

# Estudio de afloramientos de unidades detríticas como posibles almacenes geológicos de CO<sub>2</sub> en la cuenca del Duero (España)

Study of outcrops of clastic units as potential sites for geological storage of  $CO_2$  in the Duero Basin (Spain)

B. Llamas<sup>1</sup>, R. Alvarez<sup>2</sup>, L.F. Mazadiego<sup>1</sup>, J. Loredo<sup>2</sup>, A. Cámara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Politécnica de Madrid. ETSI. Minas y Energía. Alenza 4, 28003 Madrid. España. Email: bernardo.llamas@upm.es

<sup>2</sup>Universidad de Oviedo. ETSI. Minas. Independencia 13, 33004 Oviedo. España

## RESUMEN

La tecnología de Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub> permite la reducción significativa de emisiones antropogénicas de dicho compuesto, y está considerada como una opción importante en la lucha contra el cambio climático.

Los estudios de selección y caracterización de potenciales estructuras y formaciones geológicas como almacenes de CO<sub>2</sub> son costosos y se encuentran sometidos a un alto riesgo de fracaso, especialmente cuando la estructura considerada es un acuífero salino profundo. Con el fin de minimizar el coste y el riesgo exploratorio, se hace necesaria una etapa previa de selección y posterior caracterización que deberá englobar la identificación de parámetros técnicos y socio-económicos y el estudio de los afloramientos de las formaciones almacén y sello. El estudio de dichos afloramientos permite estimar valores de determinados parámetros petrofísicos, geomecánicos y otras propiedades hidrogeológicas.

En este artículo, se presentan resultados de una campaña de caracterización en la cuenca del Duero y la digitalización y análisis de muestras petrográficas de campañas previas realizadas por el Instituto Geológico y Minero de España. Tras la evaluación de los resultados petrofísicos se puede considerar como más favorable la facies Utrillas por presentar mejores valores de porosidad y permeabilidad (al Hg) y una composición mineralógica más estable y madura, siempre en comparación con las areniscas y arcosas rojas del Buntsandstein. Sin embargo, la presencia de mayor proporción de feldespato potásico en la fracción granular de esta última unidad, podría favorecer el atrapamiento mineral e iónico, pero esta consideración se basa en datos cualitativos, que deberán ser contrastados en posteriores trabajos, evaluando también la pérdida de porosidad y permeabilidad, parámetros que se consideran igualmente relevantes en el cálculo del ratio de inyección.

Palabras clave: Buntsandstein; Utrillas; almacenamiento de CO<sub>2</sub>; características petrofísicas; afloramientos

#### ABSTRACT

Carbon Capture and Storage (CCS) enables significant reduction of anthropogenic emissions of CO<sub>2</sub>, and it is considered one of the main technologies in the fight against Climate Change.

Selection studies and characterization of potential geologic formations and structures as CO<sub>2</sub> storage sites are expensive and also subjected to a high degree of unpredictability, especially when the structure is considered deep

**Citation / Cómo citar este artículo:** B. Llamas, et al. (2014). Estudio de afloramientos de unidades detríticas como posibles almacenes geológicos de CO<sub>2</sub> en la cuenca del Duero (España). Estudios Geológicos, 70(1): e008. http://dx.doi.org/10.3989/egeol.41613.301.

**Copyright:** © 2014 CSIC. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial (by-nc) Spain 3.0 License.

Recibido: 5 de diciembre de 2013 / Aceptado: 13 de marzo de 2013 / Publicado: 27 de junio de 2014

saline aquifer. In order to minimize the cost and exploration risk, it is necessary a previous stage of selection and subsequent characterization, which should include the identification of technical and socio-economic parameters and the study of storage and seal formations in their outcropts.

The study of these outcropts would allow to estimate petrophysical, and geomechanical properties, as well as hydrogeological data. In this article, some results from the evaluation of several samples taken years ago by Spanish Geological Survey in the Duero Basin (Spain) are presented. After evaluating the petrophysical results, it can be considered as the most favorable unit the "facies Utrillas" since it presents the best values of porosity and permeability (Hg) and a more stable and mature mineral composition when compared to the red sandstones and arkoses of the Buntsandstein units. However, the presence of higher proportion of K-feldspar in the granular fraction of this last unit, could favour the mineral and ion trapping, but this consideration is based on qualitative data which should be evaluated in further studies, also evaluating the loss of porosity and permeability parameters.

Keywords: Buntsandstein; Utrillas; CO<sub>2</sub> storage; Petrophysical characteristics; Outcropt samples.

#### Introducción

El consenso científico sobre el peligro que conlleva la emisión incontrolada de gases de efecto invernadero (GEI), con el fin de luchar contra el cambio climático, ha tenido un apoyo político decidido en la Comisión Europea. Directivas medioambientales para regular las principales emisiones de GEI como la Directiva 2003/87/CE o Directiva 2009/29/CE son ejemplo de ello.

Más aún, tras la publicación de la Hoja de Ruta de la Energía 2050, la Comisión Europea considera el carbón como recurso energético que contribuye a la seguridad del suministro (COM(2011)885 final), y que podría ser sostenible mediante el desarrollo y aplicación de tecnologías de Captura y Almacenamiento Geológico de  $CO_2$  (CAC).

De acuerdo a las estimaciones realizadas por la Agencia Internacional de la Energía (IEA, 2011; IEA, 2012; IEA, 2013), el consumo de energía primaria para las próximas décadas seguirá siendo principalmente de origen fósil (ver Figura 1). Con estas previsiones, la tecnología de CAC tomará un papel relevante en la generación de electricidad de forma sostenible (es decir, con bajas emisiones de CO<sub>2</sub>).

Mientras que la respuesta a la tecnología de captura de  $CO_2$  provendrá de una solución global –donde las principales regiones tecnológicas pugnan por desarrollar soluciones efectivas en este sentido– la tecnología de almacenamiento geológico de  $CO_2$  deberá solucionarse de una manera local -considerando esta escala a nivel nacional. Es por ello que cada país deberá abordar la identificación y exploración de estructuras geológicas susceptibles de ser utilizadas como almacén de  $CO_2$  de forma eficiente y estable en el tiempo.

De entre todos los tipos de roca almacén susceptibles de ser utilizados, en nuestro país solamente es posible considerar los acuíferos salinos profundos (ASP), al no contar con significativos yacimientos de hidrocarburos, y dado que las capas de carbón presentan condiciones desfavorables para el fin propuesto. Otros tipos de posibles almacenes (lutitas orgánicas, basaltos, ...) aún no se encuentran en un estado de desarrollo y verificación para que puedan ser considerados de forma realista.

Este tipo de estructuras (ASP) presentan grandes ventajas, como por ejemplo su mayor capacidad teórica de almacenamiento (Benson *et al.*, 2005); pero su principal inconveniente reside en el escaso grado de conocimiento de las mismas, lo que incrementa el riesgo de fracaso en las campañas de exploración.

Con el fin de reducir dicho riesgo, se hace necesario considerar diversos criterios y metodologías de selección (Bachu, 2003, Llamas, 2009; Llamas & Cienfuegos, 2012) y estudio de los afloramientos de las formaciones geológicas consideradas como potenciales almacenes (ver Figura 2).

En este trabajo, se propone una metodología de caracterización de afloramientos, y su aplicación a dos casos particulares en las series que configuran el zócalo y bordes de la cuenca del Duero. Para ello, se utilizan como ejemplo las arenas cretácicas en facies Utrillas y las areniscas rojas del Buntsandstein (Triásico). En este estudio, se tienen en cuenta datos de 151 muestras de ambas unidades litoestratigráficas, tomadas en los principales afloramientos de los bordes de la cuenca.

## Contexto geológico

#### Cuenca del Duero

La cuenca del Duero se localiza en el cuadrante Noroeste de la Península Ibérica. Es la cuenca cenozoica de mayor extensión, con aproximadamente 50.000 km<sup>2</sup> (Sánchez San Román, 2006; Alonso-Gavilán *et al.*, 2004).



Fig. 1.—Evolución prevista del consumo de energía en las próximas décadas. Fuente: elaboración propia a partir de datos de la Agencia Internacional de la Energía (IEA 2010, 2011, 2012).



Fig. 2.—Detalle de la etapa de caracterización de formaciones potencialmente susceptibles de ser consideradas almacén y sello para un almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>.

Estructuralmente es una cuenca intraplaca de compleja evolución, que empezó a definirse a finales del Cretácico, posiblemente debido a la reactivación de los sistemas tardihercínicos de fracturas, en la que se distinguen varios sectores con características tectosedimentarias propias (Alonso-Gavilán et al., 2004; Armenteros & Mediavilla-Manzanal, 1997). La cuenca del Duero cuenta con una morfología asimétrica en la que los márgenes Sur y Oeste experimentaron una ligera subsidencia a favor de fallas en un contexto tectónico de horst y grabens (Alonso-Gavilán, 1981; Marfil & Gómez-Gras, 1992), mientras el sector norte funcionó, desde el Eoceno, como una cuenca de antepaís, relacionada con la evolución alpina de la cordillera Cantábrica (Alonso et al., 1996); por su parte, el sector Este mantuvo un comportamiento similar con respecto a la cordillera Ibérica.

Como consecuencia de este comportamiento geodinámico diferencial, el zócalo de la cuenca se hundió progresivamente hacia el Norte y Este, generándose en estas zonas los mayores espacios de acomodación y de mayor espesor de acumulación de sedimentos. La distribución paleogeográfica de facies, la evolución del carácter endorreico y las etapas de relleno de la cuenca se escapan del alcance del presente trabajo, encontrándose una descripción detallada de estos y otros aspectos a nivel de cuenca en Armenteros et al. (2002). En los trabajos de Herrero (2004) y Herrero et al. (2002) se pueden consultar estudios de menor escala y sobre los mismos aspectos en los sectores central y noroccidental de la cuenca, respectivamente. De especial interés resultan las propuestas de división en unidades sísmicas del sector norte de la cuenca del Duero establecidas por Herrero et al. (2010) y al análisis de la fracturación en el mismo dominio (Herrero & Gómez-Fernández, 2011).

Las unidades litoestratigráficas objeto del presente trabajo aparecen representadas exclusivamente en el zócalo y en los bordes de la cuenca del Duero, y no se corresponden con su relleno (finicretácico-Paleógeno). Dentro de la secuencia sedimentaria mesozoica (Prado *et al.*, 2010), se consideran aquí dos sistemas: por una parte, las series detríticas rojizas de edad triásica (Buntsandstein), considerada en trabajos anteriores (Geocapacity Project, VII Programa Marco; Proyecto ALGECO2) como potencial almacén de CO<sub>2</sub>, junto a la secuencia de margas, arcillas y yesos del Keuper, que actuaría como sello del sistema; por otra parte, sobre el conjunto cretácico, se consideran los niveles arenosos en facies Utrillas como almacén de CO<sub>2</sub> (Geocapacity Project, VII Programa Marco; Proyecto ALGECO2), configurando los depósitos margoso-arcillosos paleocenos (facies Garum) el nivel confinante de este segundo sistema.

Como se observa en la Figura 3, la cuenca del Duero reúne no solo características técnicas, sino que también socio-económicas como para ser considerada como idónea para albergar estructuras y unidades geológicas susceptibles de almacenar CO<sub>2</sub>.

#### Materiales y métodos

# Identificación de formaciones de interés como almacén de CO<sub>2</sub>

La selección de las unidades litoestratigráficas objeto de estudio se justifica por varias consideraciones presentadas en trabajos anteriores (Ruiz *et al.*, 2007; Ruiz & Lomba, 2008; Vangkilde-Pedersen *et al.*, 2009) que, a su vez, se han basado en información previa disponible, principalmente de sondeos de exploración de hidrocarburos.

Se consideran en este estudio datos preexistentes de dos unidades detríticas -conocidas de forma informal como "facies Utrillas", y "facies Buntsandstein"– que, a priori, presentan propiedades favorables para confinar de forma estable y segura el  $CO_2$ : por una parte, su porosidad es principalmente primaria, lo que les confiere una mayor homogeneidad y, por consiguiente, una mejor distribución del fluido inyectado; por otra parte, su naturaleza mineralógica (principalmente siliciclástica) propiciará que la roca se vea afectada en menor medida por la interacción química entre fluido-roca.

# Areniscas rojas triásicas (facies Buntsandstein)

Presenta en su base un conglomerado brechoide de color rojo (Figura 4), con franjas verdes y ocres y con un espesor que varía de 3 a 6 m, pudiendo llegar a los 15 m; los cantos son generalmente de cuarzo y fragmentos de roca (cuarcitas, areniscas y pizarras) pertenecientes a las formaciones paleozoicas subyacentes. En conjunto, los cantos presentan una buena clasificación.



Fig. 3.—Detalle de la zona de estudio: cuenca del Duero: focos emisores (rojo), e información previa disponible (sísmica de reflexión y sondeos de exploración de hidrocarburos). Fuente: AVANZA CO2.

La matriz es de color rojo, enriquecida en óxidos de hierro. Encima de los niveles conglomeráticos basales aparecen unas alternancias detríticas areniscoso-pelíticas, compuestas de areniscas gruesas y finas y pelitas, en bancos de espesores de decimétricos a métricos. Tienen tono rojo, con intercalaciones verdes y ocres, debido probablemente a los diferentes grados de oxidación del hierro. Son frecuentes las estructuras sedimentarias, principalmente estratificación cruzada y paralela.

El espesor de esta unidad es notablemente inferior al correspondiente a las arenas cretácicas en facies Utrillas, con potencias medias que se pueden estimar cercanas a 100 m (hojas 239, 277, 278 del mapa geológico nacional).

#### Arenas blancas cretácicas (facies Utrillas)

La naturaleza de los cuerpos arenosos en facies Utrillas es eminentemente siciliclástica (Figura 5). Están conformados por arenas arcósicas blanco-amarillentas sin cementar completamente, con intercalaciones de arcillas a veces caoliníferas y costras ferruginosas que confieren a la unidad, en ocasiones, un color rojo abigarrado característico y reconocible en los escarpes carcaveados.

Estratigráficamente, esta unidad y las formaciones asociadas, marcan el inicio de la transición al Cretácico Superior, cuando los sistemas fluviales comienzan a erosionar los macizos hercínicos, creando así abanicos aluviales y medios mixtos entrecruzados o anastomosados (braided) y sistemas sedimentarios propios de ríos meandriformes que van a parar a una plataforma marina somera (Alonso *et al.*, 1993).

La potencia del conjunto es variable en toda la cuenca, desde 1000 m en la zona Noreste hasta 200 m en el Sur. Estos datos de potencia se contrastan con los datos deducidos de los sondeos de exploración de hidrocarburos (Tabla 1).

Tras la revisión de los sondeos de exploración de hidrocarburos realizados en la cuenca del Duero, se puede determinar una mayor presencia de la unidad Utrillas en las columnas estratigráficas de los 59



Fig. 4.—Aspecto en afloramiento de subarcosas triásicas en facies Buntsandtein. En ambos casos presentan texturas arenosas (arena fina). En la imagen superior, el lápiz se apoya en un plano de estratificación (y la muestra se ha tomado perpendicular a la misma). En la imagen inferior, se aprecia la disposición en bancos decimétricos con laminación paralela.

sondeos estudiados: en 19 sondeos se constata la presencia de esta unidad, frente a las 6 coincidencias para los tramos arenosos del Buntsandstein encontrados en los mismos sondeos.

#### Afloramientos de las formaciones de interés

Los afloramientos de las unidades litoestratigráficas en consideración ofrecen la posibilidad de evaluar algunos aspectos relacionados con su viabilidad como potenciales formaciones almacén de CO<sub>2</sub>. Es más, estos afloramientos ofrecen la posibilidad de realizar estudios relativos a la petrofísica, hidrodinámica y comportamiento mecánico de estas formaciones.

Existe información previa disponible a través de las campañas que el Instituto Geológico y Minero de España llevó a cabo para la caracterización de ciertas formaciones (detríticas y carbonatadas) con



Fig. 5.—Aspecto que presentan en afloramiento las cuarciarenitas de las arenas cretácicas en facies Utrillas (cantera 'Arenas de Bobia'). Su textura es arenosa-(arena media y gruesa, derecha) y arenosa limosa (izquierda).

fines diversos, principalmente la elaboración de cartografía geológica para el proyecto MAGNA. Dicha información, es pública, pero su formato no permite su procesado y/o análisis estadístico.

Los datos que se presentan a continuación sobre la composición mineral de muestras de afloramientos de las areniscas rojas del Buntsandstein proceden de la elaboración de las hojas 239, 277 278, 279 y 316 del mapa geológico nacional, mientras que los datos

ġ.
ŭ
÷
ця.
g
at.
Ľ,
st
Φ
a
5
E
=
0
0
Ľ
S
S
e
Ę,
e.
÷.
ő
ē.
ğ
¥
Ę
៳
÷.
~
ŝ
iii ii
Ŧ.
÷
-
ŝ
ő
ã
σ
Ē
٦
ŝ
g
Φ
σ
a
5
Ē
ő.
ä
E.
~
<u>a</u>
0
ō
⊆.
8
<u> </u>
-
Ē.
antif
lentif
identif
o, identif
ero, identif
uero, identif
Duero, identif
I Duero, identif
del Duero, identif
a del Duero, identif
ca del Duero, identif
nca del Duero, identif
ienca del Duero, identif
cuenca del Duero, identif
a cuenca del Duero, identif
la cuenca del Duero, identif
n la cuenca del Duero, identif
en la cuenca del Duero, identif
s en la cuenca del Duero, identif
ros en la cuenca del Duero, identif
uros en la cuenca del Duero, identif
buros en la cuenca del Duero, identif
arburos en la cuenca del Duero, identif
carburos en la cuenca del Duero, identif
rocarburos en la cuenca del Duero, identif
drocarburos en la cuenca del Duero, identif
hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
Pidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
n de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
ón de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
ción de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
ación de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
oración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
oloración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
xploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
e exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
s de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
∿os de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
teos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
ndeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
ondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
s sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
los sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
e los sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
de los sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
s de los sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
sis de los sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
lisis de los sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
nálisis de los sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
Análisis de los sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
-Análisis de los sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
l.—Análisis de los sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
a 1.—Análisis de los sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
ola 1Análisis de los sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif
abla 1.—Análisis de los sondeos de exploración de hidrocarburos en la cuenca del Duero, identif

						I				A	ESOZ	0100			
Sondeo	DATA	Empresa	Hole	Municipio	×	≻	Base Terciario	Techo cretácico	Techo Utrillás	Techo jurásico	Techo Weald	Techo triásico	Techo Bund	Techo Paleozoico	Profoundidad máx.
AÑASTRO-1	-	SHELL/CIEPSA	138	CONDADODE TREVINO (BERGOS)	518795	4732646	0,0	738			2179				2293,0
AITZGORRI-1	-	SHELL	113	ASPARRENA (GU I P UZCOA)	555442	4752647		0						I	4954,4
ALCOZAR-1	-	DGH	376	LA.NEA DE DU ERO (SORIA)	470399	4603962	0,0	1192	1533	1685		2064	2517		3986,0
ALDA-1	-	SHELL/CIEPSA	139	VALLE DE ARANA (ALAVA)	555189	4733303									5322,4
ANTUANA-1	-	SHELL/CIEPSA	137	RIVERA ALTA (ALAVA)	509697	4736939	0,0	877							4109,0
APODACA-1	-	SHELL/CIEPSA/FIr	112	CIGOITIA (ALAVA)	522366	4751904		0							2533,1
ATAU RI-1	-	SHELL/CIEPSA	139	MAESTU (ALAVA)	546754	4729971		0				50			1923,0
AYOLU EN 0-01	-	SHELL	134	SARGENTES DE LA LORA (BURGOS)	428650	4734175		0		1580	610	2375			2397,0
AYOLU EN 0-14	-	SHELL	134	SARGENTES DE LA LORA (BURGOS)	427549	4733262		0	237		451				1335,0
AYOLU EN 0-23	<del>.</del>	SHELL	134	SARGENTES DE LA LORA (BURGOS)	427587	4732674		0	219		562				1335,0
AYOLUENG0-32	-	SHELL	134	SARGENTES DE LA LORA (BURGOS)	424920	4733726		0		1338		2265			2312,0
BAIDES-1	-	SHELL	487	BAIDES GUADALAJARA)	515508	4538506			463			500			854,0
BURGO DE OSMA	-	CI EPSA	377	EL BURGO DE OSMA (SORIA)	494314	4602686		0		752	504	1875	2160		2211,0
BURGOS-1	-	CI ERSA	134		421089	4728322			0	1488		1890			1935,0
CAMPILLO-1	-	CI ERSA	132	RESP EN DA DE LA PEFIA (PALENCIA)	357071	4731247	1831,0	1831	2329					2555	2825,0
CANTON EG RO-1	-	CI EPSA	134	VALLE DE VALDELUCIO (BURGOS)	407968	4733360	0,0		300		537	2301			2303,0
CASTILLO-1	-	CI EPSA	138	VITORIA (ALAVA)	526930	4738928		0							4349,0
CASTILLO-2	-	CI EPSA	138	VITORIA (ALAVA)	526733	4737076		0							3498,0
CASTILLO-3	-	CI EPSA	138	VITORIA (ALAVA)	526264	4740644		0							2485,5
CASTILLO-4	-	CI EPSA	138	VITORIA (ALAVA)	529052	4736663		0							3290,0
CASTILLO-5	-	SHELL/CIEPSA	138	VITORIA (ALAVA)	522137	4739167		0				5582			5990,9
CORRES-1	-	SHELL/CIEPSA	139	BERN EDO (ALAVA)	544028	4725675		0		3305		3352			4458,0
COTO-1	-	YCI ESPANA	106	VALDERREDIBLE (SANTANDER)	421417	4746702					0	3398	4025	4520	4672,0
CRESPO-1	-	SHELL	109	VALLE DE MANZAN EDO (BURGOS)	437188	4749598									1000,0
DON JUAN-1	-	DGH	345	CASTRILLO DE DON JUAN (PALENCI)	410355	4630332	0,0	998				1408	-	1480	1545,0
ESCALADA-1	-	SHELL	135	VALLE DE SEDANO (BURGOS)	434264	4736477		0	202	1974	675				2036,0
GASTIAI N-1	-	CIEPSA/FINA	139	LANA (PAMPLONA)	559457	4731395			0						3445,0

Estudio de afloramientos de unidades detríticas

7

correspondientes a muestras de las arenas cretácicas en facies Utrillas proceden de la información complementaria de las hojas 109, 129, 130, 131, 239, 277 y 349 (Figura 6).

# Resultados

## Procedencia y procesado de las muestras

Tras el análisis estadístico de los datos sobre la composición mineral de 62 muestras procedentes de la unidad Utrillas y de 89 muestras de la unidad Buntsandstein es posible diferenciar resultados relacionados con (a) la composición mineralógica y (b) el carácter textural, y que podrían priorizar la idoneidad de una formación frente a otra en relación a sus características intrínsecas como almacén.

Dichas muestras, como se ha indicado, han sido recogidas y descritas durante la campaña de elaboración de determinadas hojas del mapa geológico nacional por el Instituto Geológico y Minero de España. Si bien esta información es pública, para la interpretación de la misma ha sido necesario digitalizar las fichas de cada muestra, así como los datos recogidos en ella.

# Composición de la fracción granular

Desde el punto de vista de la composición mineralógica de las correspondientes fracciones granulares, el cuarzo es la fase mineral predominante en ambas unidades, llegando a superar el 90% en algunos casos. Siguiendo un orden de importancia cuantitativa, el contenido medio en feldespato



Fig. 6.—Identificación de afloramientos de las unidades detríticas en estudio. En recuadro rojo se señalan las hojas del mapa geológico nacional en las que se han considerado muestras de la unidad Utrillas, mientras que en negro figuran las hojas de las que se han extraído datos para muestras de la unidad Buntsandstein.

potásico resulta de un 10,6% (con valores máximos que superan 30%) para la unidad Utrillas, frente a un 23,8% (con un valor máximo del 51%) en el caso de las areniscas rojas triásicas en facies Buntsandstein. Finalmente, la proporción de fragmentos de roca es superior en la unidad cretácica (principalmente restos de pizarras y areniscas, con un promedio del 15,6%) que en la unidad triásica (fragmentos de roca metamórfica que, en valor medio, suponen un 4,45% de la fracción granular).

Así, según se puede apreciar en la figura 7A y desde el punto de vista petrológico, las arenas en facies Utrillas están constituidas por cuarciarenitas, sublitarenitas y subarcosas estando el resto de subgrupos representados principalmente por arcosas líticas y litarenitas feldespáticas. Por su parte (ver



Fig. 7.—Clasificación de los conjuntos de muestras de las facies Utrillas (A) y Buntsandstein (B) a partir del diagrama de Folk (1974).

figura 7B), las areniscas rojas triásicas en facies Buntsandstein están constituidas predominantemente por arcosas, con una representación menor de subarcosas y sublitarenitas.

De entre estos aspectos, en relación con la aptitud de ambos niveles para configurar un buen almacén de CO<sub>2</sub>, cabría discutir la significativa diferencia de contenidos en feldespato potásico en ambas unidades. En trabajos anteriores (Raistrick et al., 2009) se cita que la presencia de feldespato potásico en el esqueleto mineral del almacén puede promover varios fenómenos con influencia directa sobre el comportamiento del mismo: la reacción de disolución del CO<sub>2</sub> con la salmuera original que rellena el espectro poroso del almacén acidificaría la salmuera, que podría atacar con mayor facilidad al feldespato y, por lo tanto, meteorizarlo, favoreciendo el atrapamiento iónico y mineral del CO<sub>2</sub> inyectado (Parry et al., 2007) en forma de ion bicarbonato (en el primer caso) y una potencial precipitación posterior en forma de carbonato (en el segundo caso). Con presencia de Na<sup>+</sup> en la salmuera, (Johnson *et al.*, 2004) citan el atrapamiento mineral mediante neoformación de dawsonita, mecanismo que ayudaría a mantener la invectividad original del almacén. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la meteorización del feldespato potásico lleva asociada la aparición de fases minerales arcillosas (caolinita, sericita, etc.), fenómeno que podría modificar los valores originales de porosidad y, especialmente, permeabilidad (Parry et al., 2007). En particular, la permeabilidad puede verse reducida por dos mecanismos: relleno de poros como resultado de esta transformación mineral, y posterior rotura de las láminas de los filosilicatos, que parcialmente pueden bloquear la garganta del poro, siendo esta última la principal causa de la pérdida de permeabilidad (Vinopal & Taylor, 1999).

#### Fase de unión

#### Matriz

El contenido en matriz detrítica en las arenas cretácicas es poco significativo, con un valor medio de 1,85% (respecto al volumen total de muestra), y desviación estándar de 4,17% en el conjunto de datos. La naturaleza mineralógica de la matriz, a partir de observaciones microscópicas, es principalmente arcillosa, presumiblemente formada por caolinita, aunque la determinación no es definitiva. El origen más probable de estos filosilicatos, también a partir de observaciones microscópicas, es la alteración de feldespato potásico y/o moscovita.

Por su parte, las areniscas rojizas triásicas cuentan también con un porcentaje de matriz reducido, si bien superior al citado anteriormente para la unidad cretácica (valor promedio de 6,45%, también respecto al volumen total de muestra, y una desviación estándar de 6,80%) Su naturaleza mineralógica, al igual que en el caso anterior, es arcillosa, con un origen post-diagenético ligado a la alteración de los fragmentos de roca, en su mayor parte originalmente metamórficos.

#### Cemento

También existen en ambas unidades precipitados químicos a modo de fase de unión, y aunque en proporciones modestas si se consideran los valores medios, también los niveles triásicos cuentan con proporciones algo superiores en este componente (5,30% en las areniscas rojas frente a 2,50% en las arenas cretácicas). El tipo de cemento que presentan las muestras con facies Utrillas es un precipitado químico ferruginoso, que puede llegar a valores máximos del 20%, mientras que en el caso de las areniscas rojizas triásicas coexisten fases oxidadas de Fe con cemento carbonatado. Se debe tener en cuenta que estas consideraciones se basan en las descripciones de las muestras tomadas durante la elaboración de determinadas hojas del mapa geológico nacional (señaladas con anterioridad) y que no se corresponden con los cementos predominantes en estas mismas unidades en el borde sur de la cuenca del Duero no siendo por lo tanto este aspecto extrapolable a nivel de cuenca.

En las Figura 8 y Figura 9 se presentan, a modo de ejemplo, dos microfotografías de sendas muestras de cada una de las unidades litoestratigráficas que han sido objeto de estudio. En las figuras 8A y 8B se puede observar la textura representativa de los niveles arenosos cretácicos. La presencia de abundante cemento carbonatado, como se aprecia en las imágenes inferiores, no es muy común en esta roca en el sector norte de la cuenca, pero precisamente son



Fig. 8.—Imagen de microscopía óptica de polarización de una muestra de la facies Utrillas. En ambas fotografías se muestra el mismo campo: (A) Luz polarizada plana y (B) Luz polarizada cruzada Se trata en este caso de una sublitarenita en la que predomina el cuarzo subanguloso monocristalino en tamaño arena media-fina, con algunos fragmentos de roca (tonos marronáceos), cemento carbonatado (dolomítico) y vacíos intergranulares, escasos, pero de buen tamaño (ver parte derecha de la imagen).

las muestras con una mayor proporción de cemento las únicas sobre las que es posible elaborar láminas delgadas.

Por su parte, en la Figura 9 se puede observar en detalle la composición de una muestra de las areniscas rojas triásicas.

## Textura

Sobre la textura (entendida como distribución de tamaños de grano, ver figura 10) de las muestras de las dos unidades consideradas en el presente trabajo, se observa que esta propiedad resulta ventajosa, en cuanto a la configuración de un buen almacén, en



Fig. 9.—Imagen de microscopía óptica de polarización de una muestra de la facies Buntsandstein. En ambas fotografías se muestra el mismo campo: Luz polarizada plana en la superior y Luz polarizada cruzada en la inferior. En la fracción granular predomina el cuarzo (también subanguloso, monocristalino y en tamaño arena fina y muy fina) con algún fragmento de roca metamórfica en avanzado estado del alteración, opacos y escasa fase de unión (principalmente matriz detrítica arcillosa). No se observa, al menos con esta magnificación (objetivo de 10X) porosidad intergranular.

las arenas cretácicas, que cuentan con mayores proporciones de las fracciones de mayor tamaño. Así, el conjunto de las fracciones grava y arena es proporcionalmente superior en las facies Utrillas que en las facies Buntsandstein. Considerando dicho conjunto (es decir, la granulometría superior a 63  $\mu$ m), la unidad Utrillas presenta un porcentaje del 92,53% de los componentes granulares en este intervalo de tamaños, con lo que el conjunto limo y arcilla (la granulometría inferior a 63  $\mu$ m, de la que una parte sería fase de unión en forma de matriz), en la segunda de las unidades consideradas (facies Buntsandstein) es superior. Analizando el conjunto de los resultados de los epígrafes anteriores, se puede comprobar que los niveles en facies Utrillas presentan una mayor madurez mineralógica, al presentar un menor contenido medio de matriz (fracción menor de 30  $\mu$ m, ver Figura 10), así como una mejor (más elevada) relación cuarzo/feldespato potásico en la fracción granular (Figura 7).

## Porosidad

Sobre una muestra representativa de cada una de las rocas objeto de estudio se ha realizado un ensayo de porosimetría por inyección de Hg en los laboratorios de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo por medio de un porosímetro AutpoPore IV, y siguiendo la norma ISO 15901-1. Se ha elegido esta técnica instrumental ya que permite analizar todo el rango de macroporos (más de 50 nm), y la práctica totalidad de mesoporos (entre 50 y 2 nm), siguiendo la clasificación de la IUPAC. Los resultados numéricos absolutos se muestran en la Tabla 2.

En las Figuras 11 y 12 se muestran los volúmenes de Hg intruidos en los ensayos, en función del diámetro del espectro de poros de la muestra. Como se puede apreciar, el sistema poroso de las arenas en facies Utrillas cuenta con una mayor proporción de porosidad primaria (intergranular), que es la que se puede asemejar a tamaños de poros superiores a 1 µm (en diámetro). Por su parte, la mesoporosidad (cuya interpretación se asociaría a las irregularidades superficiales de los granos minerales) es más importante en el sistema de espacios vacíos de las areniscas triásicas, pero, en cualquier caso, poco importante cuantitativamente.

## Conclusiones

El trabajo llevado a cabo ha contribuido a la justificación de la etapa de estudio de afloramientos en el almacenamiento geológico de  $CO_2$ , aportando información sustancial para la toma de decisiones sobre la idoneidad de una unidad geológica como potencial almacén de  $CO_2$ . En este caso, el trabajo se ha centrado en discutir y presentar determinados resultados de índole petrográfica y petrofísica (composición mineral, fases de unión, textura y porosidad)

Parámetro	Fm Utrillas	Fm Buntsandstein
Diámetro medio de los poros (µm)	13,43	6
Porosidad (%)	32,04	13,02
Permeabilidad (al Hg, mdarcy)	285,74	42,90

Tabla 2.—Porosidad, permeabilidad al Hg y diámetro medio de los poros de dos muestras representativas de las unidades Utrillas y Buntsandstein

en dos unidades litoestratigráficas potencialmente interesantes. Sin embargo, la caracterización de afloramientos – como etapa de exploración – conlleva el estudio de otros parámetros, tal y como se describe en la Figura 2.

Especial relevancia tendrá esta etapa, para el estudio de Acuíferos Salinos Profundos (ASP), ya que el conocimiento de este tipo de estructuras y

unidades geológicas es escaso, dificultando por tanto la toma de decisiones y evaluación de la idoneidad de dichas estructuras. Si bien esta etapa no evitará las posteriores inversiones en la exploración de dichas estructuras mediante costosas técnicas de exploración (geofísica y sondeos), la etapa de caracterización y estudio de afloramientos podrá aportar información valiosa y facilitar la toma de



Fig. 10.—Comparación del carácter textural de las unidades Utrillas (A) y Buntsandstein (B).



Fig. 11.-Volumen de Hg intruido en el ensayo de porosimetría en función del tamaño de poro para la facies Utrillas.



Fig. 12.—Volumen de Hg intruido en el ensayo de porosimetría en función del tamaño de poro para la facies Buntsandstein.

decisiones sobre las diferentes alternativas en evaluación, bien dentro de una misma secuencia estratigráfica o cuenca sedimentaria. En particular, en este trabajo se aplica la metodología de estudio de afloramientos propuesta en algunos sectores de la cuenca del Duero. La información previa disponible, a partir de los muestreos llevado a cabo por el Instituto Geológico y Minero de España, enriquece esta etapa de exploración, al aprovechar los datos de muestras tomadas a lo largo de la cuenca y compararlos con los datos obtenidos por los autores de dos de las principales facies detríticas conside-radas como potencial almacén de CO<sub>2</sub>: Buntsandstein y Utrillas.

Tras la evaluación de los resultados petrofísicos se puede considerar como más favorable la facies Utrillas por presentar mejores valores de porosidad y permeabilidad (al Hg) y una composición mineralógica más estable y madura, siempre en comparación con las areniscas y arcosas rojas del Buntsandstein. Sin embargo, la presencia de mayor proporción de feldespato potásico en la fracción granular de esta última unidad, podría favorecer el atrapamiento mineral e iónico, pero esta consideración se basa en datos cualitativos, que deberán ser contrastados en posteriores trabajos, evaluando también la pérdida de porosidad y permeabilidad, parámetros que se consideran igualmente relevantes en el cálculo del ratio de inyección.

El estudio aquí presentado, deberá ser completado con una nueva campaña de muestreo y análisis, con el fin de completar el estudio de las propiedades susceptibles de analizar (ver Figura 2: petrografía, mineralogía y geomecánica) y la interacción con el CO<sub>2</sub>, fluido-dinámica en condiciones de almacenamiento (inyección de CO<sub>2</sub> en estado súper-crítico) y otras propiedades que podrán evaluarse de forma no muy costosa y con gran rendimiento técnico. Dicha campaña se llevará a cabo a través del proyecto de investigación MIDE CO2 (SV-PA-13-ECOEMP-54).

La herramienta SIG desarrollada en el proyecto (Proyecto AVANZA-CO2) permite identificar de forma sencilla los principales afloramientos, con el fin de garantizar la representatividad de las muestras que puedan ser tomadas en posteriores campañas.

#### AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se ha realizado en el marco del proyecto AVANZA-CO2, en la que participan las empresas Sacyr y Gessal, y que es financiado a través de la convocatoria AVANZA 2, 2011 del Ministerio de Industria Turismo y Comercio.

Igualmente, se ha contado con la financiación, en la parte analítica del Principado de Asturias a través del proyecto MIDE-CO2 (SV-PA-13-ECOEMP-54).

#### Referencias

- Alonso-Gavilán, G. (1981). Estratigrafía y sedimentología del Paleógeno en el borde suroccidental de la cuenca del Duero provincia de Salamanca. Tesis doctoral, Universidad de Salamanca, 438 pp.
- Alonso-Gavilán, G.; Armenteros, I.; Carballeira, J.; Corrochano, A.; Huerta P &. Rodríguez, J.M. (2004). La Cuenca del Duero. In: Geología de España, (Vera, J.A., ed.), SGE-IGME, Madrid, 550–556.
- Alonso, A.; Floquet, M.; Mas, R. & Melendez, A. (1993): Late Cretaceous carbonate platforms: Origin and Evolution. Iberian Range, Spain. En: Cretaceous Carbonate Platforms (Simó, T; Scott, R.W. & Masse, J.P., eds.). Memoir of the American Association of Petroleum Geologists. Special Volume, 56: 297–316.
- Alonso, J.L.; Pulgar, J.A.; García Ramos, J.C; & Barba, P. (1996). Tertiary basins and Alpine tectonics in the Cantabrian Mountain NW Spain. En: Tertiary basins of Spain: the stratigraphic record of crustal kinmetics (Friend, P.F. & Dabrio, J., eds). Cambridge University Press, Cambridge, 214–227. http://dx.doi. org/10.1017/CBO9780511524851.031.
- Armenteros, I. & Mediavilla-Manzanal, B. (1997). Estratigrafía del Terciario y Cuaternario. In: Mapa Geológico y Minero de Castilla y León. SIEMCALSA, Valladolid, 54–82.
- Armenteros, I.; Corrochano, A.; Alonso Gavilán, G.; Carballeira, J. & Rodríguez, J.M. (2002). Duero basin (northern Spain). En: The Geology of Spain (Gibbons, W. & Moreno, M.T., eds.). Geological Society, London, 309–315.
- Bachu, S. (2003). Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO2 in geological media in response to climate change. Environmental Geology. 44(3): 277–289. http://dx.doi.org/10.1007/s00254-003-0762-9.
- Benson, S.; Cook, P.; Metz, B.; Davidson, O.; De Coninck, H.; Loos, M. & Meyer, L. (2005). IPCC Special Report: Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press, United Kingdom, 431 pp.
- Folk, R.L. (1974). Petrology of sedimentary rocks. Hemphill Pub. Company. 182 pp.
- Herrero, A. (2004). La discontinuidad intra Vallesiense desde el borde noroeste hasta el centro de la Cuenca del Duero. Geogaceta, 36: 87–90.
- Herrero A.; Colmenero, J.R. & Alonso Gavilán, G. (2002). Estratigrafía y sedimentología de los depósitos terciarios del sector norte de la Cuenca del Duero en la provincia de León. Stvdia Geologica Salmanticensia, 38: 129–181.
- Herrero, A.; Alonso-Gavilán, G. & Colmenero, J.R. (2010). Depositional sequences in a foreland basin (northwestern domain of the continental Duero basin, Spain). Sedimentary Geology, 223: 235–264. http:// dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2009.11.012.

- Herrero, A. & Gómez-Fernández, F. (2011). Análisis de la fracturación alpina en el subsuelo del sector noroccidental de la cuenca del Duero (provincia de León, España). Il Coloquio Hispano-Francés sobre almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>, Ponferrada, póster.
- IEA (2010). Key World Energy Statistics 2019. International Energy Agency publication, 82 pp.
- IEA (2011). Key World Energy Statistics 2010. International Energy Agency publication, 82 pp.
- IEA (2012). Key World Energy Statistics 2011. International Energy Agency publication, 82 pp.
- IEA (2013). Key World Energy Statistics 2012. International Energy Agency publication, 82 pp.
- Johnson, J.W.; Nitao, J.J. & Knauss, K.G. (2004). Reactive Transport Modelling of CO<sub>2</sub> Storage in Saline Aquifers to Elucidate Fundamental Processes, Trapping Mechanisms, and Sequestration Partitioning. Geological Society, London, Special Publications, 233: 107– 128. http://dx.doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.233. 01.08.
- 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>. Universidad de Huelva, 263 pp.
- Llamas, B. & Cienfuegos, P. (2012). Multicriteria Decision methodology to select suitable areas for storing CO<sub>2</sub>. Energy & Environment, 23(2–3): 249–264. http://dx.doi.org/10.1260/0958-305X.23.2-3.249.
- Marfil, R. & Gómez-Gras, D. (1992). Procedencia y modelo diagenético de las areniscas de las facies Utrillas en la Cordillera Ibérica y la meseta norcastellana. Revista de la Sociedad Geológica de España, 5(3–4): 101–115.
- Parlamento Europeo (2003). Directiva 2003/87/CE por la que se establece un régimen para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero en la Comunidad y por la que se modifica la Directiva 96/61/CE del Consejo. Diario Oficial de la Unión Europea, L275/32.
- Parlamento Europeo (2009). Directiva 2009/29/CE por la que se modifica la Directiva 2003/87/CE para perfeccionar y ampliar el régimen comunitario de comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero. Diario Oficial de la Unión Europea, L140/63.

- Parry W.T.; Forster, C.B.; Evans, J.P.; Beitler, B. & Chan, M.A. (2007). Geochemistry of CO2 sequestration in the Jurassic Navajo Sandstone, Colorado Plateau, Utah. Environmental Geosciences, 1(2): 91–109. http://dx.doi.org/10.1306/eg.07120606004.
- Prado, A.J.P.; Campos, R., Ruiz, C.; Pelayo, M.; Recreo, F.; Lomba, L.; Hurtado, A. & Pérez del Villar, L. (2010). Almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>: Selección de formaciones favorables. Grupo de trabajo 2. Congreso Nacional del Medioambiente, CONAMA10, 30 pp.
- Raistrick M.; Hutcheon, I; Shevalier, M.; Nightingale, M.; Johnson, G.; Taylor, S.; Mayer, B.; Durocher, K.; Perkins, E. & Gunter, B. (2009). Carbon dioxidewater-silicate mineral reactions enhance CO<sub>2</sub> storage; evidence from produced fluid measurements and geochemical modeling at the IEA Weyburn-Midale Project. Energy Procedia, 1(1): 3149–3155. http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.097.
- Ruiz, C. & Lomba, L. (2008). Formaciones Favorables para el Almacenamiento de CO2 en la Cuenca de Almazán. Informes Técnicos CIEMAT, 1132, 116 pp.
- Ruiz, C.; Recreo, F.; Prado, P.; Campos, R.; Pelayo, M.; de la Losa, A.; Hurtado, A.; Lomba, L.; Pérez del Villar, L.; Martínez, R.; Ortiz, G.; Sastre, J.; Zapatero, M.A.; Suárez, I. & Arenillas, A. (2007). Almacenamiento geológico de CO2. Criterios de selección de emplazamientos. Informes Técnicos CIEMAT, 1106, 100 pp.
- Sánchez San Román, F.J. (2006). Los grandes sistemas de acuíferos de la cuenca del Duero. Actas del Congreso homenaje al Duero y sus ríos: memoria, cultura y porvenir. Ponencia plenaria. Zamora.
- Vangkilde-Pedersen, T.; Vosgerau, H.; Willscher, B.; van der Meer, B.; Bossie-Codreanu, D., Wojcicki, A.; Le Nindre, Y.M.; Kirk, K.; von Dalwigk, I. & Anthonsen, K.L. (2009). D26 WP4 report: capacity standards and site selection criteria. GEOCAPACITY Project (6th Framework Programme). Geological Survey of Denmark and Greenland, 48 pp.
- Vinopal, R.J. & Taylor L. (1999). Revisiting the rocks— Upper Almond Formation: Table Rock field, Sweet Water County, Wyoming, U.S.A. AAPG Bulletin, 83: 1190.