanto
me ha dado el sonido y el abecedario
con él las palabras que pienso y declaro
madre, amigo, hermano y luz alumbrando...

Gracias a la vida que me ha dado tanto
me ha dado la marcha de mis pies cansados
con ellos anduve ciudades y charcos
playas y desiertos montañas y llanos...

Gracias a la vida que me ha dado tanto
me dio el corazón que agita su marco
cuando miro el fruto del cerebro humano
cuando miro el bueno, tan lejos del malo...

Gracias a la vida que me ha dado tanto
me ha dado la risa y me ha dado el llano
así yo distingo dicha de quebrantos
los dos materiales que forman mi canto...

Gracias a la vida

Violeta Parra

A mi Madre:

Por todos las desmañadas y desvelos que ha sufrido a causa mía y aguantarme la indiferencia y el carácter, por el apoyo económico que con mucho esfuerzo me dio, pero sobre todo por tenerme mucha paciencia y creer que si se puede.

A mis Hermanas y mi Papá:

Fabys y Claudia por ayudarme en todo lo que pueden y a mi Papá por la ayuda que nos brinda.

A la Universidad Nacional Autónoma de México:

Por brindarme la oportunidad de crecer un poco más como persona, mostrarme que hay una oportunidad para todos y enseñarme el camino que hay que seguir, encontrar amistades tan valiosas y saber que ser universitario da muchas satisfacciones.

A la Familia Flores:

A mi tía Diana por ayudarnos tanto, David, Abue con mucha dedicación y a todos mis Tíos y Tías que nos han ayudado tanto.

A mi Abue Ester:

Porque en todos estos años nos ha ayudado mucho y nos tiene siempre presentes.

A la Familia Guerrero:

Muchas gracias por ayudarnos y portarse como una familia con nosotros.

A mis Amigos y Compañeros:

Jerónimo, Javier, Erik gracias por ser verdaderos amigos, A todos los de la Jardinera (Juanigris, Kemo, Dark, Malo, Neto, Luis, Shak, Psycho, kks, Lalo, Tronchis, Juanpi, Incesto, Jagger, Fabo, Towiee, Chango, Gato) por compartir tantos momentos agradables, por su compañía y por todo lo que me aportaron, definitivamente fueron momentos inolvidables, a Natalia y Priscila por ser buenas amigas a Ulises, Richy, Huitron, Moy, Julio, Ernesto, Chávez, Manuel Cabrera, Chelo, Juancho, Alfredo definitivamente sin el apoyo de todos mi paso por la carrera no hubiera sido el mismo, Gracias.

Arturo Tena:

Muchas gracias por todo el apoyo, cariño y amor que me has brindado y todo lo que me has enseñado fuera y dentro de la Universidad, sin duda eres una persona importante que me ayuda a seguir adelante y me recuerda lo importante que es ser una persona justa y honrada pero sobre todo ser uno mismo, muchas gracias.

A mi Director de Tesis:

Héron Gachuz Muro por toda la ayuda y dirección que me brindó en la realización de este trabajo, mostrarme que la perseverancia y la actitud en los proyectos que nos fijamos es lo más importante y que si podemos lograrlos.

Al Ingeniero Israel Castro:

Por tomar el timón de este barco y brindarme toda la ayuda y apoyo necesario.

Contenido General

RESUMEN	i
---------------	---

ANTECEDENTES E INTRODUCCIÓN

I. Almacenamiento intencional de CO ₂ en el océano	1
II. Conocimientos referentes a oceanografía física y química	13

CAPÍTULO I. ENFOQUES DE LA LIBERACIÓN DE CO₂ EN EL OCÉANO

1.1 Enfoques de la liberación del CO ₂ que ha sido capturado, comprimido y transportado hacia el océano	19
1.2 Almacenamiento de CO ₂ por la disolución de minerales carbonatados	40
1.3 Otros métodos de almacenamiento oceánico	45

CAPÍTULO II. LA CAPACIDAD Y LAS FRACCIONES RETENIDAS EN EL ALMACENAMIENTO

2.1 Capacidad	49
2.2 Medidas de la fracción retenida	50
2.3 Estimación de la fracción retenida a partir de las observaciones oceánicas ...	51
2.4 Estimación de la fracción retenida a partir de los resultados de los modelos	53
2.5 Medidas de la fracción retenida de CO ₂ en el almacenamiento.....	55

CAPÍTULO III. SELECCIÓN DEL SITIO

3.1 Fondo.....	63
----------------	----

3.2	Liberación de la columna de agua	63
3.3	Depósito de CO ₂ en el lecho marino	64
3.4	Neutralización de las Caliza	65

CAPÍTULO IV. TECNOLOGÍA DE INYECCIÓN Y DE OPERACIONES

4.1	Antecedente.....	69
4.2	Liberación de la columna de agua	70
4.3	Producción de un depósito de CO ₂	73

CAPÍTULO IV. MONITOREO Y VERIFICACIÓN

5.1	Antecedentes.....	75
5.2	Cantidad de control y distribución de materiales liberados.....	77
5.3	Enfoques y tecnologías para el monitoreo de los efectos ambientales.....	82

CAPÍTULO VI. IMPACTOS AMBIENTALES, RIESGOS Y ADMINISTRACIÓN DEL RIESGO

6.1	Introducción a los impactos biológicos y al riesgo.....	84
6.2	Consecuencias biológicas para los escenarios de la liberación de la columna de agua.....	102
6.3	Consecuencias biológicas asociadas a los depósitos de CO ₂	104

CAPÍTULO VII. COSTOS

7.1	Introducción.....	107
7.2	La dispersión desde la plataforma oceánica, moviéndose en barco.....	107
7.3	La dispersión por gasoductos, extendiéndose desde la costa en aguas someras a profundas.....	110
7.4	Enfoque de neutralización del costo del carbono.....	111
7.5	Costo de monitoreo y verificación.....	112



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES113

ANEXOS117

REFERENCIAS127



Índice de Figuras

ANTECEDENTES E INTRODUCCIÓN

I.	Estrategias de almacenamiento oceánico.....	6
II.	Simulación atmosférica de CO ₂ resultantes de la liberación de CO ₂ a la atmósfera.....	9
III.	División del equilibrio de CO ₂ entre el océano y la atmósfera.....	10
IV.	Cambios en el pH del océano simulado de la liberación de CO ₂ a la atmósfera.....	15

CAPÍTULO I. ENFOQUES DE LA LIBERACIÓN DE CO₂ EN EL OCÉANO

1.1	Variación en el pH del océano abierto para la década de 1990.....	21
1.2	Variación natural de la concentración total de carbono inorgánico disuelto en 3000 m de profundidad.....	22
1.3	Simulación de las columnas de agua de mar enriquecida con CO ₂	29
1.4	Simulación de columnas creadas por la inyección de CO ₂ líquido en el océano desde una tubería fija y un barco en movimiento.....	31
1.5	Variación del volumen de agua con respecto al pH en la inyección de CO ₂ por una tubería fija y un barco.....	34
1.6	Volumen estimado de las perturbaciones del pH de dos cuencas a escala.....	35
1.7	Volumen estimado de las perturbaciones del pH a escala mundial.....	36

CAPÍTULO II. LA CAPACIDAD Y LAS FRACCIONES RETENIDAS EN EL ALMACENAMIENTO

2.1	Mapa de Radiocarbono.....	52
-----	---------------------------	----

2.2	Fracción de la inyección de Carbono en el Océano a diferentes profundidades.....	57
2.3	Resultados para modelos de circulación oceánica a tres profundidades diferentes.....	59
2.4	Comparación de los resultados de almacenamiento oceánico.....	61

Capítulo III. SELECCIÓN DEL SITIO

3.1	Ubicación del agua de mar a 1 y 3 Km de profundidad.....	66
3.2	Relación entre la profundidad y el área del fondo marino.....	67

CAPÍTULO IV. MONITOREO Y VERIFICACIÓN

5.1	Distintas estrategias para el control de la inyección de CO ₂	76
5.2	Medición de efectos químicos en una columna de CO ₂ natural.....	81

CAPÍTULO VI. IMPACTOS AMBIENTALES, RIESGOS Y ADMINISTRACIÓN DEL RIESGO

6.1	Cámara experimental que va en el fondo del mar.....	100
6.2	Gráfica del cambio en las bacterias después de la exposición del CO ₂	102
6.1	Relación entre el Δ pH y los cambios en la pCO ₂	78

ANEXOS

A 1.1	Diagrama de la composición de las aguas superficiales del océano a 15°C...119
A 1.2	Diagrama de fase del CO ₂ en el agua de mar.....120
A 1.3	Diagrama de fase del CO ₂ en el agua de mar mayor a los 2500 m.....121
A 1.4	Formación de fosas cuando el CO ₂ líquido se libera a 3600 m.....121

Índice de Tablas

ANTECEDENTES E INTRODUCCIÓN

- I. Cantidad de emisiones de CO₂ que residen en el océano para diferentes concentraciones de estabilización atmosférica.....8

CAPÍTULO II. LA CAPACIDAD Y LAS FRACCIONES RETENIDAS EN EL ALMACENAMIENTO

- 2.1 Evaluación de las medidas: fracción retenida, efectiva y fracción aerotransportada.....58

CAPÍTULO VI. IMPACTOS AMBIENTALES, RIESGOS Y ADMINISTRACIÓN DEL RIESGO

- 6.1 Relación entre el Δ pH y los cambios en la pCO₂87

CAPÍTULO VII. COSTOS

- 7.1 Estimación de los costos del almacenamiento Oceánico para el transporte e inyección de CO₂ a 3000 m de profundidad desde una plataforma flotante.....109
- 7.2 Estimación de gastos del almacenamiento oceánico para el transporte y la inyección de CO₂ en 2000-5000 m de profundidad de un barco en movimiento.....110

Resumen

El CO₂ capturado podría ser inyectado deliberadamente en el océano a grandes profundidades, donde la mayor parte de él quedaría aislado de la atmósfera durante siglos. El CO₂ puede ser transportado por barcos o por gasoductos para su lanzamiento en el océano o en fondo. Se han realizado experimentos de campo a pequeña escala y durante 25 años en laboratorios teóricos y estudios de modernización de almacenamiento oceánico del CO₂. Pero el almacenamiento oceánico aún no se ha empleado o probado a fondo.

Este trabajo evalúa lo que se conoce de la conservación intencional de dióxido de carbono en el océano y las estrategias inorgánicas que podrían aplicarse a una escala industrial.

Con este proyecto de inyección de CO₂ se espera poder mitigar un poco la contaminación ambiental al introducir el CO₂ en las profundidades, con ayuda de las propiedades físicas y químicas del agua de mar y del CO₂, al mismo tiempo se espera encontrar una solución en un futuro para el uso del CO₂ en la recuperación difícil del petróleo, teniendo en cuenta que la disposición del CO₂ en la actualidad es

complicada y con la realización de este proyecto se tendría al alcance el CO₂ disponible para usarlo en los procesos de recuperación secundaria y mejorada.

Se toman en cuenta todos los aspectos económicos y biológicos, que son la principal barrera para la realización de este proyecto, considerando que no existe tecnología para almacenar el CO₂ y tampoco se conoce la reacción del ambiente marino al introducir este elemento, es por eso que este trabajo, toma en cuenta todos esos aspectos y el alcance que tendrían de manera teórica y deja a consideración la opción de almacenar CO₂ antropogénico en el fondo del océano, mediante tecnología ya conocida en la industria petrolera y otra más que tendría que ser desarrollada, en forma de líquido o de hidrato.

Antecedentes e Introducción

I. Almacenamiento intencional de CO₂ en el océano

El aumento de la concentración de CO₂ (7 GtCO₂/año) en la atmósfera debido a las emisiones antropogénicas ha llegado al océano aproximadamente de (2 GtC/año). En los últimos 200 años han llegado al océano 500 GtCO₂ de la atmósfera de las 1300 GtCO₂ emisiones antropogénicas totales. El CO₂ antropogénico corresponde principalmente a las capas superiores del océano y hasta ahora ha dado lugar a una disminución del pH de aproximadamente de 0.1 en la superficie del océano con casi ningún cambio en el pH en las profundidades. Algunos modelos predicen que la mayoría de CO₂ liberado a la atmósfera va a dar a océano durante varios siglos, como el CO₂ se disuelve en la superficie de los océanos se mezcla con las aguas profundas. Las tierras oceánicas cubren el 70% de la superficie de la Tierra con una profundidad promedio de alrededor de 3800 metros, por lo tanto no hay límite físico para la cantidad de CO₂ antropogénico que podría ser colocado en el océano. Sin embargo, la cantidad que se almacena en el océano por milenios depende del equilibrio con el ambiente oceánico. A través de los años, el CO₂ inyectado en los

océanos a gran profundidad se aproximará al mismo equilibrio, como si se liberará en la atmósfera. Se ha sustentado que las concentraciones atmosféricas de CO₂ en el rango de 350 a 1000 ppmv implica que $2,300 \pm 260$ a $10,700 \pm 1,000$ Gt de CO₂ antropogénico que eventualmente residirá en el océano.

El análisis de las observaciones y los modelos oceánicos concuerdan en que el CO₂ inyectado será aislado de la atmósfera por varios cientos de años y que la fracción retenida tiende a ser mayor mientras más profunda sea la inyección. Algunos conceptos adicionales para prolongar las retenciones de CO₂ incluyen la formación de hidratos de CO₂ sólidos y líquidos en los depósitos en el fondo del mar, y el aumento de la solubilidad del CO₂, por ejemplo la disolución de los carbonatos minerales. A través de los siglos, al mezclarse las aguas oceánicas se pierde el aislamiento del CO₂ inyectado así como el intercambio con la atmósfera. Esto sería gradual desde las grandes regiones del océano. Se sabe que no hay mecanismos para la liberación repentina o catastrófica para el CO₂ inyectado.

La inyección de unas pocas GtCO₂ producen un cambio medible en la química de los océanos en las regiones de inyección, mientras que la inyección de cientos de GtCO₂ puede producir eventualmente cambios mesurables en todo el volumen de los océanos.

Algunos experimentos muestran que al agregar CO_2 al mar puede dañar los organismos. Los efectos de elevación de los niveles de CO_2 han sido estudiados principalmente en escalas de tiempo de hasta varios meses en los organismos individuales que viven cerca de la superficie del océano. Los fenómenos observados incluye la reducción de las tasas de calcificación, reproducción, el crecimiento, el suministro de oxígeno circulatorio y la movilidad, así como un aumento de la mortalidad con el tiempo. En algunos organismos estos efectos se observan en respuesta a pequeñas adiciones de CO_2 . La mortalidad inmediata se espera cerca de los puntos de inyección de CO_2 de los depósitos. Los efectos crónicos se pueden establecer con un pequeño grado de acumulación de CO_2 a largo plazo, como puede suceder muy lejos del lugar de la inyección, sin embargo los efectos crónicos a largo plazo no han sido estudiados en los organismos de aguas profundas.

Los efectos del CO_2 sobre los organismos marinos tendrán consecuencias para el ecosistema; sin embargo, los experimentos que se hayan realizado en lo profundo no se sabrá las consecuencias al menos que se haga una evaluación preliminar de los efectos potenciales. Se espera que las consecuencias de los ecosistemas se incrementaran con el aumento de la concentración de CO_2 . También es claro como actualmente, las especies y los ecosistemas se adaptan al sostenido nivel elevado de CO_2 . Los controles químicos y biológicos de un proyecto de inyección, incluida la observación de la evolución espacial y temporal de la columna de CO_2 , ayudan a

evaluar la cantidad de materiales de liberación, la retención de CO₂ y de alguno de los posibles efectos ambientales.

Para la columna de agua y la liberación en el fondo del mar, la captura y la compresión/licuefacción, se cree que son los factores de mayor costo. Los costos de transporte (p.e., tuberías y transporte marino) se espera que sean el factor de mayor costo de acuerdo a la magnitud con que se aproxima a las profundidades del océano. Los costos de supervisión, los inyectores etc., se espera que sean pequeños en comparación con los anteriores. Si en la práctica se considera la disolución de carbonatos minerales, se podría hacer que el carbono almacenado que se conserva en el océano naturalmente desde hace 10,000 años, reduzca al mínimo los cambios de pH del océano y la presión parcial de CO₂, así se puede evitar la necesidad de separación parcial de CO₂. Para este enfoque se necesita tomar grandes cantidades de piedra caliza y materiales del océano.

Varios tratados mundiales y regionales sobre las leyes marinas, podrían ser relevantes para la liberación intencional del CO₂ en el océano pero la condición jurídica del almacenamiento de carbono intencional aún no ha sido decretada.

Aún no se sabe si se aceptará el almacenamiento deliberado de CO₂ en el océano, como parte de la estrategia de mitigación del cambio climático. El almacenamiento

oceánico en lo profundo podría ayudar a reducir el impacto de las emisiones de CO₂ sobre la biología de la superficie del océano pero a expensas de los efectos en la biología de lo profundo del océano.

Diversas tecnologías se han tomado en cuenta para permitir en los océanos aumentar el almacenamiento de CO₂ (**Fig. I**). Una opción, implica el almacenamiento de una corriente relativamente pura de dióxido de carbono que ha sido capturado y comprimido. Este CO₂ se puede colocar en un buque, se inyecta directamente en el océano y es depositado en el lecho marino. El CO₂ puede ser cargado en un barco, o bien podría ser dispersado por una tubería o transportado desde las plataformas fijas y así alimentar a un depósito de CO₂ en el lecho marino. Como los depósitos de CO₂ deben ser más profundos de 3 Km, donde el CO₂ es más denso que el agua. Cualquiera de estos enfoques podrían ser utilizados en conjunto con la neutralización de carbonato de minerales.

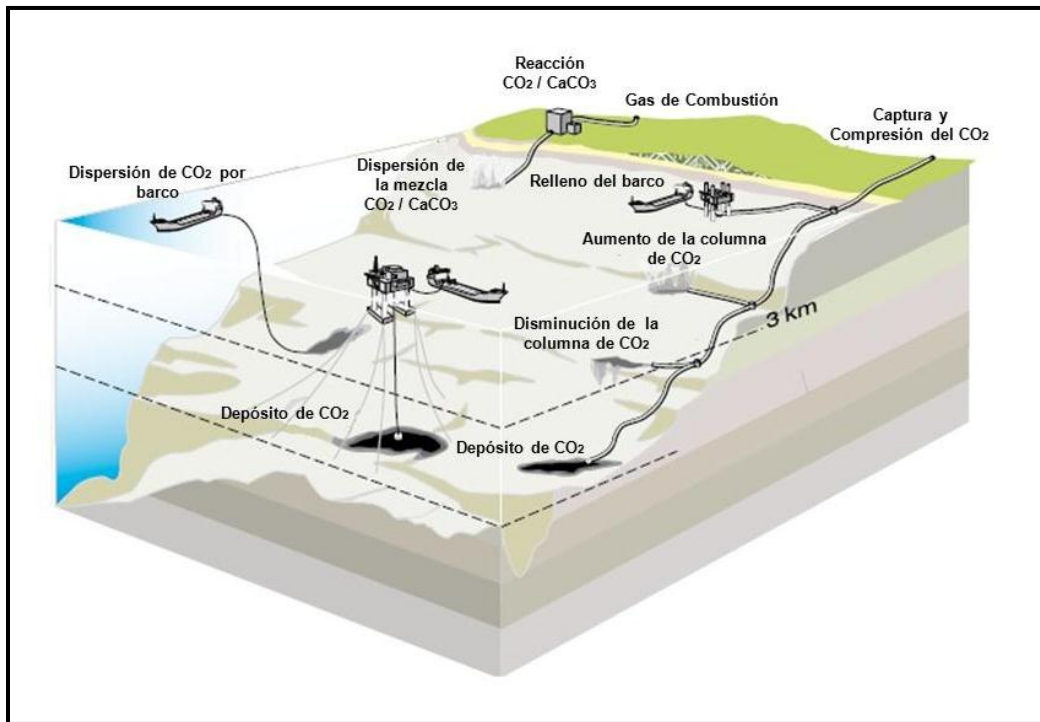


Fig. I Estrategias de almacenamiento oceánico

En la Fig. I se muestran algunas de las estrategias para almacenamiento, los depósitos de CO_2 deben estar en el lecho marino a una profundidad por debajo de 3000 m, debido a que el CO_2 líquido es más denso que el agua de mar que lo rodea. Después de la captura y compresión del CO_2 diferentes tipos de tubería de descarga que podrían ser utilizados desde un buque tanque donde se rellenarán de CO_2 para crear un depósito en el fondo del mar, también se puede ocupar una plataforma petrolera para que desde ese punto se desplace y forme otro depósito de CO_2 , en caso de se decida hacer una dispersión del CO_2 con carbonatos de calcio, también se dispersaría de la misma manera por tuberías “risers”, como se muestra.

La investigación, desarrollo y análisis de los conceptos de almacenamiento oceánico de CO₂ han progresado hasta considerar algunas preguntas y aspectos clave que podría afectar las perspectivas de almacenamiento oceánico, como opción de respuesta al cambio climático. El estudio del ciclo del carbono oceánico está siendo utilizado para calcular cuánto tiempo el CO₂ liberado en los océanos se mantendrá aislado de la atmósfera. Estas estimaciones se utilizan para evaluar la eficacia de los conceptos de almacenamiento oceánico (ver capítulo 2).

Los modelos numéricos del océano, indican que la colocación de CO₂ en el fondo del mar, aísla la mayor parte del CO₂ de la atmósfera durante varios siglos, se espera que a la larga el océano y la atmósfera se equilibren. En relación con la liberación de CO₂ a la atmósfera y la inyección directa de CO₂ en el océano, puede reducir las tasas máximas y de incremento del CO₂ durante los próximos siglos. (Tabla I; Fig. II y Fig. III).

La **Tabla I** considera la posibilidad de aumentar el almacenamiento de carbono en la biosfera terrestre. Dicho aumento, si es permanente, permitiría un aumento correspondiente en el total de las emisiones acumuladas. Esta tabla no toma en cuenta la disolución natural o construida de minerales de carbonato, lo que aumentaría el almacenamiento oceánico de carbono antropogénico. La cantidad en los océanos ya es mayor a 500 GtCO₂ (=440 GtCO₂ para 1994, más la absorción de

CO₂ desde ese momento). La cantidad a largo plazo del CO₂ almacenado en el fondo del océano es independiente de, si se libera a la atmósfera o a las profundidades del océano.

Tabla I. Cantidad de emisiones de CO₂ que residen en el océano después del equilibrio atmósfera-océano para diferentes concentraciones de estabilización atmosférica. El rango de incertidumbre representa la influencia de la sensibilidad del clima a la duplicación del CO₂ en el rango de 1.5°C a 4.5°C. (*Sabine et al., 2004*).

Estabilización de la concentración atmosférica (ppmv)	Total de la liberación acumulada de CO ₂ océano+atmósfera (GtCO ₂)	Cantidad de CO ₂ antropogénico almacenado en el océano, en equilibrio (GtCO ₂)
350	2880 ± 260	2290 ± 260
450	5890 ± 480	4530 ± 480
550	8350 ± 640	6210 ± 640
650	10,460 ± 750	7540 ± 750
750	12,330 ± 840	8630 ± 840
1000	16,380 ± 1000	10,730 ± 1000

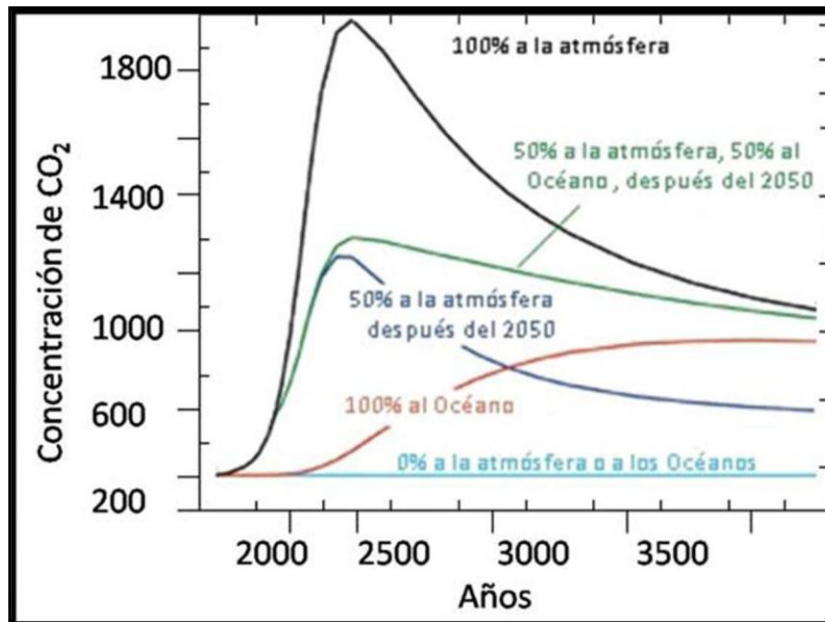


Fig. II Simulación atmosférica de CO₂ resultantes de la liberación de CO₂ a la atmósfera

La Fig. II muestra los resultados de la liberación de CO₂ a la atmósfera o la inyección en el océano a 3000 m de profundidad. Las emisiones siguen una trayectoria lógica con las emisiones acumuladas de 18,00 GtCO₂. Para este caso ilustrativo incluye el 100% de emisiones liberadas a la atmósfera que conduce a un pico en la concentración, el 100% de las emisiones que se inyecta en el océano y de las que no (p.e., otros enfoques de mitigación que se utilizan). Casos adicionales incluyen emisiones a la atmósfera al año 2050, seguido de 50% a la atmósfera o bien 50% en el océano después del 2050, 50% a la atmósfera después del 2050. Los resultados de la inyección del océano en la parte baja del pico en una concentración máxima de liberación atmosférica, pero más alto que si se utilizan otros enfoques de mitigación (p.e., energías renovables o permanentes de almacenamiento).

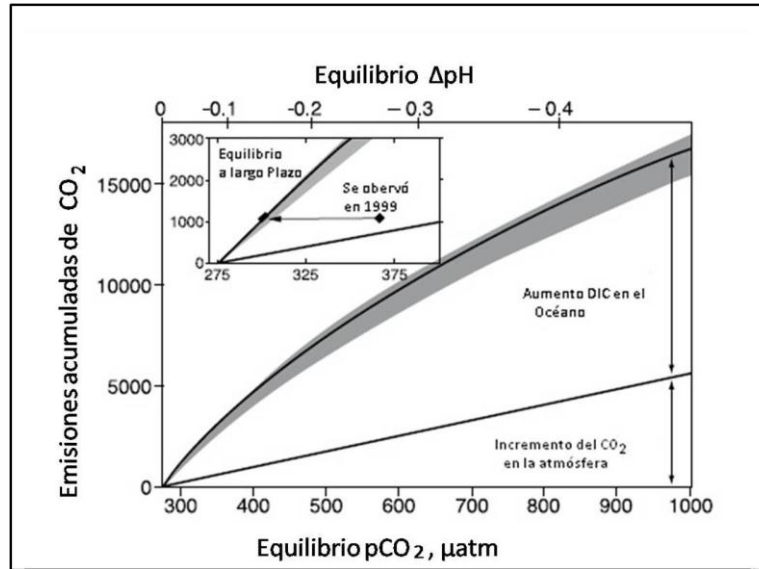


Fig. III División del equilibrio de CO_2 entre el océano y la atmósfera.

La Fig. III nos muestra en la escala de tiempo de miles de años que la mezcla completa de los océanos lleva a un reparto de las emisiones de CO_2 entre el océano y la atmósfera con la mayor parte de las emisiones en el tiempo que residen en el océano como carbono inorgánico disuelto. La partición de los océanos depende de forma no lineal de la concentración de CO_2 de acuerdo con el carbono de equilibrio químico (ver anexo) ha limitado la sensibilidad al cambio en la temperatura de la superficie del agua (como se muestra en el área gris, de un rango de sensibilidad climática de 1.5 a 4.5°C para la duplicación de CO_2) (Adaptación de Kheshgi *et al.*, 2005; Kheshgi, 2004). ΔpH evaluándose a partir de 275 ppm. Este cálculo es pertinente en la escala de tiempo de varios siglos, y no considera los cambios en la alcalinidad del océano que aumenta la absorción de CO_2 en el océano durante varios milenios (Archer *et al.*, 1997).

Ha habido una experiencia limitada con el manejo de CO₂ en las profundidades del mar que podrían servir de base para el desarrollo de las tecnologías de almacenamiento oceánico de CO₂, pero antes de que se ocupen estas tecnologías se requiere un mayor desarrollo y pruebas de campo. Asociado a que se requiere un mayor desarrollo, las estimaciones de los costos de las tecnologías de almacenamiento oceánico de CO₂, está aún en un estado muy primitivo; sin embargo el costo de las tecnologías actuales de dispersión se espera que sean bajos en comparación con los costos de captura de CO₂ y el transporte hasta el fondo del mar (pero eso no quiere decir que sean despreciables). Un factor importante es la proximidad a lo profundo del mar, porque las profundidades oceánicas son remotas a muchas fuentes de CO₂. Para el almacenamiento oceánico de CO₂ se requiere transporte por barco o por tuberías para aguas profundas así como los oleoductos y plataformas de perforación, especialmente en aplicaciones de aceite y gas, ya que están llegando cada vez a mayores profundidades, sin embargo aún no llegan al nivel o a la profundidad del océano pertinente para el almacenamiento de CO₂. Aparentemente no hay obstáculos técnicos insuperables para el almacenamiento de CO₂ en los océanos.

Poniendo directamente el CO₂ en las profundidades del océano ocasiona que el ambiente químico en las profundidades se vea alterado de inmediato, tomando en cuenta el concepto, de que la liberación es desde un punto, el cambio en la química

de los océanos sería mayor en este punto de ubicación de la liberación. Tomando en cuenta el entendimiento básico de los ecosistemas de aguas profundas, se podría dar el almacenamiento con una evaluación limitada y preliminar de los efectos potenciales de los ecosistemas.

Existen tecnologías para vigilar las actividades en aguas profundas. Estas prácticas de supervisión y verificación de almacenamiento oceánico depende de que, hasta el momento no se han desarrollado las tecnologías de almacenamiento oceánico las cuales deberían ser utilizadas para saber sobre los impactos ambientales que deben evitarse.

Un poco de más dióxido de carbono podría ser almacenado en el océano, con menos efectos en el CO₂ atmosférico y menos efectos adversos sobre el medio marino, la alcalinidad de los océanos podrían aumentar, mediante la disolución de carbonatos en agua de mar. Para el almacenamiento oceánico de CO₂, sigue habiendo cuestiones pendientes relativas a las consecuencias ambientales, la aceptación pública, las consecuencias de las leyes existentes, las salvaguardas y prácticas que necesitan ser desarrolladas y la poca comprensión que se tiene del almacenamiento oceánico de CO₂

II. Conocimientos referentes a oceanografía física y química

El océano, la atmósfera, las plantas y los suelos son los componentes del ciclo global del carbono y activamente el intercambio de carbono (Prentice *et al.*, 2001). El océano cubre el 71% de la superficie de la Tierra con una profundidad media de 3,800 m y contiene aproximadamente 50 veces la cantidad de carbono que figura actualmente en la atmósfera y aproximadamente 20 veces la cantidad de carbono que actualmente figura en plantas y suelos. El océano contiene mucho CO₂ debido a su gran volumen y porque el CO₂ se disuelve en el agua de mar para formar diferentes especies iónicas (ver anexos)

El aumento en el CO₂ atmosférico en los últimos siglos ha sido la conducción del CO₂ de la atmósfera a los océanos. Los océanos sirven como un importante sumidero de CO₂ emitido a la atmósfera, tomando en promedio alrededor de 7 GtCO₂/año (2GtC/año) durante 20 años desde 1980 hasta 2000 con la absorción de los océanos en los últimos 200 años se estima que sea >500 GtCO₂ (135 GtC) (Prentice *et al.*, 2001; Sabine *et al.*, 2004). En promedio la señal de CO₂ antropogénico es detectable a unos 1000 m de profundidad y se ausenta casi en la totalidad en las profundidades del océano, esto se debe a la lentitud de intercambio entre la superficie del mar y las aguas profundas.

La **Fig. IV** muestra el modelado atmosférico de CO_2 y el cambio de pH promedio horizontal impulsado por un escenario de emisiones de CO_2 : atmosféricas de CO_2 de hasta 2000 a 2100, y la curva logística se extiende más allá de 2100 con 18,000 GtCO_2 las emisiones acumuladas desde 2000 en adelante (comparables a las estimaciones de los recursos de combustibles fósiles-carbón. Desde el año 1800, el pH de la superficie del océano ha disminuido alrededor de 0.1 unidades de pH (De un promedio inicial de la superficie del océano de aproximadamente 8.2) y CO_3^{2-} se ha reducido cerca de $40 \mu\text{mol Kg}^{-1}$. Existen varias escalas de pH utilizadas por los químicos y biólogos del océano para caracterizar el contenido de iones de hidrógeno de agua de mar, pero el ΔpH calculado en diferente escala varía poco de escala a escala (Brewer *et al.*, 1995).

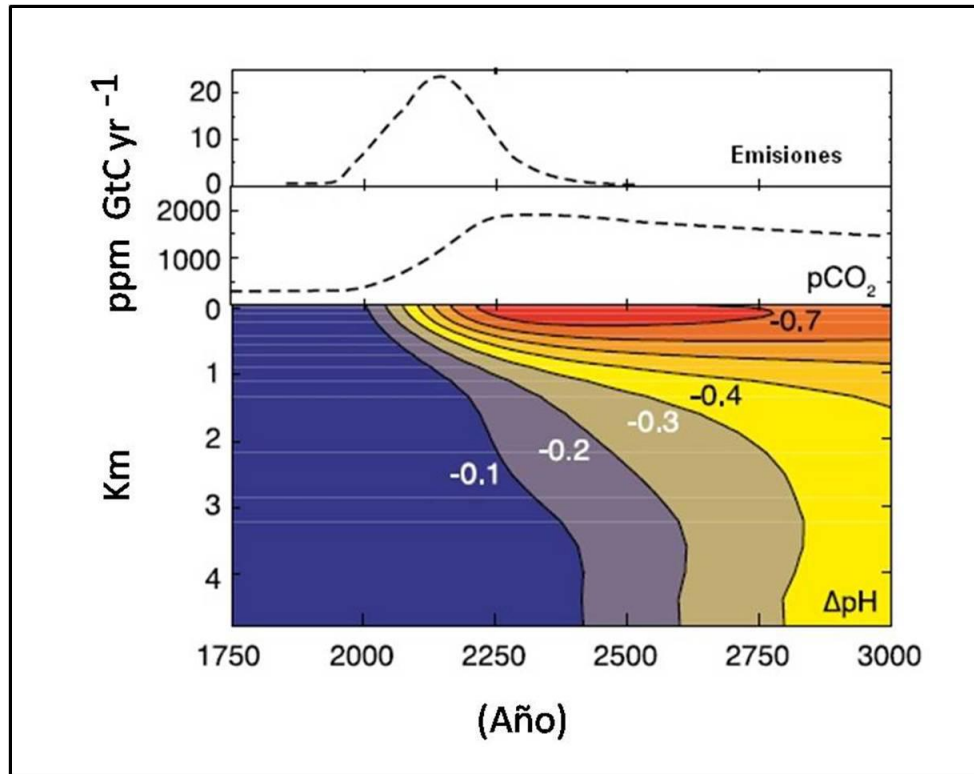


Fig. IV. Cambios en el pH del océano simulado de la liberación de CO_2 a la atmósfera.

La captación en el océano de CO_2 antropogénico ha dado lugar a una perturbación del entorno químico principalmente en aguas de la superficie del océano. La creciente concentración del CO_2 en los océanos lleva a la disminución de la concentración de iones de carbonato y el aumento de la actividad de iones de hidrógeno (ver anexo). El aumento del CO_2 en la atmósfera es de alrededor de 280 ppm en 1800 a 380 ppm en el 2004, esto ha provocado un descenso medio en la superficie de los océanos de unos 0.1 unidades de pH ($\Delta\text{pH}=-0.1$) de un promedio inicial de pH de la superficie del océano de aproximadamente 8.2. El aumento de CO_2

atmosférico se traducirá en un nuevo cambio en la química de las aguas superficiales del océano que finalmente llegará a las profundidades (**Figura IV**). La perturbación antropogénica de la química del océano es mayor en las capas superiores, donde la actividad biológica es más alta.

La mayoría del dióxido de carbono liberado a la atmósfera o al océano eventualmente va a residir al océano, así la química del océano se equilibra con la atmósfera. Por lo tanto la estabilización de la concentración atmosférica de CO_2 a niveles por encima del nivel natural de 280 ppm, implica la adición a largo plazo, de dióxido de carbono al océano. En el equilibrio, la fracción de un incremento de CO_2 liberado que reside en el mar depende de la concentración atmosférica de CO_2 (**Tabla 1.2, Fig. III**).

La capacidad de los océanos para absorber CO_2 en equilibrio con el ambiente es una función de la química del agua de mar. La velocidad a la que esta capacidad puede ser puesta en juego es en función del tipo de mezcla que hay en el océano. En la escala de tiempo de décadas o siglos, el intercambio de carbono inorgánico disuelto entre aguas superficiales del océano es la principal barrera que limita la velocidad de absorción de los océanos del CO_2 atmosférico. Durante muchos siglos, el cambio en el carbono inorgánico disuelto se mezcla en todo el volumen de los océanos, así contienen la mayor parte de las emisiones de CO_2 acumuladas a la

atmósfera/sistema oceánico (**Tabla I; Fig. III**). Durante mucho tiempo (milenios) la disolución de CaCO_3 provoca una fracción aún mayor que la del CO_2 liberado (85-92%) que va a residir en el océano (Archer *et al.*, 1997).

Tanto los procesos biológicos y físicos que conducen a la distribución ya observada del pH y su variabilidad en los océanos de todo el mundo (**Fig. 1.1**). A medida que hay un tránsito desde el Océano Atlántico a la cuenca del Pacífico, las aguas profundas del océano acumulan alrededor del 10% más del dióxido de carbono inorgánico disuelto, principalmente por la oxidación de materia orgánica que está hundida. (**Fig. 1.2**).

Capítulo I

Enfoques de la liberación

de CO₂ en el Océano

1.1 Enfoques de la liberación del CO₂ que ha sido capturado, comprimido y transportado

2.1.1 Enfoque Básico

El concepto básico del Almacenamiento de CO₂ intencional en el océano es tomar una corriente de CO₂ que ha sido capturado y comprimido, y lo transportan a las profundidades del océano para la liberación o por encima del lecho marino. Una vez liberado, el CO₂ se disuelve en el agua de mar que la rodea, se dispersa y se vuelve parte del ciclo del carbono oceánico.

Marchetti (1977) propuso por primera vez la inyección de CO₂ licuado en las aguas que fluyen por el umbral del Mediterráneo en la mitad de la profundidad del

Atlántico Norte, donde el CO₂ se aísla de la atmósfera durante siglos. Este concepto se basa en el intercambio lento de aguas profundas del océano con aguas de la superficie al aislar el CO₂ de la atmósfera. La eficacia del almacenamiento oceánico dependerá de cuánto tiempo permanece aislado el CO₂ de la atmósfera. A través de los siglos y milenios, el CO₂ liberado a las profundidades del océano se mezcla en los océanos y afecta a la concentración del CO₂ en la atmósfera. El objetivo es transferir el CO₂ a las aguas profundas, porque el grado de aislamiento de la atmósfera en general, aumenta con la profundidad en el océano. Se han propuesto métodos para inyectar el CO₂ por debajo de la termoclina¹ para un almacenamiento más eficaz. Dependiendo de los detalles de la liberación tanto locales como de la topografía del fondo del mar, el flujo de CO₂ podría ser diseñado para disolverse en el océano o hundirse para formar depósitos en el lecho marino. El CO₂ disuelto en el agua de mar a altas concentraciones puede formar una nube densa o hundirse a lo largo del lecho marino. Si la liberación es, a una profundidad bastante grande, el CO₂ líquido se hundirá y podría acumularse en el fondo del mar como una fosa que contiene una mezcla de líquido e hidrato.

¹ La termoclina es la capa del océano de alrededor de 100 y 1000 m de profundidad, que está firmemente estratificada por gradientes de temperatura y densidad, por lo tanto inhibe la mezcla vertical. Los gastos de la mezcla vertical en la termoclina pueden ser alrededor de 1000 veces menos que el fondo del mar. Esta zona de mezcla es lenta, actuaría como una barrera para frenar la desgasificación de CO₂ liberado en las profundidades del océano a la atmósfera.

A corto plazo, las tuberías fijas parecen ser los métodos más viables para la liberación del CO₂ en el océano, basándose en la tecnología que ya se encuentra disponible en el comercio.

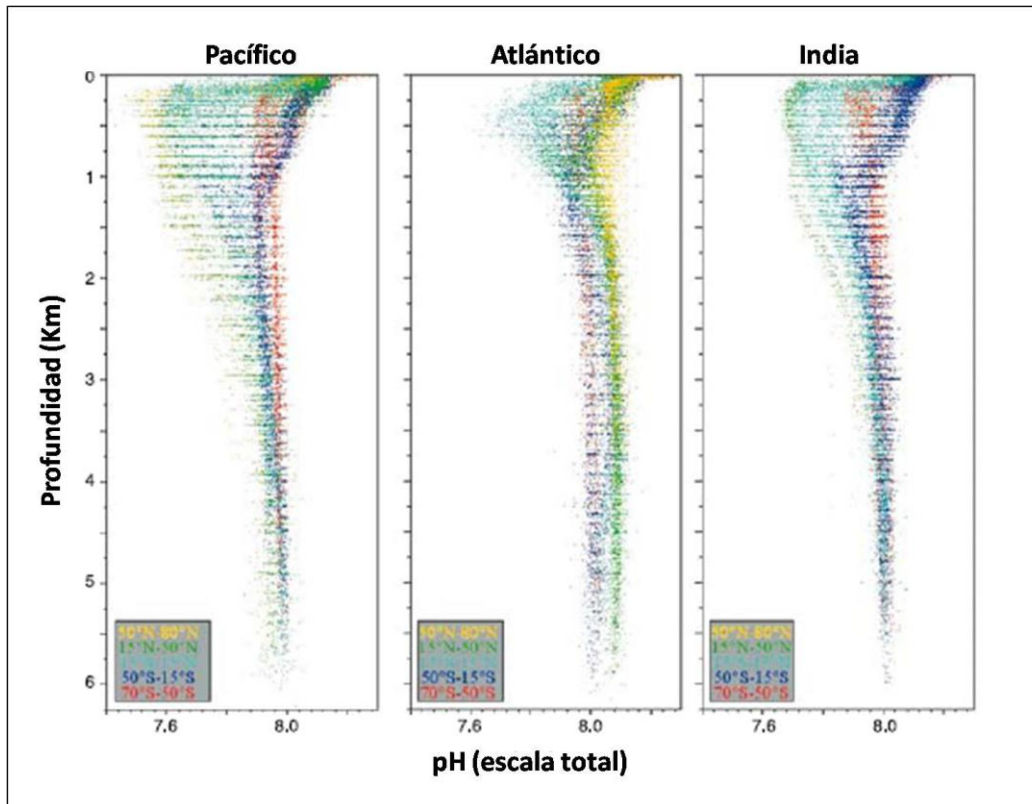


Fig. 1.1 Variación en el pH del océano abierto para la década de 1990

La Fig. 1.1 muestra la variación en el pH del océano (que se muestra en la escala del hidrógeno total; datos de *Key et al., 2004*). En esta figura, los océanos son separados en grupos. Los tres cuadros están a la misma escala y al mismo color de la banda de latitud norte para ilustrar los cambios de pH hacia el sur de las aguas intermedias. Los valores pre-industriales de superficie habrían sido de aproximadamente 0.1 unidades de pH mayor que en la década de 1990.

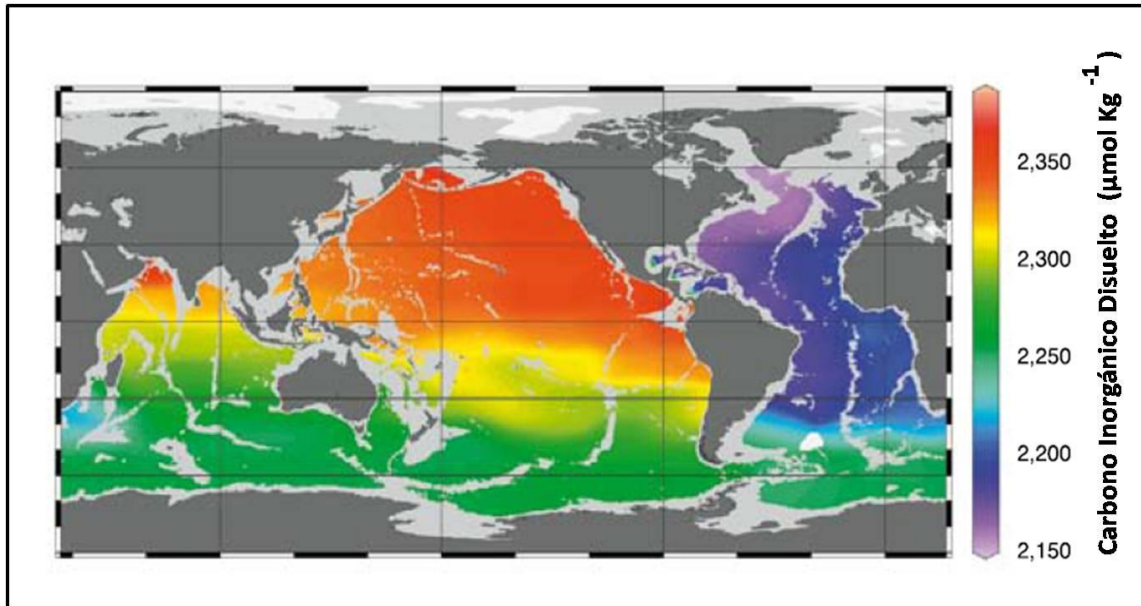


Fig. 1.2 Variación natural de la concentración total de carbono inorgánico disuelto en 3000 m de profundidad (datos de *key et al., 2004*).

En la **Fig. 1.2** muestra que las concentraciones de carbono del Océano aumentan aproximadamente un 10% de las aguas del océano profundo y el tránsito desde el Norte del Océano Atlántico, debido a la oxidación del carbono orgánico en el océano profundo.

2.1.2 Estado de desarrollo

Hasta la fecha, la inyección de CO₂ en el agua de mar sólo ha sido investigada en el laboratorio, a pequeña escala en los experimentos *in-situ*, y en algunos modelos. A una mayor escala los experimentos *in-situ* no se han llevado a cabo.

Se formó un grupo internacional con participación de ingenieros, oceanógrafos y ecologistas de 15 instituciones de los Estados Unidos, Noruega, Japón y propusieron un experimento *in-situ* para ayudar a evaluar la viabilidad del almacenamiento oceánico de CO₂ como un medio para mitigar los aumentos atmosféricos. Este fue un estudio en colaboración de los agentes físicos, químicos y de los cambios biológicos asociados con la inyección directa de CO₂ en el océano (Adams *et al.*, 2002). El proyecto para inyectar CO₂ en un campo experimental en el océano, consistiría en inyectar menos de 60 toneladas de puro dióxido de carbono líquido en las profundidades del océano cerca de Keahole en la costa de Kona de la isla de Hawai. Este experimento habría sido la liberación intencional de CO₂ más grande en la columna de agua del océano que se haya realizado. La prueba tendría lugar en el agua a unos 800 m de profundidad, en un período de dos semanas durante el verano del 2001. El costo total del proyecto iba ser cerca de 5 millones de dólares. Una tubería de acero pequeña de unos 4 cm de diámetro, debía haber sido desplegada desde un barco hasta la profundidad de la inyección, con una breve sección de tubería de descanso en el fondo del mar para facilitar la recopilación de datos. El CO₂ líquido se dispersaría a través de un inyector, con gotas de CO₂ brevemente ascendente desde el punto de inyección mientras se disuelve en el agua de mar. Sin embargo el proyecto se encontró con la oposición de organizaciones ecologistas y nunca fue capaz de adquirir la totalidad de los permisos necesarios tanto en el presupuesto como en las fechas previstas (de Figueiredo, 2002).

Después de esta experiencia, el grupo desarrolló un plan para arrojar 5.4 toneladas de CO₂ líquido a una profundidad de 800 metros de la costa de Noruega, y controlar su dispersión en el Mar de Noruega. El control de contaminación concedió un permiso para la realización del experimento. El ministro de medio ambiente, decidió revisar la decisión de las autoridades del control de contaminación de Noruega. Así que el Ministro de Medio ambiente anunció que el proyecto no seguiría adelante. A una menor escala, varios experimentos científicos (menores de 100 litros de CO₂), han sido ejecutados (Brewer *et al.*, 1999, Brewer *et al.*, 2005) y los permisos necesarios también se han publicado para los experimentos dentro de código marino.

2.1.3 Comportamiento básico del CO₂ liberado en diferentes formas

El comportamiento en el campo del CO₂ liberado en el mar, depende de las propiedades físicas del CO₂ (ver anexo) y el método para la liberación. El CO₂ disuelto aumenta la densidad del agua de mar (p. e, Bradshaw, 1973; Song *et al.*, 2005) y esto afecta el transporte y la mezcla. El campo cercano puede ser definido como aquella región en la que es importante tener los efectos de las emisiones de CO₂ y los cambios inducidos por la densidad de la dinámica de los fluidos del océano. El tamaño de la región depende de la escala y del diseño de la liberación de CO₂.

La dinámica de la columna del CO₂ dependerá de la forma en que se libere en la columna de agua del océano. El CO₂ puede ser inicialmente en forma de gas, líquido, sólido o hidrato de sólido. Todas estas formas de CO₂ se disuelven en agua de mar, a un determinado tiempo (**ver anexo**). El ritmo de disolución del CO₂ en el agua del mar es muy variable y depende de la forma (gas, líquido, sólido o hidrato), la profundidad y la temperatura de la eliminación, y las velocidades del agua local. A mayores ritmos de flujo aumenta el ritmo de disolución.

Gas.-El CO₂ podría ser lanzado como un gas por encima de unos 500 m de profundidad (**ver anexo Fig. A 1.2**). Por debajo de esta profundidad, las presiones son demasiado grandes para que el CO₂ exista como un gas. Las burbujas de gas, son menos densas que el agua de mar que la rodea por lo que tienden a elevarse hacia la superficie, disolviéndose a una velocidad radial de alrededor de 0.1 cm/ hr (0.26 a 1.1 μ mol cm⁻² s⁻¹; Teng *et al.*, 1996). En las aguas más frías cerca de 9°C, se podría formar una película de hidrato de CO₂ en la pared de la burbuja. La difusión del CO₂ podría producir burbujas gaseosas que son lo suficientemente pequeñas para disolverse completamente antes de llegar a la superficie.

Líquido.- Por debajo de unos 500 m de profundidad, el CO₂ puede existir en el océano como un líquido. Aproximadamente por encima de los 2500 m de profundidad, el CO₂ es menos denso que el agua de mar, por lo que el CO₂ líquido

liberado a 2500 m tendería a subir hacia la superficie. Porque el agua de la mayoría de los océanos en este rango de profundidad es más frío de 9°C, en la pared de las gotas tiende a formarse un hidrato de CO₂. Bajo estas condiciones, el radio de la gota reducirá a una velocidad de alrededor de 0.5 cm/hr ($=3\mu\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; Brewer *et al.*, 2002). Bajo estas condiciones, una gota de 0.9 cm de diámetro, se elevaría a unos 400 metros dentro de una hora antes de disolverse por completo, el 90% de su masa se pierde en los primeros 200 m (Brewer *et al.*, 2002). Así los inyectores de CO₂ pueden ser diseñados para producir gotas que se disuelvan a unos 100 m de la profundidad de la liberación. Si la gota alcanza aproximadamente 500 m de profundidad, se convertiría en una burbuja de gas. El CO₂ es más compresible que el agua de mar, por debajo de 3000 m aproximadamente, el CO₂ líquido es más denso que el agua que lo rodea y tiende a hundirse. Los inyectores de CO₂ podrían ser modificados para producir gotas más grandes que se hundan hasta el fondo del mar, o de pequeñas gotas que se disuelvan en el agua de mar antes de ponerse en contacto con el lecho marino. Se espera que las mezclas naturales del océano y el movimiento de las gotas puedan evitar la concentración de CO₂ disuelto y que se acerque a la saturación, excepto el CO₂ líquido que se ha colocado intencionalmente en las depresiones topográficas del lecho marino.

Sólido.- El CO₂ sólido es más denso que el agua de mar y por lo tanto tiende a hundirse. Las superficies sólidas de CO₂ se disuelven en el agua de mar a una

velocidad de aproximadamente 0.2 cm/hr (deducción de Aya *et al.*, 1997). Así, pequeñas cantidades de CO₂ sólido se disuelve por completo antes de llegar al fondo del mar, grandes masas podrían llegar al fondo marino antes de la disolución completa.

Hidrato.- El Hidrato es una forma de CO₂ en el que un tipo del cuerpo de las moléculas de agua rodea a cada molécula de CO₂. Se puede formar en las aguas del océano por debajo de unos 400 m de profundidad. Un hidrato de CO₂ cristalino formado totalmente es más denso que el agua de mar y tiende a hundirse (Aya *et al.*, 2003). La superficie de esta masa se disuelve a una velocidad similar a la del CO₂ sólido, alrededor de 0.2 cm/hr (0.47 a 0.60 μm/s : Rehder *et al.*, 2004; Teng *et al.*, 1999), y por lo tanto se podría producir gotas que se disuelven totalmente en el agua de mar o se hundan hacia el fondo. El hidrato puro de CO₂ es un sólido duro y cristalino que no fluiría a través de una tubería, sin embargo como una pasta compuesta de hidrato y agua de mar puede ser extruido y esto tendrá un ritmo de disolución intermedia entre las gotas de CO₂ y el hidrato de CO₂ puro.

2.1.4 Comportamiento del CO₂ inyectado cerca del campo de inyección: columnas ricas de CO₂

Mientras que el CO₂ sale del campo de inyección al agua enriquecida en una profundidad determinada por su densidad. Los océanos son en general de forma estable estratificada y la densidad aumenta con la profundidad. El agua tiende a moverse hacia arriba o hacia abajo hasta que llegan a las aguas de la misma densidad, entonces no hay fuerzas de empuje para inducir mayor movimiento.

La dinámica de las columnas ricas de CO₂ determinan tanto la profundidad a la que el CO₂ abandona el medio ambiente del campo de inyección y el importe de la disolución inicial (y por consiguiente la cantidad de cambio de pH). Cuando el CO₂ se libera en cualquiera de sus formas en el agua salada, se puede mover hacia arriba o hacia abajo dependiendo de, si el CO₂ es más o menos denso que el agua de mar circundante. El impulso de la transferencia de las fuerzas de arrastre de las gotas de CO₂ a la columna circundante de agua que produce el movimiento en el agua adyacente, al principio en la dirección del movimiento de las gotas. Simultáneamente, el CO₂ se disuelve en el agua que lo rodea, haciendo que el agua circundante sea más densa y con más probabilidad a hundirse. A medida que el CO₂ se desplaza, el agua enriquecida se mezcla con el agua circundante que es menos enriquecida en CO₂, conduciendo a la disolución adicional y disminuyendo la diferencia de densidades entre el agua enriquecida de CO₂.

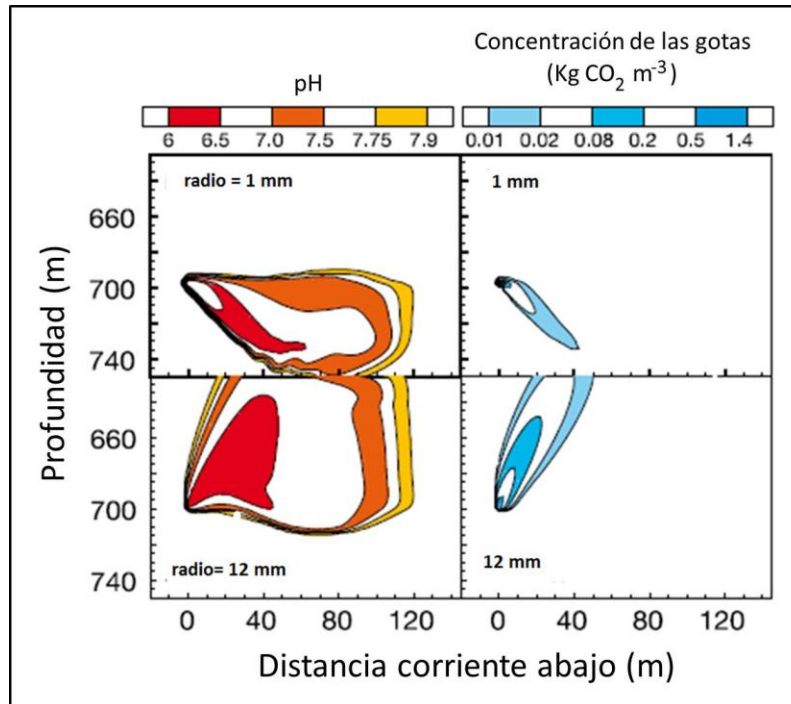


Fig. 1.3 Simulación de las columnas de agua de mar enriquecida con CO₂

En la Fig. 1.3 muestra en los cuadros de la izquierda; indicaciones del pH y las columnas de las gotas de CO₂ en los cuadros de la derecha, indica KgCO₂/m³, los cuadros que se crean por la inyección de 1 cm y 12 cm de gotas de CO₂ líquido (superior e inferior, respectivamente) en el océano por los inyectores fijos (el tiempo transcurrido es de 30 min; el ritmo de inyección es de 1.0 KgCO₂/s; la velocidad de las corrientes marinas es de 5 cm/s; (Alendal y Drange, 2001). Al variar el tamaño de la gota la columna tiende a hundirse (cuadros superiores) o aumentar (cuadros inferiores).

Las emisiones de CO₂ podrían ser modificadas para producir columnas de CO₂ con diferentes características (Chen *et al.*, 2003; Sato y Sato, 2002; Alendal y Drange 2001; Crounse *et al.*, 2001; Drange *et al.*, 2001; **Fig. 1.3**). Los modelos elaborados indican que las emisiones de pequeñas gotas a bajas velocidades producen pequeñas columnas de liberación de gotas grandes a ritmos muy rápidos. Cuando el CO₂ es más denso que el agua de mar, las gotas son de mayor tamaño y esto permite que el CO₂ se hunda mucho más profundo. El CO₂ inyectado en las profundidades intermedias podría aumentar la densidad del agua enriquecida de CO₂, lo suficiente para generar una columna que se hunda y que llevaría al CO₂ a lo profundo del océano. Las fuerzas aparentes de Coriolis operan en las columnas de este tipo, girando hacia la derecha en el Hemisferio Norte y hacia la izquierda en el Hemisferio Sur. Los efectos de la canalización de los cañones submarinos u otras características topográficas podrían ayudar a dirigir las columnas densas a una mayor profundidad con un mínimo de disolución (Adams *et al.*, 1995).

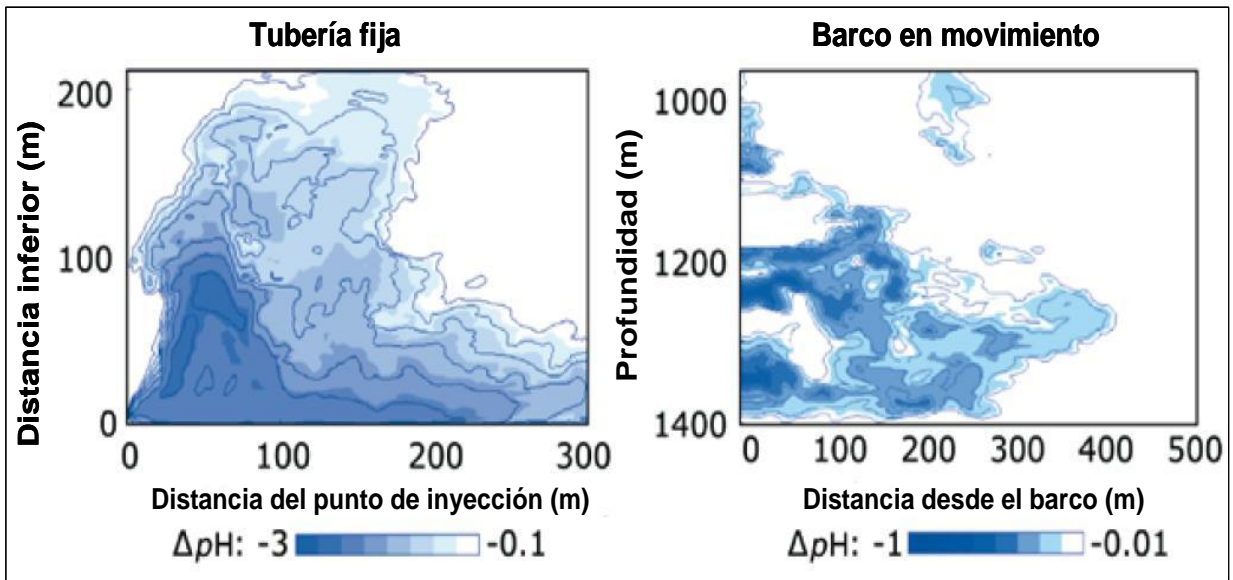


Fig. 1.4 Simulación de columnas (Chen et al., 2005) creadas por la inyección de CO₂ líquido en el océano desde una tubería fija y un barco en movimiento

En la Fig. 1.4 a la izquierda nos muestra las columnas creadas por la inyección de CO₂ líquido en el océano desde una tubería fija y en la derecha realizadas por un barco en movimiento a una velocidad de 100 Kg/s (aproximadamente igual a la de CO₂ de carbón de 500 MW de una central eléctrica). Cuadro de la izquierda: nos muestra la inyección a 875 m de profundidad (12 m del fondo del mar) con una velocidad de las corrientes oceánicas de 2.3 cm/s¹. Cuadro derecho: nos muestra la inyección a 134 m de profundidad de un barco que se mueve a una velocidad de 3 m/s¹. Notar la diferencia en las escalas de pH; las perturbaciones del pH son más pequeñas en el barco en movimiento de simulación que en la tubería fija.

2.1.5 Comportamiento del CO₂ lejos del campo de inyección

El campo lejano de inyección es definido como la región en la cual la concentración de CO₂ añadido es bastante baja, tal que el aumento de la densidad resultante no afecta significativamente el transporte, y el CO₂ puede ser considerado un trazador pasivo del océano. Normalmente, esto se aplicaría a pocos kilómetros de un punto de inyección entre el agua de mar y el agua enriquecida, pero si el CO₂ se libera en el fondo del mar y es guiado a lo largo de la topografía, la concentración puede seguir siendo alta e influir en el transporte para varias decenas de kilómetros. El CO₂ es transportado por las corrientes oceánicas y se somete a una nueva mezcla y disolución con otras masas de agua. La mayor parte de esta mezcla y el transporte se produce a lo largo de superficies de densidad casi constante, debido a que las fuerzas de empuje inhiben la mezcla vertical en un fluido estratificado. Con el tiempo, la liberación del CO₂ se vuelve más diluida, pero esto afecta a volúmenes cada vez mayores de agua. El concepto de la inyección al mar desde un barco de remolque en movimiento y una tubería rastreadora fue desarrollado para reducir al mínimo los impactos ambientales locales, acelerando la disolución y dispersión al momento de inyectar el CO₂ (Ozaki, 1997; Minamiura *et al.*, 2004). Un barco en movimiento podría ser utilizado para producir una columna de agua de mar con concentraciones de CO₂ relativamente diluidas (Fig. 1.4 y Fig. 1.5). En la capa superior del océano donde el CO₂ es menos denso que el agua de mar, y si los inyectoros diseñados para producir gotas a una escala milimétrica generarían columnas de CO₂ que deberían aumentar en al menos 100 m.

En general los modelos de circulación oceánica se han utilizado para predecir los cambios en la química de los océanos como consecuencia de la dispersión de CO₂ inyectado para ejemplos hipotéticos de almacenamiento oceánico (p.e, Orr, 2004). Wickett et al. (2003) estima que la inyección en las profundidades del océano a una velocidad de 0.37 GtCO₂/año (=0.1 GtC/año) durante 100 años producirá un $\Delta\text{pH} < 0.3$ en volumen equivalente de agua de mar a 0,01% o menos del volumen total del océano (**Fig. 1.6**). Para este ejemplo, por cada GtCO₂ lanzado a las profundidades del océano, a menos de 0.0001%, 0.001% y el 0.01% aproximadamente del volumen de los océanos daría un ΔpH inferior a -0.3, -0.2 y -0.1 de pH respectivamente. Caldeira y Wickett (2005) predijo que los volúmenes de agua sometidos a una serie de cambios en el pH por las emisiones atmosféricas y de varias vías de estabilización del carbono, incluyendo la vía de inyección directa de CO₂ en las profundidades del océano, fueron asumidas para proporcionar el 10% o el 100% del esfuerzo total de mitigación necesaria para estabilizar el CO₂ atmosférico de acuerdo a la vía WRE550 (**Fig. 1.7**). Esto supone un escenario de producción de CO₂ en el que todos los recursos de combustibles fósiles se queman en última instancia. Las simulaciones en las que la inyección del océano proporciona el 10% del esfuerzo total de mitigación, dando como resultado cambios significativos en el pH del océano en el año 2100, más de aproximadamente 1% del volumen de los océanos (**Fig. 1.7**). Para el año 2300, habrá disminuido el ritmo de inyección, pero antes el carbono inyectado ya se habrá extendido por gran parte del océano resultando en una reducción adicional de 0.1 unidades de pH en el pH del océano

durante la mayor parte del volumen del océano en comparación con la línea WRE550 (Fig. 1.7).

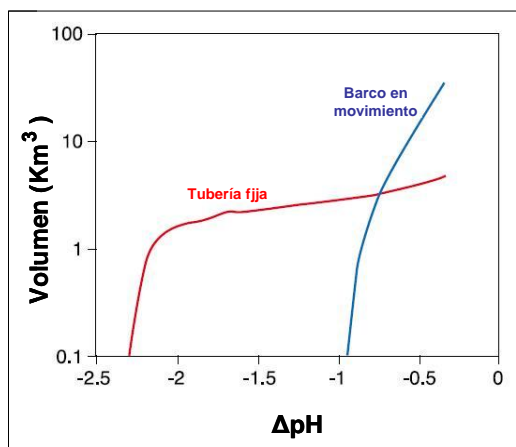


Fig. 1.5 Variación del volumen de agua con respecto al en la inyección de CO₂ por una tubería fija y un barco

En la Fig. 1.5 muestra que el ΔpH es menor que el valor mostrado en el eje horizontal para las simulaciones que se muestran en la Fig 1.4 correspondiente a emisiones de CO₂ en una planta de energía de 500 MW. La simulación de una tubería fija produce una región con un $\Delta\text{pH} < -1$, sin embargo, el barco en movimiento dispersa al CO₂ mucho más ampliamente, ayuda a evitar en gran medida los cambios en el pH de esta magnitud.

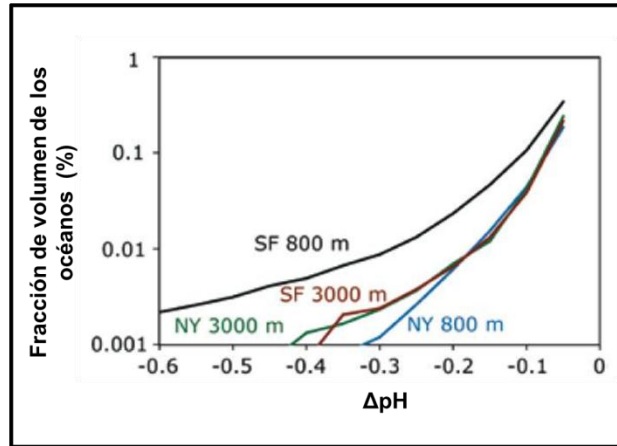


Fig. 1.6 Volumen estimado de las perturbaciones del pH de dos cuencas a escala (Wickett et al., 2003).

En la **Fig. 1.6** Se muestra la simulación de la fracción del volumen mundial de los océanos con una ΔpH inferior a la cantidad que aparece en el eje horizontal, después de 100 años de la realización de la inyección simulada a un ritmo de $0.37 \text{ GtCO}_2/\text{año}$ ($=0.1 \text{ GtC/año}$) en cada uno de los cuatro puntos diferentes (dos diferentes profundidades, cerca de Nueva York y San Francisco). Los resultados del modelo indican, por ejemplo que la inyección de CO_2 a este ritmo en un solo lugar durante 100 años se puede esperar que produzca un volumen de agua de mar con un $\Delta\text{pH} < -0.3$ unidades en el 0.01% o menos del volumen total del océano (0.01% del océano está a unos 10^5 km^3). Al igual que con otras simulaciones de inyección directas de CO_2 en el océano, los resultados de la capa superior del océano (p.e., 800 m) tienden a ser más específicos en el sitio de inyección como los resultados de las profundidades del océano (p.e. 3000m).

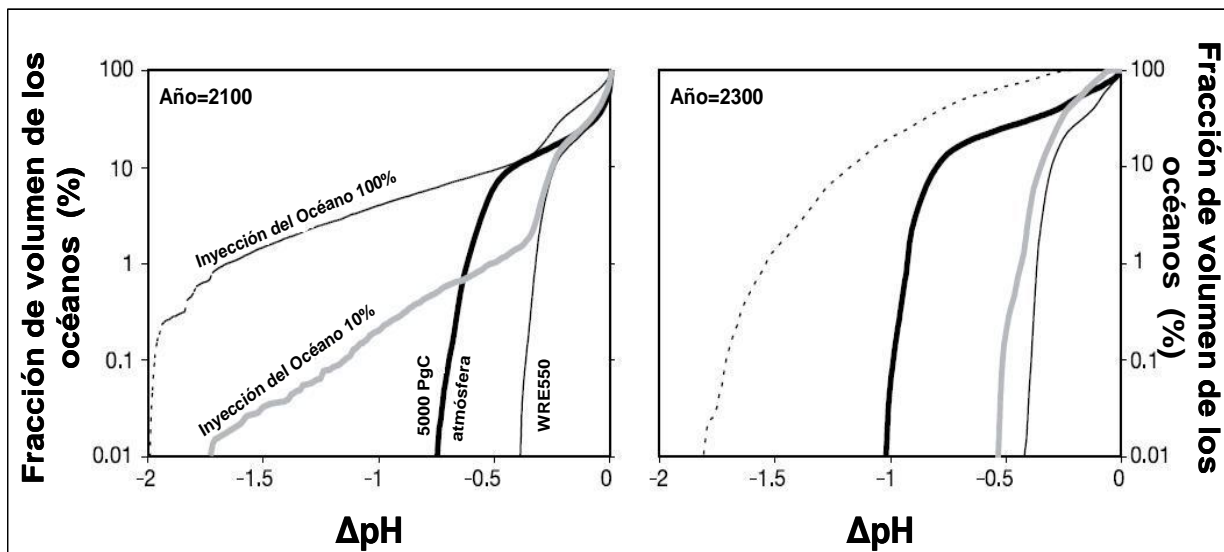


Fig. 1.7 Volumen estimado de las perturbaciones del pH a escala mundial

La Fig. 1.7 Muestra la perturbación del pH para ejemplos hipotéticos en los que la inyección de CO₂ en el interior del océano proporciona el 100% o el 10% del esfuerzo de mitigación necesarias para pasar de una curva logística de las emisiones de forma cumulativa a la liberación de 18,000 GtCO₂ (=GtCO) en consecuencia con la estabilización de las emisiones de CO₂ en la atmósfera en 550 ppm de acuerdo con la vía de WRE550 (Wigley et al., 1996). Las curvas muestran la fracción de volumen de los océanos simulados con una reducción del pH mayor que la cantidad indicada en el eje horizontal. Para el caso de 10%, en el año 2100, los ritmos de inyección son altos y cerca del 1% del volumen de los océanos tiene una reducción considerable del pH y en el año 2300, los ritmos de inyección son bajos, pero el CO₂ inyectado previamente hace que el pH del océano haya disminuido en alrededor de 0.1 unidades por debajo del valor producido por una vía WRE550 atmosférica de

CO₂ en la falta de liberación de CO₂ directamente en el océano (Caldeira y Wickett, 2005)

2.1.6 Comportamiento de los depósitos de CO₂ en el lecho marino

El almacenamiento a largo plazo del dióxido de carbono podría ser más eficaz si el CO₂ se almacena en el fondo del lecho marino en forma líquida o de hidrato por debajo de los 3000 metros, donde el CO₂ es más denso que el agua del mar (ver anexo, propiedades físicas del CO₂; Ohsumi, 1995; Shindo *et al.*, 1995). El dióxido de carbono líquido se podría introducir en la profundidad para formar depósitos de CO₂ en el lecho marino. Alternativamente el hidrato de CO₂ podría ser creado en un aparato destinado a producir un montón de hidratos o fosas de hidratos en el lecho marino. Hasta la fecha, el concepto de los depósitos de CO₂ en el fondo del mar se ha investigado sólo en el laboratorio a pequeña escala (decenas de miles de litros), en los experimentos *in situ* y en los modelos numéricos. A una mayor escala los experimentos *in situ* no se han llevado a cabo.

Los depósitos de CO₂ líquido o hidrato en el fondo del mar podría aumentar el aislamiento, sin embargo, en ausencia de una barrera física el CO₂ se disuelve en el agua suprayacente. En este aspecto, la mayoría de las propuestas de disposición del lecho marino pueden ser vistas como un medio de “tiempo de liberación retardada” del CO₂ en el océano.

Por lo tanto, muchas cuestiones relevantes a las opciones de fondo del mar, especialmente la medida de comportamiento sobre el terreno, se verán en las secciones referentes a la liberación de CO₂ en la columna de agua.

El CO₂ liberado en el lecho marino más profundo de 3 Km es más denso que el agua circundante del mar y se espera que para llenar depresiones topográficas, se acumule como un depósito de CO₂ sobre el cual se formará una capa fina de hidrato. Esta capa de hidrato retrasaría la disolución, pero no quiere decir que el depósito cubriría el agua. El hidrato se disuelve en el agua que lo cubre (o se hunde hasta el fondo del depósito de CO₂), pero la capa de hidrato se renueva continuamente a través de la formación de nuevos cristales (Mori, 1998). Los experimentos de laboratorio (Aya *et al.*, 1995) y los pequeños experimentos (Brewer *et al.*, 1999) hechos a profundidades oceánicas muestran que el almacenamiento en aguas profundas de CO₂ conduciría a la formación de hidratos de CO₂ (luego la disolución)

Las predicciones del buen resultado de los depósitos de CO₂ a gran escala se basan en, simulaciones numéricas, porque aún no se han realizado experimentos a gran escala sobre el terreno. Para un depósito de CO₂ con una profundidad inicial de 50 m, el momento de la disolución completa varía de 30 a 400 años, dependiendo del océano y del medio ambiente local, así como del fondo del mar. El tiempo de disolución de un depósito de CO₂ depende de su profundidad, la compleja dinámica

de los océanos, la capa del límite del fondo y sus características de turbulencia, el mecanismo de disolución del hidrato de CO₂ y las propiedades en la solución. La vida de un depósito de CO₂ sería más larga en ambientes relativamente cerrados, como se puede encontrar en algunas zanjas o depresiones con flujo restringido. Ya que se ha observado fuertes flujos en las zanjas. Sin embargo la simulación de almacenamiento de CO₂ en una zanja muy profunda indica que la topografía del fondo del mar puede debilitar el impulso vertical y la transferencia de masa y frenar la velocidad de disolución de CO₂. En un ambiente de reposo, el transporte se vería dominado por la difusión. La doble difusión en la presencia de la fuerte estratificación puede producir que la vida del depósito sea más larga. En contraste, el flujo de agua de mar en toda la superficie del depósito aumentará la transferencia y la disolución de masas. Por ejemplo la vida útil del depósito de CO₂ > 10, 000 años para un depósito de 50 m de espesor puede ser estimado a partir de los ritmos de disolución de 0.44 cm/año para un sistema en reposo, puramente difusivo. Fer y Haugan (2003) encontraron que una velocidad horizontal media de 0.05 m/s haría que el depósito de CO₂ se disuelva > 25 veces más rápido (12 cm/año). Además descubrieron que una tormenta en el fondo del océano con una velocidad horizontal de 0.20 m/s podría aumentar la velocidad de disolución a 170 cm/año.

1.2 Almacenamiento de CO₂ por la disolución de minerales carbonatados

Durante miles de años, el aumento de la acidez del agua del mar resultante de la adición de CO₂ será en gran parte neutralizada por la lenta disolución natural de minerales de carbonato que se encuentra en los sedimentos del fondo del mar y en la Tierra. Esta neutralización permite que los océanos absorban más CO₂ de la atmósfera con un menor cambio en el pH del océano, la concentración de iones de carbonato y la pCO₂ (Archer *et al.*, 1997, 1998). Existen varios enfoques que han sido propuestos para acelerar la neutralización del carbonato de calcio, y así almacenar CO₂ en los océanos mediante el fomento de la disolución de minerales carbonatados². Estos enfoques (p.e. Kheshgi, 1995, Rau y Caldeira, 1999) no suponen la captura inicial de CO₂ por separado y las medidas de transporte. Sin embargo no hay pruebas de que estos enfoques han sido realizados en el mar, por lo que hay inferencias acerca de un mayor almacenamiento oceánico de CO₂ y los efectos sobre el pH del océano se basa en experimentos de laboratorio

². Este enfoque es fundamentalmente diferente del enfoque de la mineralización de carbonato pero no se evaluará en este trabajo. En el planteamiento de que el CO₂ es almacenado por reaccionar con los minerales para formar el carbonato de minerales carbonatados. En este enfoque, los carbonatos que se disuelven en el océano, aumentan la alcalinidad de los océanos y aumenta el almacenamiento oceánico de CO₂. Este enfoque también podría hacer uso de los minerales carbonato, para que cuando se disuelvan se incremente la alcalinidad del océano.

(Morse y Mackenzie, 1990; Morse y Arvidson, 2002), cálculos (Kheshgi, 1995) y modelos (Caldeira y Rau, 2000).

Los enfoques de neutralización del carbonato intentan promover la reacción (5) (ver anexo, propiedades químicas del CO₂) en el que la piedra caliza reacciona con el dióxido de carbono y el agua para formar iones de calcio y bicarbonato en la solución. Considerando que el carbono inorgánico disuelto en agua de mar (Kheshgi, 1995), por cada mol de CaCO₃ se habrá disuelto 0.8 mol de emisiones de CO₂ almacenado en agua de mar en equilibrio con la presión parcial del CO₂ fijo (es decir, alrededor de 2.8 toneladas de caliza por cada tonelada de CO₂). Al agregar alcalinidad al océano podría aumentar el almacenamiento de carbono en los océanos, tanto en el corto plazo como a una escala de tiempo de milenios (Kheshgi, 1995). La duración del aumento del almacenamiento de carbono en el océano estaría limitada por la sedimentación eventual de CaCO₃, o por la reducción de la disolución de sedimentos de CaCO₃ que se modela para ocurrir por procesos naturales en una escala de tiempo de unos 6000 años (Archer *et al.*, 1997, 1998).

Se han propuesto minerales carbonatados como la principal fuente de alcalinidad para la neutralización de la acidez del CO₂. Ha habido muchos experimentos y observaciones relacionadas con la cinética de la disolución y precipitación de carbono de minerales, tanto en agua dulce como en agua de mar. Los carbonatos y

otros compuestos alcalinos que se disuelven fácilmente en el agua superficial del mar (como Na₂CO₃), no se han encontrado en cantidades suficientes para almacenar carbono en el océano en escalas comparables a las emisiones fósiles de CO₂. Los minerales de carbonato que son abundantes no se disuelven en las aguas superficiales del océano. Las aguas oceánicas superficiales son generalmente sobresaturadas con respecto a los minerales de carbono pero se suelen precipitar en el agua de mar debido a la cinética de inhibición.

Para eludir el problema de las aguas superficiales sobresaturadas, Kheshgi (1995) considera la promoción de la reacción (5) de la calcinación de piedra caliza en forma de CaO, que es fácilmente soluble. Si la energía para el proceso de calcinación fue proporcionada por una emisión de CO₂ de código libre, y el CO₂ liberado de CaCO₃ fueron capturados y almacenados (p.e, en una formación geológica), entonces con este proceso se almacenará 1.8 mol de CO₂ por cada mol de CaO introducido en el océano. Si en el proceso de calcinación de CO₂ no se almacena, inmediatamente una red de 0.8 mol de CO₂ sería almacenada por cada mol de CaO. Sin embargo, si el carbón sin captura del CO₂ se utiliza para proporcionar la energía para la calcinación y el CO₂ producido en la calcinación no fue capturado, sólo el 0.4 mol de CO₂ se almacenaría netos por cada mol de cal (CaO) a los océanos, asumiendo que haya hornos de alta eficiencia (Kheshgi, 1995). Este enfoque permitiría aumentar la columna oceánica de CO₂, y no necesita estar conectada una fuente concentrada de

CO₂ o requerir el transporte hacia las profundidades del mar. Este proceso, sin embargo, tendría que evitar la nueva precipitación rápida de CaCO₃, una cuestión crítica aún para ser dirigida.

Rau y Caldeira (1999) propone la extracción de CO₂ de los gases de combustión a través de la reacción con la piedra caliza triturada y el agua de mar. Los gases de escape de centrales eléctricas encendidas por carbón típicamente tienen 15,000 ppmv de CO₂ más de 400 veces que el aire ambiental. Una solución de ácido carbónico formado por contacto con agua de mar con los gases de combustión aceleraría la disolución de la calcita, dragonita, dolomita, piedra caliza y carbonato que contienen otros minerales, sobre todo si los minerales fueron aplastados para aumentar la superficie reactiva. La solución por ejemplo Ca²⁺ y el carbono inorgánico disuelto (principalmente en forma de HCO₃) en agua de mar podría ser liberada de nuevo al océano, donde se diluye por agua de mar adicional. Caldeira y Rau (2000) estima que la disolución de una parte de los afluentes de un reactor de neutralización del carbonato con 100 partes de agua ambiental de mar, daría resultado después a un equilibrio con la atmósfera, en un aumento del 10% en el estado de saturación de la calcita, sostiene que no induce a la precipitación. Este enfoque no se basa en la liberación en aguas profundas, evitando la necesidad de separar la energía, el transporte y la inyección de CO₂ en lo profundo del océano. Las aguas residuales generadas por este enfoque de neutralización del carbonato han

sido conjeturadas para ser relativamente benignas (Rau y Caldeira, 1999). Por ejemplo, la adición de bicarbonato de calcio, el componente principal de los afluentes, ha sido observada para promover el crecimiento del coral. Este enfoque no eliminará todo el CO₂ de una corriente de gas, por que requiere el exceso de CO₂ para producir una solución que es corrosiva a minerales de carbonato. Si se requiere una mayor remoción de CO₂, este enfoque podría ayudar al ser combinado con otras técnicas de captura y almacenamiento de CO₂.

Las aguas residuales del proceso podrían ser diseñadas para contener diferentes proporciones de carbono y calcio, y diferentes proporciones de CO₂ de gases producidos por la combustión de la piedra caliza disuelta (Caldeira y Wickett, 2005).

Los procesos que implican una mayor cantidad de disolución de la piedra caliza por cada mol añadido de CO₂ conducen a una mayor fracción retenida de CO₂. El afluente de un reactor de disolución de carbonato podría tener el mismo pH, pCO₂, o [CO₃²⁻] como el agua de mar ambiental, pueden reducir los costos de procesamiento permitiendo que la composición de los afluentes varíen en estos valores (Caldeira y Rau, 2000). La elevación en Ca²⁺ y el contenido de bicarbonato de este enfoque se prevé que sea pequeña en relación con las concentraciones ya existentes en el agua de mar (Caldeira y Rau, 2000), pero los efectos del nuevo equilibrio físico-químico sobre el funcionamiento fisiológico son desconocidos. La neutralización de la acidez del carbono mediante la disolución de minerales carbonatados podrían reducir los

impactos sobre los ecosistemas marítimos asociados con la disminución del pH y el CO₃²⁻.

Los enfoques de neutralización del carbonato requieren grandes cantidades de minerales de carbono. Los carbonatos sedimentarios son abundantes, con una estimación de 5×10^{17} toneladas, aproximadamente 10,000 veces mayor que la masa de carbono de los combustibles fósiles. Sin embargo, hasta alrededor de 1.5 mol de carbonato mineral debe ser disuelto por cada mol de CO₂ antropogénico permanentemente almacenado en el océano (Caldeira y Rau, 2000); por lo tanto, la masa de CaCO₃ utilizada sería hasta 3.5 veces la masa del CO₂ almacenado. En todo el mundo, 3 GtCaCO₃ se extrae anualmente (Kheshgi, 1995). Así, el despliegue a gran escala de los enfoques de neutralización del carbonato exigiría gran expansión minera y el transporte de la piedra caliza y los consiguientes impactos ambientales. Además, las impurezas en los minerales de carbonato disueltos pueden provocar efectos perjudiciales que aún no se han estudiado.

1.3 Otros métodos de almacenamiento en los océanos

Hidrato Sólido. El agua reacciona con el CO₂ concentrado para formar un hidrato sólido (CO₂-6H₂O) en las condiciones típicas del océano a profundidades bastante

modestas (Loken y Austvik, 1993; Holdren y Baldwin, 2001). Rehder *et al.*, (2004) mostró que el hidrato se disuelve rápidamente en las aguas relativamente diluidas en el océano. La densidad del hidrato puro de CO₂ es mayor que el agua de mar, y esto lleva un esfuerzo para crear una columna que se hunda de CO₂ liberado en la columna del agua en el océano. El hidrato puro del CO₂ es un sólido cristalino duro y por lo tanto no fluirá a través de una tubería, y requiere necesariamente de una forma de lechada de CO₂ para el aseguramiento del flujo (Tsouris *et al.*, 2004).

Emulsión Agua-CaCO₃-CO₂. El carbonato de los minerales se podría utilizar físicamente para emulsionar y arrastrar el CO₂ inyectado en al agua de mar; una emulsión 1:1 CO₂:CaCO₃ la emulsión de CO₂ en el agua podría ser estabilizada por la caliza pulverizada. La columna de emulsión tendría una densidad aparente 40% mayor que el del agua de mar. Debido a que la columna de emulsión es más pesada que el agua de mar, las lechadas de CaCO₃ recubiertas de CO₂ pueden hundirse todo el camino hasta el fondo del océano. Se ha sugerido que la columna de la emulsión tiene un pH que es de al menos 2 unidades superior al pH de la columna de CO₂ líquido. Los minerales carbonatados podrían ser extraídos de la tierra, y después aplastados, o los lodos de grano fino de cal podrían ser extraídos del lecho marino. Estas partículas de carbonato de grano fino podrían ser suspendidas en el agua de mar corriente arriba de la columna de CO₂ enriquecida que procede del sitio directo de la inyección de CO₂. Los minerales de carbonato suspendidos entonces podrían

ser transportados con el agua ambiental del mar en la columna, donde los minerales podrían disolver, el aumento de la eficacia del CO₂ para el almacenamiento oceánico y la disminución de los efectos del pH en la inyección directa.

Emplazamiento en los sedimentos carbonatados. Murray et al. (1997) ha sugerido el emplazamiento de CO₂ en sedimentos carbonatados en el fondo del mar. Que en la medida que este CO₂ se mantuvo aislado del océano, puede ser categorizado como una forma de almacenamiento geológico.

Torpedos de hielo seco. El CO₂ podría ser liberado por un buque como el hielo seco en la superficie del océano. Es un método costoso para producir bloques sólidos de CO₂. Con una densidad de 1.5 m⁻³, estos bloques se hundirían rápidamente al fondo del mar y podrían penetrar en los sedimentos del fondo del mar.

Inyección directa de la combustión de gas. Otra propuesta es tomar una planta de energía de gases de combustión, y bombearlo directamente en el océano profundo sin ninguna separación del CO₂ con los gases de combustión, sin embargo los gastos de compresión tiende a hacer que este enfoque no sea factible.

Capítulo II

La Capacidad y las Fracciones Retenidas en el Almacenamiento

2.1 Capacidad

La capacidad física para el almacenamiento de CO₂ en el océano es grande en relación a los recursos de los combustibles fósiles. El grado en que esta capacidad se utilizará podrá basarse en factores como el costo, el equilibrio de CO₂ y las consecuencias del medio ambiente.

La capacidad de almacenamiento de CO₂ en el océano puede estar definida en relación a una estabilización de la concentración atmosférica de CO₂. Por ejemplo, aproximadamente 2,300 a 10,700 GtCO₂ (por encima del fondo natural pre-industrial) sería añadido al océano en equilibrio con la estabilización de las

concentraciones atmosféricas de CO₂, que van desde 350 ppmv y 1000 ppmv independientemente si el CO₂ se libera al océano o a la atmósfera (**Tabla I, Fig. III;** Khashgi *et al.*, 2005; Sorai y Ohsumi, 2005). La capacidad del océano para almacenar CO₂ podría aumentar con la adición de la alcalinidad en el océano (p.e., la piedra caliza disuelta).

2.2 Medidas de la fracción retenida.

La eficacia del almacenamiento oceánico del CO₂ ha sido reportada en una variedad de maneras. Estas formas de presentación de informes de los resultados dan valores numéricos muy diferentes (**sección 2.5**).

Durante varios siglos, el CO₂ liberado a las profundidades del océano sería transportado a la superficie y la atmósfera interactuaría con él. Con el agua enriquecida de CO₂ sucedería entonces el intercambio de CO₂ con la atmósfera y es cuando se acerca al equilibrio químico. En este equilibrio químico, la mayor parte del CO₂ inyectado permanece en el mar a pesar de que ya no está aislado de la atmósfera (**Tabla I; Fig. III**). El CO₂ que ha interactuado con el ambiente es considerado como parte del ciclo natural del carbono, tanto en la forma en que el CO₂ liberado directamente a la atmósfera se considera parte del ciclo natural del carbono. El CO₂ no puede considerarse aislado de la atmósfera de una forma que puede ser atribuible

a un proyecto de almacenamiento oceánico. La pérdida de aislamiento del CO₂ inyectado no significa la pérdida de toda la inyección de CO₂ a la atmósfera. El equilibrio químico con la atmósfera que contiene 280 ppm de CO₂, alrededor del 85% de cualquier carbono inyectado seguiría siendo al océano. Si la presión atmosférica parcial del CO₂ fuera a acercarse a 1000 ppm, alrededor del 66% del CO₂ inyectado seguiría en el mar, después del equilibrio con el ambiente (**Tabla I**).

Así, alrededor de 1/5 a 1/3 del CO₂ inyectado en el océano, con el tiempo va a residir en la atmósfera, con esa fracción en el aire en función de la atmósfera se dará a largo plazo el equilibrio de CO₂ del océano. La fracción en el aire es la medida adecuada para cuantificar el efecto del almacenamiento oceánico en la composición atmosférica.

2.3 Estimación de la fracción retenida a partir de las observaciones oceánicas.

Las observaciones del radiocarbono, los CFCs¹, y de otros marcadores indican el

¹ CFCs es un compuesto orgánico que contiene carbono, cloro y flúor producido como un derivado volátil del metano y etano.

grado de aislamiento de las aguas profundas de la atmósfera (Prentice *et al.*, 2001). El radiocarbono es absorbido de la atmósfera a los océanos y es transportado a las profundidades del mar, sometido a la desintegración radioactiva a medida que pasa el tiempo. La edad radiactiva (Fig. 2.1) no es un indicador perfecto del tiempo transcurrido desde el último cúmulo de agua en contacto con la atmósfera debido al incompleto equilibrio con el ambiente. Teniendo en cuenta el equilibrio parcial, la edad de la profundidad de las aguas del Pacífico Norte se estima en el rango de 700 a 1000 años. Otras cuencas como el Atlántico Norte, se han caracterizado por dar un giro de hasta 300 años o más. Estos datos sugieren que, en general, el carbono inyectado en las profundidades del océano se equilibra con la atmósfera en una escala de tiempo de 300 a 1000 años.

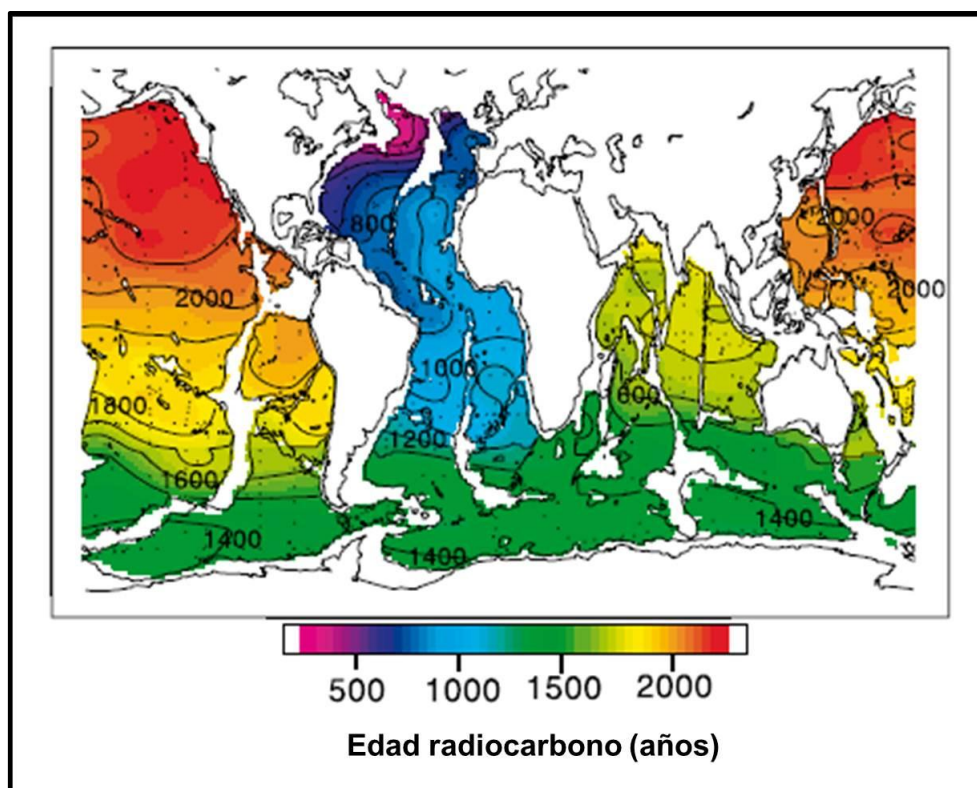


Fig. 2.1 Mapa del radiocarbono (^{14}C) a la edad de 3500 m (Matsumoto y Key, 2004)

2.4 Estimación de la fracción retenida a partir de los resultados de los modelos

Los modelos oceánicos se han utilizado para predecir el aislamiento de la inyección de CO₂ de la atmósfera. Muchos modelos son calibrados a partir de datos de radiocarbono del océano, y estimaciones basadas en modelos de la retención del CO₂ inyectado, no son completamente independientes de las estimaciones basadas directamente en las observaciones.

Un amplio número de estudios ha utilizado modelos tridimensionales de la circulación del océano para estudiar la retención del CO₂ inyectado en la columna de agua de los océanos (Bacastow y Stegen, 1991; Bacastow *et al.*, 1997; Nakashiki y Ohsumi, 1997; Dewey *et al.*, 1997, 1999; Archer *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 1999; Orr, 2004; Hill *et al.*, 2004). Estos estudios de simulación confirman en general las inferencias basadas en modelos y consideraciones más simples de los ritmos de declinación de la química y del radiocarbono del océano. En las simulaciones generales de circulación del océano realizadas para siete grupos de modelad, el CO₂ fue inyectado por 100 años en cada una de las siete ubicaciones diferentes y en tres profundidades diferentes. Los resultados de los modelos indican que mientras las

inyecciones sean más profundas serán aisladas de la atmósfera por tiempos más largas.

En la **Fig. 2.2** se muestra el efecto de la profundidad de la inyección sobre la fracción retenida para el promedio de siete sitios del océano (Orr, 2004). Los rangos de los resultados del modelo indican cierto grado de incertidumbre en las previsiones de aislamiento de CO₂ liberado en las profundidades del océano, aunque para todos los modelos la medida de tiempo del aislamiento es casi completo durante 100 años después de la liberación de CO₂ a 3000 m de profundidad (**Fig. 2.3** y **Fig. 2.4**). Sin embargo, los modelos actuales no están de acuerdo en cuanto a la escala de tiempo de desgasificación en regiones determinadas (**Fig. 2.4**). No parece haber ninguna correlación simple y firme de la retención de CO₂ que no sea la profundidad de la inyección (Caldeira *et al.*, 2002) sin embargo, hay algunos indicios de que la fracción media retenida para almacenar carbono es mayor en el Océano Pacífico que en el Atlántico, pero no todos los modelos coinciden con esto. Los resultados del modelo indican que para la inyección a 1500 m de profundidad, la escala de tiempo de la desgasificación parcial del CO₂ es sensible a la ubicación de la inyección, pero a 3000 m, los resultados son relativamente insensibles a la localización de la inyección. Se han encontrado resultados de los modelos para ser sensibles a las diferencias entre los sistemas numéricos y los parámetros modelados.

2.5 Medidas de la fracción retenida de CO₂ en el almacenamiento

Se han utilizado diferentes medidas para describir el grado de eficacia del almacenamiento intencional del dióxido de carbono en el océano para mitigar al cambio climático. Aquí, se ilustran varias de estas medidas usando los resultados de los modelos esquemáticos divulgados por Herzog *et al.*, (2004) para la inacción de CO₂ en tres profundidades diferentes (Fig. 2.2).

Fracción retenida.-Es la fracción de la cantidad acumulada de CO₂ inyectada que se conserva en el depósito de almacenamiento durante un período de tiempo determinado y por lo tanto no tiene la oportunidad de afectar a la concentración de CO₂ en la atmósfera (Mignone et al., 2004). La fracción retenida se aproxima a cero (Fig. 2.2) durante tiempos largos, lo que indica que casi todo el CO₂ inyectado se relacionará con la atmósfera (aunque una pequeña cantidad se relacionaría primero con los sedimentos de carbonato).

Fracción aerotransportada.-Es la fracción de CO₂ liberada que se añade al contenido de CO₂ en la atmósfera. Para la distribución atmosférica, la fracción en el aire en un principio es una y luego decae aproximadamente 0.2 (dependiendo de la concentración atmosférica de CO₂) como la adición de CO₂ se mezcla en todo el

océano, y decae aún más cerca de 0.08 ya que el CO₂ reacciona con sedimentos (Archer et al., 1997). Para la distribución de aguas profundas, la fracción en el aire es inicialmente cero y luego se acerca a la de la liberación atmosférica. Hay que tener en cuenta que la fracción aerotransportada asintótica depende de la concentración de CO₂ de las aguas superficiales (**Fig. III**).

El Valor Presente Neto (VPN) (Herzog et al., 2003) considera que el almacenamiento temporal equivalente a la emisión tardía de CO₂ a la atmósfera. El valor de retrasar emisiones de CO₂ depende de los costos futuros de la emisión de CO₂ y de los ritmos de declinación económica. No hay valor económico para el almacenamiento temporal (es decir, la emisión retardada) si el costo de los aumentos de las emisiones de CO₂ es menor que las tasas de descuento (Herzog et al., 2003).

Potencial del Calentamiento Global (PWG) por sus siglas en inglés, es una medida definida por el IPCC para comparar el efecto climático de las diferentes emisiones de gases del efecto invernadero. Se calcula mediante la acumulación radioactiva forzada del clima de una emisión de gases del efecto invernadero sobre un horizonte de tiempo específico. Esta medida se ha aplicado para comparar el forzamiento radiactivo de las emisiones oceánicas y atmosféricas del dióxido de carbono (Khesghi *et al.*, 1994, Ramaswamy *et al.*, 2001). Haugan y Joss (2004) propuso una modificación del enfoque de potencial del calentamiento atmosférico que compara

los efectos climáticos de la fracción aerotransportada con la inyección de CO_2 al océano y la liberación a la atmósfera. La **Tabla 2.1** compara estas medidas para los resultados de un modelo esquemático a tres profundidades diferentes

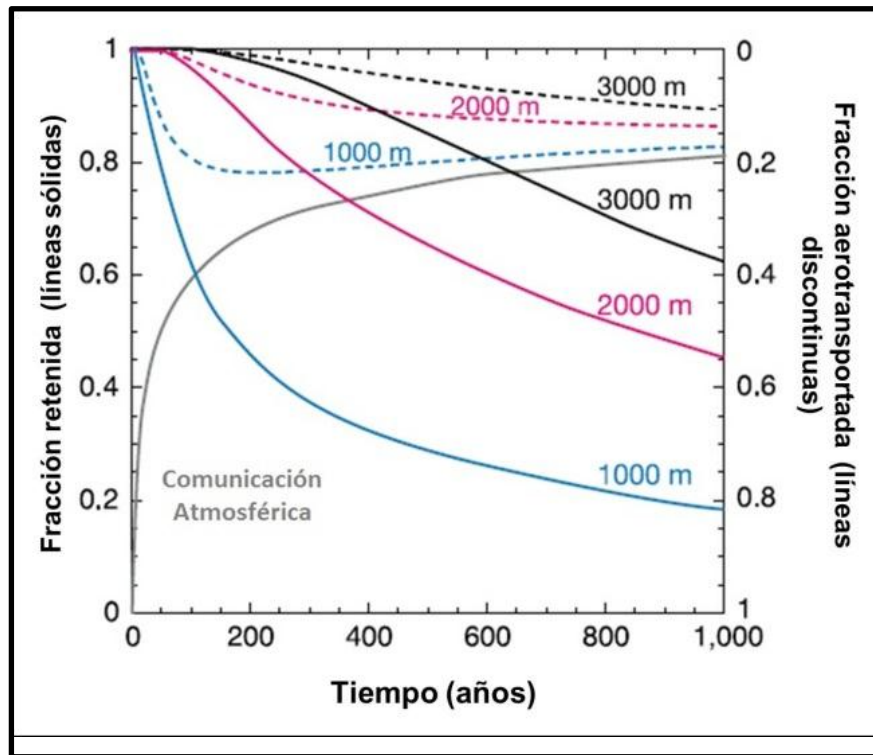


Fig. 2.2 Fracción de la inyección de Carbono en el océano a diferentes profundidades

En la **Fig. 2.2** muestra la inyección del carbono en el océano a diferentes profundidades así como la comunicación a la atmósfera ilustrada con resultados de un modelo esquemático (Herzog et al., 2003). Los cálculos asumen un fondo de 280 ppm de CO_2 a la atmósfera.

Tabla 2.1 Evaluación de las medidas: fracción retenida, efectiva y fracción aerotransportada

Medida		Liberación Atmosférica	Profundidad de la Inyección		
			1000 m	2000 m	3000 m
Fracción retenida efectiva	A los 20 años	0	0.96	1.00	1.00
	A los 100 años	0	0.63	0.97	1.00
	A los 500 años	0	0.28	0.65	0.85
Fracción Aerotransportada	A los 20 años	0.61	0.03	6×10^{-6}	7×10^{-10}
	A los 100 años	0.40	0.19	0.02	9×10^{-4}
	A los 500 años	0.24	0.20	.12	0.06
Valor Presente Neto (costo de emisiones Constantes)	5% por año	0	0.95	1.00	1.00
	1% por año	0	0.72	0.95	0.99
	0.2% por año	0	0.41	0.72	0.85
Calentamiento Global	Horizonte de 20 años	1	0.01	1×10^{-6}	6×10^{-10}
	Horizonte de 100 años	1	0.21	0.01	4×10^{-4}
	Horizonte de 500 años	1	0.56	0.20	0.06

La **Tabla 2.1** muestra la evaluación de las medidas descritas en el cuadro ilustrado usando los resultados esquemáticos del modelo de la **Fig. 2.2**. Para calcular el valor presente neto, el porcentaje representa el índice de descuento menos la tarifa de aumento del costo de emisiones de CO₂. (Si estos son iguales, el valor presente neto de almacenamiento temporal es cero). Se muestran dos dígitos significativos para la tabla y muestra resultados superiores a la exactitud del modelo.

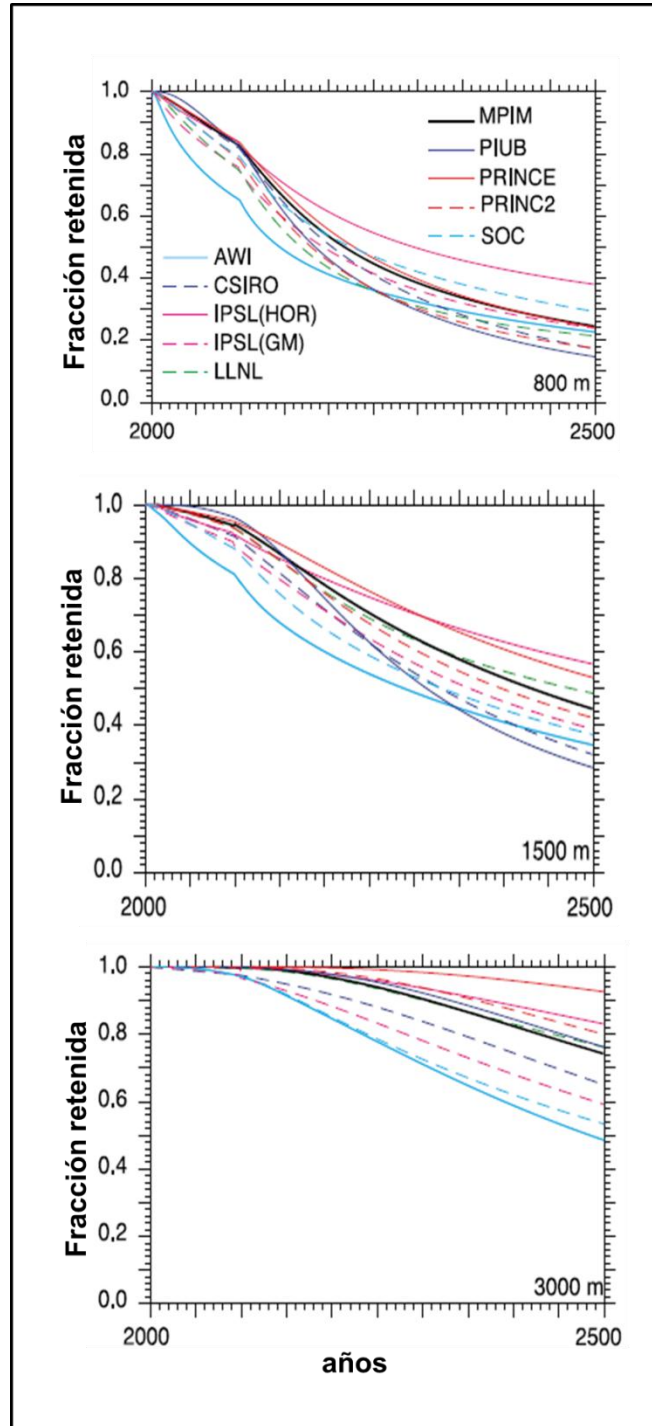


Fig. 2.3 Resultados para modelos de circulación oceánica a tres profundidades diferentes

En la Fig. 2.3 los resultados que se muestran son para los modelos de circulación oceánica general en tres diversas profundidades hechas sobre un promedio de siete

lugares distintos de inyección (Orr, 2004). El porcentaje de eficiencia que se indica es la fracción retenida a un ritmo constante desde el 2000 hasta el 2100. Los modelos coinciden que la inyección más profunda aísla al CO₂ de la atmósfera. Para la distribución a 3000 m, la mayor parte del carbono añadido se aisló aún más de la atmósfera al final de las simulaciones a 500 años.

En la **Fig. 2.4** es la comparación de los resultados de su almacenamiento durante tres lugares diferentes de inyección (en profundidad de 3000 m) en diez simulaciones del modelo oceánico (Orr, 2004). Los modelos difieren en las predicciones de la fracción retenida de CO₂ para su liberación en diferentes océanos.

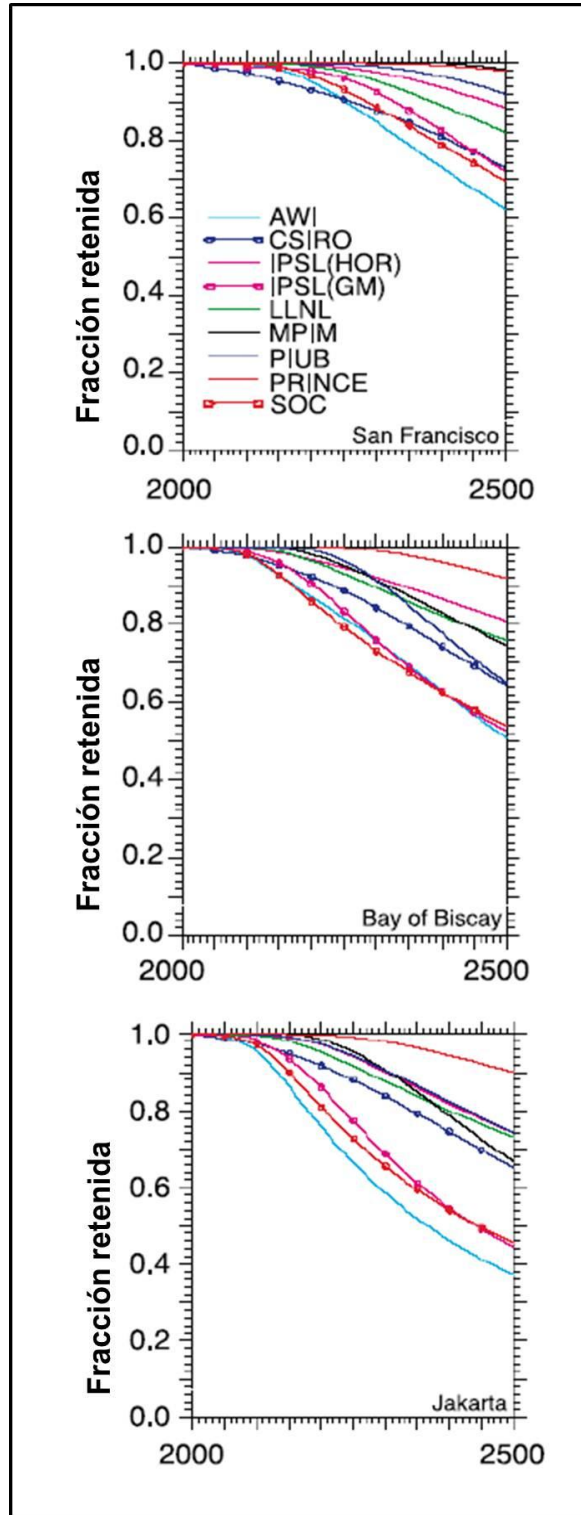


Fig. 2.4 Comparación de los resultados de almacenamiento

Capítulo III

Selección del Sitio

3.1 Fondo

No se han publicado documentos específicos que traten sobre la selección del sitio para el almacenamiento intencional del CO₂; por lo tanto, sólo podemos discutir los factores generales que podrían tenerse en cuenta al seleccionar sitios para el almacenamiento oceánico. Entre estas consecuencias se encuentran las ambientales, los costos, la seguridad, y los asuntos internacionales (incluido el transporte fronterizo). Debido a las consecuencias ambientales, los costos y las cuestiones sociales y políticas no se trataran en este trabajo, aquí consideramos brevemente los factores de selección de los sitios que mejoran la fracción retenida o reducen los costos.

3.2 Liberación de la columna de agua

Las grandes fuentes de CO₂ localizadas en general cerca de las aguas profundas, serían la configuración más rentable en la que se llevaría a cabo la inyección de CO₂

(Fig. 3.2). Mientras que los modelos indican que las diferencias propias de ese lugar existente, aún no están de acuerdo en el ranking de sitios potenciales para la efectividad de dirigir las operaciones de inyección de CO₂.

3.3 Depósitos de CO₂ en el lecho marino

Los depósitos de CO₂ deben estar en el lecho marino a una profundidad por debajo de 3000 m (Fig. 3.1 y Fig. 3.2), debido a que el CO₂ líquido es más denso que el agua de mar circundante (ver anexo, propiedades químicas del CO₂).

Los cálculos del modelo general de circulación del océano no consideran las interacciones con los sedimentos de CaCO₃ o la biota marina. El aumento de la concentración de CO₂ en el océano promueve la disolución de sedimentos de CaCO₃, lo que tendería a aumentar la retención de CO₂ prevista. Esto ha sido modelado para lo profundo del mar con resultandos de una mayor retención de liberación en el Atlántico debido a la presencia de CaCO₃ en los sedimentos ahí existentes (Archer *et al.*, 1998).

De las simulaciones numéricas preliminares de la inyección de CO₂ en el océano, se puede predecir una mayor retención oceánica del CO₂ inyectado con el calentamiento

global concurrente por el debilitamiento y por un océano más estratificado. Algunas pruebas indican los recientes aumentos en la estratificación del océano en todas las cuencas principales (p.e., Joss, 2003; McPhaden y Zhang, 2002; Palmer *et al.*, 2004; Stramma *et al.*, 2004).

3.4 Neutralización de las Calizas

La cantidad de agua de mar y la piedra caliza necesaria para neutralizar la acidez del CO₂ añadido, indican que la neutralización de la caliza sería la más conveniente para las fuentes puntuales de CO₂ situado cerca de los océanos y grandes depósitos de piedra caliza.

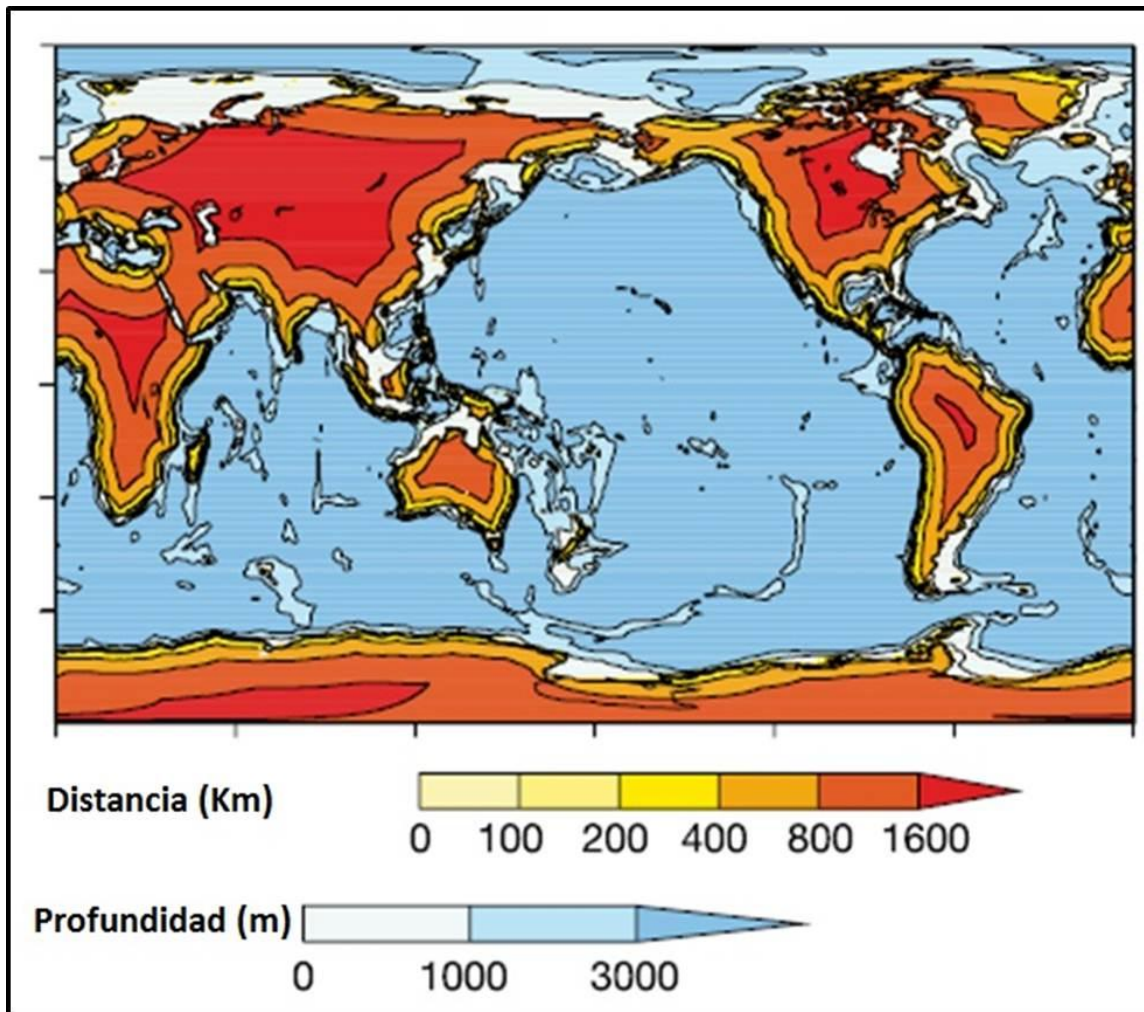


Fig. 3.1 Ubicación del agua de mar a 1 Km y 3 Km de profundidad.

En la Fig. 3.1 se ve la distancia de la tierra al agua que está por lo menos a 3 Km de profundidad (Caldeira y Wickett, 2005). En general las zonas de tierra de color más claro serían los más rentables para operaciones de inyección de CO₂

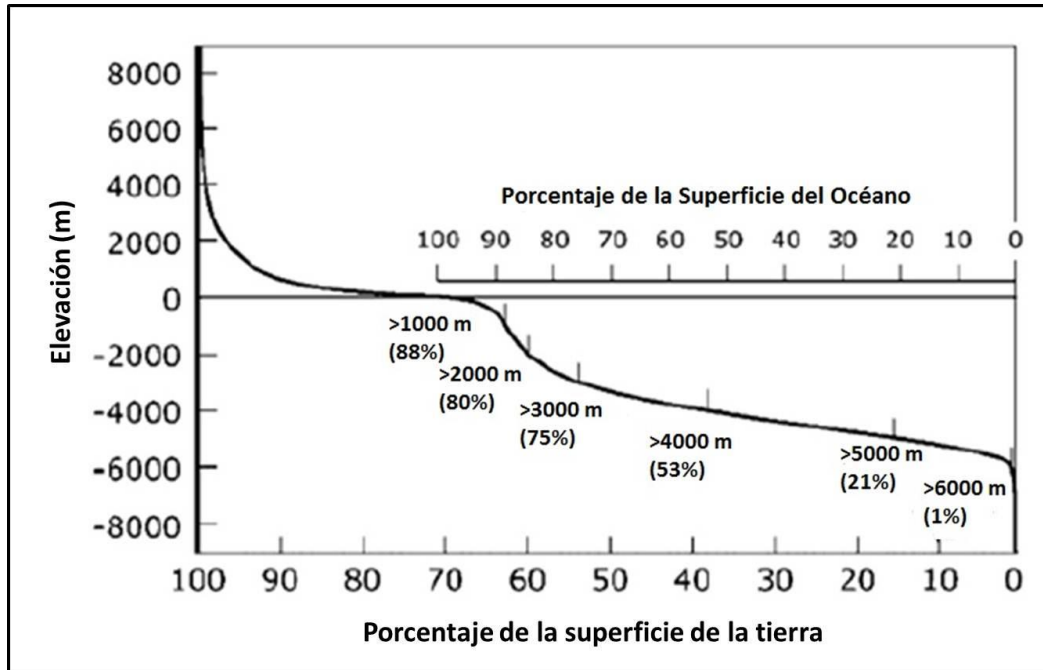


Fig. 3.2 Relación entre la profundidad y el área del fondo marino

En la Fig. 3.2 el flujo en las capas del límite del fondo del océano deben tomarse en cuenta al seleccionar un sitio para el depósito del CO₂. La fricción en el fondo y la turbulencia puede aumentar la velocidad de disolución y el transporte vertical del CO₂ disuelto y el depósito puede durar poco tiempo. Se ha sugerido que los depósitos de CO₂ serían preferentemente en las depresiones relativamente restringidas o en las zanjas del lecho marino

Capítulo IV

Tecnología de Inyección y de Operaciones

4.1 Antecedentes

El desarrollo de la tecnología para el almacenamiento oceánico está generalmente en una etapa conceptual, por lo que sólo se abordará los principios generales. Se ha limitado en análisis de Ingeniería y los estudios experimentales de estas tecnologías conceptuales para el almacenamiento oceánico y sin pruebas de campo. No existe experiencia operativa. Varios conceptos de tecnología se han propuesto para mejorar el aislamiento de la atmósfera o reducir las consecuencias ambientales del CO₂ inyectado en el océano. Se necesitarían hacer más investigaciones y desarrollo para hacer las tecnologías disponibles, pero aun así no existen barreras técnicas importantes evidentes.

4.2 Liberación de la Columna de Agua

La dispersión del CO₂ líquido a una profundidad de 1000 m o más profundo es tecnológicamente factible. Dado que el CO₂ líquido puede ser relativamente fácil de transportar a profundidades adecuadas, el modo de liberación preferido se piensa que podría ser en la fase de gas líquido o denso (alcanzado por compresión a partir de su punto crítico, 74.3 Kg/cm² a 31 °C). Las tuberías que llevan este CO₂ a las profundidades del océano serían similares a las tuberías que se han utilizado comercialmente en la tierra para el transporte de CO₂ para su uso en proyectos de recuperación mejorada de petróleo por CO₂ (Ozaki *et al.*, 1997). Los modelos (Liro *et al.*, 1992, Drange y Haugan, 1992) predicen que, con un difusor adecuadamente diseñado, casi todo el CO₂ se disuelve en el océano a una profundidad de 100 m de la inyección. Entonces esta agua rica en CO₂ se diluirá gracias a la dispersión, principalmente en sentido horizontal a lo largo de las superficies de densidad constante. Los esquemas típicos de inyección de la columna de agua prevén cambios locales que reducen al mínimo la química del océano mediante la producción de una inyección inicial relativamente diluida a través de una serie de difusores o por otros medios. La dilución reducirá la exposición de los organismos a un entorno de pH muy bajo (CO₂ muy elevado).

Un conjunto de opciones para la liberación de CO₂ en el océano implica el transporte de CO₂ líquido desde la costa hasta las profundidades del océano en una tubería.

Esto no tendría ningún problema importante en diseño “de acuerdo a los ingenieros petroleros y arquitectos navales hablando de uno de los gases de efecto invernadero y del programa de almacenamiento en el océano”. La industria petrolera ha estado haciendo grandes avances en la tecnología de submarinos en alta mar, con proyectos de trabajo rutinario a profundidades superiores a 1000 m. El petróleo y la industria del gas ya colocan tubería sobre el interior del mar en profundidades debajo de 1600 m, y los estudios de diseño han mostrado que a una profundidad de 3000 m es técnicamente factible (Ormerod *et al.*, 2002). La tubería de 1 m de diámetro tendría la capacidad de transportar de 70,000 tCO₂ diarias, suficiente para el CO₂ capturado a partir de 3 GWe de una central eléctrica encendida por carbón. Liro *et al.*, (1992) propuso inyectar CO₂ líquido a una profundidad de unos 1000 m de un colector que se extienda cerca del fondo del océano para formar una nube de gotas en aumento. Nihous *et al.*, (2002) propuso inyectar CO₂ líquido a una profundidad de menos de 3000 m de un colector que se extienda cerca del fondo del océano y se forme una nube de gotas que se hundan. Se tienen que hacer trabajos de ingeniería para asegurar que, por debajo de 500 m de profundidad, los hidratos no se forman dentro de la tubería de descarga y en el inyector, ya que esto podría bloquear la boca de la tubería. El CO₂ podría ser transportado por medio de buques para el lanzamiento desde una plataforma fija o por una tubería de arrastre. En cualquier caso, el diseño de los buques tanque de CO₂ sería casi idéntico a los que ahora se utilizan para transportar gas licuado de petróleo (GLP). La refrigeración se utiliza, a fin de reducir los requerimientos de presión, con las condiciones de diseño

de -55°C y 6.12 Kg/cm^2 de presión. La producción de una concentración inicial dispersa, disminuirá la magnitud de la excursión del pH máximo. Esto probablemente implicaría el diseño para el tamaño de la gota de CO_2 líquido inicial y de la mezcla turbulenta detrás de la tubería de arrastre. Los difusores podrían estar diseñados de manera que las gotitas de CO_2 se disuelvan por completo antes de llegar al límite de la fase líquido-gas.

El hidrato de CO_2 es un 15% más denso que el agua de mar, por lo que tiende a hundirse, se disuelve en el agua de mar en un horizonte de gran profundidad. Kajishima *et al.*, (1997) y Saito *et al.*, (2001) investigaron una propuesta para crear una mezcla densa de CO_2 -agua de mar a una profundidad de entre los 500 y 1000 metros para formar una corriente que se hunda a lo largo del océano pendiente abajo. Otra propuesta (Tsouris *et al.*, 2004; West *et al.*, 2003) contempla la liberación de un hundimiento de la mezcla de CO_2 -agua de mar entre los 1000 y 1500 m de profundidad. Esta columna se hunde y se disuelve al momento de hundirse, lo que podría distribuir el CO_2 a través de kilómetros de distancia vertical y se lograría una fracción retenida de CO_2 en el almacenamiento profundo a pesar de la liberación inicial en aguas intermedias. La producción de un hidrato de agua de mar experimentalmente ha sido demostrada en el mar. Tsouris *et al.*, (2004) ha llevado a cabo un experimento de campo a 1000 m de profundidad del océano en el que se mezcla rápidamente el agua de mar con CO_2 en un inyector capilar hasta

obtener una pasta neutra compuesta que lleve a cabo la flotación. Esto aumentaría el tiempo de retención del océano en comparación con la creación de una columna flotante. Aya *et al.*, (2004) ha demostrado que una columna de CO₂ se hunde con rapidez y se puede formar por la liberación de una combinación de la mezcla de CO₂ líquido frío y sólido con una capa de hidrato. Esto equivaldría a la transferencia de CO₂ en un barco de liberación de CO₂ de una poca profundidad a una de mayor profundidad en el océano sin el costo de una tubería muy larga. En todos estos esquemas el destino del CO₂ debe ser disuelto en el océano conforme la profundidad aumenta y disminuye la retención.

4.3 Producción de un depósito de CO₂

Nakashiki (1997) ha investigado diferentes tipos de tubería de descarga que podrían ser utilizados desde un buque tanque de CO₂ líquido para crear un depósito del CO₂ en el fondo del mar. Llegando a la conclusión de que un “Riser” podría ser la mejor opción porque es más simple que las alternativas y menos propensa a sufrir daños por el viento y las olas para condiciones de tormentas.

Aya *et al.*, (2003) propuso la creación de una mezcla de CO₂ líquido con hielo seco que se libere en el océano alrededor de 200 a 500 metros de profundidad. El hielo seco es más denso que el agua del mar circundante y podría causar que la mezcla se hunda. Un experimento in-situ se llevó a cabo en la costa de California y se encontró

que una mezcla de CO₂ y la masa de hielo seco con un diámetro inicial de unos 8.0 cm se hundió a unos 50 metros en dos minutos antes de que el hielo seco se fundiera. (Aya *et al.*, 2003). El tamaño inicial de la mezcla de CO₂ y de hielo seco es un factor crítico que hace posible que se hunda más de 3000 m hasta el lecho marino. Para cumplir con los criterios de rendimiento, tendría que ser controlado el contenido de hielo seco con un sistema compuesto por un motor principal de corriente, un compresor, un condensador, y algunos sistemas de tuberías.

Capítulo V

Monitoreo y Verificación

5.1 Antecedentes

El monitoreo (**Fig. 5.1**) se llevaría a cabo para dos propósitos diferentes: (1) para obtener información específica relacionada con una operación de almacenamiento en particular de CO₂, (2) para tener la comprensión científica general. Un programa de monitoreo debe tratar de cuantificar la masa y la distribución de CO₂ de cada fuente puntual y deberá relacionar parámetros biológicos y geoquímicos. Estos mismos problemas pueden estar relacionados con el control de fugas potenciales de almacenamiento geológico submarino, o para la comprobación de que no se produzca dicha fuga. Los protocolos de monitoreo establecidos para la disposición de aguas residuales submarinas, ya están bien establecidos y se podría extraer la experiencia de estos.

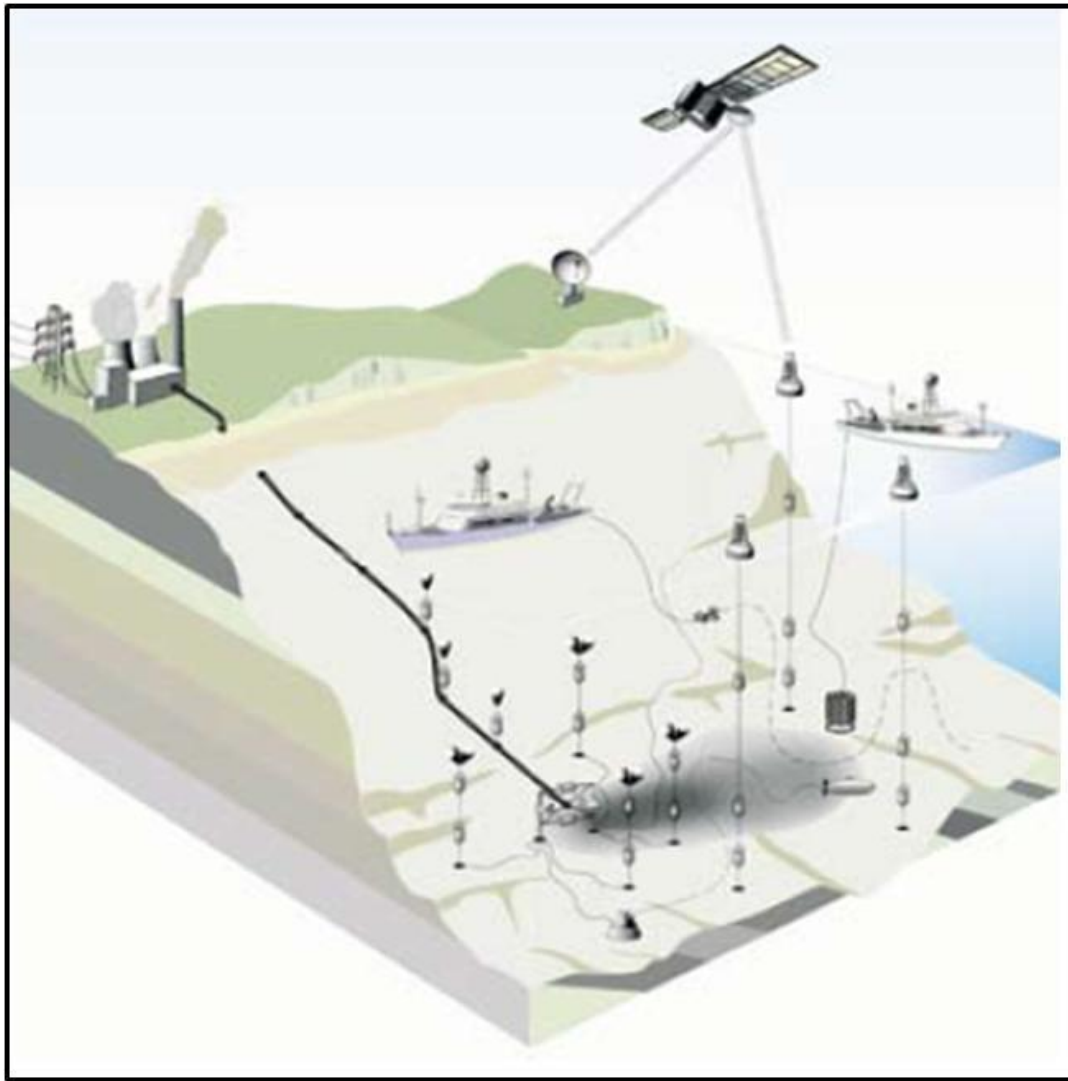


Fig. 5.1 Distintas estrategias posibles para el control de la inyección de CO₂

En la **Fig. 5.1** muestra las estrategias para el control de la inyección en las profundidades del océano a través de tuberías. El área gris representa la columna de CO₂ de alto/bajo pH del agua que se extiende desde el extremo de la tubería. Los dos juegos de sensores químicos, biológicos y dos cámaras actuales submarinas se muestran al final de la tubería. Una matriz de sensores anclados para controlar la dirección y la magnitud de la columna resultante se puede ver alrededor del tubo y

están ubicados a lo largo de la tubería para controlar que no haya fugas. Una instalación en tierra les brinda el poder a los sensores para la obtención de datos en tiempo real y un vehículo submarino brinda los mapas de distribución del campo cercano a la columna. Un sistema de monitores de bombeo ondulante de arrastre está colocado a unos pocos kilómetros del lugar de la inyección. El sistema de arrastre puede proporcionar exactitud y precisión mucho mayores de las mediciones sobre grandes áreas en un período relativamente corto de tiempo. Los sistemas fijos se utilizan para supervisar la columna entre cada cruce del mapa. Estos sistemas fijos cuentan con bollas en la superficie y hacen transmisiones diarias a una central por vía satélite. La distribución del campo lejano de inyección se controla con la sección hidrográfica que se realiza cada 2-5 años usando los enfoques estándar de muestreo discreto. Estos enfoques proporcionan la exactitud y la precisión necesaria para detectar las señales de CO₂ que se suman a las pequeñas variaciones que hay en el fondo.

5.2 Cantidad de control y distribución de materiales liberados

5.2.1 Seguimiento de la inyección a un campo cercano

Parece que no existe algún inconveniente grave para la verificación del equipo con los estándares probables para el flujo a través de una tubería. Una vez que el CO₂ es

liberado en la tubería a continuación, los estándares de control específicos dependerán de, si la columna flota o se hunde. La ubicación actual de las inyecciones fijas presenta menos dificultad de control que las de opciones móviles.

Para la inyección en el océano de grandes fuentes específicas en la tierra, implica verificar el cumplimiento por encima de la inspección sobre el terreno de las instalaciones para la verificación del flujo y la pureza del CO₂ tienen que ser coherentes con las regulaciones ambientales (p.e., rastrear las concentraciones de metales, etc.). Para una planta de energía los gases de combustión pueden ser controlados en el gasto y la presión parcial de CO₂, lo que permite a una planta de alimentación estar completa en auditoría de carbono.

Hay una variedad de estrategias para la vigilancia de las emisiones de CO₂ en el océano desde una ubicación fija. Brewer *et al.*, (2005) observaron una columna de agua de mar rica en CO₂ que emana de la liberación de un experimento a una pequeña escala de 4 Km de profundidad con una serie de sensores de pH y de conductividad. Observaron que las mediciones de pH del océano y los perfiles actuales son suficientemente altos en la resolución temporal, podrían ser utilizados para evaluar la cantidad de liberación de CO₂, la acumulación de CO₂ local y el transporte neto para la distancia al sitio. Las cámaras de vídeo submarino pueden controlar el punto de lanzamiento para observar el flujo de CO₂. El contraste entre la

velocidad del sonido (cerca 300 m/s) es muy grande a comparación del CO₂ líquido y el agua de mar (cerca de 1500 m/s) esto ofrece la posibilidad de un seguimiento muy eficiente de la fase de CO₂ líquido utilizando técnicas acústicas (p.e. sonar).

La cantidad y colocación del CO₂ directamente en un depósito en el fondo del mar puede ser verificada, así como el tipo de pérdida, pueden ser determinadas por una combinación de acústica, en el pH y mediciones de velocidad, con un control directo sobre los vehículos submarinos. Ya sean fijos, encadenados o autónomos podrían desempeñar un papel importante en la vigilancia y verificación. Han desarrollado vehículos autónomos, que pueden ser programados para seguir de una manera eficiente una variedad de trayectorias complejas en áreas muy grandes, pero la detección exacta del pH en un cambio de presión rápido y un campo de temperatura aún no se ha demostrado. Se ha demostrado que el monitoreo del pH en aguas profundas desde los vehículos fijos, son muy precisos (Brewer *et al.*, 2004), y estos vehículos fijos localizados sistemáticamente pueden recoger con precisión las muestras para analizarlas posteriormente.

5.2.2 Seguimiento de la inyección a un campo alejado

Será posible controlar la inyección de CO₂ en un campo lejano con una combinación de mediciones a bordo y métodos de modelación. La capacidad de identificar las

columnas de pH en el océano ha sido demostradas (**Fig. 5.2**). Las actuales técnicas para la medición total de CO₂ en el océano tienen una precisión de alrededor de $\pm 0.05\%$ (Jhonson *et al.*, 1998). Así los cambios mesurables podrían ser vistos con la adición de aproximadamente 90 toneladas de CO₂ por Km³. En otras palabras, 1 GtCO₂ se puede detectar incluso si se dispersa más de 10⁷ Km³ (p.e., 5000 km x 2000 km x 1 km), si las concentraciones de carbono inorgánico disuelto en la región fueran planeadas con estudios de alta densidad antes de que la inyección comenzara.

La variabilidad de la mezcla en la capa superior del océano, haría difícil de controlar directamente los pequeños cambios de CO₂ en las aguas más bajas que la profundidad máxima anual de la mezcla de la capa. La mezcla estacional puede extenderse tan profundo como 800 metros en algunos lugares, pero es menos de 200 m en la mayoría de las regiones del océano. Debajo de la mezcla estacional, sin embargo, los exámenes embarcados periódicos (cada 2 a 5 años) podrían cuantificar la extensión de la columna de inyección.

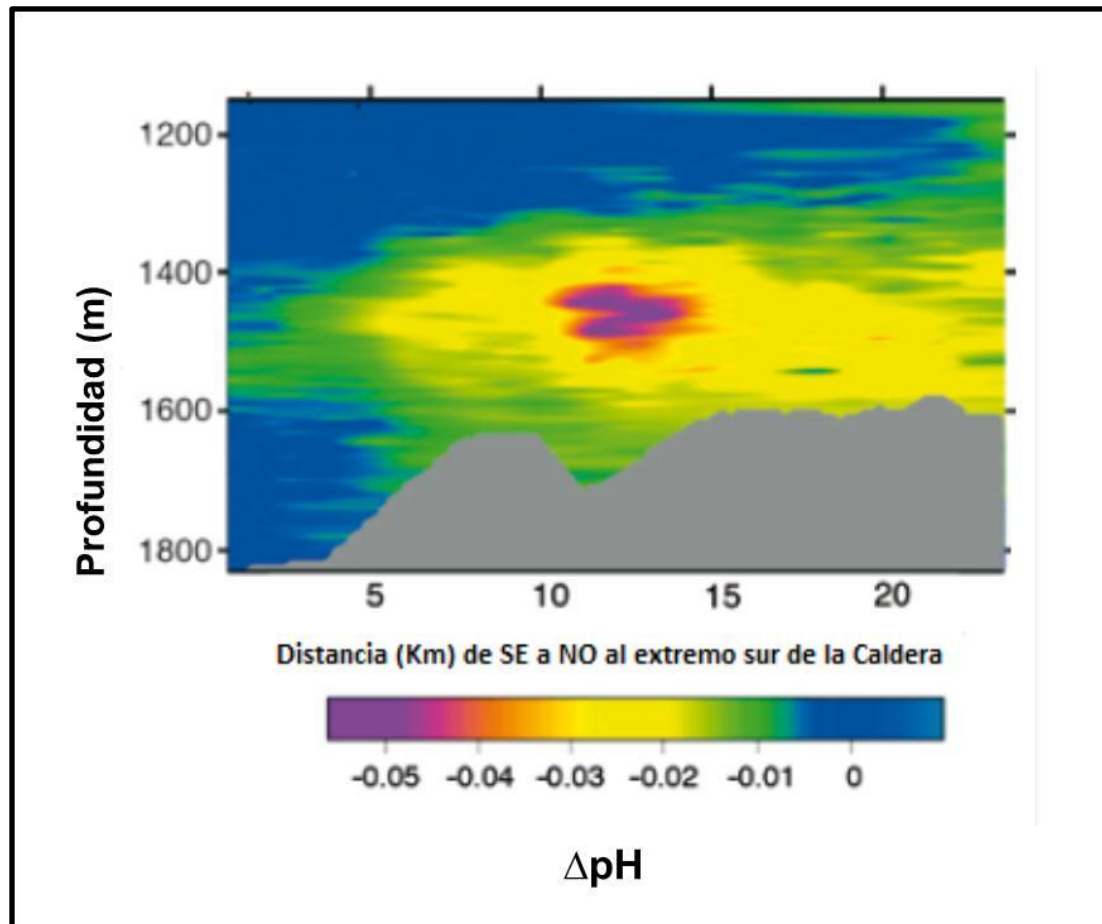


Fig. 5.2 Medición de efectos químicos en una columna de CO₂ natural

En Fig. 5.2 Se muestra la capacidad de medir los efectos químicos de una columna de CO₂ natural. Fueron tomados perfiles de pH en junio de 1999 cerca del Volcán Axial a 46° N 130° W, en el océano cerca de Portland, Oregon, Estados Unidos.

No se tiene un medio directo para medir la evasión de carbono almacenado en el océano a la atmósfera. En la mayoría de los casos de interés práctico el flujo de CO₂ almacenado en el océano a la atmósfera será pequeño en relación a la variabilidad

natural y la precisión de nuestras mediciones. Operacionalmente, sería imposible diferenciar entre el carbono que tiene y el que no ha interactuado con el ambiente. El empleo de modelos de pronóstico en la evaluación del destino a largo plazo del CO₂ inyectado es fundamental para la correcta atribución de almacenamiento neto de un sitio en particular.

Dada la variabilidad en las concentraciones de fondo naturales de carbono del océano, sería extremadamente difícil, si no imposible, medir el CO₂ inyectado muy lejos de la fuente de la inyección. La atribución de una señal a una fuente en particular, sería cada vez más difícil si las columnas de inyección de diferentes lugares comenzaran a superponerse y mezclarse. En algunas partes del océano sería difícil asignar el aumento de CO₂ para el almacenamiento oceánico intencional por oposición a la absorción atmosférica de CO₂.

5.3 Enfoques y tecnología de monitoreo de efectos ambientales

Algunas técnicas que se utilizan para los experimentos de campo pueden ser utilizadas para predecir algunas de las consecuencias de la inyección de CO₂ en el campo cercano. Por ejemplo los investigadores (Brry *et al.*, 2004, 2005; Carman *et al.*, 2004; Thistle *et al.*, 2005) han desarrollado medios experimentales para observar las consecuencia de los niveles elevados de CO₂ en los organismo del océano profundo. Sin embargo, los experimentos y estudios normalmente buscan

evidencia de una toxicidad en una gama estrecha de especies. Los efectos letales han sido estudiados por Kurihara *et al.*, (2004). Los estudios de proceso, como los marcadores bioquímicos, así como los estudios de fondo de los océanos deberán utilizarse para evaluar los cambios en la estructura del ecosistema y la dinámica, tanto antes como después de una inyección.

Aún no está tan claro la mejor manera de controlar la salud de los amplios alcances del interior del océano. Los estudios en curso a largo plazo de trazadores bioquímicos y la biota de aguas profundas podrían ayudar a detectar cambios a largo plazo en la ecología.

Capítulo VI

Impactos Ambientales, Riesgos y Administración del Riesgo

6.1 Introducción a los impactos biológicos y al riesgo

En general, hay un conocimiento limitado de la población en aguas profundas, la estructura de la comunidad y de las interacciones ecológicas (sección 6.1.1). Así como la sensibilidad de los ecosistemas del océano profundo al almacenamiento intencional del carbono y los efectos sobre los posibles bienes y servicios que podrían proporcionar aún no están identificados.

La mayoría de las propuestas de almacenamiento oceánico trata de minimizar el volumen de agua con altas concentraciones de CO₂, diluyendo el CO₂ en un volumen

grande de agua o aislando el CO₂ en un pequeño volumen (p.e., los depósitos de CO₂). Sin embargo ya están ampliamente desarrolladas las estrategias de inyección de CO₂ que en última instancia, producirá grandes volúmenes de agua con concentraciones algo elevadas de CO₂ (Fig. 1.7). Debido a que las grandes cantidades de CO₂ relativamente puro nunca ha sido introducido en las profundidades del océano en un experimento controlado, las conclusiones sobre el riesgo ambiental se basan principalmente en los resultados del laboratorio, experimentos *in-situ* a pequeña escala y la extrapolación de estos experimentos usando modelos conceptuales y matemáticos. Los experimentos naturales (sección 6.1.2) pueden ser relevantes pero difieren significativamente de los proyectos propuestos por la ingeniería en el océano.

En comparación con la superficie, la mayor parte del mar profundo es estable y varía poco en los factores físico-químicos con el tiempo (sección 6.1.1).

El proceso de selección evolutiva probablemente ha eliminado a individuos no aptos para soportar la perturbación ambiental. Como resultado, los organismos de aguas profundas pueden ser más sensibles a las perturbaciones ambientales que sus primos de aguas someras. El almacenamiento oceánico se producirá en lo profundo del océano, donde prácticamente no hay luz y carecen los organismo fotosintéticos, por lo tanto, el análisis que se realiza se refiere primordialmente a los efectos del CO₂

en los organismos animales heterótrofos en su mayoría. La diversidad de la fauna que vive en las aguas y sedimentos de las profundidades del océano puede verse afectada por el almacenamiento oceánico de CO_2 , lo que lleva a cambios en la composición y funcionamiento del ecosistema. Estos efectos de CO_2 tienen que ser identificados en el nivel tanto del individuo (fisiológico) como de ecosistema.

Como se describe en el Capítulo II, la introducción de CO_2 en el océano, directamente en el agua de mar o como un depósito sobre el lecho marino causaría cambios del CO_2 disuelto cerca y hacia debajo de la corriente desde el punto de descarga. La disolución de CO_2 en el agua de mar (ver anexo, propiedades químicas del CO_2 , Fig. III) aumenta la presión parcial del CO_2 ($p\text{CO}_2$ expresado como una fracción de la presión atmosférica ppm, equivalente a μatm), causa una disminución del pH (más ácido) y disminución de las concentraciones de CO_3^{2-} (menos saturado). Esto puede conducir a la disolución de CaCO_3 en los sedimentos o en los depósitos de los organismos. La extensión espacial de las aguas con mayor contenido de CO_2 y disminución del pH dependerá de la cantidad de CO_2 liberado, de la tecnología y el planteamiento para establecer que el CO_2 en el océano. La **Tabla 6.1** muestra la cantidad de agua de mar necesaria para diluir cada tonelada de CO_2 a la reducción especificada ΔpH . La dilución reducirá aún más la fracción del océano en un ΔpH al tiempo que aumenta el volumen de agua que experimenta un menor ΔpH . Otros

ejemplos que indican la extensión espacial de los cambios oceánicos químicos del CO₂ añadido están representados en las Fig. 1.3, Fig. 1.4, Fig. 1.5, Fig. 1.6 y 1.7

Tabla 6.1 Relación entre el ΔpH, cambios en la pCO₂.

ΔpH Cambios de pH	ΔpCO ₂ Aumento de la presión parcial del CO ₂ (ppm)	ΔDIC Aumento del carbono inorgánico disuelto (μmol /kg)	Volumen de agua de mar para diluir 1tCO ₂ a ΔpH (m ³)	GtCO ₂ para producir ΔpH en el volumen entero del océano.
0	0	0	-	-
-0.1	150	30	656,000	2000
-0.2	340	70	340,000	3800
-0.3	580	100	232,000	5600
-0.5	1260	160	141,000	9200
-1	5260	400	54,800	24,000
-2	57,800	3,260	6800	190,000
-3	586,000	31,900	700	1,850,000

Tabla 6.1 Relación entre el ΔpH, cambios en la pCO₂, concentración inorgánica disuelta del carbono calculado para las condiciones medias de aguas profundas. También muestra los volúmenes de agua necesaria para diluir 1 tCO₂ al ΔpH especificado, y la cantidad de CO₂ que se distribuye uniformemente en todo el océano, produciría este pH.

En escalas de tiempo evolutivo la mayoría de la vida animal y vegetal existente se ha adaptado, a los niveles bajos de CO₂ del medio ambiente. En consecuencia, la

vida animal existente puede confiar en los bajos niveles de $p\text{CO}_2$ y no está claro en qué medida la especie sería capaz de adaptarse permanentemente al nivel elevado de CO_2 . La exposición a niveles altos de CO_2 y al agua extremadamente ácida puede causar una mortalidad aguda, pero cambios más limitados en el CO_2 , el pH y los niveles del carbonato pueden ser tolerados al menos temporalmente. Estudios de organismos de aguas poco profundas han identificado una variedad de mecanismos fisiológicos, por los cuales los cambios del medio ambiente químico pueden afectar la fauna. Estos mecanismos también deben aplicarse a los organismos que viven en las profundidades del océano. Sin embargo, conociendo los mecanismos fisiológicos por sí solos no permitirán la evaluación completa de los impactos en los niveles del ecosistema. Los efectos a largo plazo, para los intervalos mayores que la duración del ciclo de reproducción o de la vida de un individuo, pueden ser pasados por alto, y aún puede cambiar drásticamente de un ecosistema.

Las especies que viven en el océano abierto están expuestas a bajos niveles de CO_2 y relativamente constantes, por lo tanto pueden ser sensibles a la exposición del CO_2 . En contraste, las especies que habitan en sedimentos marinos, especialmente en la zona intermareal, están expuestas a las fluctuaciones de CO_2 y por lo tanto puede adaptarse mejor a las concentraciones altas y variables de CO_2 . Los mecanismos fisiológicos asociados a la adaptación de CO_2 se han estudiado sobre estos organismos. Ya que responden a las concentraciones elevadas de CO_2

transitoriamente disminuyendo el volumen de energía. Sin embargo, estas respuestas pueden ser perjudiciales durante la exposición a largo plazo, como una disminución del metabolismo implica una reducción de la vida física, el crecimiento y la reproducción. En general los invertebrados marinos parecen más sensibles que los peces.

Los efectos de CO₂ se han estudiado principalmente en peces e invertebrados de las aguas poco profundas, aunque algunas de éstas cubren un amplio rango de profundidad hasta por debajo de 2000 m, o se adaptan a las temperaturas frías (p.e., Langenbuch y Pörtner, 2003, 2004). Hay algunos experimentos *in-situ* biológicos utilizando CO₂ en el océano profundo (sección 6.1.3).

6.1.1 Antecedentes Relevantes oceanografía biológica

La fotosíntesis produce la materia orgánica en el océano casi exclusivamente en la parte superior a 200 metros donde hay luz y los nutrientes (p.e., PO₄, NO₃, NH₄⁺, Fe). La fotosíntesis es la base de una cadena alimenticia marina, que recicla la mayor parte del carbono y sustancias nutritivas en la capa superior del océano. Parte de esta materia orgánica en última instancia, se hunde hasta las profundidades del océano en forma de partículas y algunas de ellas se mezclan en el océano profundo como la materia orgánica disuelta. El flujo de materia orgánica de la superficie del

océano proporciona la mayor parte de la energía y nutrientes para apoyar a los ecosistemas heterótrofos de las profundidades del océano. Con la excepción de la zona de mínimo oxígeno y cerca de los respiraderos volcánicos de CO_2 , la mayoría de los organismos que viven en las profundidades del océano viven en niveles bajos de CO_2 y más o menos constantes.

En latitudes bajas, el consumo de oxígeno y liberación de CO_2 puede producir una zona alrededor de 1000 m de profundidad, se caracteriza por O_2 bajo y altas concentraciones de CO_2 , conocida como “la zona de mínimo oxígeno”. Las bacterias son los principales consumidores de materia orgánica en las profundidades del océano. Obtienen la energía que consumen principalmente por el oxígeno disuelto en las reacciones que oxidan el carbono orgánico en CO_2 . En la capa mínima de oxígeno, el pH del agua del mar puede ser inferior a 7.7, aproximadamente 0.5 unidades inferior del pH promedio de las aguas superficiales naturales. En algunos lugares cerca del fondo del mar, especialmente cerca de fuentes de CO_2 submarino volcánico, las concentraciones de CO_2 pueden sufrir importantes fluctuaciones. Cerca de los respiraderos hidrotermales de aguas profundas las presiones parciales del CO_2 (pCO_2 , expresada como una fracción de la presión atmosférica en ppm, equivalente a μatm) se han observado de hasta 80,000 ppm. Son más de 100 veces el valor típico para el agua de aguas profundas. Normalmente, estos respiraderos están asociados con la fauna que se han adaptado a estas condiciones durante la evolución. Por ejemplo los gusanos de la tubería pueden hacer uso de altos niveles de CO_2 para la fijación de CO_2 quimio-sintético en asociación con bacterias simbióticas (Childress *et*

al., 1993). Los niveles altos de CO₂ (hasta un pCO₂ de 16,000 ppm) se han observado en las aguas profundas del océano y los sedimentos marinos donde hay altas tasas de oxidación de materia orgánica y los ritmos bajos con los que se mezclan, con el agua de mar suprayacente. En estas condiciones, las altas concentraciones de CO₂ se acompañan a menudo con las bajas concentraciones de O₂. Cerca de la superficie por las noches, los flujos respiratorios en algunas pozas limitadas de la zona intermareal pueden producir altos niveles de CO₂. Estos patrones sugieren que en algunos ambientes, los organismos han evolucionado para soportar las oscilaciones de pH relativamente amplio y/o valores bajos del pH.

Los ecosistemas de aguas profundas por lo general dependen del hundimiento de partículas de carbono orgánico, a partir de la fotosíntesis y cerca de la superficie del océano que se establece a través del agua. La mayoría de las especies que viven en las profundidades del mar muestran tasas metabólicas muy bajas, sobre todo en las capas de mínimo oxígeno. Los organismos que viven en las aguas profundas se han adaptado al medio ambiente mediante la conservación de energía limitada y minimizar el volumen de intercambio de energía. Como resultado de las limitaciones de energía y bajas temperaturas en las profundidades del mar, las actividades biológicas tienden a ser extremadamente bajas. Por ejemplo, el índice de respiración de los peces de cola de rata son más o menos 0.1% de sus allegados en aguas poco profundas. La respiración de la comunidad disminuye exponencialmente

con la profundidad a los largo del margen de California, sin embargo, se ha observado la rotación rápida de grandes cantidades de materia orgánica en el fondo del océano. Así la actividad biológica de algunos animales que viven en lo profundo del fondo del mar pueden ser tan grandes como sus familiares que viven en el fondo de mar en aguas poco profundas.

A los ecosistemas de aguas profundas les puede llevar mucho tiempo para recuperarse de las perturbaciones que reducen el tamaño de la población. Los organismos se han adaptado al medio ambiente de poca energía en las profundidades del mar, al limitar la inversión de energía en la reproducción, por lo tanto la mayoría de las especies de aguas profundas producen pocas crías. Las especies de aguas profundas tienden a invertir fuertemente en cada una de sus huevos, haciéndolos grandes y ricos en yema de huevo para proveer a las crías los recursos que necesitará para la supervivencia. Debido a su bajo ritmo metabólico, las especies de aguas profundas tienden a crecer lentamente y a tener una vida útil mucho más larga que sus primos que viven en las superficies del océano. Por ejemplo, un bivalvo una planta de aguas profundas, de menos de 1 cm de diámetro puede llegar vivir más de 100 años. Eso significa que las poblaciones de especies de aguas profundas serán más gravemente afectadas por la pérdida de las larvas de las especies individuales que se encuentran en capa superior del océano. Sobre la perturbación la nueva colonización y la recuperación de la comunidad en las aguas

profundas del océano siguen patrones similares a los de las aguas poco profundas, pero en una escala de tiempo mucho más largo (varios años respecto a semanas o meses en aguas poco profundas).

El número de organismos que viven en el fondo del mar por unidad de área disminuye exponencialmente con la profundidad, probablemente asociado con la disminución del flujo del alimento gracias a la profundidad. En el fondo del océano más profundo y del océano superior, la fauna puede ser dominada por unas pocas especies. Entre 2000 y 3000 metros de profundidad los ecosistemas tienden a tener gran diversidad de especies con un bajo número de individuos, lo que significa que cada especie tiene un tamaño de población muy pequeño. La fauna que habita en la columna de agua parece ser menos diversa que en el fondo del mar, probablemente debido a la relativa uniformidad de los grandes volúmenes de agua en las profundidades del océano.

6.1.2 Análogos Naturales

Hay varios ejemplos de los sistemas con fuertes fuentes de CO₂ en el océano que pueden ser charcos de líquido tóxico para la vida y pueden ser objeto para comprender mejor los posibles efectos físicos y biológicos de la inyección de CO₂ activa. La mayoría de los ambientes naturales que son altamente enriquecidos de

CO₂ (o sustancias tóxicas), se han adaptado a estas condiciones especiales en la escala de tiempo evolutivo. Durante gran parte de la historia de la Tierra de los océanos puede haber albergado formas de vida especializada en pCO₂ elevada, que se han extinguido. Esto limita el uso de análogos naturales o historia de la Tierra para predecir y generalizar los efectos de la inyección de CO₂ sobre la mayoría de la vida marina existente.

Ventilación de los fluidos ricos en dióxido de carbono: Las fuentes hidrotermales, a menudo asociadas a los sistemas mediados de dorsal oceánica, a menudo liberan fluidos ricos de CO₂ en el océano y se pueden utilizar para estudiar el comportamiento y efectos del CO₂. Por ejemplo (Sakai *et al.*, 1990) observó un fluido creciente en hidrato de CO₂ de 86-91% (con H₂S, metano, etc. Que constituyen residuos), lanzado desde el fondo marino a una profundidad de 1335-1550 m de un respiradero hidrotermal. Estos fluidos serían similares a una fuente de CO₂ industriales altamente contaminados. Estos líquidos se derivan de la reacción del agua de mar con ácido y las rocas volcánicas intermedias a altas temperaturas, si no que se liberan en el agua de mar a 3.8 °C. Un hidrato recubierto de formas en el fondo del mar, tiende a flotar disolviéndose en el agua del océano. La ventilación del lecho marino de líquidos acuosos, ricos en CO₂ y bajos en pH (3.5 a 4.4) también se encuentra en algunos sistemas hidrotermales (Massoth *et al.*, 1989; Karl, 1995).

Cerca de los respiraderos volcánicos, los ecosistemas de aguas profundas puede ser sostenido por una entrada de energía química, geoquímica y de CO₂. Si bien ha habido amplia investigación de estos sitios, y las columnas que emanas de ellos, esto no ha sido aún en el contexto de los análogos para los efectos industriales del almacenamiento de CO₂. Esta investigación muestra como la fauna ha ido evolucionando para adaptarse a un entorno de alto CO₂, pero no demostraría como la biota adaptada al agua normal del océano respondería a las concentraciones de crecientes de CO₂

Fosas salinas profundas de salmuera: El fondo del océano se sabe que tiene un gran número de fosas de salmuera de alta salinidad que son anóxicas y tóxicas para la vida marina. Las salmueras saladas se disuelven libremente, pero al mezclarse en las aguas del océano que la cubren se ve impedida por la estratificación estable impartida por la alta densidad de la disolución de las salmueras. El mar rojo contiene muchas fosas de salmuera, algunos hasta de 60 Km² de superficie, llena de altas temperaturas hipersalinas, salmuera anóxica. Los animales no pueden sobrevivir en estas condiciones, el calor y la sal que se transportan a través de la interfaz de salmuera-agua de mar forman una columna de agua que rodea la parte inferior. Las fuentes hidrotermales reabastecen de salmuera de nueva cuenta en la parte inferior de las fosas de salmuera. El Golfo de México contiene numerosas fosas de salmuera. La más grande y conocida es la cuenca Orca de 90 Km² en 2250 m de profundidad que se alimenta donde se alimenta por el drenaje de los depósitos expuestos de sal. Esta sal es tóxica para la vida, pero los ciclos biogeoquímicos

funcionan en la interfaz con el océano sobrepuesto. El Mediterraneo también contiene numerosas cuencas hipersalinas muy grandes. En conjunto estas fosas naturales de salmuera son ejemplos de grandes volúmenes de fluidos solubles, densos, hostiles a la vida marítima, sobre el lecho marino. El número, volumen y alcance de estas fosas es superior a los escenarios para la formación del depósito de CO₂ aún considerados. Ha habido pocos estudios sobre el impacto de las columnas procedentes de estas fuentes. Estos podrían ser examinados para proporcionar información que pueda ser relevante a los impactos ambientales de un depósito de CO₂ en el fondo del océano.

6.1.3 Observaciones In-situ de la respuesta de la biota de aguas profundas al CO₂ agregado

Los experimentos *in-situ* sobre la sensibilidad de la biota marina de aguas profundas y superficial que viven a niveles elevados de dióxido de carbono han tenido un alcance limitado. Los efectos importantes de CO₂ han sido observados en los experimentos, compatibles con los mecanismos de acción del CO₂. Algunos animales evitan las columnas de CO₂ y otros no.

Los estudios que evalúan el comportamiento y la supervivencia de los animales expuestos al CO₂ líquido de aguas profundas o el agua de mar rica en CO₂ se han

realizado en el talud continental y en la elevación frente a California. Los experimentos en los que fueron liberados alrededor de 20-70 Kg de CO₂ líquido en pequeños corrales en el lecho marino a una profundidad de 3600 m se utilizó para medir la respuesta de los animales que estuvieron en contacto con el CO₂ líquido y la columna de disolución de CO₂ procedente de las fosas. Los animales más grandes que viven en el fondo del mar, fueron recogidos y mantenidos en jaulas a una distancia de 10-50 metros de las fosas de CO₂. Además de los organismos que viven en los sedimentos fueron recogidos en un rango de distancia a partir de donde se mezcla el CO₂, tanto antes de la liberación de CO₂ y de 1-3 meses más tarde.

La respuesta de los animales al contacto directo con el CO₂ líquido varía entre especies. Los pepinos de mar (holoturias como Scotoplanes) y las estrellas de mar (ofiuroideos y una especie no identificada) murieron inmediatamente después del contacto con el CO₂ líquido. Algunos peces (<5 individuos) de aguas profundas (granaderos. *Coryphaenoides armatus*) que se acercaron a las fosas de CO₂ y se pusieron en contacto con el fluido se dieron la vuelta de inmediato nadando fuera del lugar. Otros experimentos de aguas profundas evaluaron la respuesta del comportamiento de los animales a una saturación de CO₂, la solución en el agua de mar ha demostrado que algunas especies carroñeras (mixinas de aguas profundas) no evitarán lo ácido en el agua de mar rica en CO₂ si las señales químicas de la descomposición de las carnedas siguen ahí presentes. De hecho, las mixinas

mantendrían contacto con la columna rica de CO₂ por el aroma de las carnadas, un tiempo suficiente para ser aparentemente “narcotizado” por el CO₂.

Las tasas de supervivencia de animales abisal expuestos a las columnas de disolución del CO₂ en estos experimentos varió con el rango del pH, la perturbación y la distancia de la fuente del CO₂. Los animales abisales que estuvieron en las jaulas y los sedimentos que habitaban cerca de los fondos de CO₂ (<1m) fueron expuestos esporádicamente a la reducción grande de pH (1-1.5 unidades de pH) experimentaron altas tasas de mortalidad (>80%). Los animales afectados fueron pequeños (flagelados, amebas, nematodos) y grandes (macro y mega-fauna) (especies de anfípodos Ampeliscid, invertebrados, como los holoturias, equinodermos y peces como macrourids). Otros pescados como Zóarcidos, sobrevivieron a la exposición durante un mes a los cambios de pH de alrededor de -1.0 unidades de pH. Los animales que se mantuvieron (3-10 m) en las fosas de CO₂ estuvieron expuestos a episodios reducidos de pH (alrededor de 0.1 a 0.2 unidades pH), las tasas de mortalidad que mostraron fueron (alrededor de 20 a 50%) mayor que en los sitios de control. Se desconoce si la mortalidad se debió principalmente a la exposición a corto plazo a los grandes cambios de pH/CO₂ por las perturbaciones del pH crónico, más suave. La variación de la mareas en dirección de la corriente causó una exposición muy variable a las perturbaciones de

pH con la exposición más intensa a la disolución cuando la corriente fluía directamente hacia los animales de estudio.

Durante otros períodos de marea no había a menudo ninguna reducción del pH, aumentando la dificultad de interpretar estos experimentos. Tres experimentos controlados *in situ* se llevaron a cabo en 2000 m en la depresión de Kumano utilizando una cámara especialmente diseñada (**Fig. 6.1**), para dirigir el impacto de 5,000 y 20,000 ppm en $p\text{CO}_2$ (con el resultado de un pH de 6.8 y 6.3) sobre la abundancia y diversidad de bacterias y de pequeños animales. Los impactos significativos de la elevación de $p\text{CO}_2$ en los organismos meiobentos no se pudieron encontrar a excepción de un caso donde la abundancia de foraminíferos disminuyó significativamente a menos de 3 días a 20,000 ppm.

La abundancia de nanobentos disminuyó significativamente en la mayoría de los casos, mientras que la abundancia de bacterias aumentó a 20,000 ppm (**Fig. 6.2**). Los estudios *in-situ* de los efectos a corto plazo de las elevadas concentraciones de CO_2 en la megafauna de aguas profundas se han llevado a cabo utilizando el CO_2 liberado naturalmente de la montaña submarina Loihi (Hawai) a profundidades de 1200 a 1300 m. Un sumergible fue utilizado para manipular las trampas con cascara de carnada en las columnas de CO_2 en Loihi para explorar los efectos de los niveles elevados de CO_2 en los carroñeros típicos de aguas profundas. El camarón

Vent especialista en respiraderos fue atraído por el cascaron de la carnada y resultaron adaptarse a los altos niveles de CO_2 que se encuentran cerca de los respiraderos volcánicos. Los animales que nadan libremente como anfípodos, águilas synaphobranchidae y tiburones hexanchidae evitan abrir los paquetes con cascarones de carnada colocado en las columnas de CO_2



Fig. 6.1 Cámara experimental que va en el fondo del mar

Fig. 6.1 muestra la cámara experimental que va en el fondo del mar, en la parte inferior de esta cámara penetra en el sedimento. La parte superior del aparato está compuesta por electrónica, bombas, válvulas y bolsas de agua que muestrean el agua de mar en las horas programadas. En el momento de la recuperación, la parte inferior del aparato se cierra, los pesos son liberados y el sistema vuelve a la superficie del océano usando la flotabilidad proporcionada por los bulbos de vidrio (estructura amarilla alrededor de la parte superior).

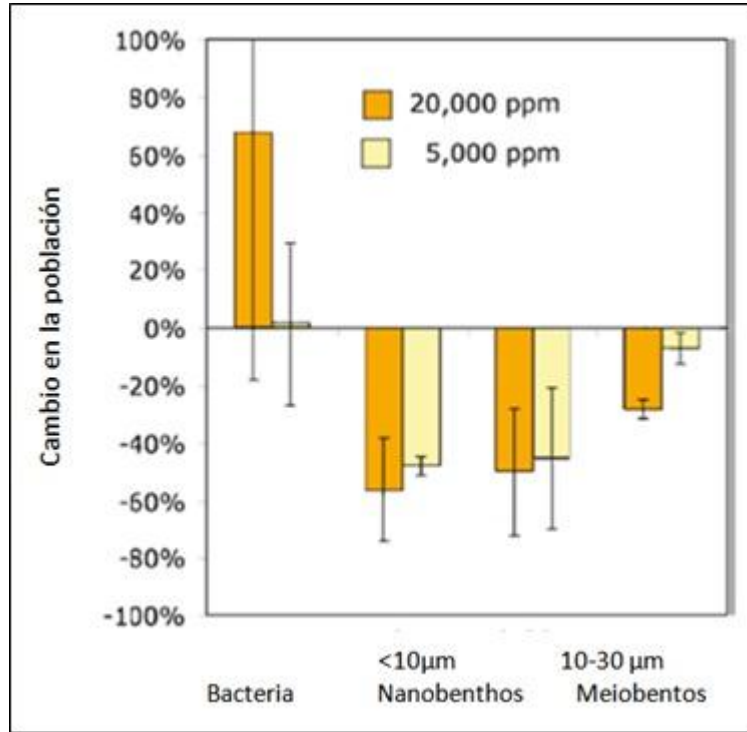


Fig. 6.2 Gráfica del cambio en las bacterias después de la exposición del CO₂

En la Fig. 6.2 se muestra el resultado de las Investigaciones preliminares en el cambio de las bacterias, nanobenthos y abundantes neio bentos después de la exposición a 20,000 y 5,000 ppm de CO₂ de 77 a 375 horas durante tres experimentos llevados a cabo a 2,000 m de profundidad en Nankai Trough, al Noroeste del Pacífico, Las barras negativas representan una desviación estándar.

6.2 Consecuencias biológicas para los escenarios de la liberación de la columna de agua

En general, la extrapolación de los conocimientos disponibles para los océanos superficiales indica que los efectos agudos del CO_2 (p.e., la narcosis, la mortalidad) se producirían solamente en las zonas donde la columna de pCO_2 llega muy por encima de 5000 ppm de la presión atmosférica (hasta en el calamar más sensible) o por encima de los 13,000 o 40,000 ppm en el caso de los peces jóvenes o adultos, respectivamente. Tales efectos se esperan en los aumentos del CO_2 con el $\Delta\text{pH} < -1.0$ para los calamares. De acuerdo con el ejemplo que se presenta en la (**Fig. 1.4**), una tubería de arrastre podría evitar cambios en el pH de esta magnitud, sin embargo una tubería fija, sin la optimización del diseño produciría un volumen de varios Km^3 con este cambio de pH para una velocidad de inyección de 100 Kg/s. Dependiendo de la escala de la inyección, tales efectos inmediatos podrían ser por lo tanto elegidos para ser confinados a una pequeña región del océano (**Fig. 1.5** y **Fig. 1.6**).

El conocimiento disponible de los efectos del CO_2 y los mecanismo que indican que los efectos sobre la fauna marina y sus ecosistemas es probable que en conjunto durante la exposición a largo plazo para pCO_2 de más de 400 a 500 ppm se asocien cambios moderados del pH (alrededor de 0.1-0,3 unidades) principalmente en invertebrados marinos y posiblemente, los organismo unicelulares. Para un gasto de inyección de $0.37 \text{ GtCO}_2 \text{ año}^{-1}$ durante 100 años (**Fig. 1.7**). Tales cambios críticos de

pH se producirán en menos de 1% del volumen del océano total a finales de este período.

Sin embargo, los cambios de referencia esperados del pH de 0.2 a 0.4 unidades para el alcance de estabilización (en la línea WRE550 Fig. 1.7) ya alcanza la magnitud para el cambio. Adicionalmente a largo plazo se repiten las inyecciones globales a gran escala del 10% de CO₂ procedentes de combustibles fósiles 18,000 GtCO₂ causarían una extensión de estos cambios del pH de la superficie del océano a las fracciones considerablemente más grandes (más profundas) del océano por 2100 a 2300 (Fig. 1.7). Finalmente, la disposición del océano a gran escala de todo el CO₂ podría conducir a una disminución de pH de más de 0.3 y los efectos asociados a largo plazo en la mayor parte del océano. Los efectos previstos incluirán una reducción en la producción de los organismos de calcificación y conducen a las proporciones más altas de no-calcificadores sobre calcificadores.

Las capacidades reducidas para el crecimiento, la productividad, comportamientos y la vida útil reducida implican una reducción de la densidad demográfica y las productividades de algunas especies, si no se reduce la diversidad biológica. La longitud y la composición de cadena alimenticia se pueden reducir asociada con la

disponibilidad reducida del alimento para los altos niveles tróficos¹. Esto es reducir los recursos para la industria pesquera local o global. Los escenarios sugeridos de depresión funcional también incluyen una reducción de CO₂ inducidas en la tolerancia a temperaturas extremas, que pueden ir de la mano con la distribución de rangos reducidos, así como los cambios de distribución geográfica mayor.

Todas estas expectativas son resultado de las extrapolaciones de los conocimientos fisiológicos y ecológicos actuales, que exigen la verificación en los estudios en el campo experimental. La capacidad de los ecosistemas para compensar o adaptarse a tales cambios inducidos de CO₂ también es desconocida. Los esfuerzos continuos de investigación podrían determinar los mecanismos críticos y la dirección del potencial para la adaptación sobre escalas de tiempo evolutivo.

¹ Se llama nivel trófico en ecología a cada uno de los conjuntos de especies, o de organismos, de un ecosistema que coinciden por el turno que ocupan en la circulación de energía y nutrientes, es decir, a los que ocupan un lugar equivalente en la cadena trófica.

6.3 Consecuencias biológicas asociadas a los depósitos de CO₂

Las estrategias para la liberación del CO₂ líquido cerca del lecho marino afectarán dos ecosistemas; el ecosistema que vive sobre el lecho marino, y el ecosistema de alta mar que vive en el agua que lo cubre. El Almacenamiento de CO₂ como un depósito topográficamente confinado “limitaría los efectos inmediatos a gran escala de la adición de CO₂, pero causaría la mortalidad de la mayor parte de los organismos bajo el depósito de CO₂ que no son capaces de huir y de los organismos que se mueven en el depósito. El CO₂ se disuelve en el depósito con el agua inferior, y esto se dispersará alrededor del depósito con efectos similares a la liberación directa de CO₂ en el agua suprayacente. De acuerdo con los escenarios representados en las Fig. 1.3 y Fig. 1.4 para la liberación de CO₂ cerca del fondo marino, se esperan reducciones del pH en el campo cercano a la inyección, que se encuentren dentro del ámbito de aplicación de las decisiones que pueda ejercer un efecto significativo sobre la biota marina, en función de la duración de la exposición.

Capítulo VII

Costos

7.1 Introducción

Los estudios sobre el costo de la ingeniería del almacenamiento oceánico de CO₂ se han publicado para los casos en que el CO₂ es transportado desde una central eléctrica situada en la orilla por un barco a una plataforma de inyección en alta mar o por barcos de inyección (Sección 7.2) o por la tubería que corre sobre el lecho marino a un inyector (Sección 7.3). Los costos considerados en esta sección incluyen aquellos específicos al almacenamiento oceánico y se describen a continuación e incluyen los costos de manejo y transporte de CO₂ en alta mar, pero no el costo del transporte terrestre.

7.2 La dispersión desde la plataforma oceánica o moviéndose en barco

Los costos se han estimado para el transporte marítimo de CO₂ a una plataforma de inyección, con la inyección del CO₂ de una tubería vertical en medio de las aguas profundas del océano, o un barco detrás de una tubería de inyección (Akai *et al.*,

2004; Ozaki; 1997, Akai *et al.*, 1995; Ozaki *et al.*, 1995). En este caso el barco de petróleo transporta el líquido CO₂ en una temperatura baja (-55° a -50°C) y a una alta presión (6.12 a 7.14 Kg/cm²).

La **Tabla 7.1** muestra los costos de almacenamiento para casos (AKai *et al.*, 2004) de almacenamiento oceánico utilizando una plataforma de inyección. En este caso, el CO₂ capturado de tres centrales eléctricas es transportado por un barco petrolero de CO₂ a una plataforma flotante donde se descargará el CO₂ y posteriormente será inyectado. A una profundidad de 3000 m. El costo total del almacenamiento oceánico es la suma de tres componentes principales: el tanque de almacenamiento de CO₂ en tierra en espera de ser transportado marítimamente; el envío de CO₂, la tubería de inyección de la plataforma y el inyector. La suma de estos tres componentes es de 11.5 a 12.8 dólares por cada tonelada de CO₂ enviada desde 100 hasta 500 Km. Suponiendo que una emisión igual al 3% de CO₂ enviado de la eliminación por ebullición y de la consumición de combustible, el costo estimado es 11.9 a 13.2 dólares por cada tonelada de CO₂ almacenado. El CO₂ líquido puede ser entregado por un barco de transporte de CO₂ a la zona de inyección y luego ser transferido a un barco de inyección de CO₂ que arrastre una tubería de inyección de CO₂ en el océano en una profundidad de 2000 a 2500 m. El costo estimado del almacenamiento oceánico (**Tabla 7.2**) es de nuevo la suma de tres componentes principales; el tanque de almacenamiento de CO₂ en tierra en espera de ser

transportado marítimamente: el envío de CO₂ y el barco de la inyección, la tubería y el inyector (Tabla 7.2, Akai *et al.*, 2004). La suma de estos tres componentes es de 13.8 a 15.2 dólares por cada tonelada de CO₂ enviada de 100 a 500 Km. Suponiendo que una emisión igual al 3% de CO₂ enviado de la eliminación por ebullición y de la consumición de combustible, el costo estimado es 14.2 a 15.7 dólares por cada tonelada de CO₂ almacenado.

Tabla 7.1

Estimación de los costos del almacenamiento Oceánico para el transporte e inyección de CO₂ a 3000 m de profundidad desde una plataforma flotante.

Distancia del Transporte en barco	100 Km	500 Km
Almacenamiento Terrestre de CO ₂ (US\$/tCO ₂ enviado)	3.3	3.3
Del Barco de transporte a la inyección en plataforma (US\$/tCO ₂ enviado)	2.9	4.2
Plataforma de Inyección, tuberías e inyector	5.3	5.3
Costo de almacenamiento en el océano (US\$/tCO ₂ enviado)	11.5	12.8
Costo de almacenamiento en el océano (US\$/tCO ₂ almacenamiento neto)	11.9	13.2

El panorama de la Tabla 7.1 considera dos centrales eléctricas que trabajan con carbón pulverizado con una capacidad de generación neta de 600 MWe cada una transporta 100 ó 500 Km por un buque tanque de CO₂ de 80,000 m³ una sola plataforma flotante para la descarga.

Tabla 7.2 Estimación de gastos del almacenamiento oceánico para el transporte y la inyección de CO₂ en 2000-5000 m de profundidad de un barco en movimiento

Distancia del Transporte en barco	100 Km	500 Km
Almacenamiento Terrestre de CO ₂ (US\$/tCO ₂ enviado)	2.2	2.2
Transporte de barco al barco del inyección (US\$/tCO ₂ enviado)	3.9	5.3
Barco de Inyección, tuberías e inyector	7.7	7.7
Costo de almacenamiento en el océano (US\$/tCO ₂ enviado)	13.8	15.2
Costo de almacenamiento en el océano (US\$/tCO ₂ almacenamiento neto)	14.2	15.7

7.3 La dispersión por gasoductos, extendiéndose desde la costa en aguas someras a profundas.

En comparación con la opción del transporte marítimo, el transporte por tubería de CO₂ se estima, que costará menos para el transporte en distancia más cortas (por ejemplo, 100 Km) y más para las distancias más largas (por ejemplo, 500 Km), ya que es mayor el costo de almacenamiento oceánico a través de sartas de tubería con una longitud determinada de tubería.

El costo para el transporte de CO₂ de una central eléctrica localizada en la costa a través de un gasoducto en el fondo del mar hasta un inyector que ha sido estimado por Akai *et al.*, (2004). En una estimación reciente de Akai *et al.*, (2004) el CO₂ capturado de una planta de carbón pulverizado, con la capacidad de un poder

calorífico de 600 MWe se transporta 100 ó 500 Km por una tubería de inyección de CO₂ a una profundidad de 3000 m. A un costo de 6.2 dólares por cada tonelada de CO₂ almacenado (para el caso de 100 Km) a 31.1 dólares (en el caso de 500 Km).

No se han publicado estimaciones de gastos específicos para la producción de un depósito de CO₂ sobre el lecho marino; sin embargo podría ser razonable de asumir que no hay ninguna diferencia significativa entre los costos de producción del depósito de CO₂ y el costo de inyección de la columna de agua, dados los costos que predominan son los de las tuberías de inyección.

7.4 Enfoque de neutralización del costo del carbono

El despliegue a gran escala de la neutralización del carbono requeriría una infraestructura importante, el transporte, trituración y disolver estos minerales, así como el importante para el bombeo del agua de mar, que presenta ventajas para las centrales eléctricas costeras, que se encuentren cerca de fuentes minerales de carbonato.

Hay muchas ventajas y desventajas que deben analizarse en el diseño de un reactor de neutralización de carbono económicamente óptimo a lo largo de las líneas descritas por Rau y Caldeira (1999).

7.5 Costo de monitoreo y verificación

El costo del monitoreo y un programa de verificación podría implicar el despliegue y el mantenimiento de una gran serie de sensores en el océano. La tecnología existe para conducir esta supervisión, sin embargo, una fracción significativa del desarrollo de instrumentos y producción se limita al nivel de investigación de actividades. No existe una estimación de los costos del campo cercano a la inyección, para el almacenamiento del océano que haya sido publicado, pero los costos de monitoreo limitado del campo cercano a la inyección sería pequeños comparados con los gastos del almacenamiento oceánico en los casos que la magnitud sea como la que se describe en la **sección 7.2** y **sección 7.3**. Para el caso del monitoreo del campo lejano a la inyección puede beneficiarse de los programas internacionales de investigación que están desarrollando las redes de supervisión global.

Conclusiones y Recomendaciones

Para poder crear un modelo energético es necesario tomar en cuenta el almacenamiento de CO₂ y una alternativa posible, es la de hacerlo hacia el océano, ya que es una solución para mitigar el calentamiento global. Tomando en cuenta que la mayor contaminación se da por la quema de combustibles fósiles.

Se presentan en este trabajo alternativas para poder realizar el almacenamiento de CO₂ en el océano de tal manera que no afecte el ecosistema marino y para eso se han hecho algunos estudios demostrando que es la mejor alternativa ya que en la actualidad el aumento de la concentración del CO₂ en la atmósfera debido a las emisiones antropogénicas van a dar al mar, es mejor capturarlo y mediante procesos poder almacenarlo en el océano, ya que el aumento del CO₂ en el agua de mar, está ligado con el aumento de CO₂ en la atmósfera y por lo tanto el cambio de la química del océano.

La manera para llevar a cabo este almacenamiento oceánico de CO₂ como se ha mencionado, es de forma líquida y de hidrato, sin embargo se puede aprovechar la química de este elemento para hacer el almacenamiento más rápido y seguro, teniendo en cuenta también las virtudes del agua del océano que ayudan a este

almacenamiento y considerando que en el mar existen materia carbonatada, ayudará a que la adición de CO₂ en el océano a largo plazo no sea tan acida ya que neutraliza la disolución del CO₂ y así poder disminuir los impactos sobre los ecosistemas marinos. Tenemos como ventaja que el CO₂ es un elemento que se puede manipular y en alguna de sus formas se puede manejar para ser llevado hasta el fondo con el propósito de que no sea tan tardado y tan costoso.

Contribuyendo con la mitigación del impacto ambiental en los procesos, en este trabajo también se toma en cuenta que para el almacenamiento del CO₂ es necesario hacerlo con instrumentos que no contaminen y que ya estén probados en el manejo de materiales hidrocarburos y no hidrocarburos como lo es el CO₂, por eso se considera como una buena opción los barcos, tuberías flexibles y hasta las propias plataformas petroleras.

Aprovechando lo anterior y tomando en cuenta que en la actualidad se busca recuperar el máximo volumen de petróleo, el CO₂ almacenado es una opción para ello ya que facilitaría mucho en un futuro la recuperación del petróleo, buscando los métodos que minimicen los costos en la obtención del crudo, este método que mencionamos a largo plazo podría ser uno de los más indicados, ya que teniendo almacenado el CO₂ se puede utilizar para algún proceso de recuperación secundaria y mejorada, ahorrando tiempo y dinero en el momento de la inyección a los yacimientos.

Tomando en cuenta que es un proyecto que se está estudiando e investigando para poder llevarse a cabo como método de recuperación secundaria y mejorada, no

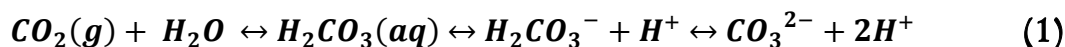
sabemos a ciencia cierta cuales son las desventajas o inconvenientes que conllevan este proceso, pero sabemos por experiencia que con los métodos que ya se han utilizado las desventajas siempre existen, una de ellas es el costo de inversión ya que este proyecto es joven, la inversión inicial podría ser extremadamente costosa a comparación de los otros métodos existentes y más aun tomando en cuenta que no se cuenta con la tecnología de punta, porque es necesario desplegar toda la infraestructura necesaria en cuanto a tuberías, inyectores, transporte, los procesos de tratamiento del CO₂ para la recuperación del petróleo también son un inconveniente ya que tenerlo almacenado no garantiza su uso tal cual, sin embargo es mejor tenerlo almacenado y después tratarlo a no tenerlo, otro ejemplo de inconveniente son los impactos ambientales que podría ocasionar el almacenar el CO₂ en el Océano, así como las leyes ambientales que no permiten este proceso, pero sobre todo la idea de almacenar un elemento que a corto plazo no tendrá movilidad monetaria y uso, pero que con el tiempo ayudará a recuperar el aceite difícil de obtener con mucho mayor facilidad. Sabemos que hay países dedicados a la extracción del petróleo que están considerando almacenar cada vez más y más cerca de los yacimientos estos elementos como el CO₂ que ayuda a que en un futuro sea más fácil aprovecharlos y que tienen la conciencia que en la actualidad el exceso de CO₂ en la atmósfera se ha convertido en un problema para la Tierra y se busca convertir este problema es acierto es por eso, que este proyecto es una opción para el futuro en la industria petrolera.

La recomendación es invertir en estos procesos que a la larga traerán un beneficio para la industria petrolera, pero sobre todo para la humanidad, buscar el sitio adecuado donde residirá el CO₂ que se pueda capturar de la atmósfera y aprovecharlo para los próximos proyectos de explotación en aguas profundas o en zonas terrestres, pero ya tener la certeza que se tiene disponible y que se puede aprovechar siendo un elemento que sirve mucho a la industria petrolera y da resultados.

Anexos

Propiedades Químicas del CO₂

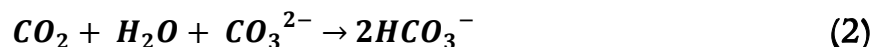
Los océanos absorben grandes cantidades de CO₂ de la atmósfera, principalmente por que el CO₂ es un gas débilmente ácido, y los minerales disueltos en agua de mar han creado un mar ligeramente alcalino. El intercambio de CO₂ en la atmósfera a las aguas superficiales del océano es determinado por el equilibrio químico entre el CO₂ y H₂CO₃ ácido carbónico en el agua de mar, la presión parcial de CO₂ (pCO₂) en la atmósfera y la velocidad de aire y el intercambio de mar. El ácido carbónico se disocia en iones de bicarbonato de HCO₃⁻, ion carbónico CO₃²⁻ y un ion de hidrógeno H⁺ por las reacciones.



El total del carbono inorgánico disuelto (CID) es la suma de carbono contenido en H₂CO₃, HCO₃⁻, y CO₃²⁻. La concentración atmosférica de CO₂ en equilibrio con el agua superficial puede ser calculada a través de conocer los equilibrios químicos que dependen de los océanos total de carbono inorgánico disuelto, alcalinidad, la temperatura y la salinidad. La presión parcial de CO₂ en el océano equilibra la capa de mezcla con el ambiente en una escala de tiempo de aproximadamente un año.

El océano es un sistema altamente protegido, de las concentraciones de las especies químicas, cuyo equilibrio controla el pH es significativamente mayor que las concentraciones de H⁺ u OH⁻. El pH del agua de mar es una base-10 log de actividad del H⁺. La alcalinidad total es el exceso de elementos alcalinos, y se define como la cantidad de ácido fuerte que se requiere para traer el agua del mar hasta el “punto de equivalencia” en la que el HCO₃⁻ y H₂CO₃ las contribuciones son iguales.

El principal efecto de la adición de CO₂ al agua de mar es la formación de iones de bicarbonato, por ejemplo:



Además algún CO_2 se somete a una simple reacción con el agua, por ejemplo:

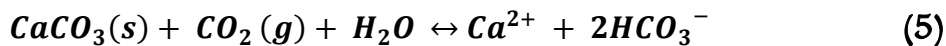


En cualquier caso la alcalinidad total no cambia. Las reacciones combinadas reducen tanto el pH del océano, y las concentraciones de iones de carbonato. Para la composición de las corrientes oceánicas, el CO_2 que se añade al agua de mar se divide principalmente en HCO_3^- con la reacción neta resultante de la generación de H^+ y por lo tanto la disminución del pH y el agua de mar se tornan un poco más ácidos; el CO_2 añadido disminuye la concentración de CO_3^{2-} .

La alcalinidad total se incrementa cuando, por ejemplo los minerales alcalinos como CaCO_3 se disuelven en agua de mar a través de la reacción:



Se liberan 2 mol-equivalentes de alcalinidad total y 1 mol de carbono inorgánico disuelto por cada mol de CaCO_3 disuelto. Se habla cada vez más que el CID conduce a una disminución en la presión parcial de CO_2 como se muestra en la Figura 1.1. Porque la mayor parte del carbono inorgánico disuelto en forma de HCO_3^- , es el principal efecto de la disolución de CaCO_3 en las aguas superficiales (Kheshgi, 1995).



lo cambiante del CO_2 de la atmósfera a los océanos en equilibrio, neutralizando el efecto del CO_2 sobre el pH

Las aguas superficiales del océano son sobre saturadas con respecto al CaCO_3 , permitiendo el crecimiento de los corales y otros organismos que producen conchas o esqueletos de los minerales carbonatados. En contraste, las aguas más profundas del océano tienen un pH más bajos y menores concentraciones de CO_3 y por lo tanto no saturada con respecto a CaCO_3 . Los organismos marinos producen partículas de carbonato cálcico en la superficie del océano que se instala y se disuelve en las regiones no saturadas de las profundidades oceánicas.

En la Fig. A 1.1 las líneas blancas indican las composiciones con el mismo valor de pCO_2 (en ppm); las líneas negras indican las composiciones con mismo pH. La región sombreada de gris indica bajosaturado y la región sombreada de verde indica que esta sobresaturado con respecto a las calcitas, a presión atmosférica (la

solubilidad aumenta con la profundidad de la calcita). El agua superficial del océano y la composición promedio también se indican en la imagen. La adición de CO_2 carbono inorgánico disuelto (CID), sin cambiar de alcalinidad total; incrementa la disolución de CaCO_3 tanto CID con 2 moles añadidos por cada mol de CID que se agregó.

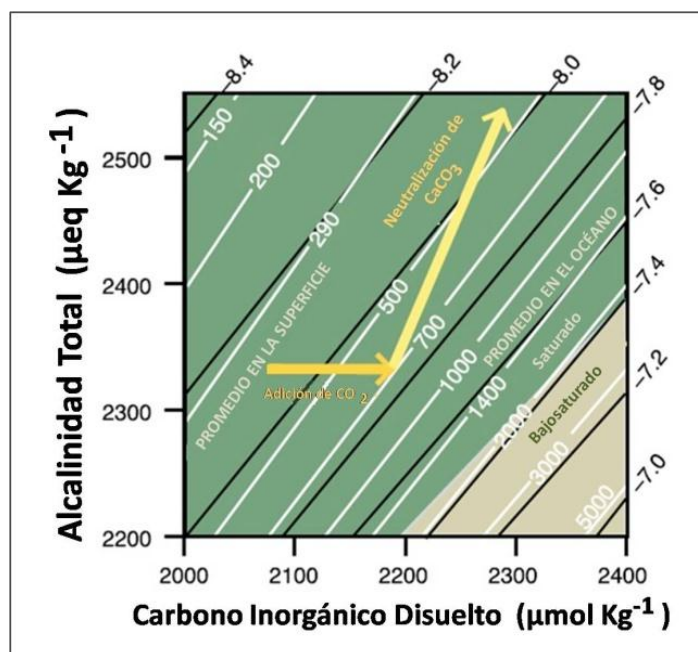


Fig. A 1.1 Diagrama de la composición de las aguas superficiales del océano a 15°C

Propiedades Físicas del CO_2

Las propiedades de CO_2 en el agua de mar afecta su destino en caso de liberación al medio ambiente de aguas profundas. Las condiciones en las que el CO_2 puede existir en un gas, líquido, hidrato sólido, o la fase acuosa en el agua de mar se muestran en la Fig. A 1.2

A presiones y temperaturas típicas que existen en el océano, el CO_2 puro sería un gas aproximadamente por encima de 500 metros y un líquido por debajo de esta profundidad. Entre los 500 y 2700 m de profundidad, el CO_2 líquido es más liviano que el agua de mar. A una profundidad mayor de 3000 m, el CO_2 es más denso que el agua de mar. El dinamismo del CO_2 liberado en el océano determina si el CO_2 liberado sube o baja en la columna de agua (Fig. A 1.3). En la fase de gas, el CO_2 es más ligero que el agua de mar y tiende a elevarse. El CO_2 en fase líquida es un

líquido altamente compresible en comparación con el agua de mar. Un hidrato de CO_2 formado totalmente es más denso que el agua de mar y se forma una masa de hidrato que tiende a hundirse (Aya et al., 2003); lo que ayuda al almacenamiento de CO_2 por él y transporte oceánico más rápido de la profundidad, y por la desaceleración de la disolución. También puede crear un problema al impedir el flujo en tuberías o en los inyectores. La formación de un hidrato de CO_2 sólido (Sloan, 1998) es un proceso dinámico (Fig. A 1.4; Brewer et al., 1998, 1999, 2000) y la naturaleza de la nucleación de hidratos en dichos sistemas es poco conocido.

Expuestos a un exceso de agua de mar, el CO_2 se disuelve finalmente y forma una fase acuosa con mayor densidad que el agua de mar que lo rodea. La liberación del CO_2 denso o de flotación, en un gas, líquido, o hidrato de la fase acuosa- se arrastran con el agua de mar y las columnas formadas se hunden o aumentan, hasta que se dispersa.

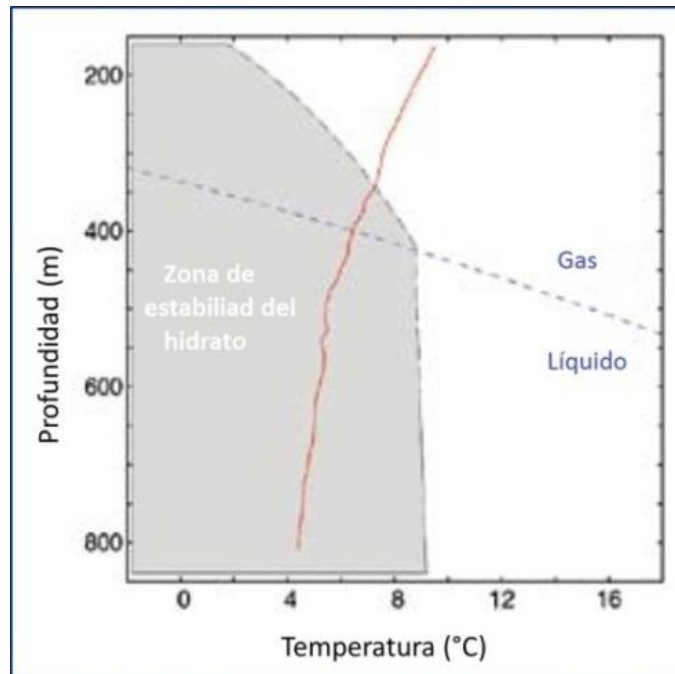


Fig. A 1.2 Diagrama de fase del CO_2 en el agua de mar

En la Fig. A 1.2 el CO_2 es estable en la fase líquida cuando la temperatura y la presión (aumenta con la profundidad del océano) están en la región debajo de la línea azul, una fase de gas es estable en ciertas condiciones por encima de la línea discontinua azul. En contacto con el agua de mar y en la temperatura y la presión en la región sombreada, el CO_2 reacciona con el agua de mar en forma de un hielo sólido como un hidrato de $\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Por lo tanto el CO_2 se disuelve en el agua de mar que no esté saturada de CO_2 . La línea roja muestra cómo la temperatura varía

con la profundidad en un sitio cerca de la costa de California; el CO₂ en forma de líquido o de hidrato puede existir por debajo de los 400 m.

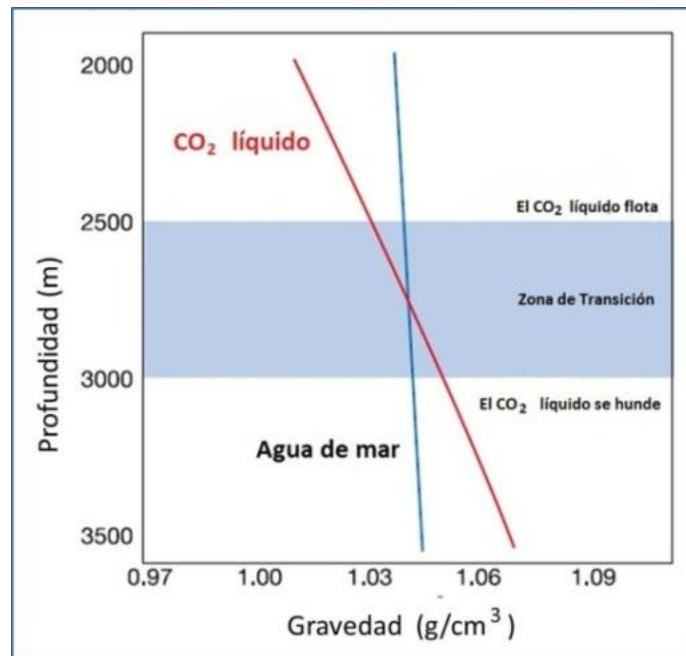


Fig. A 1.3 Diagrama de fase del CO₂ en el agua de mar mayor a los 2500 m

En la **Fig. A 1.3** el CO₂ líquido es menos denso que el agua de mar, y por lo tanto tiende a flotar a la superficie. A una profundidad mayor de 300 m, el CO₂ líquido es más denso que el agua de mar, y por lo tanto tiende a hundirse al fondo. Entre estas dos profundidades el comportamiento puede variar con la ubicación (dependiendo sobre todo de la temperatura) y el CO₂ puede ser de flotación neutra (ni aumenta ni disminuye). Condiciones indicadas para el Noroeste del Atlántico.

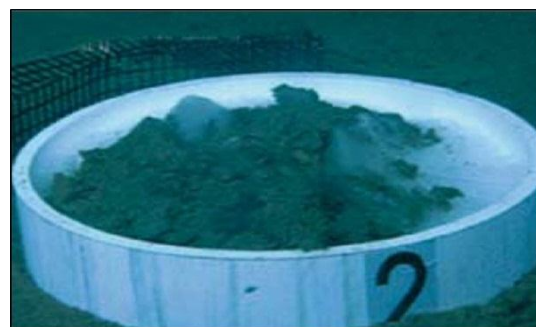


Fig. A 1.45 Formación de fosas cuando el CO₂ líquido se libera a 3600 m

En la **Fig. A 1.4** el CO₂ líquido liberado a 3600 metros inicialmente forma un tipo de fosa de CO₂ líquido en el fondo del mar en un pequeño experimento en el fondo del mar (imagen izquierda). Con el tiempo el CO₂ líquido liberado reacciona con el agua de mar para formar un hidrato de CO₂ en un tipo de fosas similares a las anteriores (imagen de la derecha)

Este trabajo hace uso frecuente de una medida muy grande de masa conocida como “gigaton”. Un gigatón de CO₂ (GtCO₂) es una medida estándar para los científicos y los responsables políticos familiarizados con la gestión del carbono, pero para otras audiencias la magnitud de esta unidad es a veces difícil de comprender. Un gigatón es aproximadamente igual a 77 edificios “Empire State” si fueran completamente de plomo; 10,718 portaaviones. En unidades prácticas de campo (Petroleras) un gigatón es aproximadamente igual a 2.44×10^{17} pies³ o 6.89×10^{15} m³. Para obtener más ejemplos de cuán grande es un gigatón consulte C.L. Davidson y J.J. Dooley, “Un Gigaton e..” PNWD-3299 (Collage Park, MD: Joint Global Change Research Institute, Battelle Pacific Northwest, División, July 2003).

Absorción Asimilación química o física de moléculas dentro de un volumen de líquido o sólido, para formar ya sea una solución o un compuesto.

Adsorción Captación de moléculas de un sólido o un líquido.

Antropogénico Efectos de los procesos o materiales que son resultado de actividades humanas.

***Emisiones Antropogénicas**

Contaminaciones ambientales en forma de desechos químicos o biológicos como consecuencia de la actividad económica.

***CO₂ Antropogénico**

Contaminación ambiental debido a la producción de CO₂ por consumo de combustibles

Bacterias Heterótrofas Bacterias que utilizan los compuestos orgánicos elaborados por otros seres vivos a los que parasitan.

Bacterias Simbióticas Bacterias heterótrofas que viven en plan o ayuda mutua con organismos vegetales o animales.

Biogeoquímico Se aplica al ciclo o proceso en el que mediante factores bióticos, geológicos y químicos.

Biota Marina Conjunto de especies de plantas, animales y otros organismos que ocupan un área dada

Calcita Mineral del grupo de los Carbonatos.

Coriolis Efecto que ejerce la rotación de la Tierra sobre los objetos que se mueven sobre su superficie

Difusión Proceso físico irreversible, en el que partículas materiales se introducen en un medio que inicialmente estaba ausente, aumentando la entropía del sistema conjunto formado por las partículas difundidas y el medio donde se difunden o disolvente.

Disolución Desunión o separación de las partículas de un cuerpo sólido o espeso por medio de un líquido, hasta lograr una mezcla homogénea

Dolomita Mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio.

Heterótrofos Organismos que no pueden fabricar sus alimentos y dependen de los autótrofos o de otros heterótrofos.

Inhibición Dificultad o imposibilidad de una reacción química, especialmente un catalizador, para transcurrir a su velocidad normal.

IPCC Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático

Licuefacción de los gases es el cambio de estado que ocurre cuando una sustancia pasa del estado gaseoso al líquido, por acción de la temperatura y el aumento de presión, llegando a una sobrepresión elevada

PWG Potencial de Calentamiento Global.

Quimiosíntesis Tipo de nutrición autótrofa. Consiste en la obtención de materia orgánica a partir de inorgánica, utilizando como fuente de energía la liberada en reacciones químicas.

Solubilidad Es una medida de la capacidad de una determinada sustancia para disolverse en otra.

Zona Intermareal Zona del litoral sometida a la acción de las olas y de las mareas y limitadas por las líneas de pleamar y bajamar máximas.

Referencias

1. **Adams, E.**, D. Golomb, X. Zhang, and H.J. Herzog, 1995: Confined release of CO₂ into shallow seawater. *Direct Ocean Disposal of Carbon Dioxide*. N. Handa, (ed.), Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, pp. 153-161.
2. **Adams, E.**, J. Caulfield, H.J. Herzog, and D.I. Auerbach, 1997: Impacts of reduced pH from ocean CO₂ disposal: Sensitivity of zooplankton mortality to model parameters. *Waste Management*, **17**(5-6), 375-380.
3. **Adams, E.**, M. Akai, G. Alendal, L. Golmen, P. Haugan, H.J. Herzog, S. Matsutani, S. Murai, G. Nihous, T. Ohsumi, Y. Shirayama, C. Smith, E. Vetter, and C.S. Wong, 2002: International Field Experiment on Ocean Carbon Sequestration (Letter). *Environmental Science and Technology*, **36**(21), 399A.
4. **Akai, M.**, N. Nishio, M. Iijima, M. Ozaki, J. Minamiura, and T. Tanaka, 2004: Performance and Economic Evaluation of CO₂ Capture and Sequestration Technologies. Proceedings of the Seventh International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.
5. **Akai, M.**, T. Kagajo, and M. Inoue, 1995: Performance Evaluation of Fossil Power Plant with CO₂ Recovery and Sequestering System. *Energy Conversion and Management*, **36**(6-9), 801-804.
6. **Alendal, G.** and H. Drange, 2001: Two-phase, near field modelling of purposefully released CO₂ in the ocean. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, **106**(C1), 1085-1096.
7. **Alendal, G.**, H. Drange, and P.M. Haugan, 1994: Modelling of deepsea gravity currents using an integrated plume model. The Polar Oceans and Their Role in Shaping the Global Environment: The Nansen Centennial Volume, O.M. Johannessen, R.D. Muench, and J.E. Overland (eds.) *AGU Geophysical Monograph*, 85, American Geophysical Union, pp. 237-246.
8. **Anschutz, P.** and G. Blanc, 1996: Heat and salt fluxes in the Atlantis II deep (Red Sea). *Earth and Planetary Science Letters*, **142**, 147-159.
9. **Anschutz, P.**, G. Blanc, F. Chatin, M. Geiller, and M.-C. Pierret, 1999: Hydrographic changes during 20 years in the brine-filled basins of the Red Sea. Deep-Sea Research Part I **46**(10) 1779-1792. **Archer, D.E.**, 1996: An atlas of the distribution of calcium carbonate in sediments of the deep-sea. *Global Biogeochemical Cycles*, **10**(1), 159-174.
10. **Archer, D.E.**, H. Khesghi, and E. Maier-Reimer, 1997: Multiple timescales for neutralization of fossil fuel CO₂. *Geophysical Research Letters*, **24**(4), 405-408.
11. **Archer, D.E.**, H. Khesghi, and E. Maier-Reimer, 1998: Dynamics of fossil fuel neutralization by Marine CaCO₃. *Global Biogeochemical Cycles*, **12**(2), 259-276.
12. **Arp, G.**, A. Reimer, and J. Reitner, 2001: Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans. *Science*, **292**, 1701-1704.
13. **Auerbach, D.I.**, J.A. Caulfield, E.E. Adams, and H.J. Herzog, 1997: Impacts of Ocean CO₂ Disposal on Marine Life: I. A toxicological assessment integrating constant-concentration laboratory assay data with variable-concentration field exposure. *Environmental Modelling and Assessment*, **2**(4), 333-343.
14. **Aya, I.**, K. Yamane, and N. Yamada, 1995: Simulation experiment of CO₂ storage in the basin of deep-ocean. *Energy Conversion and Management*, **36**(6-9), 485-488.
15. **Aya, I.**, R. Kojima, K. Yamane, P. G. Brewer, and E. T. Peltzer, 2004: *In situ* experiments of cold CO₂ release in mid-depth. *Energy*, **29**(9-10), 1499-1509.
16. **Aya, I.**, K. Yamane, and H. Nariai, 1997: Solubility of CO₂ and density of CO₂ hydrate at 30MPa. *Energy*, **22**(2-3), 263-271.
17. **Aya, I.**, R. Kojima, K. Yamane, P. G. Brewer, and E. T. Pelter, III, 2003: *In situ* experiments of cold CO₂ release in mid-depth. Proceedings of the International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 30th September-4th October, Kyoto, Japan.
18. **Bacastow, R.B.** and G.R. Stegen, 1991: Estimating the potential for CO₂ sequestration in the ocean using a carbon cycle model. Proceedings of OCEANS '91. Ocean Technologies and Opportunities in the Pacific for the 90's, 1-3 Oct. 1991, Honolulu, USA, 1654-1657.
19. **Bacastow, R.B.**, R.K. Dewey, and G.R. Stegen, 1997: Effectiveness of CO₂ sequestration in the pre- and post-industrial oceans. *Waste Management*, **17**(5-6), 315-322.

20. **Baes**, C. F., 1982: Effects of ocean chemistry and biology on atmospheric carbon dioxide. Carbon Dioxide Review. W.C. Clark (ed.), Oxford University Press, New York, pp. 187-211.
21. **Bambach**, R.K., A.H. Knoll, and J.J. Sepkowski, jr., 2002: Anatomical and ecological constraints on Phanerozoic animal diversity in the marine realm. Proceedings of the National Academy of Sciences, **99**(10), 6845-6859.
22. **Barker**, S. and H. Elderfield, 2002: Foraminiferal calcification response to glacial-interglacial changes in atmospheric CO₂. *Science*, **297**, 833-836.
23. **Barry**, J.P., K.R. Buck, C.F. Lovera, L.Kuhnz, P.J. Whaling, E.T. Peltzer, P. Walz, and P.G. Brewer, 2004: Effects of direct ocean CO₂ injection on deep-sea meiofauna. *Journal of Oceanography*, **60**(4), 759-766.
24. **Barry**, J.P. K.R. Buck, C.F. Lovera, L.Kuhnz, and P.J. Whaling, 2005: Utility of deep-sea CO₂ release experiments in understanding the biology of a high CO₂ ocean: effects of hypercapnia on deep-sea meiofauna. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, in press.
25. **Berner**, R. A., A. C. Lasaga, and R. M. Garrels, 1983: The carbonatesilicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science* **283**, 641-683.
26. **Berner**, R.A., 2002: Examination of hypotheses for the Permo-Triassic boundary extinction by carbon cycle modeling. Proceedings of the National Academy of Sciences, **99**(7), 4172-4177.
27. **Bradshaw**, A., 1973: The effect of carbon dioxide on the specific volume of seawater. *Limnology and Oceanography*, **18**(1), 95-105.
28. **Brewer**, P.G., D.M. Glover, C. Goyet, and D.K. Shafer, 1995: The pH of the North-Atlantic Ocean - improvements to the global model for sound-absorption in seawater. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, **100**(C5), 8761-8776.
29. **Brewer**, P.G., E. Peltzer, I. Aya, P. Haugan, R. Bellerby, K. Yamane, R. Kojima, P. Walz, and Y. Nakajima, 2004: Small scale field study of an ocean CO₂ plume. *Journal of Oceanography*, **60**(4), 751-758.
30. **Brewer**, P.G., E.T. Peltzer, G. Friederich, and G. Rehder, 2002: Experimental determination of the fate of a CO₂ plume in seawater. *Environmental Science and Technology*, **36**(24), 5441-5446.
31. **Brewer**, P.G., E.T. Peltzer, G. Friederich, I. Aya, and K. Yamane, 2000: Experiments on the ocean sequestration of fossil fuel CO₂: pH measurements and hydrate formation. *Marine Chemistry*, **72**(2- 4), 83-93.
32. **Brewer**, P.G., F.M. Orr, Jr., G. Friederich, K.A. Kvenvolden, and D.L. Orange, 1998: Gas hydrate formation in the deep-sea: *In situ* experiments with controlled release of methane, natural gas and carbon dioxide. *Energy and Fuels*, **12**(1), 183-188.
33. **Brewer**, P.G., G. Friederich, E.T. Peltzer, and F.M. Orr, Jr., 1999: Direct experiments on the ocean disposal of fossil fuel CO₂. *Science*, **284**, 943-945.
34. **Brewer**, P.G., E.T. Peltzer, P. Walz, I. Aya, K. Yamane, R. Kojima, Y. Nakajima, N. Nakayama, P. Haugan, and T. Johannessen, 2005: Deep ocean experiments with fossil fuel carbon dioxide: creation and sensing of a controlled plume at 4 km depth. *Journal of Marine Research*, **63**(1), 9-33.
35. **Broecker**, W.S. and T.-H. Peng, 1982: Tracers in the Sea. Eldigio Press, Columbia University, Palisades, New York, 690 pp.
36. **Burnett**, L.E., 1997: The challenges of living in hypoxic and hypercapnic aquatic environments. *American Zoologist*, **37**(6), 633-640
37. **Caldeira**, K. and G.H. Rau, 2000: Accelerating carbonate dissolution to sequester carbon dioxide in the ocean: Geochemical implications. *Geophysical Research Letters*, **27**(2), 225-228.
38. **Caldeira**, K. and M.E. Wickett, 2003: Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, **425**, 365-365.
39. **Caldeira**, K. and M.E. Wickett, 2005: Ocean chemical effects of atmospheric and oceanic release of carbon dioxide. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, **110**.
40. **Caldeira**, K., M.E. Wickett, and P.B. Duffy, 2002: Depth, radiocarbon and the effectiveness of direct CO₂ injection as an ocean carbon sequestration strategy. *Geophysical Research Letters*, **29**(16), 1766.
41. **Campbell**, J.A., 1996: Legal, jurisdictional and policy issues - 1972 London Convention. Ocean Storage of CO₂, Workshop 3, International links and Concerns, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, UK, pp.127-131.
42. **Carman**, K.R., D. Thistle, J. Fleeger, and J. P. Barry, 2004: The influence of introduced CO₂ on deep-sea metazoan meiofauna. *Journal of Oceanography*, **60**(4), 767-772.
43. **Caulfield**, J.A., E.E. Adams, D.I. Auerbach, and H.J. Herzog, 1997: Impacts of Ocean CO₂ Disposal on Marine Life: II. Probabilistic plume exposure model used with a time-varying dose-response model, Environmental Modelling and Assessment, **2**(4), 345-353.
44. **Chen**, B., Y. Song, M. Nishio, and M. Akai, 2003: Large-eddy simulation on double-plume formation induced by CO₂ Dissolution in the ocean. *Tellus (B)*, **55**(2), 723-730.

45. **Chen**, B., Y. Song, M. Nishio, and M. Akai, 2005: Modelling of CO₂ dispersion from direct injection of CO₂ in the water column. *Journal of Geophysical Research - Oceans*, **110**.
46. **Childress**, J.J. and B.A. Seibel, 1998: Life at stable low oxygen levels: adaptations of animals to oceanic oxygen minimum layers. *Journal of Experimental Biology*, **201**(8), 1223-1232.
47. **Childress**, J.J., 1995: Are there physiological and biochemical adaptations of metabolism in deep-sea animals? *Trends in Ecology and Evolution*, **10**(1), 30-36.
48. **Childress**, J.J., R. Lee, N.K. Sanders, H. Felbeck, D. Oros, A. Toulmond, M.C.K. Desbruyeres II, and J. Brooks, 1993: Inorganic carbon uptake in hydrothermal vent tubeworms facilitated by high environmental pCO₂. *Nature*, **362**, 147-149.
49. **Churchill**, R., 1996: International legal issues relating to ocean Storage of CO₂: A focus on the UN Convention on the Law of the Sea. Ocean Storage of CO₂, Workshop 3, International links and Concerns, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, UK, pp. 117-126.
50. **Claiborne**, J.B., S.L. Edwards, and A.I. Morrison-Shetlar, 2002: Acidbase regulation in fishes: Cellular and molecular mechanisms. *Journal of Experimental Zoology*, **293**(3), 302-319.
51. **Crocker**, C.E., and J.J. Cech, 1996: The effects of hypercapnia on the growth of juvenile white sturgeon, *Acipenser transmontanus*. *Aquaculture*, **147**(3-4), 293-299.
52. **Crouse**, B., E. Adams, S. Socolofsky, and T. Harrison, 2001: Application of a double plume model to compute near field mixing for the international field experiment of CO₂ ocean sequestration. Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, August 13th -16th 2000, Cairns Australia, CSIRO pp. 411-416.
53. **Curry**, T., D. Reiner, S. Ansolabehere, and H. Herzog, 2005: How aware is the public of carbon capture and storage? E.S. Rubin, D.W. Keith and C.F. Gilboy (eds.), Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7), September 5-9, 2004, Vancouver, Canada.
54. **De Figueiredo**, M.A., D.M. Reiner, and H.J. Herzog, 2002: Ocean carbon sequestration: A case study in public and institutional perceptions. Proceedings of the Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, September 30th-October 4th Kyoto, Japan.
55. **Degens**, E.T. and D.A. Ross, 1969: Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea. Springer-Verlag, New York, 600 pp.
56. **Dewey**, R.K., G.R. Stegen and R. Bacastow, 1997: Far-field impacts associated with ocean disposal of CO₂. *Energy and Management*, **38** (Supplement1), S349-S354.
57. **Dewey**, R., and G. Stegen, 1999: The dispersion of CO₂ in the ocean: consequences of basin-scale variations in turbulence levels. Greenhouse Gas Control Technologies. Eliasson, B., P. Riemer, A. Wokaun, (eds.), *Elsevier Science Ltd.*, Oxford, pp. 299-304.
58. **Dickson**, A.G., 1981: An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total CO₂ from titration data. *Deep-Sea Research Part A* **28**(6), 609-623.
59. **Drange**, H., and P.M. Haugan, 1992: Disposal of CO₂ in sea-water. *Nature*, **357**, 547.
60. **Drange**, H., G. Alendal, and O.M. Johannessen, 2001: Ocean release of fossil fuel CO₂: A case study. *Geophysical Research Letters*, **28**(13), 2637-2640.
61. **Dudley**, R., 1998: Atmospheric oxygen, giant Palaeozoic insects and the evolution of aerial locomotor performance. *Journal of Experimental Biology*, **201**(8), 1043-1050.
62. **Emerson**, S. and D. Archer, 1990: Calcium carbonate preservation in the ocean. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London (Series A)*, **331**, 29-41.
63. **Evans**, D.H., 1984: The roles of gill permeability and transport mechanisms in euryhalinity. *Fish Physiology*. W.S. Haar and D.J. Randall (eds.), *Academic Press*, New York, pp. 239-283.
64. **Feely**, R.A., C.L. Sabine, K. Lee, W. Berelson, J. Kleypas, V.J. Fabry, and F.J. Millero, 2004: Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science*, **305**, 362-366.
65. **Fer**, I. and P. M. Haugan, 2003: Dissolution from a liquid CO₂ lake disposed in the deep ocean. *Limnology and Oceanography*, **48**(2), 872-883.
66. **Gage**, J.D. and P.A. Tyler, 1991: *Deep-Sea Biology: A Natural History of Organisms at the Deep-sea Floor*. Cambridge University Press, Cambridge, 504 pp.
67. **Gattuso** J.-P., D. Allemand and M. Frankignoulle, 1999: Interactions between the carbon and carbonate cycles at organism and community levels in coral reefs: a review on processes and control by the carbonate chemistry. *Am. Zool.*, **39**(1): 160-183.
68. **Giles**, J., 2002. Norway sinks ocean carbon study. *Nature* **419**, page 6.
69. **Gough**, C., I. Taylor, and S. Shackley, 2002: Burying carbon under the sea: an initial exploration of public opinion. *Energy & Environment*, **13**(6), 883-900.
70. **Haugan**, P.M. and F. Joos, 2004: Metrics to assess the mitigation of global warming by carbon capture and storage in the ocean and in geological reservoirs. *Geophysical Research Letters*, **31**, L18202, doi:10.1029/2004GL020295.

71. **Haugan**, P.M. and G. Alendal, 2005: Turbulent diffusion and transport from a CO₂ lake in the deep ocean. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, **110**.
72. **Haugan**, P.M. and H. Drange, 1992: Sequestration of CO₂ in the deep ocean by shallow injection. *Nature*, **357**, 318-320.
73. **Heisler**, N. (ed.), 1986: Acid-base Regulation in Animals. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, 491 pp.
74. **Herzog**, H., K. Caldeira, and J. Reilly, 2003: An issue of permanence: assessing the effectiveness of ocean carbon sequestration. *Climatic Change*, **59**(3), 293-310.
75. **Hill**, C., V. Bognion, M. Follows, and J. Marshall, 2004: Evaluating carbon sequestration efficiency in an ocean model using adjoint sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, **109**, C11005, doi:10.1029/2002JC001598.
76. **Hoffert**, M.I., Y.-C. Wey, A.J. Callegari, and W.S. Broecker, 1979: Atmospheric response to deep-sea injections of fossil-fuel carbon dioxide. *Climatic Change*, **2**(1), 53-68.
77. **Holdren**, J.P., and S.F. Baldwin, 2001: The PCAST energy studies: toward a national consensus on energy research, development, demonstration, and deployment policy. *Annual Review of Energy and the Environment*, **26**, 391-434.
78. **Huesemann**, M.H., A.D. Skillman, and E.A. Crecelius, 2002: The inhibition of marine nitrification by ocean disposal of carbon dioxide. *Marine Pollution Bulletin*, **44**(2), 142-148.
79. **Ishida**, H., Y. Watanabe, T. Fukuhara, S. Kaneko, K. Firisawa, and Y. Shirayama, 2005: *In situ* enclosure experiment using a benthic chamber system to assess the effect of high concentration of CO₂ on deep-sea benthic communities. *Journal of Oceanography*, in press.
80. **Ishimatsu**, A., M. Hayashi, K.-S. Lee, T. Kikkawa, and J. Kita, 2005: Physiological effects on fishes in a high-CO₂ world. *Journal of Geophysical Research - Oceans*, **110**.
81. **Ishimatsu**, A., T. Kikkawa, M. Hayashi, K.-S. Lee, and J. Kita, 2004: Effects of CO₂ on marine fish: larvae and adults. *Journal of Oceanography*, **60**(4), 731-742.
82. **Itaoka**, K., A. Saito, and M. Akai, 2004: Public Acceptance of CO₂ capture and storage technology: A survey of public opinion to explore influential factors. Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7), September 5-9, 2004, Vancouver, Canada.
83. **Jain**, A.K. and L. Cao, 2005: Assessing the effectiveness of direct injection for ocean carbon sequestration under the influence of climate change, *Geophysical Research Letters*, **32**.
84. **Johnson**, K.M., A.G. Dickson, G. Eiseheid, C. Goyet, P. Guenther, F.J. Millero, D. Purkerson, C.L. Sabine, R.G. Schottle, D.W.R. Wallace, R.J. Wilke, and C.D. Winn, 1998: Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: Assessment of the quality of total inorganic carbon measurements made during the US Indian Ocean CO₂ Survey 1994-1996. *Marine Chemistry*, **63**(1-2), 21-37.
85. **Joos**, F., G.K. Plattner, T.F. Stocker, A. Körtzinger, and D.W.R. Wallace, 2003: Trends in marine dissolved oxygen: implications for ocean circulation changes and the carbon budget. *EOS Transactions, American Geophysical Union*, **84** (21), 197, 201.
86. **Kajishima**, T., T. Saito, R. Nagaosa, and S. Kosugi, 1997: GLAD: A gas-lift method for CO₂ disposal into the ocean. *Energy*, **22**(2-3), 257-262.
87. **Karl**, D.M., 1995: Ecology of free-living, hydrothermal vent microbial communities. In: *The Microbiology of Deep-Sea Hydrothermal Vents*, D.M. Karl, (ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 35-125.
88. **Key**, R.M., A. Kozyr, C.L. Sabine, K. Lee, R. Wanninkhof, J. Bullister, R.A. Feely, F. Millero, C. Mordy, and T.-H. Peng, 2004: A global ocean carbon climatology: Results from GLODAP. *Global Biogeochemical Cycles*, **18**, GB4031.
89. **Kheshgi**, H.S. and D. Archer, 2004: A nonlinear convolution model for the evasion of CO₂ injected into the deep ocean. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, **109**.
90. **Kheshgi**, H.S., 1995: Sequestering atmospheric carbon dioxide by increasing ocean alkalinity. *Energy*, **20**(9), 915-922.
91. **Kheshgi**, H.S., 2004a: Ocean carbon sink duration under stabilization of atmospheric CO₂: a 1,000-year time-scale. *Geophysical Research Letters*, **31**, L20204.
92. **Kheshgi**, H.S., 2004b: Evasion of CO₂ injected into the ocean in the context of CO₂ stabilization. *Energy*, **29** (9-10), 1479-1486.
93. **Kheshgi**, H.S., B.P. Flannery, M.I. Hoffert, and A.G. Lapenis, 1994: The effectiveness of marine CO₂ disposal. *Energy*, **19**(9), 967-975.
94. **Kheshgi**, H.S., S.J. Smith, and J.A. Edmonds, 2005: Emissions and Atmospheric CO₂ Stabilization: Long-term Limits and Paths, Mitigation and Adaptation. *Strategies for Global Change*, **10**(2), pp. 213-220.
95. **Kling**, G.W., W.C. Evans, M.L. Tuttle, and G. Tanyileke, 1994: Degassing of Lake Nyos. *Nature*, **368**, 405-406.

96. Knoll, A.K., R.K. Bambach, D.E. Canfield, and J.P. Grotzinger, 1996: Comparative Earth history and late Permian mass extinction. *Science*, **273**, 452-457.
97. Kobayashi, Y., 2003: BFC analysis of flow dynamics and diffusion from the CO₂ storage in the actual sea bottom topography. *Transactions of the West-Japan Society of Naval Architects*, **106**, 19-31.
98. Kurihara, H., S. Shimode, and Y. Shirayama, 2004: Sub-lethal effects of elevated concentration of CO₂ on planktonic copepods and sea urchins. *Journal of Oceanography*, **60**(4), 743-750.
99. Langdon, C., W.S. Broecker, D.E. Hammond, E. Glenn, K. Fitzsimmons, S.G. Nelson, T.H. Peng, I. Hajdas, and G. Bonani, 2003: Effect of elevated CO₂ on the community metabolism of an experimental coral reef. *Global Biogeochemical Cycles*, **17**.
100. Langenbuch, M. and H.O. Pörtner, 2003: Energy budget of Antarctic fish hepatocytes (*Pachycara brachycephalum* and *Lepidonotothen kempi*) as a function of ambient CO₂: pH dependent limitations of cellular protein biosynthesis? *Journal of Experimental Biology*, **206** (22), 3895-3903.
101. Langenbuch, M. and H.O. Pörtner, 2004: High sensitivity to chronically elevated CO₂ levels in a eurybathic marine sipunculid. *Aquatic Toxicology*, **70** (1), 55-61.
102. Liro, C., E. Adams, and H. Herzog, 1992: Modelling the releases of CO₂ in the deep ocean. *Energy Conversion and Management*, **33**(5-8), 667-674.
103. Løken, K.P., and T. Austvik, 1993: Deposition of CO₂ on the seabed in the form of hydrates, Part-II. *Energy Conversion and Management*, **34**(9-11), 1081-1087.
104. Lutz, P.L. and G.E. Nilsson, 1997: Contrasting strategies for anoxic brain survival - glycolysis up or down. *Journal of Experimental Biology*, **200**(2), 411-419.
105. Mahaut, M.-L., M. Sibuet, and Y. Shirayama, 1995: Weight-dependent respiration rates in deep-sea organisms. *Deep-Sea Research (Part I)*, **42** (9), 1575-1582.
106. Marchetti, C., 1977: On geoengineering and the CO₂ problem. *Climate Change*, **1**(1), 59-68.
107. Marubini, F. and B. Thake, 1999: Bicarbonate addition promotes coral growth. *Limnol. Oceanog.* **44**(3a): 716-720.
108. Massoth, G.J., D.A. Butterfield, J.E. Lupton, R E. McDuff, M.D. Lilley, and I.R. Jonasson, 1989: Submarine venting of phaseseparated hydrothermal fluids at axial volcano, Juan de Fuca Ridge. *Nature*, **340**, 702-705.
109. Matsumoto, K. and R.M. Key, 2004: Natural radiocarbon distribution in the deep ocean. *Global environmental change in the ocean and on land*, edited by M. Shiyomi, H. Kawahata and others, Terra Publishing Company, Tokyo, Japan, pp. 45-58,
110. McCullagh, J., 1996: International legal control over accelerating ocean storage of carbon dioxide. *Ocean Storage of CO₂, Workshop 3, International links and Concerns*. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, UK, pp. 85-115.
111. McPhaden, M.J., and D. Zhang, 2002: Slowdown of the meridional overturning circulation in the upper Pacific Ocean. *Nature*, **415**, 603-608.
112. MEDRIFF Consortium, 1995: Three brine lakes discovered in the seafloor of the eastern Mediterranean. *EOS Transactions, American Geophysical Union* **76**, 313-318.
113. Michaelidis, B., C. Ouzounis, A. Palaras, and H.O. Pörtner, 2005: Effects of long-term moderate hypercapnia on acid-base balance and growth rate in marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*). *Marine Ecology Progress Series* **293**, 109-118.
114. Mignone, B.K., J.L. Sarmiento, R.D. Slater, and A. Gnanadesikan, 2004: Sensitivity of sequestration efficiency to mixing processes in the global ocean, *Energy*, **29**(9-10), 1467-1478.
115. Minamiura, J., H. Suzuki, B. Chen, M. Nishio, and M. Ozaki, 2004: CO₂ Release in Deep Ocean by Moving Ship. *Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, 5th-9th September 2004, Vancouver, Canada.
116. Moomaw, W., J.R. Moreira, K. Blok, D.L. Greene, K. Gregory, T. Jaszay, T. Kashiwagi, M. Levine, M. McFarland, N. Siva Prasad, L. Price, H.-H. Rogner, R. Sims, F. Zhou, and P. Zhou, 2001: Technological and Economic Potential of Greenhouse Gas Emission Reduction. B. Metz *et al.* (eds.), *Climate Change 2001: Mitigation, Contribution of Working Group III to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001, pp 167-277.
117. Mori, Y.H. and T. Mochizuki, 1998: Dissolution of liquid CO₂ into water at high pressures: a search for the mechanism of dissolution being retarded through hydrate-film formation. *Energy Conversion and Management*, **39**(7), 567-578.
118. Mori, Y.H., 1998: Formation of CO₂ hydrate on the surface of liquid CO₂ droplets in water - some comments on a previous paper. *Energy Conversion and Management*, **39**(5-6) 369-373.
119. Morse, J.W. and F.T. Mackenzie, 1990: *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Elsevier, Amsterdam, 707 pp.

120. **Morse**, J.W. and R.S. Arvidson, 2002: Dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth Science Reviews*, **58** (1-2), 51-84.
121. **Mueller**, K., L. Cao, K. Caldeira, and A. Jain, 2004: Differing methods of accounting ocean carbon sequestration efficiency. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, **109**, C12018, doi:10.1029/2003JC002252.
122. **Murray**, C.N., and T.R.S. Wilson, 1997: Marine carbonate formations: their role in mediating long-term ocean-atmosphere carbon dioxide fluxes - A review. *Energy Conversion and Management*, **38** (Supplement 1), S287-S294.
123. **Murray**, C.N., L. Visintini, G. Bidoglio, and B. Henry, 1996: Permanent storage of carbon dioxide in the marine environment: The solid CO₂ penetrator. *Energy Conversion and Management*, **37**(6-8), 1067-1072.
124. **Nakashiki**, N., 1997: Lake-type storage concepts for CO₂ disposal option. *Waste Management*, **17**(5-6), 361-367.
125. **Nakashiki**, N., and T. Ohsumi, 1997: Dispersion of CO₂ injected into the ocean at the intermediate depth. *Energy Conversion and Management*, **38** (Supplement 1) S355-S360.
126. **Nihous**, G.C., 1997: Technological challenges associated with the sequestration of CO₂ in the ocean. *Waste Management*, **17**(5-6), 337-341.
127. **Nihous**, G.C., L. Tang, and S.M. Masutani, 2002: A sinking plume model for deep CO₂ discharge, In Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 30th September-4th October, Kyoto, Japan.
128. **Ohgaki**, K. and T. Akano, 1992: CO₂ Storage in the Japan deep trench and utilization of gas hydrate. *Energy and Resources*, **13**(4), 69-77.
129. **Ohsumi**, T., 1993: Prediction of solute carbon dioxide behavior around a liquid carbon dioxide pool on deep ocean basin. *Energy Conversion and Management*, **33**(5-8), 685-690.
130. **Ohsumi**, T., 1995: CO₂ storage options in the deep sea. *Marine Technology Society Journal*, **29**(3), 58-66.
131. **Ohsumi**, T., 1997: CO₂ Storage Options in the Deep-sea, *Marine Tech. Soc. J.*, **29**(3), 58-66.
132. **Omori**, M., C.P., Norman, and T. Ikeda, 1998: Oceanic disposal of CO₂: potential effects on deep-sea plankton and micronekton- A review. *Plankton Biology and Ecology*, **45**(2), 87-99.
133. **Ormerod**, W.G., P. Freund, A. Smith, and J. Davison, 2002: Ocean Storage of CO₂, International Energy Agency, Greenhouse Gas R&D Programme, ISBN 1 898373 30 2.
134. **Orr**, J.C., 2004: Modelling of ocean storage of CO₂---The GOSAC study, Report PH4/37, International Energy Agency, Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, UK, 96 pp.
135. **Ozaki**, M., 1997: CO₂ injection and dispersion in mid-ocean by moving ship. *Waste Management*, **17**(5-6), 369-373.
136. **Ozaki**, M., J. Minamiura, Y. Kitajima, S. Mizokami, K. Takeuchi, and K. Hatakenka, 2001: CO₂ ocean sequestration by moving ships. *Journal of Marine Science and Technology*, **6**, 51-58.
137. **Ozaki**, M., K. Sonoda, Y. Fujioka, O. Tsukamoto, and M. Komatsu, 1995: Sending CO₂ into deep ocean with a hanging pipe from floating platform. *Energy Conversion and Management*, **36**(6-9), 475-478.
138. **Ozaki**, M., K. Takeuchi, K. Sonoda, and O. Tsukamoto, 1997: Length of vertical pipes for deep-ocean sequestration of CO₂ in rough seas. *Energy*, **22**(2-3), 229-237.
139. **Palmer**, M.D., H.L. Bryden, J.L. Hirschi, and J. Marotzke, 2004: Observed changes in the South Indian Ocean gyre circulation, 1987-2002. *Geophysical Research Letters*, **31**(15) L15303, doi:10.1029/2004GL020506.
140. **Palmgren**, C., M. Granger Morgan, W. Bruine de Bruin and D. Keith, 2004: Initial public perceptions of deep geological and oceanic disposal of CO₂. *Environmental Science and Technology*, **38**(24), 6441-6450
141. **Pörtner**, H.O. and A. Reipschläger, 1996: Ocean disposal of anthropogenic CO₂: physiological effects on tolerant and intolerant animals. Ocean Storage of CO₂- Environmental Impact. B. Ormerod, M. Angel (eds.), Massachusetts Institute of Technology and International Energy Agency, Greenhouse Gas R&D Programme, Boston/Cheltenham, pp. 57-81.
142. **Pörtner**, H.O., 2002: Climate change and temperature dependent biogeography: systemic to molecular hierarchies of thermal tolerance in animals. *Comparative Biochemistry and Physiology(A)*, **132**(4), 739-761.
143. **Pörtner**, H.O., A. Reipschläger, and N. Heisler, 1998: Metabolism and acid-base regulation in *Sipunculus nudus* as a function of ambient carbon dioxide. *Journal of Experimental Biology*, **201**(1), 43-55.

144. Pörtner, H.O., M. Langenbuch, and A. Reipschläger, 2004: Biological impact of elevated ocean CO₂ concentrations: lessons from animal physiology and Earth history? *Journal of Oceanography*, **60**(4): 705-718.
145. Pörtner, H.O., M. Langenbuch, and B. Michaelidis, 2005: Effects of CO₂ on marine animals: Interactions with temperature and hypoxia regimes. *Journal of Geophysical Research - Oceans*, **110**, doi:10.1029/2004JC002561.
146. Prentice, C., G. Farquhar, M. Fasham, M. Goulden, M. Heimann, V. Jaramillo, H. Khesghi, C.L. Quéré, R. Scholes, and D. Wallace, 2001: The carbon cycle and atmospheric CO₂. Climate Change 2001: The Scientific Basis: Contribution of WGI to the Third Assessment Report of the IPCC. J.T. Houghton *et al.*, (eds.), Cambridge University Press, New York, pp. 183-237.
147. Rainbow, P.S., 2002: Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? *Environmental Pollution*, **120**(3), 497-507.
148. Ramaswamy, V., O. Boucher, J. Haigh, D. Hauglustaine, J. Haywood, G. Myhre, T. Nakajima, G. Y. Shi, and S. Solomon, 2001: Radiative forcing of climate change. In Climate Change 2001: The Scientific Basis: Contribution of WGI to the Third Assessment Report of the IPCC. J.T. Houghton *et al.*, (eds.), Cambridge University Press, New York, pp. 349-416.
149. Rau, G. H. and K. Caldeira, 1999: Enhanced carbonate dissolution: A means of sequestering waste CO₂ as ocean bicarbonate. *Energy Conversion and Management*, **40**(17), 1803-1813.
150. Rehder, G., S.H. Kirby, W.B. Durham, L.A. Stern, E.T. Peltzer, J. Pinkston, and P.G. Brewer, 2004: Dissolution rates of pure methane hydrate and carbon dioxide hydrate in under-saturated sea water at 1000 m depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(2), 285-292.
151. Reynaud, S., N. Leclercq, S. Romaine-Lioud, C. Ferrier-Pagès, J. Jaubert, and J.P. Gattuso, 2003: Interacting effects of CO₂ partial pressure and temperature on photosynthesis and calcification in a scleratinian coral. *Global Change Biology*, **9**(1) 1-9.
152. Riebesell, U., 2004: Effects of CO₂ enrichment on marine plankton. *Journal of Oceanography*, **60**(4), 719-729.
153. Sabine, C.L., R.A. Feely, N. Gruber, R.M. Key, K. Lee, J.L. Bullister, R. Wanninkhof, C.S. Wong, D.W.R. Wallace, B. Tilbrook, F.J. Millero, T.H. Peng, A. Kozyr, T. Ono, and A.F. Rios, 2004: The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science*, **305**, 367-371.
154. Sadiq, M., 1992: Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. Marcel Dekker Inc., New York, 390 pp.
155. Saito, T., S. Kosugi, T. Kajishima, and K. Tsuchiya, 2001: Characteristics and performance of a deep-ocean disposal system for low-purity CO₂ gas via gas lift effect. *Energy and Fuels*, **15**(2), 285-292.
156. Saji, A., H. Yoshida, M. Sakai, T. Tanii, T. Kamata, and H. Kitamura, 1992: Fixation of carbon dioxide by hydrate-hydrate. *Energy Conversion and Management*, **33**(5-8), 634-649.
157. Sakai, H., T. Gamo, E-S. Kim, M. Tsutsumi, T. Tanaka, J. Ishibashi, H. Wakita, M. Yamano, and T. Omori, 1990: Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in mid-Okinawa trough backarc basin. *Science*, **248**, 1093-1096.
158. Salomons, W. and U. Forstner, 1984: Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, Heidelberg, 349 pp.
159. Sanders, N.K. and J.J. Childress, 1990: A comparison of the respiratory function of the hemocyanins of vertically migrating and nonmigrating oplophorid shrimps. *Journal of Experimental Biology*, **152**(1), 167-187.
160. Sato, T., 2004: Numerical Simulation of Biological Impact Caused by Direct Injection of Carbon Dioxide in the ocean. *Journal of Oceanography*, **60**, 807-816.
161. Sato, T., and K. Sato, 2002: Numerical Prediction of the Dilution Process and its Biological Impacts in CO₂ Ocean Sequestration. *Journal of Marine Science and Technology*, **6**(4), 169-180.
162. Seibel, B.A. and P.J. Walsh, 2001: Potential impacts of CO₂ injections on deep-sea biota. *Science*, **294**, 319-320.
163. Seibel, B.A., E.V. Thuesen, J.J. Childress, and L.A. Gorodezky, 1997: Decline in pelagic cephalopod metabolism with habitat depth reflects differences in locomotory efficiency. *Biological Bulletin*, **192**, (2) 262-278
164. Shindo, Y., Y. Fujioka, and H. Komiyama, 1995: Dissolution and dispersion of CO₂ from a liquid CO₂ pool in the deep ocean. *International Journal of Chemical Kinetics*, **27**(11), 1089-1095.
165. Shirayama, Y. and H. Thornton, 2005: Effect of increased atmospheric CO₂ on shallow-water marine benthos. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, **110**.
166. Shirayama, Y., 1995: Current status of deep-sea biology in relation to the CO₂ disposal. Direct Ocean Disposal of Carbon Dioxide. N. Handa, T. Ohsumi, (eds.), Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, pp. 253-264.
167. Shirayama, Y., 1997: Biodiversity and biological impact of ocean disposal of carbon dioxide. *Waste Management*, **17**(5-6), 381-384.

168. **Simonetti, P.**, 1998: Low-cost, endurance ocean profiler. *Sea Technology*, **39**(2), 17-21.
169. **Sloan, E.D.**, 1998. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 2nd ed. Marcel Dekker Inc., New York, 705 pp.
170. **Smith, C.R.**, and A.W. Demopoulos, 2003: Ecology of the deep Pacific Ocean floor. In *Ecosystems of the World, Volume 28: Ecosystems of the Deep Ocean*. P.A. Tyler, (ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 179-218.
171. **Snelgrove, P.V.R.** and C.R. Smith, 2002: A riot of species in an environmental calm: The paradox of the species-rich deep-sea floor. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*, **40**, 311-342.
172. **Song, Y.**, B. Chen, M. Nishio, and M. Akai, 2005: The study on density change of carbon dioxide seawater solution at high pressure and low temperature. *Energy*, **30**(11-12) 2298-2307.
173. **Sorai, M.** and T. Ohsumi, 2005: Ocean uptake potential for carbon dioxide sequestration. *Geochemical Journal*, **39**(1) 29-45.
174. **Steinberg, M.**, 1985: Recovery, disposal, and reuse of CO₂ for atmospheric control. *Environmental Progress*, **4**, 69-77.
175. **Stramma, L.**, D. Kieke, M. Rhein, F. Schott, I. Yashayaev, and K. P. Koltermann, 2004: Deep water changes at the western boundary of the subpolar North Atlantic during 1996 to 2001. *Deep-Sea Research Part I*, **51**(8), 1033-1056.
176. **Sundfjord, A.**, A. Guttorm, P.M. Haugan, and L. Golmen, 2001: Oceanographic criteria for selecting future sites for CO₂ sequestration. Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, August 13th-16th 2000, Cairns Australia, CSIRO pp. 505-510.
177. **Swett, P.**, D. Golumb, E. Barry, D. Ryan and C. Lawton, 2005: Liquid carbon dioxide/pulverized limestone globulsion delivery system for deep ocean storage. Proceedings, Seventh International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.
178. **Tamburri, M.N.**, E.T. Peltzer, G.E. Friederich, I. Aya, K. Yamane, and P.G. Brewer, 2000: A field study of the effects of CO₂ ocean disposal on mobile deep-sea animals. *Marine Chemistry*, **72**(2-4), 95-101.
179. **Teng, H.**, A. Yamasaki, and Y. Shindo, 1996: The fate of liquid CO₂ disposed in the ocean. *International Energy*, **21**(9), 765-774.
180. **Teng, H.**, A. Yamasaki, and Y. Shindo, 1999: The fate of CO₂ hydrate released in the ocean. *International Journal of Energy Research*, **23**(4), 295-302.
181. **Thistle, D.**, K.R. Carman, L. Sedlacek, P.G. Brewer, J.W. Fleeger, and J.P. Barry, 2005: Deep-ocean, sediment-dwelling animals are sensitive to sequestered carbon dioxide. *Marine Ecology Progress Series*, **289**, 1-4.
182. **Train, R.E.**, 1979: Quality criteria for water, Publ Castlehouse Publications Ltd. UK. 256pp
183. **Tsouris, C.**, P.G. Brewer, E. Peltzer, P. Walz, D. Riestenberg, L. Liang, and O.R. West, 2004: Hydrate composite particles for ocean carbon sequestration: field verification. *Environmental Science and Technology*, **38**(8), 2470-2475.
184. **Tsushima, S.**, S. Hirai, H. Sanda, and S. Terada, 2002: Experimental studies on liquid CO₂ injection with hydrate film and highly turbulent flows behind the releasing pipe, In Proceedings of the Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Kyoto, pp. 137.
185. **Van Cappellen, P.**, E. Viollier, A. Roychoudhury, L. Clark, E. Ingall, K. Lowe, and T. Dichristina, 1998: Biogeochemical cycles of manganese and iron at the oxic-anoxic transition of a stratified marine basin (Orca Basin, Gulf of Mexico). *Environmental Science and Technology*, **32**(19), 2931-2939.
186. **Vetter, E.W.** and C.R. Smith, 2005: Ecological effects of deep-ocean CO₂ enrichment: Insights from natural high-CO₂ habitats. *Journal of Geophysical Research*, **110**.
187. **Wannamaker, E.J.** and E.E. Adams, 2002: Modelling descending carbon dioxide injections in the ocean. Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 30th September-4th October, Kyoto, Japan.
188. **West, O.R.**, C. Tsouris, S. Lee, S.D. Mcallum, and L. Liang, 2003: Negatively buoyant CO₂-hydrate composite for ocean carbon sequestration. *AIChE Journal*, **49**(1), 283-285.
189. **Wheatly, M.G.** and R.P. Henry, 1992: Extracellular and intracellular acid-base regulation in crustaceans. *Journal of Experimental Zoology*, **263**(2): 127-142.
190. **Wickett, M.E.**, K. Caldeira, and P.B. Duffy, 2003: Effect of horizontal grid resolution on simulations of oceanic CFC-11 uptake and direct injection of anthropogenic CO₂. *Journal of Geophysical Research*, **108**.
191. **Wigley, T.M.L.**, R. Richels, and J.A. Edmonds, 1996: Economic and environmental choices in the stabilization of atmospheric CO₂ concentrations. *Nature*, **379**, 240-243.
192. **Wolff, E.W.**, J. Seager, V.A. Cooper, and J. Orr, 1988: *Proposed environmental quality standards for list II substances in water: pH*. Report ESSL TR259 Water Research Centre, Medmenham, UK. 66 pp.
193. **Xu, Y.**, J. Ishizaka, and S. Aoki, 1999: Simulations of the distributions of sequestered CO₂ in the North Pacific using a regional general circulation model. *Energy Conversion and Management*, **40**(7), 683-691.

-
194. **Yamashita**, S., R.E. Evans, and T.J. Hara, 1989: Specificity of the gustatory chemoreceptors for CO₂ and H₊ in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Canadian Special Publication of Fisheries and Aquatic Sciences*, **46**(10), 1730-1734.
 195. **Zeebe**, R.E. and D. Wolf-Gladrow, 2001: CO₂ in Seawater Equilibrium, Kinetics, Isotopes. *Elsevier Oceanography Series*, 65, Amsterdam, 346 pp.
 196. **Zondervan**, I., R.E. Zeebe, B. Rost, and U. Riebesell, 2001: Decreasing marine biogenic calcification: A negative feedback on rising atmospheric pCO₂. *Global Biogeochemical Cycles*, **15**.