

## **ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE GASES DE EFECTO INVERNADERO (GEIS): ESTUDIO DE DOS PARES ALMACÉN-SELLO EN LA CUENCA MESOZOICA ASTURIANA.**

**Cristina Escudero Martínez<sup>[\*]</sup>, Rodrigo Álvarez García<sup>[\*\*]</sup>, Miguel Ángel Rey Ronco<sup>[\*\*]</sup>**

**[\*] Alumno; [\*\*] Tutor(es)**

uo182257@uniovi.es<sup>[\*]</sup>, alvarezrodrigo@uniovi.es<sup>[\*\*]</sup>, rey@uniovi.es<sup>[\*\*]</sup>

Departamento de Energía. Universidad de Oviedo.

### **RESUMEN**

El cambio climático es una de las mayores amenazas ambientales, sociales y económicas a las que debe enfrentarse el ser humano en el corto-medio plazo. El llamado "efecto invernadero" consiste en la elevación de la temperatura media del planeta provocada por la acción de un determinado grupo de gases, alguno de ellos producidos masivamente por diversas actividades humanas. El gas de efecto invernadero antropogénico más importante es el dióxido de carbono.

Una de las nuevas aproximaciones tecnológicas que se plantean para mitigar el cambio climático es la captura y almacenamiento geológico del CO<sub>2</sub>.

En este trabajo se han estudiado cuatro unidades litoestratigráficas pertenecientes al Mesozoico de la Zona Cantábrica, que configuran dos pares almacén-sello, para conocer sus posibilidades y potencial como sistemas geológicos para almacenamiento de CO<sub>2</sub>.

Tras la realización de los pertinentes ensayos, se ha concluido que el par almacén-sello perteneciente al sistema jurásico, presenta un sello más impermeable y un almacén con mayores tamaños en su espectro de poros mientras que el segundo par estudiado, perteneciente al sistema cretácico, tendría mejores valores de porosidad.

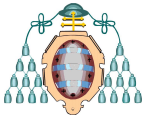
### **ABSTRACT**

Climate change is one of the greatest environmental, social and economic threats that humans must face in the short-medium term. The "greenhouse effect" is the elevation of the mean temperature of the planet caused by the action of a certain group of gases, some of them massively produced by several human activities. The most important anthropogenic greenhouse gas is carbon dioxide.

One of the new technological approaches that arise to mitigate climate change is CO<sub>2</sub> capture and geological sequestration.

In this work four Mesozoic lithostratigraphic units of the Cantabrian Zone that form two pairs store-seal are studied in depth in order to evaluate their potential as geological systems for CO<sub>2</sub> storage.

After carrying out some characterization determinations over outcrop samples, it was concluded that the Jurassic pair store-seal has a more seal and a store with larger sizes in its range of pores while the other pair studied, belonging to the system Cretaceous, has better porosity values.



## INTRODUCCIÓN

El cambio climático es una de las mayores amenazas ambientales, sociales y económicas a las que debe enfrentarse el ser humano en el corto-medio plazo.

El calentamiento global de la Tierra es uno de los problemas que han movilizadado una mayor cantidad de actividad política internacional. Si nos referimos exclusivamente al terreno medioambiental, es sin duda el aspecto de mayor alcance jamás planteado a escala mundial, como lo demuestra la firma del Protocolo de Kioto, en el año 1997 (ver [www.fecyt.es/especiales/cambioclim/1.htm](http://www.fecyt.es/especiales/cambioclim/1.htm)).

En España, según lo establecido por el Estudio de los Efectos del Cambio Climático en España (encargado por el Ministerio de Medio Ambiente,) entre 1864 y 1999, la temperatura media del aire aumentó 1,5°C, muy por encima de los 0,6°C registrados a nivel mundial (Ruiz *et al.*, 2007).

El llamado "efecto invernadero" consiste en la elevación de la temperatura del planeta provocada por la acción de un determinado grupo de gases, alguno de ellos producidos masivamente por diversas actividades humanas. A pesar de que, oficialmente, es considerado como uno de los mayores riesgos existentes para el futuro del medio ambiente en todo el mundo, se trata, por otra parte, de un fenómeno natural imprescindible para la vida. El problema surge cuando la acción del hombre agudiza su impacto, provocando un anormal aumento de la temperatura global de la Tierra (ver [www.fecyt.es/especiales/cambioclim/1.htm](http://www.fecyt.es/especiales/cambioclim/1.htm) y [www.noaa.gov](http://www.noaa.gov) ).

El gas de efecto invernadero antropogénico más importante es el dióxido de carbono. Actualmente su concentración atmosférica (400 ppm en mayo del año 2013, según la Administración Nacional y Oceánica de EEUU) es muy superior al nivel natural observado en los últimos 650.000 años (de 180 a 300 ppm). Dicho aumento ha sido debido principalmente al uso masivo de combustibles fósiles.

Una de las nuevas aproximaciones tecnológicas que se plantean para mitigar el cambio climático (reforzado e inducido por las emisiones antrópicas de gases de efecto invernadero) es la captura del CO<sub>2</sub> emitido por grandes fuentes estáticas tales como centrales térmicas, cementeras e industrias de la cerámica, entre otras, y su almacenamiento en formaciones geológicas tales como campos de petróleo o gas ya agotados, formaciones permeables profundas saturadas con aguas salinas y/o capas de carbón no explotables (Ruiz *et al.*, 2007).

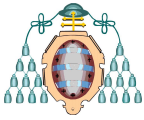
El proceso de captura, como paso previo al almacenamiento geológico, consiste en la separación del dióxido de carbono (o CO<sub>2</sub>) del resto de gases que se originan durante la combustión. Una vez separado, se transporta e inyecta en formaciones geológicas profundas, donde permanecerá confinado de forma segura por un tiempo indefinido.

Las tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC) constan de tres fases:

- Captura: separación del CO<sub>2</sub> contenido en los gases de combustión producidos en centrales térmicas y procesos industriales.
- Transporte del CO<sub>2</sub> capturado: hasta el enclave geológico seleccionado para su almacenamiento.
- Almacenamiento del CO<sub>2</sub>: en el subsuelo, y monitorización y seguimiento continuado de su comportamiento (ver [www.ciuden.es](http://www.ciuden.es)).

## ANTECEDENTES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Existen gran cantidad de trabajos que abordan el problema del cambio climático y la posibilidad de la captura y almacenamiento del CO<sub>2</sub> como solución parcial. Según el NETL (EEUU), que cuenta con una base de datos mundial de proyectos registrados, existen actualmente en marcha 268 proyectos de captura y/o almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>, repartidos en 25 países de los 5 continentes.



Debido a la gran cantidad de trabajos existentes, cuya síntesis sería inabordable, se tratará de comentar brevemente los más destacados dentro del ámbito nacional.

España no cuenta, hasta la fecha, con una etapa previa a la inyección de CO<sub>2</sub>, puesto que la única estructura contemplada hasta el momento (Hontomín) es una antigua reserva de hidrocarburos ampliamente investigada. Por otro lado, España no ha pasado de la fase de evaluación de emplazamientos.

Un documento elaborado por el IGME (Zapatero *et al.*, 2009) constituye una síntesis de los principales emplazamientos de potencial interés para el almacenamiento de CO<sub>2</sub> dentro de la península. Este documento es el resultado de los proyectos GEOCAPACITY y ALGECO2.

La Universidad Politécnica de Madrid ha llevado a cabo el proyecto AVANZA CO<sub>2</sub>, donde propone una herramienta informática de selección de áreas idóneas para el desarrollo de un almacén de CO<sub>2</sub> y una metodología multicriterio (criterios geológicos, geográficos, socio-económicos,...) para la caracterización y priorización de emplazamientos

La Fundación Ciudad de la Energía (CIUDEN) es una organización dependiente del Gobierno de España para ejecutar programas I+D+i relacionados con la energía y el medioambiente que ha publicado en el año 2012 un documento sobre captura, transporte y almacenamiento del CO<sub>2</sub> originado por el empleo de combustibles fósiles, en el que se hace un repaso a las diferentes técnicas de captura existentes y en el desarrollo de los procesos de precombustión, oxicomustión y precombustión (Cortés *et al.*, 2012).

Además, existen una serie de tesis doctorales sobre esta temática: Llamas (2009) publicó un interesante trabajo sobre criterios y metodología para evaluar la idoneidad de una estructura geológica como almacén de CO<sub>2</sub>.

Galardonado con el premio Cátedra Hunosa en el año 2010 se encuentra la tesis doctoral de Antonio Hurtado Bezos (Hurtado, 2009), en la que se presenta una metodología para la estimación regional de la capacidad de almacenamiento.

De gran interés para los objetivos de este trabajo es la tesis doctoral de Pablo Cienfuegos (Cienfuegos, 2008), donde se puede encontrar un exhaustivo listado de los diferentes pares roca almacén-roca sello (es decir, las zonas favorables para la inyección y el almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>) en Asturias.

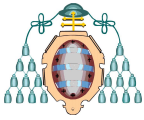
Además de todos estos trabajos, en [www.ciemat.es](http://www.ciemat.es) se encuentran a libre disposición una serie de documentos de síntesis elaborados por el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) sobre la captura y el almacenamiento geológico del CO<sub>2</sub>.

## **CARACTERÍSTICAS DE LA ZONA DE ESTUDIO**

En el presente trabajo, se han seleccionado dos sistemas (almacén-sello) a priori con características favorables para configurar adecuados emplazamientos para el almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>. Ambos sistemas se encuentran dentro de la cuenca mesozoica asturiana (ver Figura 1). Se ha seleccionado este sector por el elevado grado de deformación y fracturación que, como norma general, presenta el zócalo paleozoico de la cuenca cantábrica. Han sido seleccionadas para este trabajo, como posibles almacenes de CO<sub>2</sub>, dos unidades litoestratigráficas (una roca carbonatada y una roca detrítica) de edades Jurásico y Cretácico, respectivamente.

Las rocas del Jurásico de Asturias se agrupan en dos unidades litológicas de orden mayor (Valenzuela *et al.*, 1986). La unidad inferior está constituida por rocas carbonatadas de ambiente litoral (*Formación Gijón*) y marino abierto (*Formación Rodiles*). El conjunto superior está formado fundamentalmente por rocas silíceas de origen continental (abanico aluvial y fluvial).

El Jurásico de Asturias se inicia con una sucesión de calizas, dolomías y margas (*Formación Gijón*) que se originaron en una costa baja e irregular, rica en fangos carbonatados y evaporitas (ambientes lacustres tipo sabkha). Es posible identificar algunos intervalos de espesor métrico, constituidos por brechas calcáreas, cuyo origen está relacionado con procesos de disolución de capas de yesos intercaladas entre las calizas



muy fracturadas, lo que provoca la fragmentación y el colapso de las brechas, generando acumulaciones estratiformes de carácter brechoide. Esta unidad es el primero de los almacenes considerados en el presente trabajo.

La *Formación Rodiles* tiene dos partes claramente diferenciadas: los primeros metros están formados por calizas nodulosas con algunos niveles muy finos de margas representando la parte proximal de una trampa carbonatada. El resto, está constituido por calizas y margas, las cuales presentan geometría tabular, adquiriendo un carácter rítmico que representa la parte media y externa de la rampa. Los niveles de margas oscuras presentan una naturaleza impermeable que justifica la aptitud que como roca sello es razonable presuponer para esta unidad.

A comienzos del Jurásico Superior, debido a la actividad de diversas fallas y dentro de un régimen distensivo, se produce la elevación y emersión de parte del territorio. El mar se retiró bruscamente, dando lugar a nuevas zonas litorales y a territorios emergidos. Una vez emergidas las sucesiones carbonatadas de origen marino del Jurásico Inferior, tuvo lugar un proceso de karstificación de las mismas, que se tradujo en la formación de arcillas de descalcificación, brechas de colapso y paleovalles excavados en las rocas calcáreas. Poco después comenzarían a llegar hasta el oriente de la región los primeros materiales terrígenos (gravas y arenas) de origen aluvial, procedentes de la erosión del relieve recién creado, que rellenaron inicialmente los paleovalles y las cavidades kársticas hasta su colmatación.

Las sucesiones, de hasta 60 m de potencia, estaban formadas, en su mayoría, por conglomerados silíceos con intercalaciones menores de areniscas y de lutitas rojas con paleosuelos calcáreos, ordenadas verticalmente en ciclos grano y estratodecrecientes de espesor métrico, constituyendo la *Formación La Ñora*, de origen fluvial.

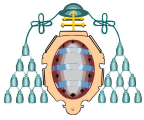
Estos materiales pasan lateralmente hacia el noreste a alternancias de areniscas blancas, grises y rojizas con lutitas rojas y algunos lechos conglomeráticos (*Formación Vega*), igualmente ordenadas en ciclos grano y estratodecrecientes,

dentro de un gran ciclo mayor del mismo carácter. Representaron depósitos fluviales formados por cauces efímeros de alta sinuosidad, separados entre sí por áreas entre canales con paleosuelos calcimorfos (caliches) y lagunas esporádicas con elevada actividad microbiana que dieron lugar a calizas micríticas grises con oncoides. Dichas lagunas estaban parcialmente alimentadas por manantiales de agua dulce rica en  $\text{CaCO}_3$ , procedentes de zonas de fracturas que hicieron aflorar en superficie la calizas y dolomías del Jurásico Inferior y Medio (García-Ramos & Aramburu, 2010).

Un ascenso del nivel del mar hizo retroceder hacia el continente la línea de costa. Por delante de dicha costa, apenas influenciada por las mareas y por el oleaje, salvo durante ocasionales tempestades, se instala un mar restringido y somero, separado del océano por un umbral o barrera de origen tectónico que impide la entrada de fauna marina desde el exterior. En el fondo de dicho mar se acumuló una espesa sucesión de fangos calcáreos oscuros, ricos en materia orgánica y faunas de invertebrados de aguas salobres (bivalvos, gasterópodos, ostrácodos), ahora convertidas en acumulaciones lumaquéticas (*Formación Tereñes*). Finalmente, las alternancias de lutitas, margas y areniscas que se acumularon en la antigua franja litoral, constituyen la unidad litoestratigráfica conocida como *Formación Lastres*, con la que culmina la sucesión jurásica en la región.

Por otro lado, la cuenca cretácica asturiana ocupa una superficie reducida en el total de la extensión de la comunidad autónoma; estos materiales constituyen una cuenca principal alargada, de más de 80 km de longitud, denominada tradicionalmente "Depresión mesoterciaria central" (Gutiérrez Claverol, 1973).

La litoestratigrafía del Cretácico de la cuenca cantábrica es compleja y no existe uniformidad de criterios entre los diferentes autores que en ella han trabajado. En este documento, se adoptará la propuesta González-Fernández *et al.*, (2004), que definen diez unidades litoestratigráficas con rango de formación. De muro a techo son las siguientes: Peñaferuz, Antromero, Pola de Siero, Ullaga, El



Caleyu, La Manjoya, Latores, San Lázaro, La Argañosa y Oviedo.

El segundo de los niveles almacén seleccionados para un estudio de mayor detalle en este trabajo es la arenisca cretácica de la Formación Pola de Siero. El Miembro inferior de esta Formación es conglomerático, mientras que el superior es arenoso. Los conglomerados son silíceos con matriz limo-arenosa, heterométricos y redondeados, con intercalaciones de arcillitas rojas y con niveles de arenisca muy poco cementada. Los cantos presentan localmente granoselección positiva. El espesor de este tramo conglomerático alcanza los 70 m en Bendición, pero en la zona de Peñaferruz se reduce a unos 10 m.

El tramo arenoso está constituido por areniscas de grano mayoritariamente fino, blanco-amarillentas a grises, con intercalaciones de arcillitas plásticas, grises-rosáceas a negras. También se observan finos niveles de limolitas, materia orgánica, nódulos de pirita y costras ferruginosas. La potencia total de este tramo es de unos 30 m en el corte de Bendición y de 20 m en Peñaferruz (González-Fernández *et al.*, 2004).

Como roca sello de esta unidad, y en continuidad estratigráfica con la misma, aparece la Formación Ullaga. Esta formación consiste en calizas grainstone bioclásticas de tonos grises o marrón-amarillentas con niveles de arcillitas grises o negras, limolitas y areniscas de grano fino a medio, teniendo todo el conjunto abundante contenido fosilífero.

Las calizas (también areniscas y limolitas) están bastante oxidadas. Suelen contener materia orgánica, glauconita y, más escasamente, pirita, micas, costras ferruginosas, ámbar, yeso y minerales pesados. También son frecuentes zonas dolomitizadas.

La potencia total de la Formación Ullaga oscila en torno a 40 m (González-Fernández *et al.*, 2004).

**MÉTODO TRABAJO**

Se han llevado a cabo varias campañas de muestreo en afloramientos de las cuatro unidades

litoestratigráficas seleccionadas, es decir, dos pares almacén-sello. Como anteriormente se ha comentado, el primer sistema (Fm Gijón-Fm Rodiles) pertenece al Jurásico y el segundo sistema (Fm Pola de siero-Fm Ullaga), al Cretácico. El almacén jurásico (Fm Gijón) se ha muestreado en las inmediaciones de la playa de Rodiles (Villaviciosa), mientras que el almacén cretácico (Fm Pola de Siero) se ha muestreado en las inmediaciones de Piloñeta (Nava). En la Figura 1 se sitúan estos dos emplazamientos de muestreo sobre un mapa del Jurásico de Asturias. Los respectivos sellos fueron muestreados en la sección de la playa de Vega (Ribadesella, Fm Rodiles) y en los afloramientos de Cardes (Infiesto, Fm Ullaga).

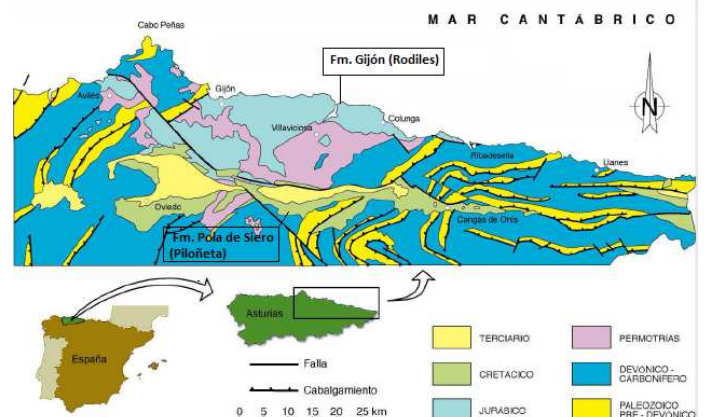


Figura 1. Puntos de muestreo situados sobre un mapa del Jurásico de Asturias (modificado de García Ramos & Aramburu., 2010).

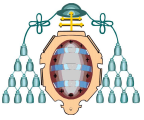
En la Figura 2 se muestra el aspecto de las rocas muestreadas en sus respectivos afloramientos:



Figura 2. Aspecto de las rocas muestreadas: A la izquierda la caliza del Jurásico y a la derecha la arenisca de la Fm. Pola de Siero.

En el estudio de las rocas muestreadas se han utilizado diversas técnicas instrumentales,





que se enumeran a continuación, junto con los modelos de equipos utilizados:

- Microscopio petrográfico Leica DMLP (con cámara Leica ICC50 HD, laboratorio de investigación de yacimientos de la ETS de Ingenieros de Minas de Oviedo) para la realización de la microscopía óptica de polarización (MOP).
- Difractómetro de rayos X modelo Seifert XDR 300 T/T (Servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo), para la difracción de Rayos X.
- Analizador portátil de Fluorescencia de Rayos X Niton XL3t (laboratorio de investigación de yacimientos de la ETS de Ingenieros de Minas de Oviedo) para llevar a cabo la fluorescencia de rayos X.
- Porosímetro de inyección de Hg AutpoPore IV (Micromeritics, Servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo), para determinar la porosidad de las rocas muestreada.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se describen y discuten los principales resultados:

### MICROSCOPIA ÓPTICA DE POLARIZACIÓN (MOP)

*Almacén 1: Fm Gijón.* Desde un punto de vista petrográfico, se han podido diferenciar tres miembros: el miembro inferior está formado por calizas y dolomías micríticas, tipo mudestone, bastante homogéneas, en bancos centimétricos a decimétricos. El registro fósil es escaso, predominando los restos de bivalvos. Contiene escasos granos de cuarzo detrítico de pequeño tamaño. El miembro central está constituido por calizas grainstone de textura pelesparítica, sin restos de matriz carbonatada y con pellets como único componente de la fracción granular. En la Figura 3 se muestra la textura característica de esta roca.

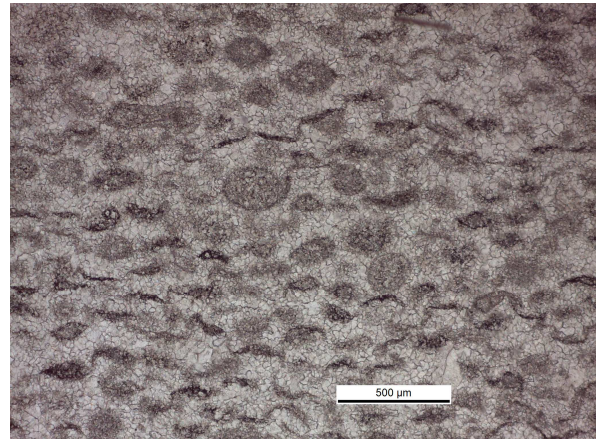


Figura 3. Aspecto que presenta en lámina delgada el miembro central de la Fm Gijón (5x, LPNA).

Finalmente, el miembro superior de la Fm Gijón guarda cierta similitud con el basal, si bien son en este caso inexistentes los bioclastos. Se trata de una caliza mudestone, micrítica, con trazas de cuarzo detrítico y muy homogénea.

*Sello 1: Fm Rodiles.* Se trata de una caliza margosa con facies mudestone a wackestone. La matriz está formada por micrita calcítica muy oscura, probablemente con cierto contenido en fases arcillosas. La fracción granular de la roca está constituida exclusivamente por bioclastos entre los que predominan los fragmentos de restos de moluscos bivalvos, habiendo sido observados también restos de ostrácodos y de foraminíferos. La roca presenta microfracturación abierta según su laminación (paralela).

En resumen, la roca posee una matriz micrítica que contiene bioclastos calcíticos y, aproximadamente, un 2 % de opacos difícilmente distinguibles por la marcada tonalidad oscura de la matriz. La textura es biomicrítica, tal y como se puede ver en la Figura 4.

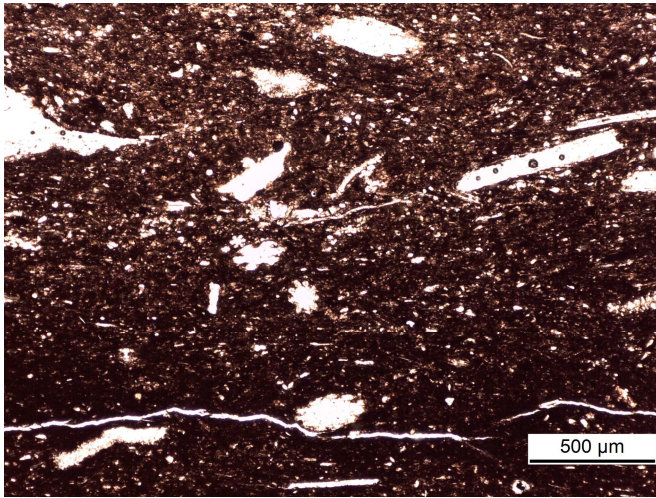


Figura 4. Aspecto que presenta la roca sello (Fm Rodiles) en lámina delgada (5x, LPNA).

*Almacén 2: Fm Pola de Siero (facies Utrillas).* Desde un punto de vista petrográfico, se han podido diferenciar dos miembros: uno inferior, formado por una arenisca tipo grauvaca de textura arenosa, cuyo tamaño de grano es de unas 250 µm. Además, en la lámina delgada estudiada se ha observado la presencia de un grano de feldespato potásico. El miembro superior guarda cierta similitud con el inferior, si bien en este caso el tamaño de grano aumenta hasta las 300 µm; en esta muestra no se han detectado granos de feldespato potásico aunque han sido detectados algunos granos de mica en avanzado estado de alteración. En la Figura 5 se muestran dos imágenes distintas de la textura característica de esta roca.

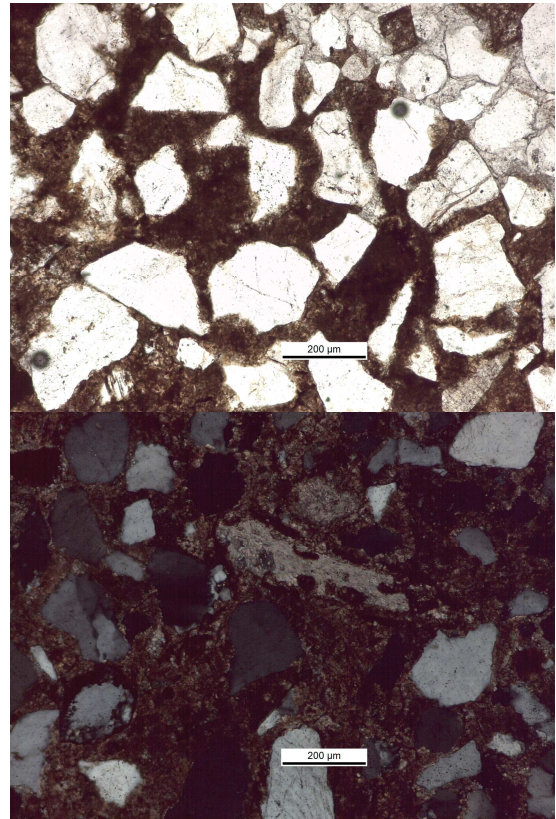


Figura 5. Aspecto que presenta en lámina delgada el miembro central de la Fm Gijón (10x, primera imagen con LPNA y segunda imagen con LPA).

*Sello 2: Fm Ullaga.* Se trata de una caliza cristalina de grano grueso que cuenta con una importante silicificación. Su componente fundamental son cristales de calcita de 360 µm de diámetro medio, subhedrales y equigranulares, entre los que ocasionalmente se reconoce algún resto de microorganismos fósiles. Presenta abundantes granos de cuarzo subredondeado, sano, monocristalino y de tamaño ligeramente inferior al de la calcita de la roca matriz dispersos en la misma.

En resumen, se trata de una caliza cristalina que en una fracción es wackestone bioclástica. Su composición mineral está formada por calcita, cuarzo y bioclastos; Posee una textura predominantemente cristalina, tal y como se puede apreciar en la Figura 6.



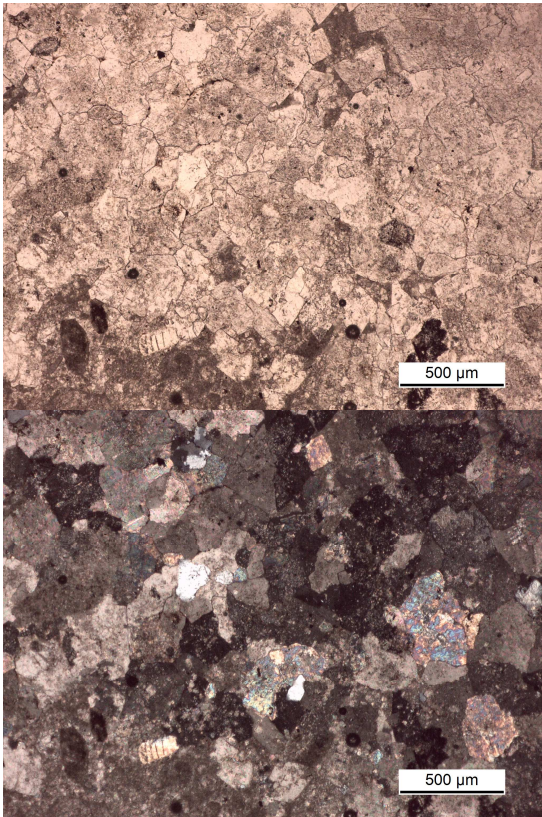
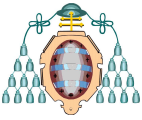


Figura 6. Aspecto que presenta en lámina delgada la Fm Ullaga (izquierda: 5x, LPNA; derecha: 5x, LPA)

### DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La DRX solamente se ha empleado en aquellas muestras cuya identificación mineral resultaba dudosa mediante MOP, por su tamaño de grano demasiado fino, resultando ser las dos rocas sello (Fm Rodiles y Fm Ullaga). Los resultados se comentan a continuación:

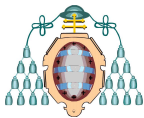
*Sello 1: Fm Rodiles.* Se han realizado dos ensayos de DRX sobre los niveles oscuros (margosos) que se presumen, a priori, más impermeables. La lista de picos obtenida es la que se expone en la Tabla 1:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
8.8452	28.61	0.3149	9.99757	2.00
12.4274	7.72	0.4723	7.12265	0.54
17.8169	12.59	0.7872	4.97842	0.88
19.8106	72.89	0.2755	4.48167	5.09
20.8742	140.18	0.1181	4.25566	9.80
23.0838	113.86	0.1181	3.85306	7.96
25.3035	35.78	0.4723	3.51987	2.50
26.6488	889.26	0.1181	3.34515	62.15
29.4401	1430.84	0.0984	3.03404	100.00
30.9398	121.14	0.2362	2.89030	8.47
33.1600	23.68	0.2362	2.70168	1.65
34.6147	89.37	0.2362	2.59141	6.25
35.0140	106.97	0.2362	2.56277	7.48
36.0057	230.60	0.0984	2.49442	16.12
36.5571	105.09	0.0787	2.45805	7.34
37.7024	43.25	0.6298	2.38598	3.02
39.4638	383.27	0.0984	2.28345	26.79
40.3335	48.18	0.1574	2.23620	3.37
41.1125	56.34	0.3936	2.19561	3.94
42.4843	70.16	0.1574	2.12783	4.90
43.1726	242.70	0.1181	2.9549	16.96
45.8079	62.21	0.1181	1.98089	4.35
47.1517	119.14	0.0787	1.92752	8.33
47.5450	319.06	0.0590	1.91249	22.30
48.5155	261.04	0.1378	1.87648	18.24
50.1476	147.93	0.0787	1.81917	10.34
54.8610	62.91	0.1181	1.67351	4.40
56.5959	79.14	0.2362	1.62625	5.53
57.4534	157.08	0.1378	1.60401	10.98
59.9554	154.44	0.0787	1.54292	10.79
60.7243	112.06	0.1574	1.52521	7.83
61.7324	108.26	0.4723	1.50270	7.57
63.1634	35.78	0.3149	1.47206	2.50
64.6927	95.13	0.1574	1.44091	6.65
65.6838	59.23	0.2362	1.42155	4.14
67.7565	88.02	0.0960	1.38188	6.15
68.2626	75.21	0.3149	1.37399	5.26
70.3430	49.75	0.2362	1.33837	3.48
72.9850	84.28	0.2362	1.29631	5.89
76.3845	31.97	0.4723	1.24686	2.233
77.4284	25.76	0.7680	1.23162	1.80

Tabla 1. Lista de picos de difracción de los niveles margosos de la Fm Rodiles.

Los datos de la tabla anterior se han comparado con tablas estandarizadas de picos de difracción (ver [www.handbookofmineralogy.org](http://www.handbookofmineralogy.org)), pudiendo establecerse la presencia de calcita (fase mayoritaria), a la que corresponderían los picos de intensidades relativas 100% (a 3,03 Å), 26,79% (a 2,28 Å), 22,30% (a 1,91 Å), 18,24% (a 1,87 Å), 16,96% (a 2,09 Å), 16,12% (a 2,49 Å) y 7,96% (a 3,85 Å); cuarzo, fase a la que se asociarían los picos de intensidades relativas 62,15 % (a 3,34 Å), 10,79% (a 1,54 Å), 10,34% (a 1,81 Å), 9,80% (a 4,25 Å) y 7,34% (a 2,45 Å); como tercer componente aparecería la moscovita, representada por los picos de intensidades relativas 7,48% (a 2,56 Å), 5,09% (a 4,48 Å),





4,35% (a 1,98 Å) y 2,00% (a 9,99 Å). Es posible la presencia de pequeñas cantidades de ankerita, presencia únicamente deducida de un único pico (8,47% de intensidad relativa, a 2,89 Å). Aceptando estas asignaciones y teniendo en cuenta el número de cuentas por segundo (fotones) asociadas a cada pico, de forma semi-cuantitativa se tendría la siguiente composición: calcita: 60,87 %; cuarzo: 30,87%; moscovita: 5,78%; ankerita: 2,47%.

*Sello 2: Fm Ullaga.* Se ha realizado un ensayo de DRX obteniéndose la lista de picos siguiente:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. int. [%]
20.9216	26.59	0.1181	4.24611	1.30
23.1244	76.66	0.1181	3.84639	3.73
23.9955	53.05	0.1574	3.70869	2.58
26.6586	260.30	0.1181	3.34395	12.68
29.4641	995.03	0.1574	3.03162	48.47
30.7843	2052.89	0.1771	2.90455	100.00
33.2856	57.19	0.1574	2.69178	2.79
35.1318	44.38	0.1574	2.55444	2.16
36.0483	130.02	0.1574	2.49157	6.33
37.2134	117.75	0.1574	2.41620	5.74
39.4878	209.95	0.1378	2.28212	10.23
40.9383	316.12	0.1181	2.20455	15.40
43.2217	190.10	0.1968	2.09323	9.26
44.7304	191.85	0.1181	2.02607	9.35
47.5723	200.41	0.2755	1.91146	9.76
48.5879	238.69	0.1378	1.87385	11.63
50.1616	211.58	0.1968	1.81869	10.31
50.8013	275.84	0.2755	1.79728	13.44
56.6988	36.36	0.2362	1.62355	1.77
57.4797	92.47	0.1968	1.60333	4.50
58.7175	49.42	0.2362	1.57245	2.41
59.5814	91.36	0.2362	1.55170	4.45
60.7382	72.60	0.2362	1.52489	3.54
63.1306	93.80	0.1181	1.47274	4.57
64.7409	106.50	0.1574	1.43995	5.19
65.6948	52.41	0.3936	1.42134	2.55
67.1188	78.17	0.1574	1.39460	3.81
70.2539	38.18	0.6298	1.33985	1.86
72.9522	27.60	0.7872	1.29681	1.34
77.4029	27.87	0.5760	1.23196	1.36

Tabla 2. Lista de picos de difracción de los niveles margosos de la Fm Ullaga.

Los datos de la tabla anterior se han comparado con tablas estandarizadas de picos de difracción, pudiendo establecerse la presencia de ankerita (fase mayoritaria), fase a la que se asociarían los picos de intensidades relativas 100 % (a 2,90 Å), 13,44% (a 1,79 Å), 15,40% (a 2,20

Å), 10,31% (a 1,81 Å), 9,35% (a 2,02 Å), 2,58% (a 3,71 Å) y 5,74% (a 2,41 Å); calcita, a la que corresponderían los picos de intensidades relativas 48,47% (a 3,03 Å), 10,23% (a 2,28 Å), 9,26% (a 2,09 Å), 9,76% (a 1,91 Å), 11,63% (a 1,87 Å), 6,33% (a 2,49 Å) y 3,73% (a 3,84 Å); finalmente, como tercer componente aparecería el cuarzo, representado por los picos de intensidades relativas 12,68% (a 3,34 Å), 1,30% (a 4,25 Å), 4,45% (a 1,55 Å) y 3,81% (a 1,39 Å). Aceptando estas asignaciones y teniendo en cuenta el número de cuentas por segundo (fotones) asociadas a cada pico, de forma semi-cuantitativa se tendría la siguiente composición: ankerita: 56,3 %; calcita: 35,7 %; cuarzo: 8 %.

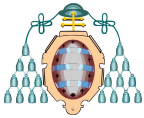
### FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

Varias muestras representativas de las cuatro formaciones fueron analizadas mediante el equipo y condiciones que se detallan en el apartado anterior. Los resultados se muestran en la siguiente tabla (en todos los casos mg/kg):

	Fm. Gijón			Fm. Pola de Siero		Fm. Rodiles	Fm. Ullaga
	BASE	MEDIO	TECHO	BASE-MEDIO	TECHO	SELLO	SELLO
Mo	4,74	5,5		6,09	9,74		5,04
Zr	7,94	5,43	5,25	277,55	156,72	159,8	20,76
Sr	795,05	290,66	206,42	42,35	36,15	215,23	161,37
U					6,21		
Rb	4,98	2,5		11,78	8,58	133,87	3,7
Th						28,08	
Pb						13,66	
Se				4,32			5,72
As				31,61	12,67	6,66	23,08
Hg			9,72				
Zn	9,79			13,41	8,18	84,08	13,08
W		61,44					174,95
Cu	20,53	34,45	20,02			38,62	17,15
Ni	65,26	66,4	78,05	70,03	46,33	39,23	
Fe	898,19	1298,34	591,38	29241,29	12422,57	10302,83	5609,15
Mn	69,46	80,31	49,44	509,05	408,2	76,7	223,88
Cr		36,38	28,72	64,26	93,67	155,79	
V				76,22	75,17	256	28,02
Ti				816,18	706,95	7000,16	
Sc		379,71			223,57		550,98
Ca	6210733,31	598266	625204,81	286622,28	213935,38	2802,91	436335,34
K	5230,23	1905,63	997,97	4649,13	3208,7	25467,01	1061,36
S						671,33	

Tabla 3. Resultados de la FRX para diferentes muestras de cada una de las formaciones estudiadas (en mg/kg).

Como se puede observar, La Fm Gijón tiene como elementos mayores (> 10.000 ppm), tanto en el nivel inferior como en el medio y en el superior, el Ca, que está asociado con la calcita; como elementos menores (entre 1.000 y 10.000 ppm) se ha detectado la presencia de K, asociado a la moscovita, tanto en la base como en el nivel medio, y el Fe sólo en el nivel medio, probablemente asociado tanto a la ankerita como a los opacos que se encuentran en la muestra



analizada. El resto de elementos detectados se corresponden con contenidos en nivel traza (< 1.000 ppm).

La Fm Pola de Siero, tiene dos elementos mayores, tanto en el nivel inferior como en el superior, estos son el Ca y el Fe, asociados a la calcita y a la composición de los opacos, respectivamente. Como elementos menores sólo aparece el K (ligado a la matriz arcillosa) y el resto de elementos detectados en esta muestra, estarían presentes a nivel de trazas.

En la Fm Rodiles, el primero de los sellos estudiados, aparecen dos elementos mayores, Fe y K (se trata de una muestra de los niveles margosos, en la que es evidente que predomina el componente terrígeno) y otros dos elementos menores, Ca (asociado al a fracción carbonatada de la marga) y Ti (¿asociado a los opacos?), siendo trazas el resto de los elementos detectados. En el segundo de los sellos, la Fm Ullaga, sólo es detectado el Ca (calcita) como elemento mayor, y el K y el Fe (ankerita) como elementos menores, teniendo trazas del resto de elementos detectados en la muestra analizada.

**POROSIMETRÍA POR INYECCIÓN DE Hg**

Se procede a comentar, a continuación, los resultados de los ensayos de porosimetría, siguiendo el mismo orden de epígrafes anteriores.

*Almacén 1: Fm Gijón.* Las principales propiedades del sistema poroso de la Fm Gijón se presentan en la siguiente tabla, detalladas según la muestra correspondiente:

Parámetro	Mb Inferior	Mb Medio	Mb Superior	Media
Porosidad (%)	0,77	0,19	0,51	0,49
Diámetro medio del poro (µm)	1,35	34,83	42,16	26,11
Longitud media del poro (µm)	27,13	46,34	26,73	33,40
Tortuosidad	4,78	3,48	4,96	4,41

Tabla 4. Resultados de la porosimetría de las muestras de la Fm Gijón.

Se trata, como se puede observar, de una caliza no demasiado porosa que presenta sistemas de poros que abarcan entre 100 y 0,1 µm, si bien las muestras de los miembros intermedio y superior apenas cuentan con vacíos de tamaño inferior a las 10 µm. A modo de ejemplo, en la siguiente figura, se muestra el diagrama de

intrusión de la muestra de la base de la Fm Gijón, que sí cuenta con una contribución importante en un tamaño en torno a los 2 nm. En general, para la Fm Gijón, la porosidad que cuantitativamente resulta más importante es la que se sitúa en el intervalo 1-100 µm, y que se asociaría a porosidad intergranular o intercrystal. La fracción de espacios vacíos por debajo de 1 µm podría considerarse como debida a irregularidades superficiales en los cristales o granos minerales.

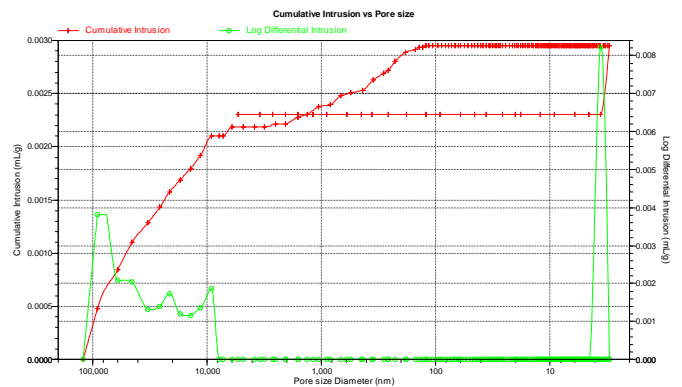


Figura 7. Curvas de intrusión de Hg en el ensayo de porosimetría (muestra Fm Gijón-Base)

*Sello 1: Fm Rodiles.* Las principales propiedades del sistema poroso de la Fm Rodiles se presentan en la siguiente tabla, detalladas según la muestra correspondiente:

Parámetro	Fm Rodiles
Porosidad (%)	11,20
Diámetro medio del poro (µm)	0,03
Longitud media del poro (µm)	7,97
Tortuosidad	12,01

Tabla 5. Resultados de la porosimetría en las muestras de la Fm Rodiles.

A modo de ejemplo, se muestra en la siguiente figura el diagrama de intrusión de la muestra de la Fm Rodiles. Como se puede apreciar, su espectro de vacíos aparece en tamaños por debajo de 1 µm y hasta 10 nm, luego se intuye una escasa porosidad intergranular, pero una matriz formada por partículas de muy pequeño tamaño y muy rugosas.

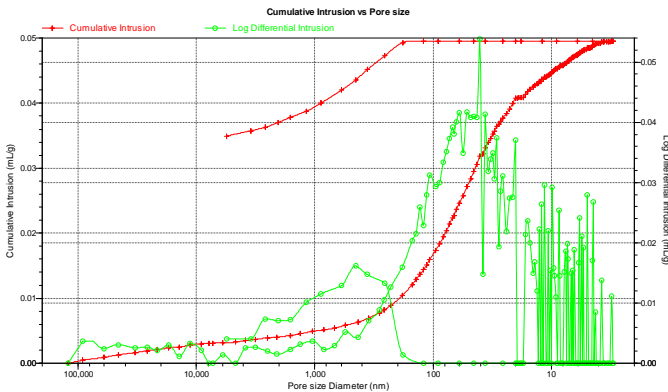
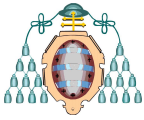


Figura 8. Curvas de intrusión de Hg en el ensayo de porosimetría (muestra Fm Rodiles).

*Almacén 2: Fm Pola de Siero.* Las principales propiedades del sistema poroso de la Fm Pola de Siero se presentan en la siguiente tabla, detalladas según la muestra correspondiente:

Parámetro	Mb Inferior	Mb Superior 1	Mb Superior 2	Media
Porosidad (%)	11,18	4,75	4,73	6,88
Diámetro medio del poro ( $\mu\text{m}$ )	0,11	0,05	0,07	0,08
Longitud media del poro ( $\mu\text{m}$ )	9,01	9,24	7,23	8,50
Tortuosidad	8,44	10,16	9,52	9,37

Tabla 6. Resultados de la porosimetría en las muestras de la Fm Pola de Siero.

A modo de ejemplo, en la siguiente figura se muestra el diagrama de intrusión de la muestra de la base de la Fm Pola de Siero.

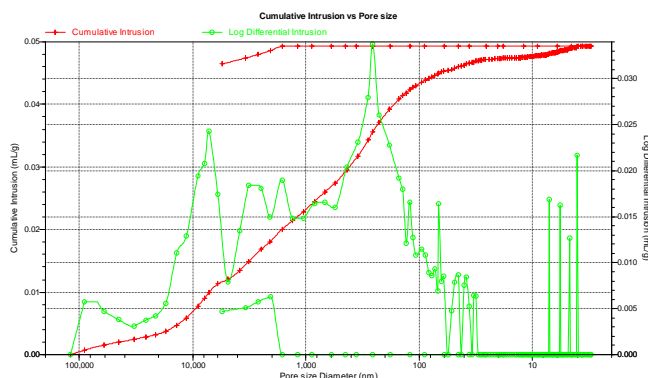


Figura 9. Curvas de intrusión de Hg en el ensayo de porosimetría (muestra Fm Pola de Siero-Base)

La porosidad de la Fm Pola de Siero es elevada, y el grueso de sus poros se sitúa en valores entre 10 y 0,1  $\mu\text{m}$ , con contribuciones menores en el orden de las unidades de nm. Así, se podría asegurar que en su mayor parte, se trata de porosidad intergranular.

*Sello 2: Fm Ullaga.* Las principales propiedades del sistema poroso de la Fm Ullaga se presentan en la siguiente tabla, detalladas según la muestra correspondiente:

Parámetro	Fm Ullaga
Porosidad (%)	0,44
Diámetro medio del poro ( $\mu\text{m}$ )	0,29
Longitud media del poro ( $\mu\text{m}$ )	47,22
Tortuosidad	3,43

Tabla 7. Resultados de la porosimetría en las muestras de la Fm Ullaga.

A modo de ejemplo, se muestra en la siguiente figura el diagrama de intrusión de la muestra de la Fm Ullaga.

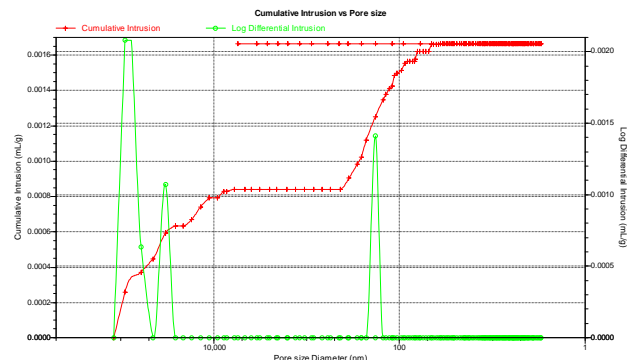


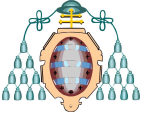
Figura 10. Curvas de intrusión de Hg en el ensayo de porosimetría (muestra Fm Ullaga)

En este caso observamos un valor moderado de la porosidad, con tres máximos bien definidos a 50, 30 y 0,2  $\mu\text{m}$ .

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han muestreado y estudiado, con técnicas convencionales de análisis mineral, cuatro unidades litoestratigráficas que configuran dos pares almacén-sello, para conocer





sus posibilidades y potencial como sistemas geológicos para almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Los niveles seleccionados pertenecen, desde el punto de vista geológico, al Mesozoico de la Zona Cantábrica.

El primero de los almacenes considerados, las calizas y dolomías liásicas de la Fm Gijón, son carbonatos mudestone micríticos con un nivel intermedio de calizas grainstone de pellets. Su porosidad media es del 0,5% y su tamaño medio de poro, de entre 1 y 100 µm.

El sello del primero de los sistemas, la Fm Rodiles, está constituida por una sucesión rítmica de niveles margosos (calcita-cuarzo-moscovita-ankerita) y calcáreos, con una porosidad elevada (11,2%) y un tamaño medio de poro muy reducido (<1µm). Se trata de niveles oscuros de margas mudestone a wackestone.

El segundo de los almacenes considerados son las areniscas cretácicas en facies Utrillas que en la Zona Cantábrica se conoce como Fm Pola de Siero. Cuentan con una porosidad del 6,88%, un tamaño medio de poro de 0,1-10 µm y desde el punto de vista petrográfico, se trata de grauvacas cuarzosas de textura arenosa.

Finalmente, el sello propuesto para este segundo sistema (calizas de la Fm Ullaga) son carbonatos cristalinos, parcialmente wackestone bioclásticas con el 0,44% de porosidad y distribuciones de tamaños de poro tanto en decenas como en décimas de µm.

El sistema jurásico cuenta con un sello más impermeable y su almacén presenta mayores tamaños en su espectro de poros. El sistema cretácico, por el contrario, presenta un almacén con mejores valores de la porosidad.

Como continuación natural a este trabajo, habría que valorar la permeabilidad de todas las unidades y la inyektividad de ambos almacenes.

## **NOMENCLATURA**

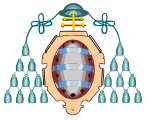
Almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>, cuenca mesozoica cantábrica, calizas, grauvacas, margas.

## **AGRADECIMIENTOS**

La autora desea manifestar su agradecimiento al Gobierno del Principado de Asturias por la financiación de este trabajo a través del proyecto SV-PA-13-ECOEMP-54.

## **REFERENCIAS**

- [1] Cienfuegos P., 2008. *Almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>. Posibilidades en Asturias*. Tesis doctoral inédita. Universidad de Oviedo, 356 p.
- [2] Cortés V.; Navarrete B. y M. Lupión, 2012. *Captura, transporte y almacenamiento del CO<sub>2</sub> originado por el empleo de combustibles fósiles*. Fundación Ciudad de la Energía, 25 p. Disponible en [www.ciuden.es](http://www.ciuden.es)
- [3] García-Ramos J.C. y C. Aramburu, 2010. *Las sucesiones margo-calcáreas marinas del Jurásico Inferior y las series fluviales del Jurásico Superior. Acontilados de la playa de Vega (Ribadesella)*. Guía de campo del V Congreso del Jurásico de España. Ed. Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología, p. 21-40. Disponible en [http://geologia.uniovi.es/facultad/difusion/guiasg\\_eologicas](http://geologia.uniovi.es/facultad/difusion/guiasg_eologicas).
- [4] González Fernández, B., Menéndez Casares, E., Gutiérrez Claverol, M. y J.C. García-Ramos, 2004. *Litostratigrafía del sector occidental de la cuenca cretácica de Asturias*. *Trabajos de Geología*, 24: 43-80
- [5] Gutiérrez Claverol, M., 1973. *El Cretácico en la depresión mesoterciaria central de Asturias*. *Boletín geológico minero*, 84-5: 314-323.
- [6] Hurtado, A., 2009. *Metodología para la estimación regional de la capacidad de almacenamiento de CO<sub>2</sub> en formaciones permeables profundas y sus incertidumbres*. Eds.



Universidad de Oviedo, Cátedra de HUNOSA y KRK ediciones, 404 p.

**[7]** Llamas, B., 2009. Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Criterios y metodología para evaluar la idoneidad de una estructura geológica como almacén de CO<sub>2</sub>. Servicio de publicaciones de la Universidad de Huelva, 274 p.

**[8]** Ruiz, C.; Martínez, R.; Recreo, F.; Pardo, P.; Campos, R.; Pelayo, M.; de la Losa, A.; Hurtado, A.; Lomba, L.; Pérez del Villar, L.; Ortiz, G.; Sastre, J.; Zapatero, M.A.; Suárez, I. y A. Arenillas, 2007. Almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>. Criterios de selección de emplazamientos. Informes Técnicos Ciemat. Editorial Ciemat, 110 p.

**[9]** Valenzuela, M., García-Ramos, J.C. y C. Suárez de Centi, 1986: The Jurassic sedimentation in Asturias (N Spain). Trabajos de Geología, 16: 121-132.

**[10]** [www.handbookofmineralogy.org](http://www.handbookofmineralogy.org)

**[11]** Zapatero, M.A.; Reyes, J.L.; Martínez, R.; Suárez, I.; Perucha, P.A. y A. Arenillas, 2009. Estudio preliminar de las formaciones favorables para el almacenamiento subterráneo de CO<sub>2</sub> en España. Instituto Geológico y Minero de España, 135p.