

Análogos Naturales e Industriales de  
Almacenamiento y Escape de CO<sub>2</sub>:  
Implicaciones para su  
Almacenamiento Geológico  
Definitivo

MEMORIA EJECUTIVA

L. Pérez del Villar

R. Martínez

E. Vilanova

F. Grandia

A. Delgado

L. F. Auqué



Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Catálogo general de publicaciones oficiales

<http://www.060.es>

**Depósito Legal:** M -14226-1995

**ISSN:** 1135 - 9420

**NIPO:** 471-08-032-6

Editorial CIEMAT



SEPTIEMBRE 2008

# ANÁLOGOS NATURALES E INDUSTRIALES DE ALMACENAMIENTO Y ESCAPE DE CO<sub>2</sub>: IMPLICACIONES PARA SU ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DEFINITIVO

(MEMORIA EJECUTIVA)

## EDITORES

Luís Pérez del Villar

Roberto Martínez

Ester Vilanova

Fidel Grandia

Antonio Delgado

Luís F. Auqué



CONSEJO SUPERIOR  
DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS

AMPHOS<sup>21</sup>

GMD  
Grupo de Modelización Geoquímica  
Universidad de Zaragoza

**ANÁLOGOS NATURALES E INDUSTRIALES DE  
ALMACENAMIENTO Y ESCAPE DE CO<sub>2</sub>: IMPLICACIONES  
PARA SU ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DEFINITIVO**

**(MEMORIA EJECUTIVA)**

**Proyecto PSE-120000-2007-6**

**Subproyecto PSE-120000-2007-27  
(Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>)**

**Departamento de Medio Ambiente  
(División de Almacenamiento Geológico)**

## **AUTORES**

**Luís Pérez del Villar, Marta Pelayo, Rocío Campos, Antonio Prado y Fernando Recreo**  
(CIEMAT, Unidad de Integración de Sistemas Geológicos)

**Roberto Martínez, Isabel Suárez y Miguel A. Zapatero**  
(IGME, Grupo de Almacenamiento de CO<sub>2</sub>)

**Ester Vilanova, Fidel Grandia, Lara Duro, Cristina Domènech y Meritxell Martell**  
(AMPHOS <sup>21</sup>)

**Antonio Delgado, Emilio Reyes, José Luis Guardiola, Luís García-Rosell Martínez, Arsenio Granados y Alicia Rodríguez.**  
(CSIC, Estación Experimental del Zaidín)

**Luís F. Auqué, María J. Gimeno, Javier B. Gómez y Patricia Acero**  
(UNIVERSIDAD de ZARAGOZA, Grupo de Modelización Geoquímica)

## **AGRADECIMIENTOS**

Esta memoria constituye el resumen de las actividades realizadas durante el año 2007 por el CIEMAT, IGME, CSIC (EEZ), AMPHOS <sup>21</sup> y La UNIVERSIDAD de ZARAGOZA (GMG) en el tema de Análogos Naturales e Industriales del Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) de CO<sub>2</sub>, contemplado en la memoria del Proyecto Singular Estratégico: “Procesos Avanzados de Generación, Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub>” (Subproyecto 3: Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>), subvencionado por el Ministerio de Educación y Ciencia, actualmente de Ciencia e Innovación.



## ÍNDICE

<b>Resumen</b> .....	<b>1</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN y OBJETIVOS</b> .....	<b>2</b>
<b>2. EL ESTUDIO POR ANALOGÍA</b> .....	<b>7</b>
<b>2. 1. El conocimiento por analogía</b> .....	<b>7</b>
<b>2. 2. El concepto y estudio de los análogos naturales</b> .....	<b>10</b>
<b>2. 3. La percepción científica de los estudios sobre análogos naturales</b> .....	<b>12</b>
<b>3. ANÁLOGOS NATURALES DE UN ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO<sub>2</sub></b> .....	<b>16</b>
<b>4. GENERALIDADES SOBRE LOS ANÁLOGOS NATURALES E INDUSTRIALES EN ESPAÑA</b> .....	<b>19</b>
<b>5. RESULTADOS</b> .....	<b>24</b>
<b>5. 1. Análogos de Almacenamiento y Escape de SE Peninsular (Granada-Almería-Murcia)</b> .....	<b>24</b>
<b>5. 1. 1. Área del Valle del Alto Guadalentín</b> .....	<b>25</b>
<b>5. 1. 2. Área de Alicún de las Torres (Granada)</b> .....	<b>32</b>
<b>5. 1. 3. Borde SO de la Sierra Nevada (Lanjarón y Vélez de Benaudalla</b> .....	<b>37</b>
<b>5. 1. 4. Conclusiones Provisionales</b> .....	<b>39</b>
<b>5. 2. Los Análogos de Escape de CO<sub>2</sub> de La Cuenca de La Selva-Gavarres (Girona)</b> .....	<b>41</b>
<b>5. 2. 1. Los Escapes Naturales de CO<sub>2</sub> de La Cuenca de La Selva-Macizo de Les Gavarres (Girona). Posibles analogías con los procesos de escape en un almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub></b> .....	<b>43</b>
<b>5. 2. 2. Conclusiones Provisionales</b> .....	<b>55</b>
<b>5. 3. Los Sistemas Geotérmicos Análogos de Alhama de Aragón-Jaraba (Zaragoza)</b> .....	<b>56</b>

<i>5. 3. 1. Los Sistemas Geotérmicos de Alhama de Aragón y Jaraba. Posibles analogías con los procesos de escape en un almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>.....</i>	<b>57</b>
<i>5. 3. 2. Conclusiones Provisionales.....</i>	<b>72</b>
<b>5. 4. Análogos Industriales: El Caso de Yela (Guadalajara).....</b>	<b>74</b>
<b>6. CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>90</b>
<b>7. REFERENCIAS.....</b>	<b>93</b>

**Análogos Naturales e Industriales de Almacenamiento y Escape de CO<sub>2</sub>: Implicaciones para su Almacenamiento Geológico Definitivo**  
**(Memoria Ejecutiva)**

Luis Pérez del Villar, Roberto Martínez, Ester Vilanova, Fidel Grandia,  
Antonio Delgado, Luis F.Auqué

**Resumen**

Esta memoria resume el trabajo realizado por los grupos de investigación del CIEMAT (Grupo de Análogos Naturales), IGME (Grupo de Almacenamiento de CO<sub>2</sub>), AMPHOS<sup>21</sup> (Grupo Consultor Científico y Estratégico sobre Medio Ambiente), CSIC, EEZ de Granada (Grupo de Biogeoquímica de Isótopos Estables) y la Universidad de Zaragoza (Grupo de Modelización Geoquímica) sobre los análogos naturales de almacenamiento y escape de CO<sub>2</sub> del SE y NE peninsular (provincias de Granada, Almería y Murcia; y Zaragoza y Girona, respectivamente), así como sobre los análogos industriales, especialmente el caso de la prospección del almacenamiento de gas natural de Yela (provincia de Guadalajara) Estos trabajos se han realizado en el marco del Proyecto Singular Estratégico (PSE) “Tecnologías Avanzadas de Generación, Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub>”, concretamente en el Subproyecto 3 “Almacenamiento de CO<sub>2</sub>”, financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia, actualmente de Ciencia e Innovación

**Natural and Industrial Analogues of CO<sub>2</sub> Storage and Leakage: Implications for its Final Underground Disposal**  
**(Executive Report)**

Luis Pérez del Villar, Roberto Martínez, Ester Vilanova, Fidel Grandia,  
Antonio Delgado, Luis F.Auqué

**Abstract**

This report summarises the investigations carried out by the research teams from CIEMAT (Unity of Geological System Integration), IGME (CO<sub>2</sub> Storage Group), AMPHOS<sup>21</sup> (Scientific and Strategic Environment Consulting Group) CSIC, EEZ of Granada (Biogeochemistry of Stable Isotope Group) and the University of Zaragoza (Geochemical Modelling Group) on the natural analogues of storage and leakage of CO<sub>2</sub> located at the SE and NE of Iberian Peninsula (Provinces of Granada, Almeria and Murcia; and Zaragoza and Girona, respectively), as well as on the industrial analogues, particularly on the geological exploration works performed in the site for natural gas storage, located at Yela (Province of Guadalajara) All of these works have been done in the framework of the Strategic and Singular Project “Advanced Technologies for Generation, Capture and Storage of CO<sub>2</sub>”, specifically in the sub-project 3: “CO<sub>2</sub> Storage”, supported by the Spanish Education and Science Ministry, currently Science and Innovation Ministry.

## CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S54

GEOLOGIC DEPOSITS; GEOLOGIC SURVEYS; SPAIN; NATURAL ANALOGUES;  
UNDERGROUND DISPOSAL; EMISSION; ENVIRONMENTAL IMPACTS;  
RISK ASSESSMENT; GREENHOUSE GASES, CARBON DIOXIDE

# 1. INTRODUCCIÓN y OBJETIVOS

Actualmente está internacionalmente aceptado que el almacenamiento geológico profundo del CO<sub>2</sub> (AGP-CO<sub>2</sub>) es el método óptimo para reducir las emisiones a la atmósfera del CO<sub>2</sub> generado industrialmente, y minimizar así el efecto invernadero que se está produciendo a escala global. Sin embargo, los riesgos que a largo plazo pueden derivarse de este método de secuestro inciden directamente en su aceptación pública. Estos riesgos, fundamentalmente sobre la seguridad del almacenamiento, medio ambiente y salud, pueden derivarse de las instalaciones superficiales, del proceso de inyección del gas, y del propio almacenamiento.

Los riesgos relacionados con las instalaciones superficiales y del proceso de inyección son conocidos y pueden reducirse mediante técnicas conocidas de disminución de riesgos y medidas de seguridad. Sin embargo, los riesgos **a largo plazo** derivados del almacenamiento son menos conocidos por la falta de experiencia en esta técnica de secuestro. Se trata de un área de conocimiento relativamente nueva y los proyectos de investigación al respecto son escasos y, por lo general, inacabados. Generalmente, el tipo de formación geológica en la que se pretenda inyectar y almacenar el CO<sub>2</sub> es crucial para identificar y evaluar los riesgos, entre los que cabe resaltar los derivados de las posibles fugas hacia la superficie.

Entre las formaciones geológicas consideradas como más favorables para almacenar el CO<sub>2</sub> están las petrolíferas, generalmente bien estudiadas y seguras por haber sido almacenes naturales de petróleo, gases e incluso CO<sub>2</sub>, durante millones de años. Sin embargo, aunque una pérdida espontánea y a gran escala de CO<sub>2</sub> desde estas formaciones petrolíferas es poco probable, no se pueden descartar fugas a lo largo del tiempo geológico. Además, la explotación de estas formaciones puede haber afectado a su confinamiento natural.

Otras dos formaciones geológicas favorables para el almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> son los acuíferos salinos profundos y las capas no explotables de carbón. Sin embargo, el riesgo de fuga del CO<sub>2</sub> desde un acuífero salino profundo puede ser elevado si se tiene en cuenta su gran capacidad de almacenamiento y la falta de experiencia sobre la resistencia mecánica de

los materiales confinantes. No obstante, una vez que el CO<sub>2</sub> estuviese completamente disuelto en el agua, no son previsible grandes fugas, ya que no existiría CO<sub>2</sub> libre.

Las capas de carbón han contenido CH<sub>4</sub> durante millones de años y, además, el CO<sub>2</sub> es adsorbido más fácilmente que dicho hidrocarburo al que desplaza, así que el riesgo de que se produzcan escapes de CO<sub>2</sub> es, en principio, bajo.

De acuerdo con todo lo anterior, uno de los principales objetivos de los proyectos de I+D+i relacionados con el almacenamiento de CO<sub>2</sub> es evaluar por anticipado las tasas de fuga de CO<sub>2</sub> en las diferentes formaciones geológicas anteriormente consideradas. Para ello, es necesario aumentar el conocimiento sobre la interacción entre el CO<sub>2</sub> y la roca almacén, los materiales de sellado y los recubrimientos de los sondeos, así como las vías de migración del CO<sub>2</sub> y la resistencia de los materiales que recubren la formación favorable. El conocimiento de las tasas de fuga de CO<sub>2</sub> es imprescindible para cuantificar los efectos sobre los seres humanos, animales, ecosistemas y la calidad del agua de acuíferos más someros, en explotación o susceptibles de ser explotados.

La mayoría de los proyectos de investigación dedicados al estudio de los riesgos del almacenamiento geológico del CO<sub>2</sub>, que están actualmente en vigor y cuya finalización está prevista para los próximos años, incluyen, como objetivos primordiales, los problemas anteriormente mencionados, todos ellos relacionados con las fugas de CO<sub>2</sub>.

Las formaciones geológicas anteriormente mencionadas están siendo estudiadas en EEUU, Europa y Australia, como complejo de almacenamiento, en la nomenclatura de la Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa al almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>, 2008/0015 (COD), desarrollándose en paralelo varios programas de investigación sobre análogos naturales e industriales del almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> (Pérez del Villar et al., 2007 a, b; Martínez et al., 2008) Los análogos naturales resultan muy útiles para alcanzar un mayor grado de conocimiento sobre las tasas de fuga, las vías de migración del CO<sub>2</sub>, los procesos físicos, químicos y mineralógicos de interacción, a largo plazo, entre el CO<sub>2</sub> y las rocas del almacén y confinamiento, así como los efectos sobre las aguas subterráneas y

ecosistemas (Pérez del Villar et al., 2007 a, b; Martínez et al., 2008) A su vez, los análogos industriales, que son aquellas zonas en las que se está inyectando CO<sub>2</sub> para recuperar petróleo o gas natural de yacimientos muy esquilados, obtener CH<sub>4</sub> de capas de carbón no explotables, o simplemente la exploración de almacenes estratégicos de gas natural en formaciones porosas o salinas, ofrecen la oportunidad de estudiar el comportamiento del CO<sub>2</sub> en el almacenamiento geológico a corto plazo, las fugas a través de los pozos abandonados y el riesgo asociado a la propia inyección del CO<sub>2</sub> (Martínez et al., 2008) Además, ambos tipos de análogos aportan las pautas necesarias a seguir en la exploración de áreas y formaciones favorables para almacenar definitivamente CO<sub>2</sub>.

Por otra parte, la monitorización para detectar fugas de CO<sub>2</sub> y para estudiar el comportamiento de éste en el almacenamiento juega un papel primordial en todos los programas de I+D+i en curso. Sin embargo, aunque las técnicas de monitorización permiten estudiar el movimiento del CO<sub>2</sub> en el almacenamiento y detectar el CO<sub>2</sub> en el aire, agua y suelos, resulta difícil cuantificar las fugas de este gas desde su almacenamiento, lo que se debe a problemas de resolución de las técnicas empleadas. Por ello, son varios los programas de I+D+i que investigan las posibilidades de combinar diferentes técnicas para optimizar e incrementar la resolución de los métodos de monitorización.

**Los yacimientos de CO<sub>2</sub>** se asemejan a los yacimientos de hidrocarburos y, por lo tanto, proporcionan excelentes análogos naturales de un almacenamiento artificial, e indican que el almacenamiento geológico es una opción viable para disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero (Cook *et al.*, 2000) El conocimiento de los análogos naturales es, por lo tanto, de capital importancia para que la opción de almacenar el CO<sub>2</sub> en el medio geológico tenga éxito. Los problemas que se plantean son aquéllos que están relacionados con los efectos de las altas concentraciones de CO<sub>2</sub> sobre la mineralogía y las características físicas del sistema de almacenamiento, ya que, si bien se han publicado estudios sobre la interacción entre el CO<sub>2</sub> y los minerales durante los procesos diagenéticos de rocas sedimentarias (Hutcheon *et al.*, 1980) y la producción de porosidad secundaria (Surdam *et al.*, 1984; Crossey *et al.*, 1984), éstos no estaban orientados hacia yacimientos con altas concentraciones de CO<sub>2</sub> que puedan servir como análogos naturales de un almacenamiento. En este sentido, resulta esencial conocer cómo interacciona el CO<sub>2</sub> con las rocas y los fluidos profundos para

asegurar la integridad de un almacenamiento y predecir, a largo plazo, el destino último del CO<sub>2</sub>.

Sin embargo, la relación de analogía entre las acumulaciones naturales y el almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> está poco definida, por lo que, para orientar este tema, resulta útil considerar las acumulaciones naturales de CO<sub>2</sub> de una manera semejante a las acumulaciones de hidrocarburos. Así, el CO<sub>2</sub> es capaz de fluir desde zonas con alta presión hidrostática hasta otras de más baja presión, hasta que una trampa lo impida, tal y como le ocurre al petróleo. Por ello, para describir acumulaciones naturales de CO<sub>2</sub> y predecir así su comportamiento *in situ*, se ha propuesto el concepto de “Sistema CO<sub>2</sub>” como análogo al concepto de “Sistema Petróleo” (Magoon y Dow, 1994) El “Sistema Petróleo” incluye la identificación de la roca fuente, el tiempo que dura la formación del petróleo, el tiempo invertido y el camino seguido en su migración, y las trampas y los sellos naturales que impiden su migración y facilitan su acumulación. En paralelo, el “Sistema CO<sub>2</sub>” incluye la fuente del CO<sub>2</sub>, la duración de su generación, el tiempo consumido y el camino seguido durante su migración, y los sellos y trampas que impiden que el CO<sub>2</sub> migre hacia la superficie. Este concepto puede ayudar a predecir cómo se comportará el CO<sub>2</sub> cuando se almacene en una formación geológica. Un aspecto importante para el almacenamiento de CO<sub>2</sub> es documentar la duración de la formación del CO<sub>2</sub> natural y de la migración hacia la trampa y, por lo tanto, determinar el tiempo que puede permanecer el CO<sub>2</sub> en una formación geológica. Este tiempo puede indicar si el CO<sub>2</sub> puede permanecer en un almacenamiento geológico durante miles de años, que es el mínimo admitido en los programas de almacenamiento geológico de dicho gas. Determinando la fuente del CO<sub>2</sub> y la formación geológica en la que está atrapado, se puede identificar el camino seguido por el CO<sub>2</sub>, lo que, a su vez, ayudará a conocer cómo es el movimiento subterráneo del gas. Además, deben estudiarse también las vías de migración, al objeto de determinar el efecto del CO<sub>2</sub> sobre la formación geológica durante la migración y después del último almacenamiento.

La fuente del CO<sub>2</sub> de un yacimiento puede ser orgánica o inorgánica. La primera incluye la degradación térmica de la materia orgánica y la reducción biogénica o termoquímica de sulfatos. La segunda incluye el metamorfismo de contacto de carbonatos, reacciones entre arcillas y carbonatos a temperaturas superiores a 100 °C, y el desprendimiento de volátiles



durante el enfriamiento de un magma. El análisis de gases y de sus señales isotópicas, específicamente el análisis isotópico del C estable; de los gases nobles, y de las concentraciones relativas de los componentes gaseosos (e.g. % CO<sub>2</sub>) es útil para determinar la fuente del CO<sub>2</sub>. El análisis isotópico del C estable se utiliza para determinar la fuente del CO<sub>2</sub> y para conocer los campos productivos de CO<sub>2</sub> que pertenecen al mismo sistema. Generalmente, el CO<sub>2</sub> con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  comprendidos entre 0 y -10‰ se deriva de fuentes inorgánicas, mientras que valores <-10 ‰ indican fuentes orgánicas. El CO<sub>2</sub> de campos productivos con una fuente común suelen tener valores similares de  $\delta^{13}\text{C}$ , ya que no suele existir fraccionamiento isotópico durante la migración del gas desde una trampa a otra. Los isótopos de gases nobles, particularmente los de He, Ne y Xe, que son gases traza típicos de las acumulaciones naturales de CO<sub>2</sub>, pueden usarse para diferenciar fuentes inorgánicas. La relación  $^3\text{He}/^4\text{He}$  se usa comúnmente para distinguir entre fuentes mantélicas y corticales, ya que el CO<sub>2</sub> procedente de las primeras tiende a estar enriquecido en  $^3\text{He}$  con relación al  $^4\text{He}$ . Además, la relación CO<sub>2</sub>/ $^3\text{He}$  puede usarse como otro trazador del CO<sub>2</sub> de origen mantélico. Las concentraciones relativas de los gases mayoritarios pueden ayudar a identificar la dirección de la migración desde la fuente al campo más distal del “Sistema de CO<sub>2</sub>”. A la inversa, identificando la dirección de la migración, se puede contribuir a identificar la localización de la fuente del CO<sub>2</sub>.

Por lo que se refiere a la duración de la generación y migración del CO<sub>2</sub>, las inclusiones fluidas en minerales neoformados por interacción agua/roca/gas pueden proporcionar datos que permiten acotar la duración de la migración del gas en los campos. Si las inclusiones fluidas ricas en CO<sub>2</sub> están en las zonas de crecimiento en dichos minerales o en las microfracturas selladas, las relaciones de corte entre las alineaciones de dichas inclusiones pueden usarse para determinar la cronología relativa de la recarga del CO<sub>2</sub> en la trampa o almacenamiento natural. Además, el análisis micro-termométrico de las inclusiones fluidas puede proporcionar evidencias de la historia térmica del almacenamiento natural, así como evidencias de la historia posterior a la recarga y de la presión del almacenamiento natural. Los grandes cambios en la historia de la presión pueden indicar escapes o recargas en el almacenamiento.

## 2. EL ESTUDIO POR ANALOGÍA

La comunidad científica ha aceptado, general y rápidamente, que la extrapolación a largo plazo de la seguridad del AGP de residuos industriales tóxicos (e.g. residuos radiactivos de alta actividad, mineros y metalúrgicos y gases de efecto invernadero) no puede hacerse de manera satisfactoria sobre la base de las investigaciones realizadas, a corto plazo, en el laboratorio (Petit, 1992) Por ello, los países afectados por estos problemas han desarrollado métodos de investigación por aproximaciones sucesivas, los cuales incluyen los ensayos a corto plazo en el laboratorio, en los que las variables que intervienen están controladas, y el estudio de análogos naturales. En estos últimos se pueden identificar procesos muy lentos que permiten, además, predecir sus efectos a largo plazo, así como validar los modelos de predicción previamente formulados en la etapa de laboratorio. Entre estas dos fases de investigación se puede situar la denominada de ensayos o experimentos *in situ*, la cual permite la investigación de procesos en funcionamiento en un sistema complejo, pero solamente a corto plazo. En estos experimentos *in situ* podrían encuadrarse los que se han denominado análogos industriales.

Aunque el campo de investigación de los análogos naturales ha crecido rápidamente en los últimos 25 años y su aplicación se ha extendido desde los residuos radiactivos hasta los gases de efecto invernadero, no existe todavía consenso sobre su utilidad, ya que frecuentemente se argumenta que el método analógico de conocimiento no es un método verdaderamente científico y que, por lo tanto, la información que se deriva del estudio analógico de sistemas naturales es siempre cuestionable (Petit, 1992). En cualquier caso, parece conveniente traer aquí algunas ideas sobre el método analógico del conocimiento que, en comparación con otros métodos considerados más científicos, demuestren que dicho método está suficientemente fundamentado.

### 2. 1. El conocimiento por analogía

Es absolutamente necesario recordar aquí la definición ampliamente aceptada de analogía, que se puede formular así. *Es un concepto que está relacionado con la semejanza estructural de sistemas, basándose en el isomorfismo de las relaciones entre sus elementos o partes constituyentes y de las propiedades que se derivan de esas relaciones. Por ello, estos sistemas y sus componentes no son sustancialmente diferentes.* Este concepto fue ideado por los griegos para la Geometría y en relación con la noción de proporción, ya que *analogía*, en griego, se corresponde con la palabra latina *proportio*.

La desconfianza de algunos investigadores en los análogos naturales proviene, en gran medida, de las connotaciones negativas del razonamiento por analogía, ya que tal expresión está normalmente asociada con la idea de que la información derivada de dicho método de conocimiento es vaga y ambigua, contrastando con la derivada de los métodos inductivos y deductivos, sobre la que esencialmente se fundamenta la ciencia. Sin embargo, en opinión de otros investigadores (Petit, 1992), estas ideas negativas son demasiado simples y están afectadas por equivocaciones y malentendidos importantes, lo que el citado autor justifica de la manera siguiente:

- i) Los filósofos tienen actualmente un renovado interés por la analogía, ya que especialistas en lógica y epistemología consideran que entre los métodos inductivo, deductivo y analógico no existe un límite neto como pudiera parecer, sino que es una cuestión, al menos, sujeta a discusión.
- ii) Actualmente también está claro que el conocimiento por analogía no puede sustituir a la deducción, que es un método lógico elemental ni, en menor grado, al método inductivo. Sin embargo, el método analógico es un proceso psicológico clave en el descubrimiento científico. Así, numerosos estudios sobre historia y sociología de la ciencia han demostrado que la analogía es uno de los procesos mentales más importantes que han llevado a los investigadores a descubrimientos importantes y a la elaboración de modelos y teorías idóneos (Holton, 1975; Bawden, 1986; Root-Bernstein, 1988; Garfield, 1989)

- iii) Por último, el autor recuerda que los métodos científicos actuales, tales como los de clasificación de objetos naturales en categorías, usan el razonamiento por analogía, asumiendo que objetos obviamente diferentes tiene más características comunes con otros de su misma categoría que con objetos de otras categorías.

En este mismo sentido, R. C. Ewing (in Petit, 1992), parafraseando la famosa sentencia de Hutton: *“el presente es la llave del pasado”*, y que dio origen al método del conocimiento geológico, dijo que: *“el pasado es también la clave del futuro”*. Esta última sentencia, aplicada a nuestros objetivos, hay que entenderla en el siguiente sentido: *“nuestra habilidad para predecir el comportamiento más probable de un almacenamiento geológico profundo de cualquier tipo de residuo industrial contaminante debe ser evaluada de acuerdo con nuestra capacidad de explicar completamente cualquier proceso geológico pasado”*.

Otro punto en contra de la aplicación del estudio analógico a sistemas naturales es que los resultados que se obtienen suelen ser de carácter cualitativo, mientras que para establecer modelos de predicción del comportamiento de un almacenamiento geológico profundo son necesarios datos cuantitativos. Sin embargo, se puede argumentar que, en las últimas tres décadas, las ciencias de la Tierra han evolucionado hacia la cuantificación de los procesos naturales, como resultado de la aplicación, cada vez más generalizada, de los conceptos físicos y químicos, así como de métodos y herramientas analíticas. Sin embargo, las condiciones de contorno en el medio natural están generalmente mal definidas, lo que da lugar a grandes incertidumbres sobre la validez de los datos medidos o deducidos. No obstante, hay que asumir que la extrema dificultad de predecir el futuro radica, precisamente, en el carácter indefinido de dichas condiciones de contorno. Éste es actualmente el desafío de la predicción geológica que se está desarrollando en los últimos años, con las limitaciones conocidas, como es la predicción de terremotos, erupciones volcánicas y periodos de glaciación (Petit, 1992) Además, para la construcción de un modelo se necesita información cualitativa que permita la organización estructural y jerárquica de los conceptos, para introducir, después y oportunamente, los datos cuantitativos necesarios de aquellos procesos incluidos en el modelo.

Consecuentemente, el razonamiento por analogía juega un papel importante en los proyectos de I+D+i, tal y como se ha reconocido en numerosos estudios sobre historia y sociología de la ciencia. Así, dado que ciertas demostraciones no siempre pueden hacerse directamente sino mediante razonamientos deductivos, la analogía no tiene porqué entrar en competición con el razonamiento científico normal. Por el contrario, es el medio para obtener información cualitativa y, ocasionalmente, cuantitativa de sistemas complejos y equivalentes a otros no disponibles, como por ejemplo los almacenamientos geológicos de residuos radiactivos de alta actividad (RRAA), de residuos industriales tóxicos o de CO<sub>2</sub>. Igualmente, el razonamiento por analogía es de gran utilidad para la predicción del comportamiento de dichos almacenamientos a plazos de tiempo inaccesibles a los experimentos en el laboratorio e *in situ*.

**Por último, el razonamiento por analogía tampoco debe minusvalorarse en la evaluación de la seguridad de un almacenamiento geológico profundo ni en la transmisión de los resultados científicos al gran público no familiarizado con el método científico (Petit, 1992)**

## **2. 2. El concepto y estudio de los análogos naturales**

De acuerdo con Miller *et al.* (2000), la definición del término *análogo natural* ha evolucionado en los últimos años para adaptarse a los cambios que se han ido produciendo en la aceptación y aplicación del estudio de los análogos naturales a la industria del almacenamiento geológico profundo RRAA. El término fue acuñado en la década de los años 70, extendiéndose rápidamente hasta llegar a ser de uso común. La definición primitiva del término análogo natural se debe a Côme y Chapman (1986), quienes lo definieron como: *la existencia de materiales o procesos semejantes a los esperados en un determinado almacenamiento geológico de residuos.*

Esta definición ha evolucionado a medida que ha ido creciendo el uso de los análogos naturales para el desarrollo y validación de los modelos conceptuales y numéricos del

comportamiento de un almacenamiento de residuos radiactivos. Así, McKinley (1989) consideró que: *la esencia de un análogo natural es el poder validar los modelos conceptuales o matemáticos y no un aspecto particular del sistema*. Este punto de vista fue reflejado por la IAEA (1989), diciendo que: *los análogos naturales están definidos más por la metodología usada para estudiarlos y validarlos que por cualquiera de las propiedades fisicoquímicas intrínsecas que puedan poseer*.

Esta definición ha sido generalmente aceptada durante los últimos años, a la vez que se ha realizado un gran esfuerzo en el estudio de los análogos naturales para apoyar directamente la evaluación del comportamiento de un almacenamiento geológico de RRAA, mediante el desarrollo y comprobación de modelos. **Además, recientemente, se ha observado gran interés en el uso de los análogos naturales en demostraciones no técnicas de seguridad, las cuales no confían en el uso de códigos y modelos de evaluación del comportamiento.** En este sentido, hay que reconocer que las demostraciones sobre la seguridad son de gran interés para quienes tienen que tomar decisiones sobre la gestión práctica de los residuos, ya que proporcionan una visión global del comportamiento de un almacenamiento. Consecuentemente, cualquier definición de análogo natural debe reflejar su uso doble y no limitarse solamente a los estudios planificados para apoyar directamente la evaluación del comportamiento de un almacenamiento.

Hasta la fecha, los estudios de análogos naturales e industriales del almacenamiento geológico profundo de RRAA se han realizado sobre un amplio número de sistemas naturales, entre los que se incluyen los yacimientos de elementos radiactivos y tierras raras, reactores naturales de fisión (Oklo, Gabón), objetos manufacturados de Cu y Fe, por citar sólo algunos. Los últimos, que se definen como análogos arqueológicos y/o industriales, son estudiados de la misma manera que los análogos naturales y son considerados conjuntamente por algunos autores. Estos últimos análogos proporcionan datos sobre el comportamiento reciente (< 5000 años), p.e. longevidad y resistencia de los materiales manufacturados en comparación con los materiales naturales (Miller *et al.*, 2000) En este grupo de análogos industriales se integrarían también los análogos industriales del almacenamiento geológico profundo del CO<sub>2</sub>, como por ejemplo la recuperación de petróleo mediante la inyección de CO<sub>2</sub> (*CO<sub>2</sub> enhanced oil recovery* o *CO<sub>2</sub>-EOR*), la recuperación de CH<sub>4</sub> de capas de carbón no explotables, y las

investigaciones realizadas para explorar almacenamientos estratégicos de gas natural en formaciones porosas y salinas.

Al igual que los yacimientos de U pueden ser excelentes análogos naturales del almacenamiento de RRAA, los análogos naturales del almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> son, por excelencia, los yacimientos naturales de este gas, tanto los que han estado sellados a lo largo de la escala de los tiempos geológicos, como aquéllos en los que el gas se ha escapado o se está escapando hacia la superficie (Damen *et al.*, 2003)

Además, al igual que ocurre con los yacimientos de U análogos, los yacimientos de CO<sub>2</sub> no siempre reúnen todas las características necesarias para ser análogos integrales de un almacenamiento de CO<sub>2</sub>, pero algunos de los procesos mineralogénicos, geoquímicos, físicos y fisicoquímicos que en ellos se observan pueden ser análogos a los que pueden esperarse en un almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Por ello, se hace necesario, igual que se ha realizado en los estudios de análogos naturales de un AGP de RRAA, estudiar varios análogos de almacenamiento y escape de CO<sub>2</sub>, con el fin de tener una visión completa de los escenarios naturales posibles y poder aplicar los resultados obtenidos a los posibles escenarios de un AGP-CO<sub>2</sub>. Además, los escenarios análogos que sean semejantes entre sí nos proporcionarán más confianza y menos incertidumbres a la hora de aplicar sus resultados a un determinado escenario de almacenamiento de CO<sub>2</sub>.

### **2. 3. La percepción científica de los estudios sobre análogos naturales**

Los fundamentos para estudiar cuantitativamente los análogos naturales de un almacenamiento geológico de RRAA, con aplicaciones a la evaluación del comportamiento (Chapman *et al.*, 1984), pueden ser extrapolados a los análogos naturales de un almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Estos autores detectaron que, hasta ese momento, muchos de los estudios sobre análogos naturales eran meras extensiones de investigaciones geológicas y geoquímicas de anomalías químicas o isotópicas sin conexión alguna con el diseño de un almacenamiento o con la comprobación y validación de un modelo. Así, algunas de las

investigaciones sobre análogos naturales se iniciaron con el objetivo específico de aprender más sobre la evolución potencial de un almacenamiento, pero, frecuentemente, la verdadera filosofía era intentar interpretar un sitio determinado como un análogo global de un almacenamiento, considerado en su conjunto. Sin embargo, esta aproximación era inadecuada ya que, como se ha dicho anteriormente, análogos naturales de un almacenamiento, considerado en su totalidad, no existen. Incluso aquellos sistemas que puedan considerarse como más parecidos a cualquier tipo de almacenamiento de residuos difieren de éstos en que las condiciones de contorno son generalmente distintas y pobremente delimitadas si se comparan con las de un sistema concreto de almacenamiento. Consecuentemente, la información generada por estos estudios ha sido generalmente más cualitativa que cuantitativa y las condiciones de contorno poco definidas, por lo que los modelistas de la evolución del comportamiento de un almacenamiento de RRAA han tendido a desecharla y a utilizar los resultados de las investigaciones de laboratorio (Miller *et al.*, 2000)

En un intento de restringir más los estudios de análogos naturales y orientarlos hacia procesos individuales y concretos, en los que se pueden encontrar buenas analogías, Chapman *et al.* (1984) propusieron las siguientes guías para seleccionar dichos procesos concretos:

- El proceso análogo a investigar en el sistema natural elegido debe ser claro y neto. En el caso de que estuviesen solapados varios procesos, éstos deben ser identificados, cuantificados y separados del proceso análogo elegido.
- La analogía química debe ser buena. No siempre es posible estudiar el comportamiento de un sistema mineral, elemento químico o isótopo que sea idéntico a aquel o aquellos cuyo comportamiento se quiere evaluar. En este caso, las limitaciones deben ser totalmente conocidas.
- La magnitud de las distintas variables fisicoquímicas involucradas en el proceso deben determinarse por métodos independientes y no deben diferir grandemente con las esperadas en un almacenamiento.



- Las condiciones de contorno del sistema deben ser identificables; p. e. si el sistema es abierto o cerrado y qué cantidad de material estuvo afectado por el proceso análogo seleccionado.
- La escala de tiempos del proceso debe poder medirse, ya que este factor es importante para un análogo natural.

En general, desde la publicación del trabajo anteriormente mencionado, los estudios sobre análogos naturales enfocados a las necesidades de la modelación de procesos y de la evaluación del comportamiento han ido incrementándose, particularmente desde que el “Natural Analogue Working Group (NAWG)” publicó (Côme y Chapman, 1986) las siguientes guías maestras para aplicar los análogos naturales a la modelación y validación de procesos:

- Como experimentos naturales que se asemejan a un proceso o grupo de procesos que son considerados en un modelo. Esta aplicación es probablemente la más importante de los análogos, ya que permiten extrapolaciones a largo plazo y a mayores escalas que los experimentos en el laboratorio.
- Para determinar los límites de parámetros específicos. Esta aplicación es más útil en el momento en que un modelista necesita valores límites de un determinado parámetro. Un ejemplo de estos valores son los datos termodinámicos o cinéticos que pueden obtenerse de cualquier sistema.
- Como indicativo de los fenómenos que pueden ocurrir en el sistema que hay que modelar en relación con un sistema natural paralelo. Esta aplicación es puramente cualitativa y da respuestas del tipo “si-no”, o indica la dirección del proceso a largo plazo.

- En un sentido empírico, con el fin de integrar los resultados de muchos procesos en un sitio sobre largos periodos de tiempo. No todos los procesos involucrados pueden ser evidentes ni tampoco la forma en que están ligados. Sólo el resultado final es importante y, en este sentido, esta aplicación es la más útil para evaluar la seguridad. Un ejemplo puede ser el de determinar si existe alguna manifestación radiológica externa de un yacimiento de U profundo.

Aunque la mayoría de las investigaciones recientemente realizadas sobre análogos naturales siguen las líneas maestras anteriormente mencionadas, todavía existen críticas y dudas sobre el valor de los datos derivados de dichos estudios.

**Por último, los estudios de análogos naturales no deberían confundirse con los estudios de caracterización de un sitio concreto elegido para un almacenamiento.** Estos últimos proporcionan datos para evaluar el comportamiento de un almacenamiento sobre la base de la naturaleza de los materiales en los que el almacenamiento geológico va a realizarse. **Sin embargo, los estudios de los análogos naturales proporcionan información sobre el comportamiento y efectos subsecuentes del almacenamiento, y los datos pueden utilizarse tanto para el sitio estudiado como, más frecuentemente, para sitios diferentes. En otras palabras, el estudio de un análogo natural es aquél que proporciona información sobre el comportamiento de un almacenamiento, la cual, aunque derivada de un sitio determinado, es aplicable a otros (Miller, 1996)**

### 3. ANÁLOGOS NATURALES DE UN ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO<sub>2</sub>

Ante la imposibilidad de evaluar los efectos que pueden producirse a largo plazo al almacenar CO<sub>2</sub> en una formación geológica, los almacenes naturales o yacimientos de CO<sub>2</sub>, en los que dicho gas ha permanecido atrapado durante tiempos geológicos, son ideales para evaluar dichos efectos. Estos yacimientos, considerados como análogos naturales de un almacenamiento geológico profundo de CO<sub>2</sub> de origen industrial, están siendo intensamente estudiados para orientar las cuestiones técnicas, políticas y sociales relacionadas con dichos almacenamientos artificiales. En efecto, ellos proporcionan información importante sobre la seguridad y protección del almacenamiento geológico, el impacto a largo plazo del CO<sub>2</sub> sobre el almacén, y sobre las tecnologías de campo y monitorización que pueden adoptarse para el almacenamiento geológico y las posibles fugas de dicho gas.

Una de las formas de encontrarse el CO<sub>2</sub> en la naturaleza es formando grandes acumulaciones o yacimientos en cuencas sedimentarias, frecuentemente con alta pureza química, y como resultado de diferentes procesos geológicos. Este gas se extrae en varios países para la recuperación secundaria de yacimientos exhaustos de petróleo y gas natural, para horticultura, embotellamiento de distintos tipo de bebidas y diferentes manufacturas químicas. Por ello, dicho gas natural puede considerarse más como un producto de consumo que como un desecho (Stevens *et al.*, 2001)

Aunque los estudios de los yacimientos naturales de CO<sub>2</sub> como análogos naturales aún están en una fase preliminar, algunos autores (Czernichowski-Lauriol *et al.*, 1996; Pearce *et al.*, 1996) han incluido en sus trabajos los yacimientos de CO<sub>2</sub> existentes en el mundo (Fig. 3. 1), las reacciones experimentales entre el CO<sub>2</sub> con las rocas almacén (Pearce y Rochelle, 1999) y las evaluaciones preliminares de los campos comerciales de CO<sub>2</sub> en EEUU (Stevens *et al.*, 2001)

Recientemente se ha iniciado el estudio coordinado de numerosos análogos naturales en EEUU, Europa y Australia, agrupados en tres grandes programas, cuyas siglas son: **NACS** (The Natural Analogues for Geological Sequestration), para el estadounidense; **NASCENT** (The Natural Analogues for de Storage of CO<sub>2</sub> in the Geological Environment), para el europeo; y **GEODISC**, para el australiano.



**Fig. 3. 1.** Ejemplos de acumulaciones naturales de CO<sub>2</sub> en el mundo. Las regiones que contienen muchos campos están señaladas con una línea continua. La aparente ausencia de acumulaciones en América del Sur, Sudáfrica y centro y norte de Asia es probablemente debido a la falta de datos más que a la falta de acumulaciones de CO<sub>2</sub>.

En el programa de EEUU, liderado por “Advanced Resources International, Inc.” (ARI), se están evaluando los grandes campos comerciales de CO<sub>2</sub>. Las industrias asociadas: “Kinder Morgan”, “Ridgeway” y “Denbury Resources” están aportando los datos geológicos y técnicos de sus grandes campos de CO<sub>2</sub>, como son McElmo Dome, St Johns-Springerville y Jackson Dome, respectivamente. Estos campos, localizados en áreas escasamente pobladas, proporcionarán ideas sobre el tiempo de migración y almacenamiento del CO<sub>2</sub>, los efectos geoquímicos y mineralógicos del CO<sub>2</sub> sobre la roca almacén, y sobre las operaciones, seguridad y costes de la manipulación y distribución del CO<sub>2</sub>.

En el programa europeo, liderado por el Servicio Geológico Británico, participan, además de la industria privada, universidades y diversos servicios geológicos europeos. Está enfocado a

la evaluación de los yacimientos naturales de CO<sub>2</sub> en Europa, algunos de los cuales afloran en superficie, fundamentalmente en Italia, por lo que dan ideas de los efectos del CO<sub>2</sub> sobre el medio geológico superficial y la actividad humana en regiones densamente pobladas. Los campos de CO<sub>2</sub> en estudio se localizan en Francia, Alemania, Grecia, Hungría e Italia, y la mayoría han sido o están siendo explotados por empresas que, a su vez, están facilitando los datos sobre la producción, los procesos de explotación, y la geología, así como el acceso a testigos de sondeos y a sitios de campo para la toma de muestras de gas del suelo y de las aguas subterráneas. Estos campos proporcionarán información sobre los efectos de los yacimiento de CO<sub>2</sub> sobre las rocas almacén y las de sellado, así como sobre los mecanismos de migración hacia la superficie y sus efectos sobre las aguas subterráneas y suelos.

En el programa australiano, liderado por “*The Australian Petroleum Cooperative Research Centre (APCRC)*”, se está evaluando la viabilidad tecnológica, medio ambiental y comercial del almacenamiento geológico del CO<sub>2</sub>. Uno de los 10 proyectos integrados en este programa es el estudio de algunos campos de CO<sub>2</sub> natural para entender mejor la generación de este gas, su migración y acumulación.

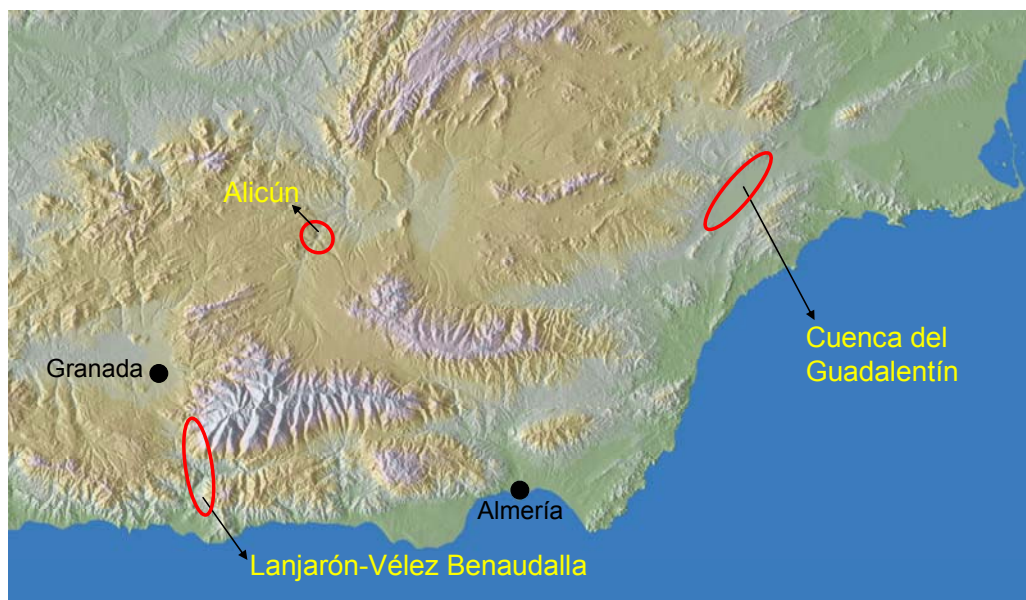
## **4. GENERALIDADES SOBRE LOS ANÁLOGOS NATURALES E INDUSTRIALES EN ESPAÑA**

La investigación de análogos naturales e industriales en España comenzó en el 2005 en el marco del Proyecto Singular Estratégico: “Procesos Avanzados de Generación, Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub>”, concretamente en su subproyecto 3: “Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>”. En este contexto, y tras realizar una prospección somera de las posibilidades de localizar algún sistema natural análogo a un almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> en la parte española de la Península Ibérica, se han localizado fundamentalmente sistemas naturales análogos a los procesos de escape de dicho gas, y solamente uno de almacenamiento con escape artificial, debido a los sondeos realizados con finalidades geotérmicas, y de estudio y localización de acuíferos para regadío. Sin embargo, como hemos visto en los análogos naturales europeos que se estudian en el proyecto NASCENT, resulta de gran interés comprender cómo y por qué se están produciendo estos escapes, así como saber el origen del CO<sub>2</sub>, su velocidad de salida en la escala de miles de años, los procesos de interacción con la roca a lo largo de dichas vías, y poner a punto metodologías que nos permitan, llegado el momento de la inyección del CO<sub>2</sub>, comprobar si existen o no escapes del mismo. En este sentido, estos análogos también nos permitirán validar sistemas de monitorización que ayuden a determinar zonas óptimas para el almacenamiento de CO<sub>2</sub>.

Entre los sistemas análogos localizados en una primera revisión destacaron los existentes en el SE peninsular, fundamentalmente en las provincias de Granada y Murcia (Delgado et al., 2008); en la región de La Selva-Gavarres, provincia de Girona (Vilanova et al., 2008); y en Alhama de Aragón-Jaraba, provincia de Zaragoza (Auqué et al., 2008). Todos estos sistemas tienen aguas con una alta concentración de CO<sub>2</sub> inorgánico, libre o disuelto, presentan simultáneamente fuentes de aguas frías y termales, generalmente tienen asociadas formaciones de travertinos actuales y/o fósiles y están asociados a formaciones impermeables que generan trampas para agua, CO<sub>2</sub> y otros gases.

Los sistemas naturales análogos de almacenamiento y escape de CO<sub>2</sub> del SE peninsular son: i) la cuenca del río Guadalentín, entre las provincias de Almería y Murcia; ii) el área de Alicún

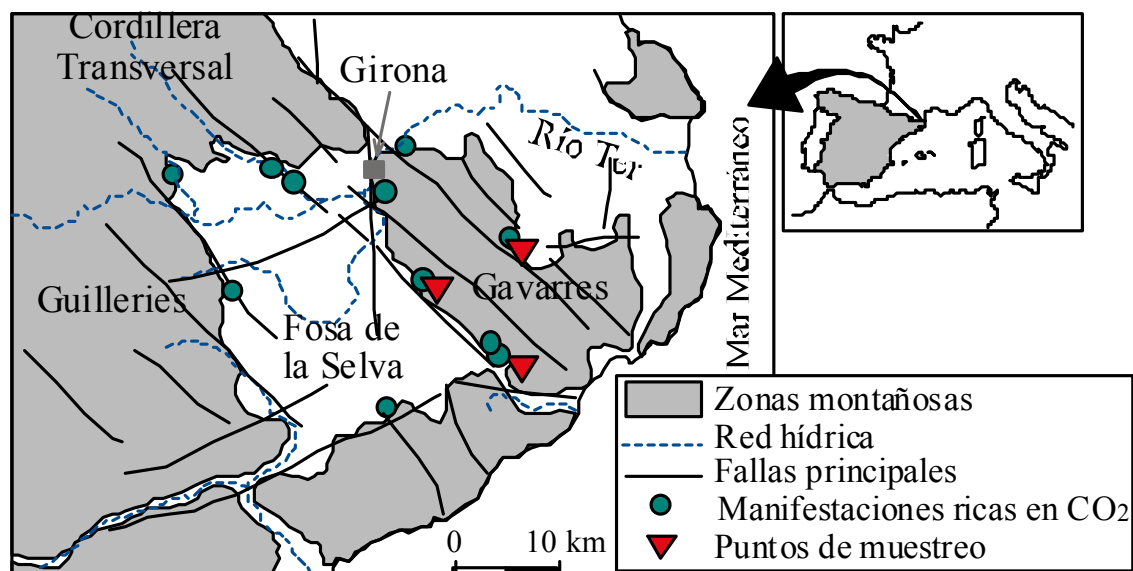
de las Torres (Granada); y iii) el borde SO de Sierra Nevada, concretamente en las localidades de Albuñuelas, Lanjarón y Vélez de Benaudalla, también en la provincia de Granada (Fig. 4. 1.)



**Fig. 4. 1.** Localización geográfica de los sistemas naturales análogos de escape de CO<sub>2</sub>, en el SE peninsular

En las proximidades de la región de La Selva-Gavarres (Girona) existen varias fuentes de aguas frías ricas en CO<sub>2</sub>. Estas fuentes fueron estudiadas por Solé-Sabarís y Llopis-Lladó (1939) y Solé-Sabarís (1946), quienes relacionaron dichas fuentes con su contexto geológico. Más tarde, París y Albert (1976), Albert *et al.* (1979) y Redondo y Yelámos (2000) estudiaron la hidroquímica, y Clotet (1989) describió sus características hidrogeológicas. Recientemente, Vilanova (2004) ha estudiado, desde el punto de vista hidroquímico e isotópico, algunas de estas fuentes, como Bell-Iloch (BE1), Penedes (CS14), y Madremanya (MA1), que son frías y ricas en CO<sub>2</sub>; Maria Ribas (BE2), fría y pobre en CO<sub>2</sub>; otros puntos de descarga de agua fría y rica en CO<sub>2</sub> (GI11, GI10 y SF5), y la fuente Caldes de Malavella (Vichy Catalán) (CA1), que es caliente, rica en CO<sub>2</sub> y <sup>222</sup>Rn (Fig. 4. 2.) Este estudio, cuyo objetivo fue establecer un posible origen común de todas las fuentes, llegó a la conclusión de la existencia de tres tipos de flujo en la zona: el regional, el local y el hipodérmico, y que el CO<sub>2</sub> tiene un origen endógeno y posiblemente relacionado con la historia tectónica del área. El gas es incorporado al agua de las fuentes durante su ascenso por las fracturas a las que están ligadas las fuentes. El flujo regional está relacionado con las fracturas de orden regional y las emanaciones de

CO<sub>2</sub> también se producen a lo largo de esas fracturas, las cuales están relacionadas con la fase Pirenaica de fracturación.



**Fig. 4. 2.** Mapa de situación de las fuentes ricas en CO<sub>2</sub> de la región de La Selva- Gavarres (Gerona), en la que se señalan las fuentes estudiadas por Vilanova (2004).

El grado de mineralización de las aguas es mayor cuanto más largo y profundo es su recorrido y, dado que la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el agua es mayor a temperaturas bajas, la incorporación de solutos a ella es mayor en las zonas más altas de su recorrido. El flujo local se produce a lo largo de fracturas más pequeñas y la mezcla del agua y el CO<sub>2</sub> se produce en las zonas más superficiales de su recorrido y durante menos tiempo de interacción, por lo que estas aguas tienen menor grado de mineralización.

Conviene destacar que tanto el análogo de almacenamiento del alto Guadalentín como los análogos de la región de La Selva-Gavarres parecen estar relacionadas con el rift terciario que desde el SE peninsular pasa por la región de La Selva-Gavarres, extendiéndose hacia el norte de Europa y pasando por la región de Vichy (Francia), donde existen manifestaciones carbogaseosas semejantes, y que han sido estudiadas como análogos de almacenamiento de CO<sub>2</sub> en el Proyecto Comunitario NASCENT (Fig. 4. 3.)





**Fig. 4. 3.** Sistema de rift durante el Neógeno en el occidente del continente europeo y la formación de macizos volcánicos (adaptado de López-Ruiz et al., 2002)

Por lo que se refiere al análogo de escape de Alhama de Aragón-Jaraba, el conjunto de fuentes que lo constituye determina uno de los sistemas naturales idóneos para el estudio de analogías de varios de los procesos de interacción CO<sub>2</sub>-agua-roca. Estas fuentes, que forman parte de una de las principales manifestaciones termales de Aragón, pertenecen a un sistema termal emplazado en un acuífero carbonatado fracturado.

Geológicamente, el conjunto de manifestaciones termales se sitúa en el borde occidental de la rama castellana de la Cordillera Ibérica, en el contacto con la cuenca terciaria de Almazán, pero asociado a los materiales carbonatados del Cretácico superior. Como ocurre en otras zonas de la Cordillera Ibérica, la zona estudiada posee una configuración estructural resultante de la superposición de las orogénias Hercínica y Alpina, con un estilo tectónico de zócalo-cobertera. La fracturación asociada a ambas orogénias determina claramente las direcciones de flujo en

los dos acuíferos carbonatados a los que se asocia este sistema termal, así como la disposición de las zonas de las distintas fuentes.

Los manantiales de Jaraba, próximos al río Mesa, están constituidos por un amplio número de fuentes (hasta un total de 14 referenciadas) con caudales estimados en torno a los 1000 litros/segundo (IGME, 1980a; De Toledo y Arqued, 1990). Algo más al norte, en los márgenes del río Jalón, se sitúan los manantiales de Alhama de Aragón. El caudal total estimado para este conjunto de manantiales (en torno a una docena) se cifra en torno a los 550 litros/segundo.

El rasgo más distintivo de las fuentes termales de Alhama de Aragón y Jaraba es su temperatura en afloramiento (en torno a los 30°C) y su constancia en el tiempo, especialmente en el caso de Alhama de Aragón. Las temperaturas máximas en ambas localidades son muy similares. Todos los manantiales estudiados se disponen espacialmente según una tendencia de composiciones bien definida a lo largo de las probables líneas de flujo, desde las áreas de recarga (Mochales y Cimballa) hasta las fuentes de Jaraba y, finalmente, Alhama de Aragón. Las aguas de las fuentes termales de Alhama de Aragón y Jaraba son más sulfatadas y cloruradas que las posibles aguas de recarga.

Todos estos análogos naturales de almacenamiento y escape están siendo objeto de investigación dentro del PSE-CO<sub>2</sub> (Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>) por los grupos de trabajo de Biogeoquímica de Isótopos Estables del CSIC de la Estación Experimental del Zaidin (EEZ, Granada); AMPHOS<sup>21</sup> S. L. (anteriormente ENVIROS-SPAIN, Barcelona) Grupo de Modelización Geoquímica (GMG) de la Universidad de Zaragoza y La Unidad Integración de Sistemas Geológicos del CIEMAT (Dpto. Medio Ambiente) Paralelamente, el IGME y el CIEMAT han realizado la prospectiva de los posibles análogos industriales existentes en España y se han localizado los trabajos de investigación realizados para almacenar estratégicamente el gas natural en Yela (Guadalajara)

## **5. RESULTADOS PRELIMINARES**

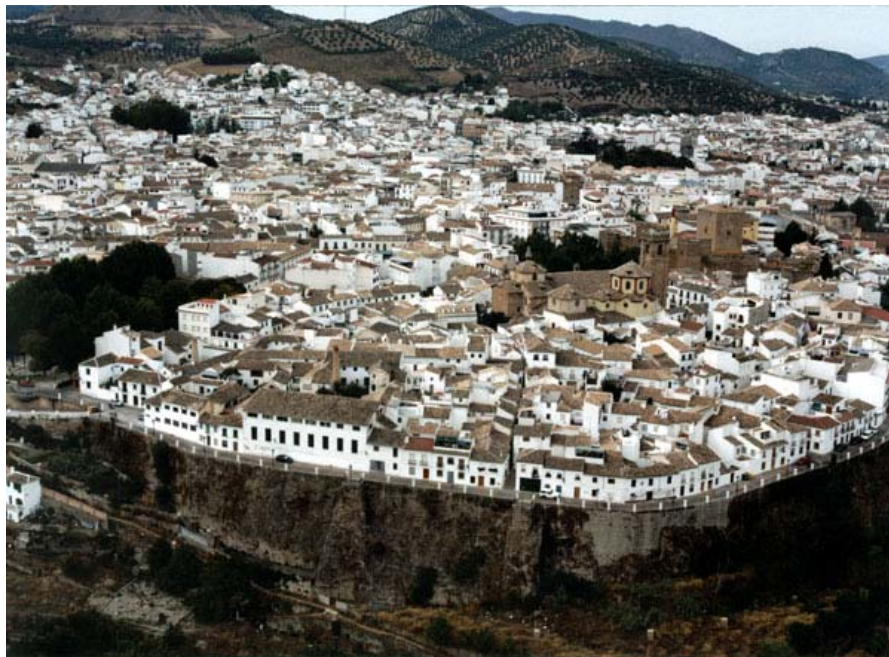
### **5. 1. Análogos de Almacenamiento y Escape de SE Peninsular (Granada-Almería-Murcia)**

El grupo de Biogeoquímica de Isótopos Estables de la Estación Experimental del Zaidín (EEZ-CSIC) se incorporó en el 2007 al proyecto PSE dentro del subproyecto de “Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>”. Durante este primer año se ha colaborado estrechamente con el grupo del CIEMAT en la localización y estudio de análogos naturales de almacenamiento y escape de CO<sub>2</sub> en el SE de la Península Ibérica. De hecho, se ha iniciado la codirección de una tesis doctoral en la que participan investigadores de ambos organismos.

En las provincias de Almería, Granada y Murcia existen diferentes escenarios geológicos que potencialmente podrían ser de gran interés en el campo de los análogos naturales de CO<sub>2</sub>. Miembros del equipo ya habían estudiado las importantes anomalías de CO<sub>2</sub> del área de la cuenca del Guadalentín (Cerón et al., 2000a), una cuenca que se extiende por las provincias de Almería y Murcia (Fig. 4.1.) Por otra parte, en la cuenca de Guadix-Baza (Granada) existen acuíferos confinados por paquetes de material lutítico con potencias superiores a los 800 m que, además, presentan escapes de aguas termales relacionados con fracturas, y que han depositado travertinos durante los últimos 200.000 años. A esto se le suma la presencia de un pozo de más de 800 m de profundidad que atraviesa toda la cobertera arcillosa, lo que permite obtener más información sobre este acuífero. Así mismo, en el borde SO de la Sierra Nevada también están presentes importantes depósitos de travertinos. De hecho, las localidades de Lanjarón y Vélez de Benaudalla están situadas sobre este tipo de depósitos. Más al norte (entre las provincias de Granada y Córdoba), asociados a las rocas carbonatadas del Jurásico y Cretácico de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas, también existen importantes masas de travertinos. Así la propia localidad de Priego de Córdoba se asienta sobre uno de estos depósitos (Fig. 5.1.)

Por tanto, una de las actividades iniciales del proyecto fue la prospección de cada una de las áreas, con objeto de localizar puntos para tomar muestras y confirmar la viabilidad de los afloramientos como análogos naturales. Ello ha conducido a la selección de tres áreas de gran

potencial: la primera más enfocada a un *análogo de almacenamiento* (**cuenca de Mazarrón**), que incluye *análogos de escape artificial* (Zhang et al., 2004); la segunda está centrada en los *mecanismos y la evolución de los escapes* de CO<sub>2</sub> (travertinos del Balneario de **Alicún**), y la tercera constituye un área más extensa, el **margen SO de Sierra Nevada**, que, además de contar con importantes depósitos de travertinos, presenta anomalías geoquímicas en <sup>13</sup>C, lo que indica diferentes fuentes de CO<sub>2</sub>. La señal isotópica del carbono no solo diferencia claramente algunas masas de travertinos si no que también han llegado a modificar la composición isotópica del DIC (Disolved Inorganic Carbon) en algunos ríos de la zona. Este último caso es especialmente interesante como *análogo de escapes difusos* y, por lo tanto, con gran potencial para la caracterización de zonas de de posibles emplazamientos para almacenar CO<sub>2</sub>.

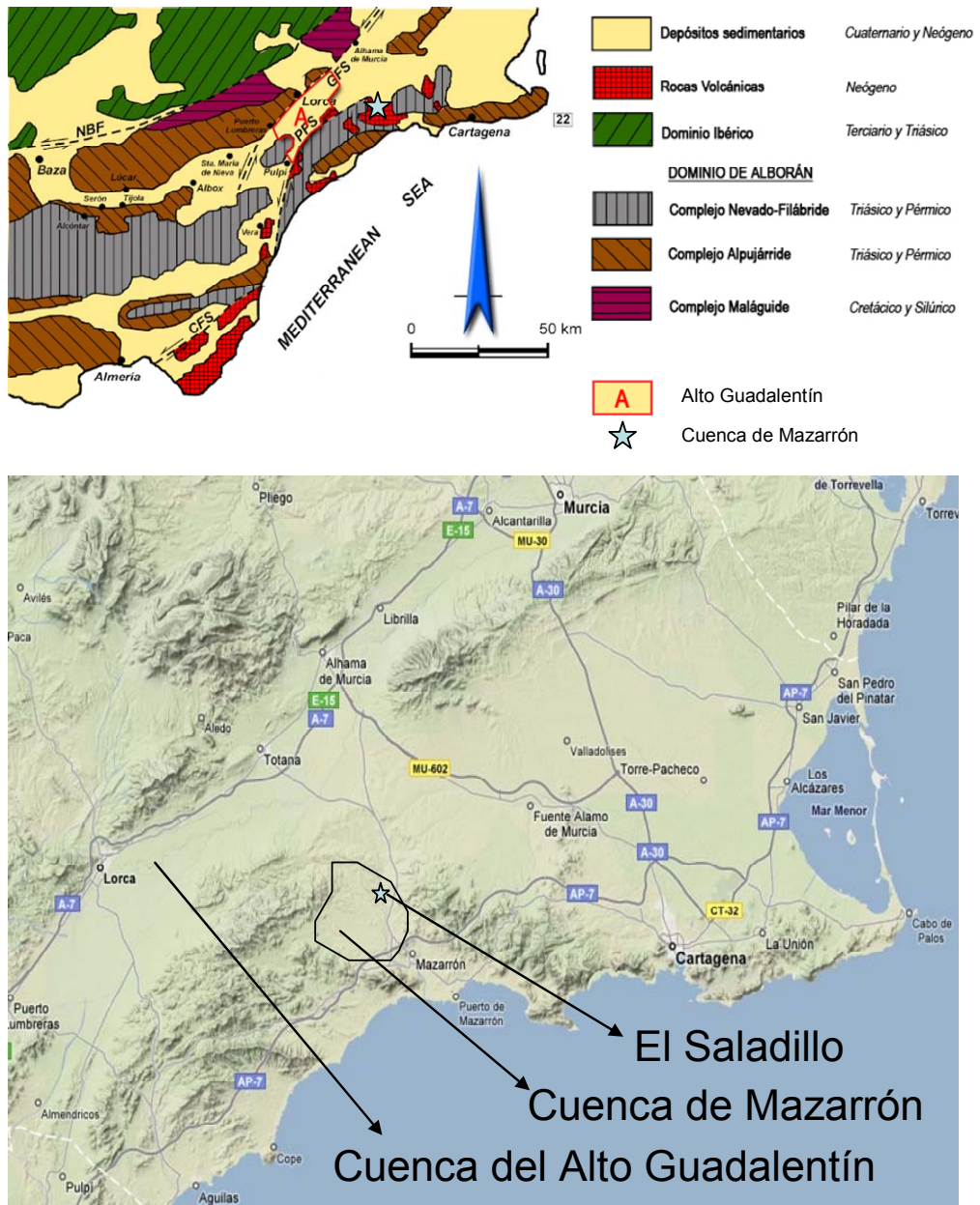


**Fig. 5. 1.** Priego (Cordoba) está asentado sobre una masa de travertinos de edades comprendidas entre los 18.000 años y la actualidad

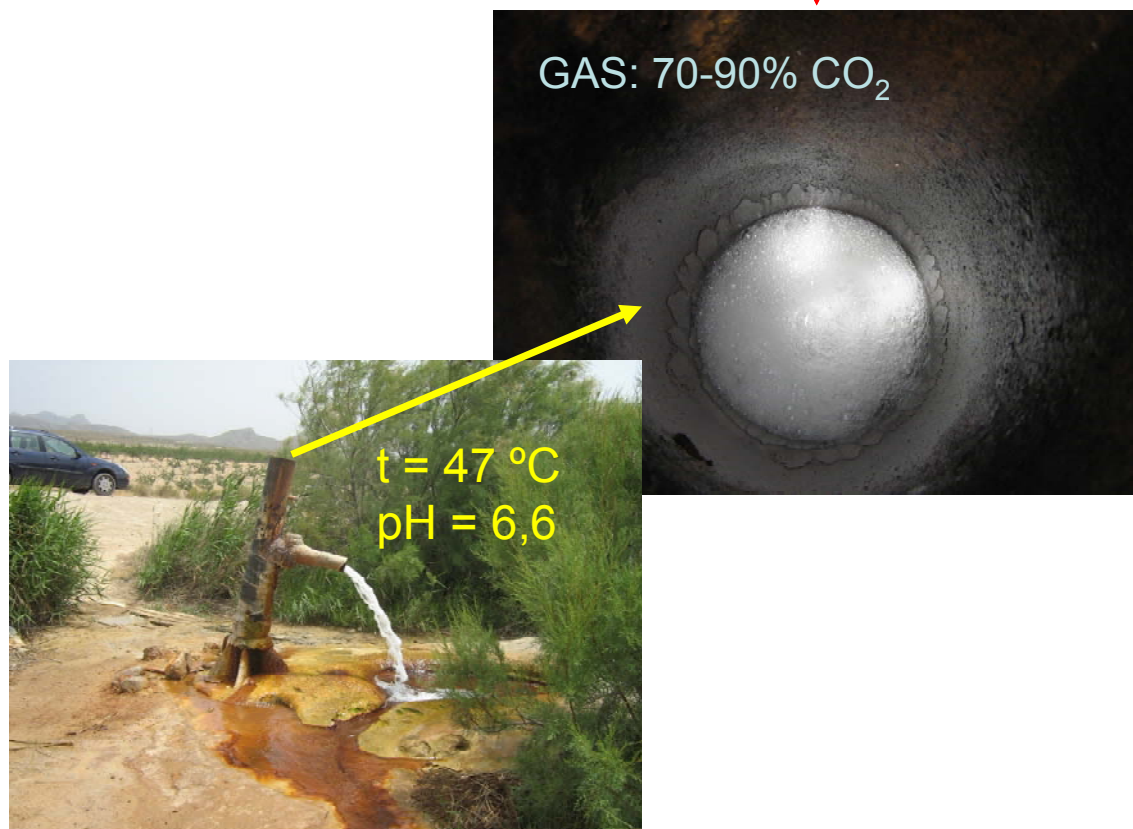
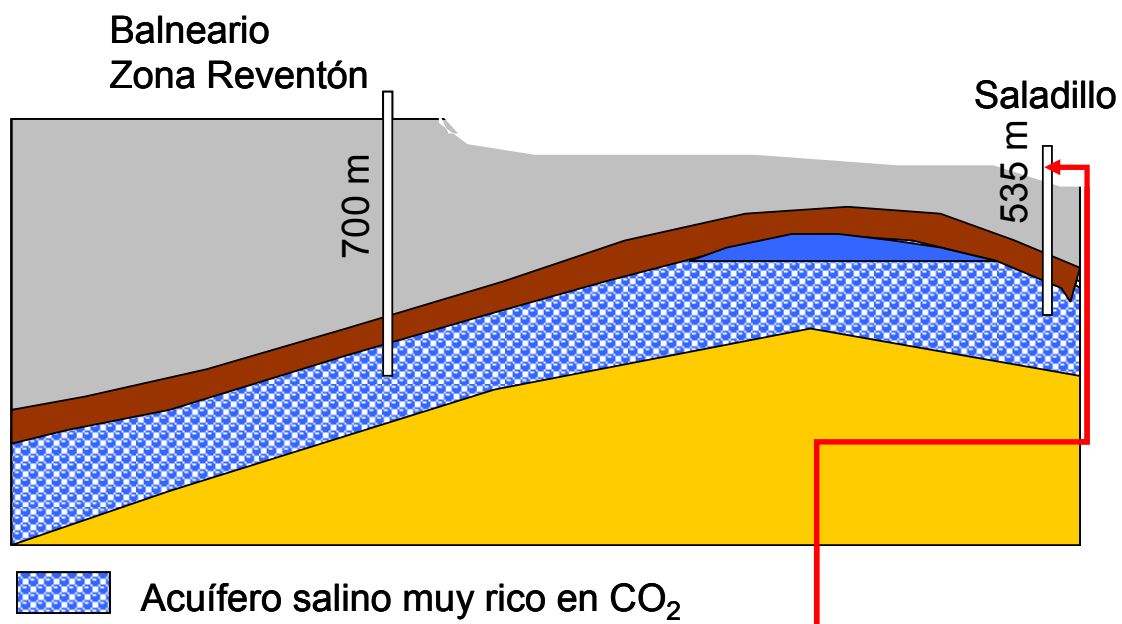
### ***5. 1. 1. Área del Valle del Alto Guadalentín***

En el área del **Alto Guadalentín**, se seleccionó una cuenca más reducida (**Mazarrón**) que se encuentra relativamente aislada de la de río Guadalentín (Fig. 5. 2.), pero que cuenta con focos profundos de CO<sub>2</sub> al igual que el resto de la zona. Su menor tamaño hace menos complejo su estudio, a lo que se le añade la muy alta salinidad del acuífero confinado y la

presencia de dos sondeos profundos donde la salida de gas es muy intensa. Tanto es así, que en la salida artesiana del agua sólo se aprecia “una espuma blanca” asociada al burbujeo constante del CO<sub>2</sub> (Fig. 5. 3.)



**Fig. 5.2.** Situación geológica del Valle del Alto Guadalentín y la cuenca de Mazarrón



**Fig. 5. 3.** Esquema de los sondeos de El Saladillo y El Reventón (cuena de Mazarrón, Murcia)

El Valle del Alto Guadalentín se encuentra en las Cordilleras Béticas, en el sector oriental del dominio de Alborán o Zonas Internas. Los materiales que forman gran parte de los relieves circundantes y de su sustrato pertenecen a los complejos Nevado-Filábride, Alpujárride,

Maláguide y al Bético indiferenciado. El Valle se encuentra en una cuenca interior delimitada por grandes zonas de fracturas que afectan a los complejos citados. El acuífero salino productivo en CO<sub>2</sub> está delimitado, al NE, por el sistema de fallas del Guadalentín y, al SE, por el sistema de fallas Palomares – Almenara – Cartagena (Figura 5.2), estos sistemas de fallas producen en la región cierta actividad sísmica (Cerón 1997)

En el acuífero del Alto Guadalentín existe un fenómeno de termalismo carbogaseoso desarrollado gracias al sistema de fallas del Guadalentín que permite el ascenso de importantes cantidades de CO<sub>2</sub> de origen profundo. Éste se encuentra confinado a una profundidad entre 600-800 m debido a la existencia de un sello esencialmente margoso de edad terciaria. Estas manifestaciones representarían parte del cinturón carbogaseoso de Europa Occidental, que se extiende desde el extremo SE de la Península Ibérica, pasando por los Pirineos y el Arco Alpino (Fig. 4. 3.), hasta alcanzar la antigua Yugoslavia (Cerón, 1997)

La cuenca del Guadalentín está caracterizada por la presencia aguas relativamente salinas con altos contenidos en CO<sub>2</sub> y con un rango de temperaturas comprendido entre 19 y 41° C. La cuenca esta dominada por una tectónica muy activa relativamente reciente, y el CO<sub>2</sub> de las aguas parece estar asociado a las anomalías geotérmicas de la zona (Cerón et al., 2000 a, b) Estos autores indican, además, que existe una contribución importante de CO<sub>2</sub> de origen profundo (Cerón et al., 1998) Las aguas del acuífero son predominantemente sulfatadas y cloruradas, y en menor proporción, cloruradas y bicarbonatadas; estas últimas dominan en el sector central del acuífero. Las aguas con CO<sub>2</sub> tienen concentraciones elevadas en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y alta *p*CO<sub>2</sub>. En general, la temperatura es alta, superior a 25° C, y el pH ácido. Todos los puntos con este tipo de aguas se encuentran situados sobre o muy próximos a las áreas donde el sustrato metamórfico se encuentra cerca de la superficie (Zonas de Horst) (Cerón, 1997) El origen de este CO<sub>2</sub> profundo podría estar relacionado con la actividad volcánica asociada a un periodo importante distensivo que ocurrió al final del Mioceno, entre los 27 y 18 Ma (Platt et al., 1998; Alvarez-Valero et al., 2008) y, en especial, al pulso volcánico más reciente (9,1 Ma) de Mazarrón (Cesare et al., 2003)

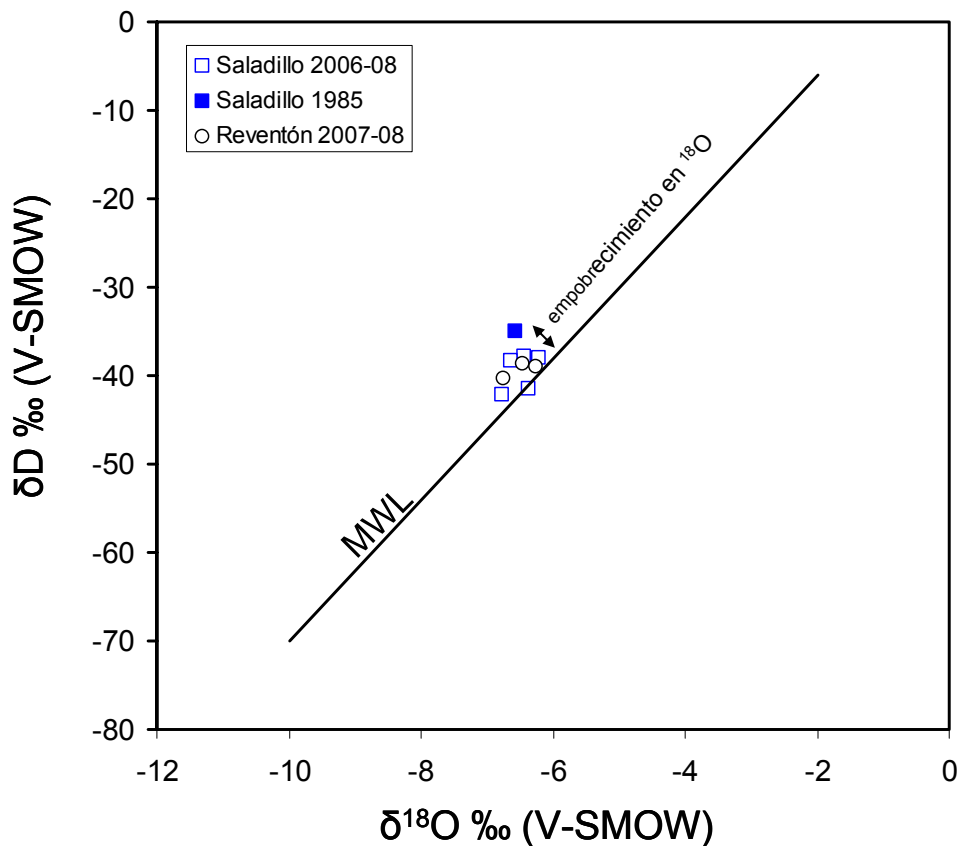
Como se ha mencionado anteriormente, en el contexto del área de Guadalentín se ha localizado una mini-cuenca que cuenta con dos puntos productivos de CO<sub>2</sub>, denominados El Saladillo (Fig. 5.3.) y El Reventón, a 530 m y 710 m de profundidad, respectivamente, el

segundo de los cuales se está empleando actualmente para la construcción de un balneario de aguas termales. Ambos sondeos están alineados en dirección N-S y distan entre sí 1 km. El burbujeo gaseoso está constituido fundamentalmente de CO<sub>2</sub> (70-90%) y N<sub>2</sub> (seguramente procedente de la contaminación de aire), también están presentes trazas de CH<sub>4</sub> y He. Las aguas son relativamente reductoras con un Eh relativamente bajo (-54 mv) El pH de ambos pozos es ligeramente ácido (6,6) y las temperaturas prácticamente idénticas, oscilando entre 46 y 47,8°C (años 2006-2008) Se trata de aguas muy salinas con altos contenidos en SO<sub>4</sub><sup>=</sup> (3155 ppm), CO<sub>3</sub><sup>-</sup> (2030 ppm) y Cl<sup>-</sup> (1261 ppm) Los cationes más abundantes son Na<sup>+</sup> (2105 ppm), Ca<sup>2+</sup> (720 ppm), Mg<sup>2+</sup> (168 ppm) y K<sup>+</sup> (95 ppm) Estos valores son mucho más altos (doble o triple) que los más altos encontrados en las aguas más salinas de la cuenca de Guadalentín por Cerón et al., (2000 a, b) La presencia de carbono muerto invalida la dataciones con <sup>14</sup>C. Sin embargo, la ausencia de <sup>3</sup>H indica tiempos de residencia superiores a los 30 años, lo que unido con la alta salinidad de las aguas parece indicar que se trata de aguas fósiles.

Los valores de δ<sup>18</sup>O y δD de las aguas son también muy regulares a lo largo del tiempo y relativamente similares en ambos sondeos (Fig. 5. 4). Estos valores están próximos a los encontrados por otros autores en aguas continentales del área de Almería-Murcia (Cerón et al., 1998; Delgado, 1994; Delgado y Reyes, 2006) Sin embargo, estas muestras se sitúan a la izquierda de la MWL (Meteoric Water Line) (Craig, 1961), lo que indica altos excesos en deuterio “d”, los que pueden estar relacionados con precipitaciones con un mayor componente de masas de humedad originadas en el Mediterráneo o en áreas continentales (Gat y Garmi, 1970)

Sin embargo, otra posible explicación sería un empobrecimiento en <sup>18</sup>O en el oxígeno del agua debido al intercambio isotópico entre el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O, que es un proceso muy inusual ya que un líquido es aproximadamente mil veces más denso que un gas. Sin embargo, en casos en que la cantidad de CO<sub>2</sub> es muy alta, como es el caso que nos ocupa, se podrían producir estos procesos de intercambio isotópico; especialmente en aquellos periodos en los que la salida del agua este relativamente retenida en el tubo del sondeo y no la salida del gas, ya que el burbujeo es constante. Por otra parte, no se debe descartar que existan grandes cantidades de CO<sub>2</sub> en forma líquida o supercrítica en profundidad, lo que favorecería esta tendencia hacia valores más negativos.

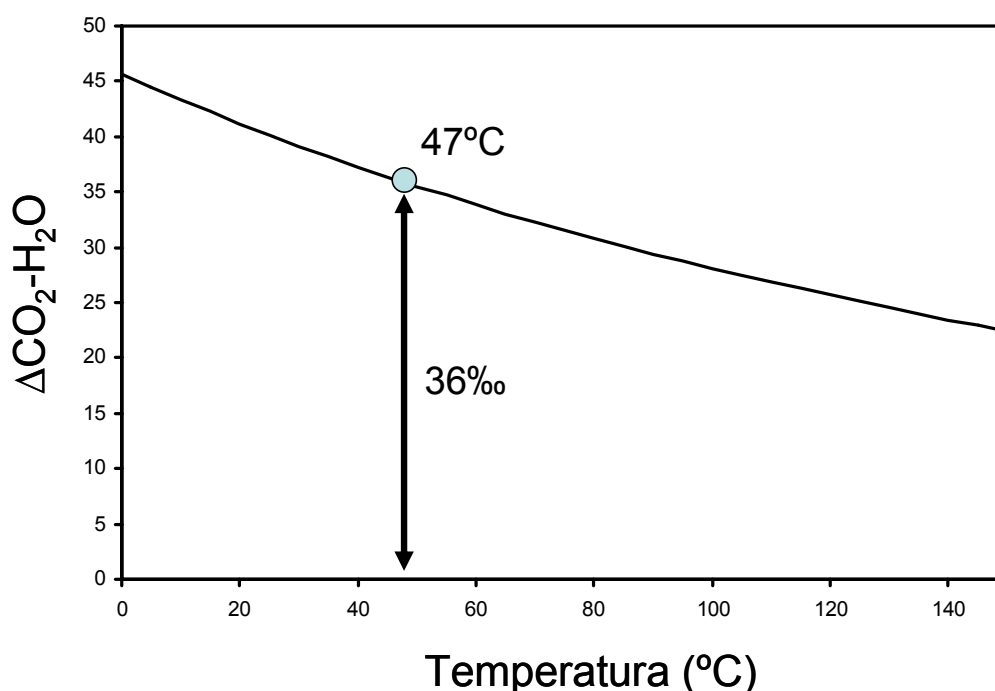




**Fig. 5. 4.** Composición isotópica de las aguas de los sondeos El Saladillo y El Reventón (Cuenca de Mazarrón, Murcia)

En un sistema en equilibrio, a la temperatura de salida del agua (47°C), el oxígeno del CO<sub>2</sub> estaría enriquecido en 36 ‰ con respecto al del agua (Fig. 5.5.) Por tanto, la continua desgasificación del CO<sub>2</sub> estaría funcionando como un sistema Rayleigh ya que esta fase se va retirando del sistema de forma continuada, exportando así los oxígenos más pesados y empobreciendo paulatinamente el agua en <sup>18</sup>O. De hecho, este efecto puede ser incluso menospreciado si consideramos que muchas aguas superficiales y subterráneas de zonas semiáridas suelen presentar valores que se sitúan a la derecha de la MWL ya que están expuestas a procesos de evaporación durante la recarga. Esto hace que resulte difícil realizar una estimación exacta de la fracción de CO<sub>2</sub> que ha interactuado con el agua. Sin embargo, considerando las muestras que se apartan más de la MWL y un sistema cerrado, obtenemos que cada 100 litros de agua intercambiaría con aproximadamente unos 2700 litros de gas (unos 2,7 litros de CO<sub>2</sub> líquido). Un sistema abierto para el CO<sub>2</sub> (sistema Rayleigh) necesitaría unos 1900 litros de gas. Sin embargo, las cantidades calculadas serían mayores si

el agua de partida está evaporada y se encontraba originariamente a la izquierda de la MWL. Así mismo, equilibrios en zonas mas profundas, con mayor temperatura, requerirían también cantidades mayores de CO<sub>2</sub>. Los valores  $\delta^{18}\text{O}$  medidos en el CO<sub>2</sub> están comprendidos entre +19,6 ‰ y +23 ‰ (V-SMOW), lo que indica fraccionamientos entre 26,2 ‰ y 29,6 ‰ (considerando aguas actuales de -6,6 ‰ V-SMOW), lo que indica, a su vez, temperaturas de equilibrio comprendidas entre 115°C y 89°C.



**Fig. 5. 5.** Fraccionamiento isotópico del oxígeno en el sistema CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O en función de la temperatura. Para los cálculos se ha usado la ecuación de Friedman y O'Neil (1977)

Los valores  $\delta^{13}\text{C}$  del CO<sub>2</sub> gaseoso están comprendidos entre -9,7‰ y -12,6‰ (V-PDB) y los del DIC entre -5,4 y -5,8 (V-PDB) Estos valores pueden justificarse tanto por un aporte profundo de CO<sub>2</sub> como por la alteración de roca y materia orgánica en profundidad. Otros datos isotópicos de gases nobles parecen estar de acuerdo con este importante componente mantelito (Cerón et al., 2000 a, b)

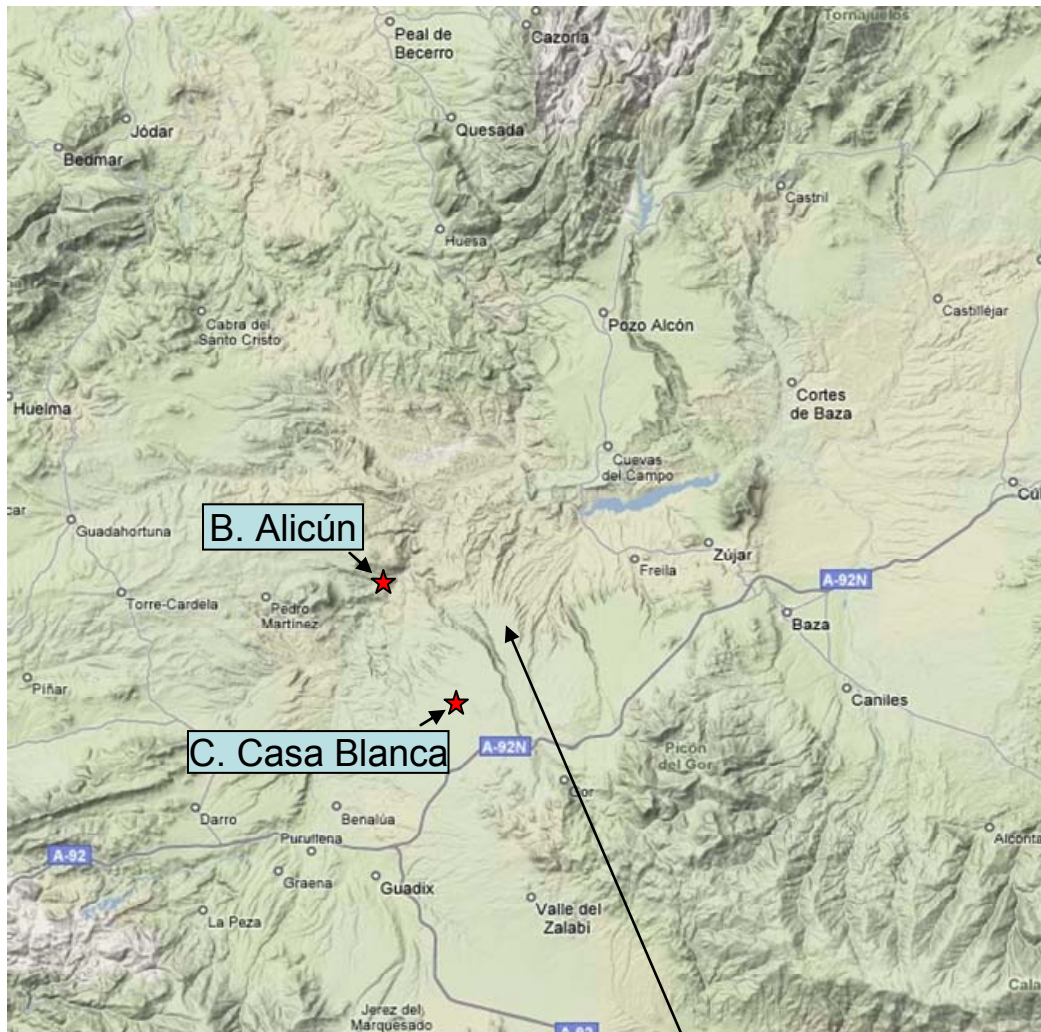
Los sulfatos disueltos presentan valores  $\delta^{18}\text{O}$  entre +12,7‰ y +17,8‰ (V-SMOW) y valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de +17,6‰ (CDT) Estos valores, para el caso del S, entran dentro del rango de los yesos evaporíticos del Mesiniense, muy abundantes en las zonas de Almería-Murcia. Sin embargo, los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  son algo más bajos, estando más en consonancia con los sulfatos

hidrotermales de esta misma área o con los cristales gigantes de yeso del Pulpí (Almería) (García-Guinea et al., 2002)

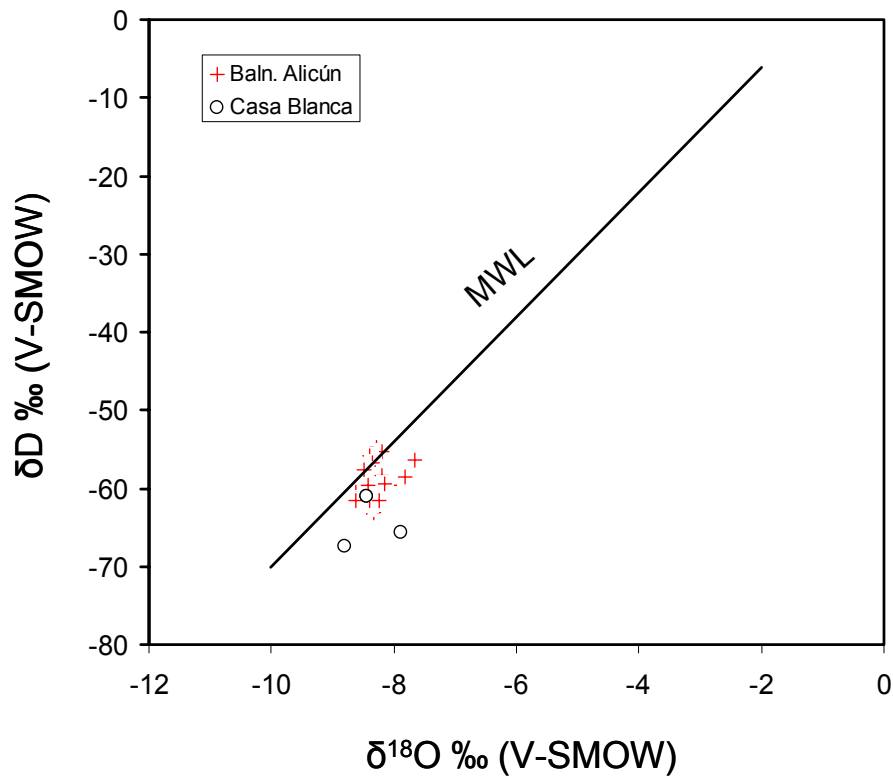
Afortunadamente, existen datos químicos e isotópicos de este sondeo que datan del año 1985, cuando se perforó (J. Sánchez Guzmán, com. pers). Estos nos han permitido comparar datos y comprobar que el sistema se ha mantenido prácticamente constante durante los últimos 23 años.

### ***5. 1. 2. Área de Alicún de las Torres (Granada)***

En el área de Alicún de Las Torres confluyen varios de los factores anteriormente indicados, como son la existencia de: i) una fuente termal (34°C) con altos contenidos en carbono inorgánico disuelto; ii) depósitos actuales y fósiles de travertino; iii) fuentes con temperaturas ambientales en las proximidades de la fuente termal y presencia de gran cantidad de  $^{222}\text{Rn}$ . Además, en esta zona se conoce la existencia de un acuífero profundo, sellado por una formación arcillosa muy potente, y del que se extrae agua de forma artesiana desde una profundidad superior a los 800 m. Por tanto, aspectos como los escapes difusos del  $\text{CO}_2$  a través de fracturas y la evolución de este escape (200.000 años de depósitos travertinos) lo hacen especialmente interesante como *análogo de escape*. Pero, además, la existencia de un sondeo profundo que atraviesa todo el tapón arcilloso y, por otra parte, la erosión que ha dejado al descubierto la geometría de la cuenca (Fig. 5.6.), lo hace un lugar único en Europa para estudios de *análogos de almacenamiento*. La cuenca de Guadix-Baza se comportó como endorreica, constituida por un mosaico de lagos donde se acumularon sedimentos continentales de tipo lutítico desde hace más de 2 Ma hasta hace unos 300.000 años (Ortiz et al., 2006), momento en que el río Fardes -un afluente del Guadalquivir- capturó a la cuenca y pasó de ser un medio donde predominaba la sedimentación a un medio donde predomina la erosión. En este momento fue cuando comenzaron los primeros depósitos de travertinos asociados a la salida de aguas termales de Alicún (Díaz-Hernández y Julia, 2006)



**Fig. 5. 6.** Localización de los Baños de Alicún y sondeo del Cortijo de Casa Blanca en la cuenca de Guadix-Baza (Granada). Las fotos corresponden los más de 800 m de sello arcilloso (derecha) y a un derrame en el canal de travertinos de 1,3 km, que parte del balneario (izquierda)

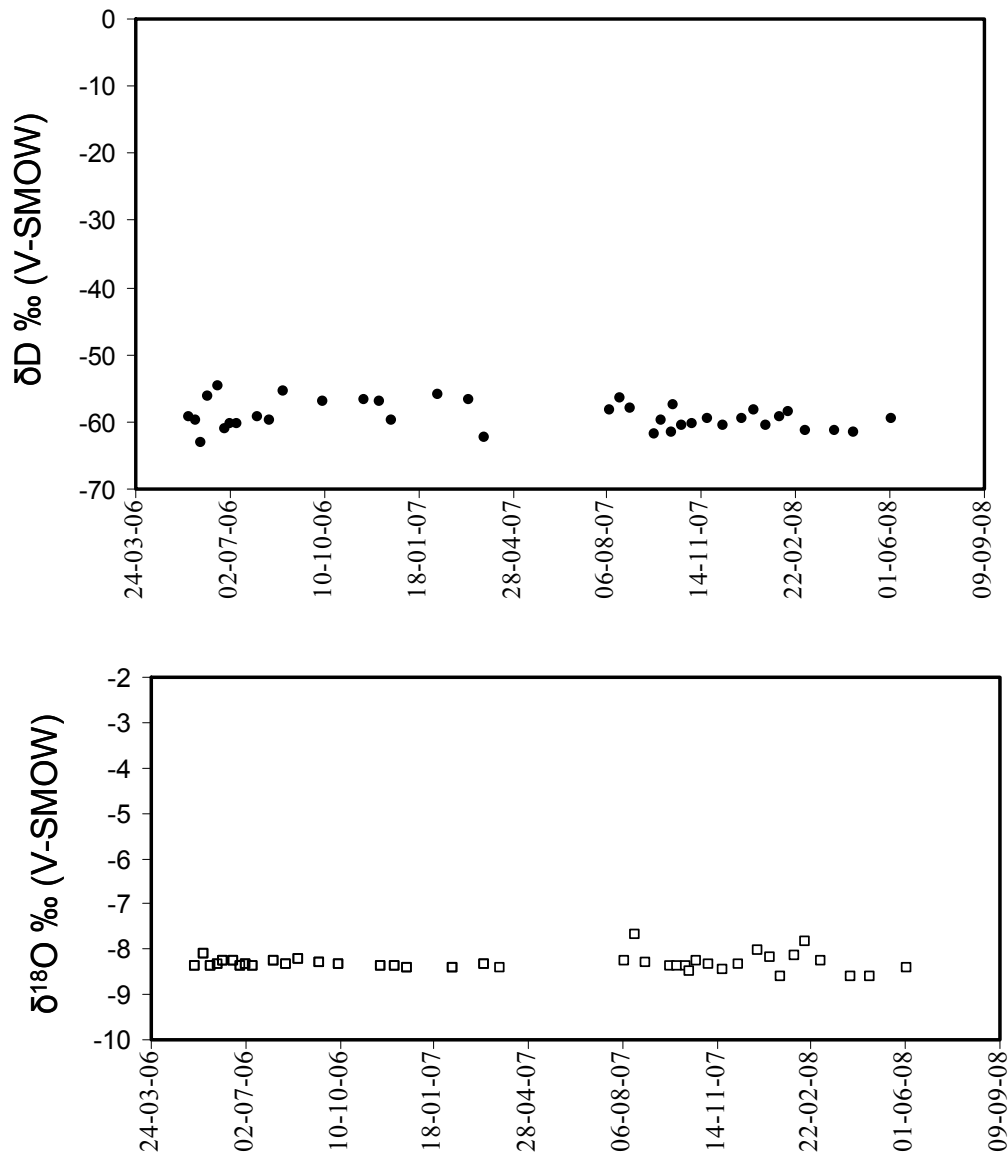


**Fig. 5. 7.** Composición isotópica de las aguas en el Balneario de Alicún y el Cortijo de Casa Blanca (Granada)

Durante este primer año se ha trabajado en varios frentes. Por una parte, se ha estudiado el entorno de la zona y se han localizado aquellos afloramientos que presenten menos complejidad a la hora de estudiar la evolución geoquímica de este escape. Además, se están tomando muestras cada 5 cm para que permitan, gracias a su estudio mineralógico y geoquímico, datarlos y seguir la evolución de los procesos. Por otra parte, se ha iniciado un seguimiento temporal de los valores isotópicos de las aguas (C, O, H), tanto en el Balneario de Alicún como en el Cortijo de Casa Blanca. Si bien, este último con más dificultad al tratarse de una finca privada.

Los valores isotópicos de las aguas se alinean a lo largo de la MWL (Fig. 5.7.), pero ligeramente desplazados a la derecha. Esto indica excesos en deuterio “*d*” algo menores de 10, lo que está relacionado con procesos de evaporación en el momento de la recarga (Gat y Garmi, 1970) Los valores del pozo del Cortijo de Casa Blanca se muestran más dispersos, lo que en parte se puede explicar por las propias condiciones de muestreo, ya que no se tiene acceso directamente al pozo, sino a un conducto de riego situado a más de 1 km, que, a veces, está conectado directamente con el pozo, mientras que en otras ocasiones con una balsa de

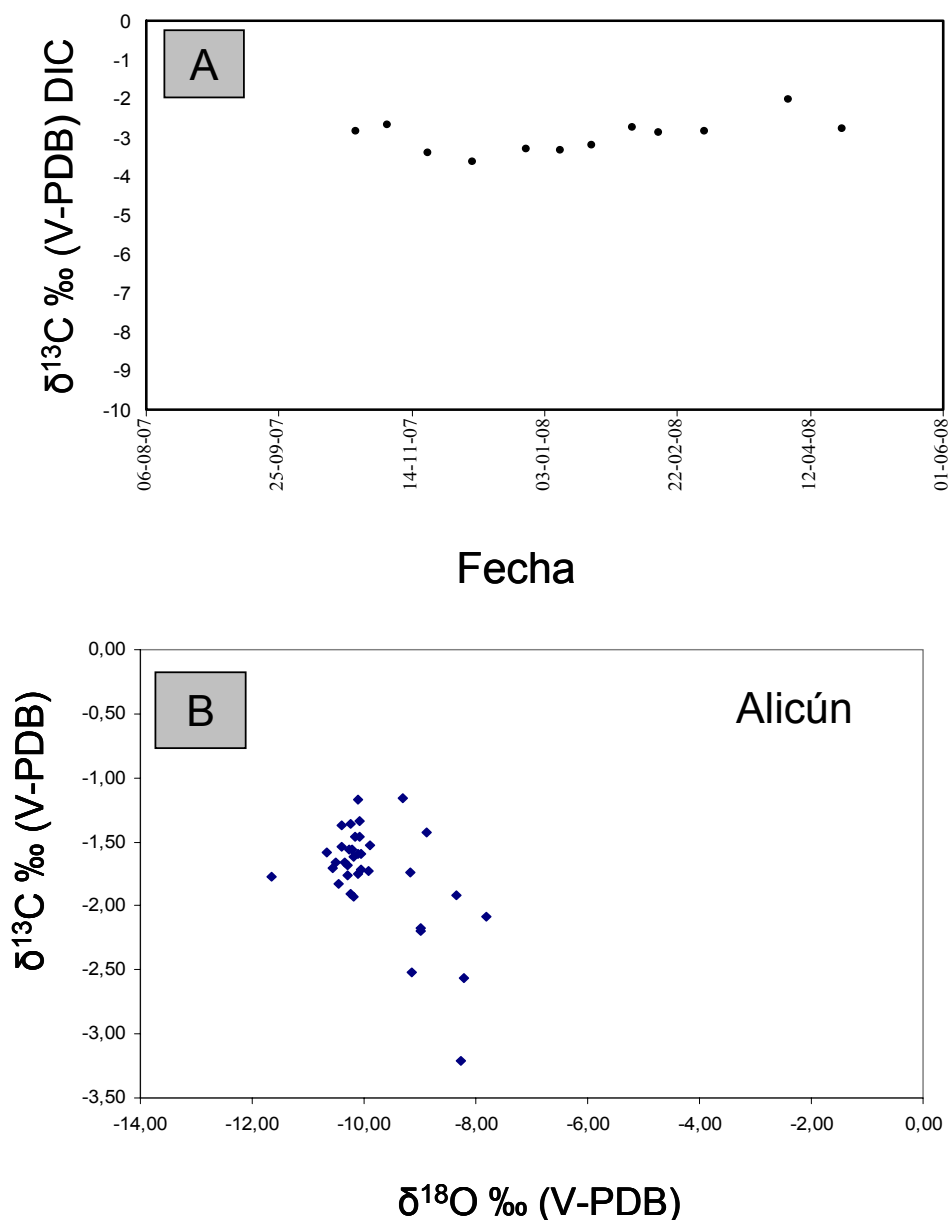
riego. Por otra parte, los valores de ambos isótopos son relativamente negativos lo que indica áreas de recarga situadas relativamente altas.



**Fig. 5. 8.** Evolución temporal de la composición isotópica de las aguas en el Balneario de Alicún (Granada)

Tanto los valores isotópicos del hidrógeno como los de oxígeno presentan tendencias a lo largo del tiempo bastante regulares (Fig. 5. 8.), lo que parece indicar que no están afectados por recargas estacionales. Esto corrobora la presencia de un acuífero relativamente confinado, posiblemente con una contribución importante de agua fósil. Los valores, algo más negativos del Cortijo de Casa Blanca, tanto para  $\delta^{18}O$  y  $\delta D$  como para  $\delta^{13}C_{DIC}$  (-6,3‰ a -6,6‰ vs V-

PDB) podrían relacionarse con una zona del acuífero con recarga a mayor altitud y un sistema algo más abierto. O, al menos, con diferentes fuentes de carbono, y, en cualquier caso, con mayor aporte de C más negativo procedente de la descomposición de la cobertera vegetal.



**Fig. 5. 9.** Composición isotópica del DIC de aguas actuales (A) y travertinos actuales (B) depositados en el canal de desagüe del Balneario de Alicún (Granada)

Los valores isotópicos del carbono inorgánico disuelto ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) son relativamente altos (-2 a -3,6 ‰ vs. V-PDB; Fig. 5. 9.), lo que indica un origen relacionado con metamorfismo o disolución de rocas carbonatadas de origen marino. Por otra parte, los valores permanecen relativamente homogéneos a lo largo de tiempo, ya que son coincidentes con un muestreo que

realizó este mismo equipo en el año 1992. Finalmente, también los valores  $\delta^{13}\text{C}$  de los travertinos actuales a lo largo del canal presentan valores coherentes con un equilibrio con estos valores y, en cualquier caso, sin una contribución apreciable de C procedente de la abundante vegetación y algas asociadas al crecimiento de dichos materiales carbonatados.

### **5. 1. 3. Borde SO de la Sierra Nevada (Lanjarón y Vélez de Benaudalla)**

En el borde SO de la Sierra Nevada existen diversas fuentes de aguas ricas en  $\text{CO}_2$  y depósitos de travertino (Fig. 5. 10.) Estas fuentes no parecen estar ligadas a anomalías geotérmicas, aunque sí a la intensa actividad tectónica de la zona. Un estudio isotópico preliminar de las aguas y los travertinos ha demostrado que los valores  $\delta^{13}\text{C}$  presentan un amplio rango, comprendido entre  $-14\text{‰}$  y  $+3\text{‰}$  vs V-PDB, lo que indican que existe C tanto de origen superficial, relacionado con la descomposición de la cobertera vegetal, como ligado a la disolución de rocas carbonatadas.



**Fig. 5. 10.** Localización de afloramientos de travertinos en el borde SO de Sierran Nevada (Granada)

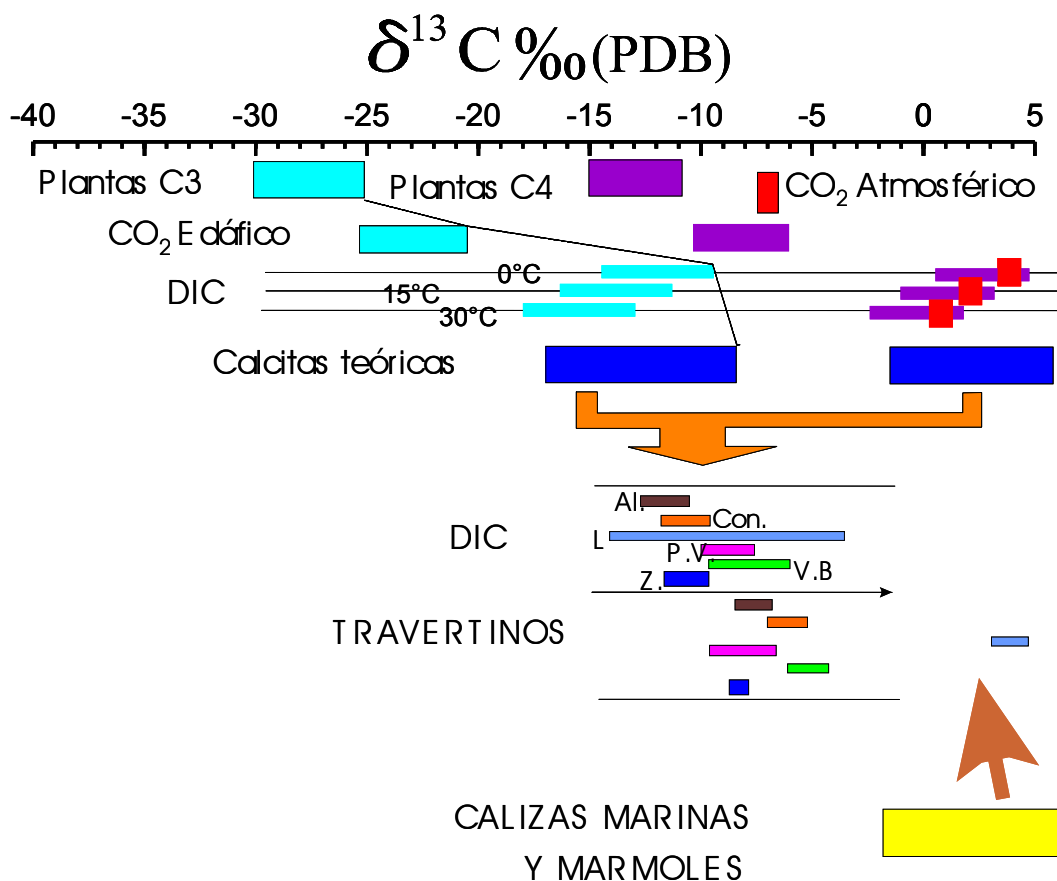


Por tanto, esta área *a priori* tenía gran interés ya que en pocos kilómetros, a veces en metros, se pasa del predominio de una fuente de carbono a otra. Sin embargo, la complejidad geológica de la zona, asociada a una tectónica muy activa, incluían más variables que resultan difíciles de controlar; al menos, en los tiempos relativamente cortos (anuales) con los que se han abordado este tipo de proyectos. Por esta razón, a medida que se ha ido comprendiendo la complejidad de cada uno de los depósitos de travertinos se han ido focalizando los esfuerzos en los dos primeros análogos: Cuenca de Mazarrón, en Murcia, y Baños de Alicún, en Granada.

Sin embargo, continúan existiendo aspectos de gran interés que con un enfoque más específico pueden aportar información interesante al estudio de análogos. Por ejemplo, en futuros escenarios españoles de almacenamiento de CO<sub>2</sub>, y si como es de esperar, los estudios previos son correctos, no deberían producirse escapes directos de CO<sub>2</sub>. A lo sumo, se producirían escapes difusos que modificarían ligeramente los valores isotópicos del DIC de los acuíferos más superficiales. Por tanto, en este contexto, escenarios como los que se encuentran en algunos puntos del borde SO de la Sierra Nevada, en los que aguas con una señal isotópica muy característica en <sup>13</sup>C entran en contacto con otras, cuya fuente de carbono es distinta, y por tanto la llegan a modificar a partir de un punto concreto. Este sería el caso de los cambios en los valores de <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C del DIC en los cauces de los ríos o arroyos, o incluso en acuíferos. Aspectos que sí son de gran interés en las tecnologías de monitorización de escapes de CO<sub>2</sub>, ya que en estos escenarios la biogeoquímica isotópica del carbono (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, <sup>14</sup>C) se presenta como una de las herramientas más eficaces, cuando no la única.

De los estudios realizados: estudios isotópico de aguas (O, H y C), travertinos (C,O) y otros parámetros hidroquímicos, sólo se presenta en este resumen el esquema de la geoquímica del carbono de los diferentes travertinos estudiados y el DIC de las aguas asociadas (Fig. 5.11) En este gráfico se puede observar que, como en el área de Lanjarón (Granada), existe un amplio rango en la composición isotópica del DIC de las aguas y en los travertinos asociados, abarcando los valores más negativos pero también los más positivos, lo que es indicativo de la gran variabilidad de fuentes de carbono. Por una parte, los valores más positivos están relacionados con la disolución o descomposición térmica en profundidad de calizas o mármoles, mientras que las fuentes de carbono más negativas proceden de la descomposición de la cobertera vegetal, que no es otra cosa que la impronta edáfica durante el proceso de la

recarga del acuífero. Esta diversidad en las fuentes de carbono justifica que en la renovación del proyecto PSE para el 2008 se haya propuesto continuar con el estudio isotópico de aguas superficiales en las proximidades de Lanjarón.



**Fig. 5. 11.** Composición isotópica del carbono en travertinos y aguas en el entorno del en el borde SO de Sierran Nevada (Granada). A = Albuñuelas; C = Cónchar; L = Lanjarón; P = Pinos del Valle; V = Vélez Benaudalla; Z = Zaza.

#### 5. 1. 4. Conclusiones Provisionales

Los datos geológicos e hidroquímicos recopilados durante este primer año de proyecto nos han permitido obtener las siguientes conclusiones:

1.- Se han localizado dos zonas que pueden aportar información de gran interés para las estrategias a seguir en la búsqueda y seguimiento de un almacenamiento de CO<sub>2</sub> en el medio geológico:

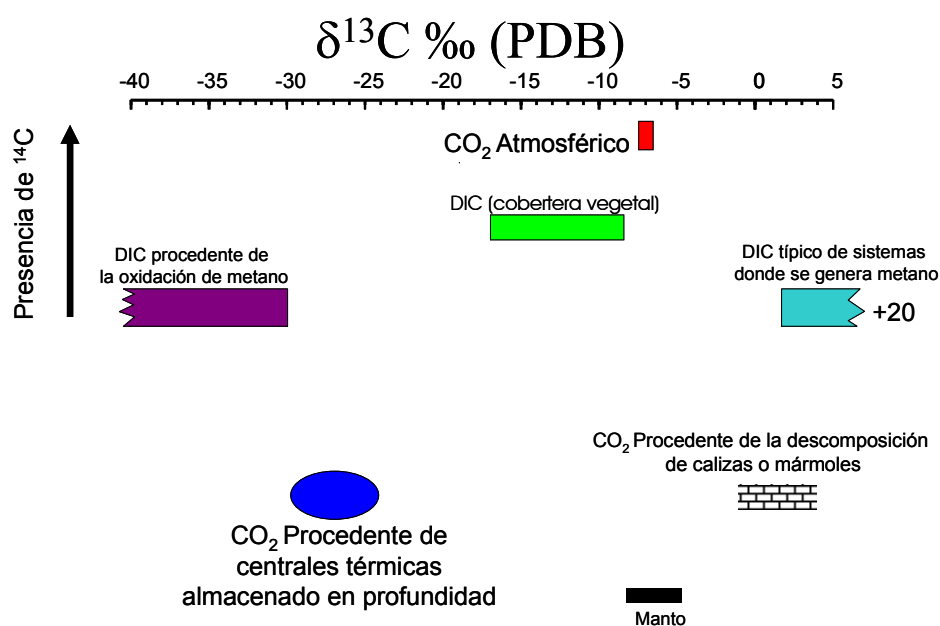
- **Sondeos El Saladillo y El Reventón:** estos sondeos, situados en la cuenca de Mazarrón, no habían sido descritos anteriormente en la literatura. Sin embargo, su elevada salinidad (que dobla o triplica a los máximos de las aguas del área), su pH ligeramente ácido, las altas concentraciones de CO<sub>2</sub> y las profundidades en el entorno de los 800 metros, hacen que cumplan todos los parámetros requeridos para que constituya un buen análogo de almacenamiento.

- **Fuente termal de Alicún y travertinos asociados:** esta área ha estado emitiendo aguas muy ricas en carbono durante, al menos, los últimos 200.000 años, lo que ha dado lugar a un paquete de travertinos de varios km<sup>2</sup>. La actividad continúa en la actualidad con un canal de 1,3 km constituido por travertinos. Por tanto, constituye un buen análogo de escape que permite, además, el estudio de la evolución geoquímica de la emisión a lo largo del tiempo, tal como se han estudiado otros análogos americanos y europeos. Por otra parte, su disposición cuenta con una geología privilegiada para el estudio de análogos, ya que se encuentra en la base de un potente paquete arcilloso que sella el acuífero profundo de la cuenca de Guadix-Baza, y que, además, existen a pocos km sondeos profundos superiores a los 800 m que atraviesan toda la formación arcillosa y de los que se está bombeando agua para riego. Es importante señalar, que estos sondeos son únicos en la provincia de Granada y posiblemente en Andalucía. Todo este conjunto de factores condicionan que este afloramiento sea especialmente relevante para el estudio de un análogo de escape, así como de sumidero de CO<sub>2</sub> en forma de travertinos.

- En el área del **borde oeste de Sierra Nevada**, si bien existen una gran cantidad de afloramientos interesantes, la complejidad geológica añade un alto número de variables que hacen más compleja la obtención de conclusiones válidas en el estudio de estos análogos de escape y de sumideros de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, consideramos que el estudio de las aguas del entorno de Lanjarón, pueden generar enseñanzas interesantes en las estrategias de monitorización de escapes. Esto se debe a que en un reducido espacio existen aguas con fuentes de carbono muy diversas.

2.- El estudio isotópico del carbono, no sólo en las formas de CO<sub>2</sub> gaseoso sino también como carbón inorgánico (DIC) y carbono orgánico disuelto (DOC) en el agua, o en las fases carbonatadas en las que precipite, desempeña un importante papel en el seguimiento de los

diferentes procesos, tanto actuales como fósiles, que han estado implicados en los diferentes análogos naturales que se están estudiando. Por otra parte, los valores isotópicos del oxígeno del CO<sub>2</sub> y del agua (O,H) nos aportan información, no sólo sobre las razones CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, sino también sobre las temperaturas de equilibrio en profundidad, velocidad de ascenso del CO<sub>2</sub>, etc. Finalmente, es importante señalar que el CO<sub>2</sub> procedente de las centrales térmicas (≈ -30‰ V-PDB) tiene una señal isotópica muy diferente al que se encuentra de forma natural en la mayoría de las formaciones geológicas (Fig. 5.12.) De ahí, que los estudios isotópicos antes y después del emplazamiento son indispensables para su correcta monitorización geoquímica.



**Fig. 5. 12.** Composición isotópica de diferentes fuentes de carbono. Es interesante resaltar que las fuentes de carbono profundo pueden ser bien distinguidas en base a sus razones <sup>13</sup>C/<sup>13</sup>C y ausencia de <sup>14</sup>C.

## 5. 2. Los Análogos de Escape de CO<sub>2</sub> de La Cuenca de La Selva-Gavarres (Girona)

Durante el año 2007 AMPHOS<sup>21</sup>, dentro del proyecto PSE de Tecnologías Avanzadas de Generación, Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub>, y concretamente en el Subproyecto PSS-129999-2007-27, ha centrado sus tareas en la recopilación bibliográfica de los manantiales carbónicos, término usado comercialmente para las aguas con CO<sub>2</sub> disuelto, del SE de la provincia de Girona, que han sido considerados como un excelente análogo natural de escape

de CO<sub>2</sub>. En una primera fase del trabajo se han comparado las características geológicas, hidroquímicas y geoquímicas de más de 30 manantiales, seleccionándose los más representativos y con más información disponible. Éstos se localizan fundamentalmente en la cuenca de La Selva y en el Macizo de Les Gavarres. Posteriormente, se ha elaborado el modelo conceptual de flujo de la zona, con el fin de integrar estos manantiales en el funcionamiento hidrogeológico local y regional. Además, se han identificado los procesos más característicos y aquéllos susceptibles de ser estudiados más detalladamente. En esta fase se ha puesto especial énfasis en la metodología de estudio de los procesos que determinan las características de los análogos de la Selva. Finalmente, se han valorado, conceptual y matemáticamente, las metodologías empleadas en la toma de muestras para el estudio de estos análogos de escape de CO<sub>2</sub>.

El objetivo de esta primera fase del proyecto ha sido estudiar las emisiones naturales de CO<sub>2</sub> de la zona de La Selva-Gavarres (Cataluña) como análogos naturales de escape, con el fin de aportar información sobre tres aspectos fundamentales relacionados con el almacenamiento geológico profundo de CO<sub>2</sub>. Estos son:

- 1) Los procesos geoquímicos y de transporte asociados al flujo de aguas con CO<sub>2</sub> que se producen en el análogo de La Selva
  
- 2) Las metodologías de estudio de los procesos aplicables a la selección de zonas de almacenamiento y, más específicamente, las metodologías de identificación de estas zonas.
  
- 3) El establecimiento de medidas de control del almacenamiento artificial y la identificación de posibles fugas desde un almacén, lo que permitirá contribuir en el diseño de los sistemas de alerta.

Los análogos seleccionados son de escape y pueden servir para entender los factores que pueden controlar la viabilidad y seguridad de futuros proyectos de inyección de CO<sub>2</sub> y guiar

en el diseño e implementación de estos proyectos. Para alcanzar los objetivos arriba mencionados se han llevado a cabo las tareas específicas siguientes:

- **La recopilación de información sobre el medio geológico e hidrogeológico de la Cuenca de La Selva**, con el fin de aportar conocimiento sobre las metodologías de elección de emplazamientos en función de los procesos. También se han estudiado los procesos que se producen en un escape de CO<sub>2</sub>, los mecanismos del transporte del CO<sub>2</sub>, la retención permanente de CO<sub>2</sub> por mineralización, como es la formación de carbonatos, entre los que destacan la calcita, dolomita, siderita, dawsonita etc., y los efectos de la disolución del CO<sub>2</sub> profundo sobre la geoquímica de los acuíferos más someros.
- **Establecimiento de medidas de control de la seguridad del almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>**. El estudio de la red de fracturas y la procedencia del CO<sub>2</sub> son especialmente útiles en el estudio de análogos de escape.
- **Estudio de la representatividad y validez del método de toma de muestras en el campo para la determinación isotópica del C.**

Los objetivos deben permitir, por un lado, evaluar la seguridad de un almacén de CO<sub>2</sub>, que es el objetivo final de todo el proyecto, y por otro, disponer de metodologías y técnicas aplicables para alcanzar este objetivo.

### ***5. 2. 1. Los Escapes Naturales de CO<sub>2</sub> de La Cuenca de La Selva-Macizo de Les Gavarres (Girona). Posibles analogías con los procesos de escape en un almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>.***

Desde el punto de vista geológico, todos los puntos de escape de CO<sub>2</sub> estudiados están localizados al NE de Cataluña, en la provincia de Girona, concretamente en los alrededores de

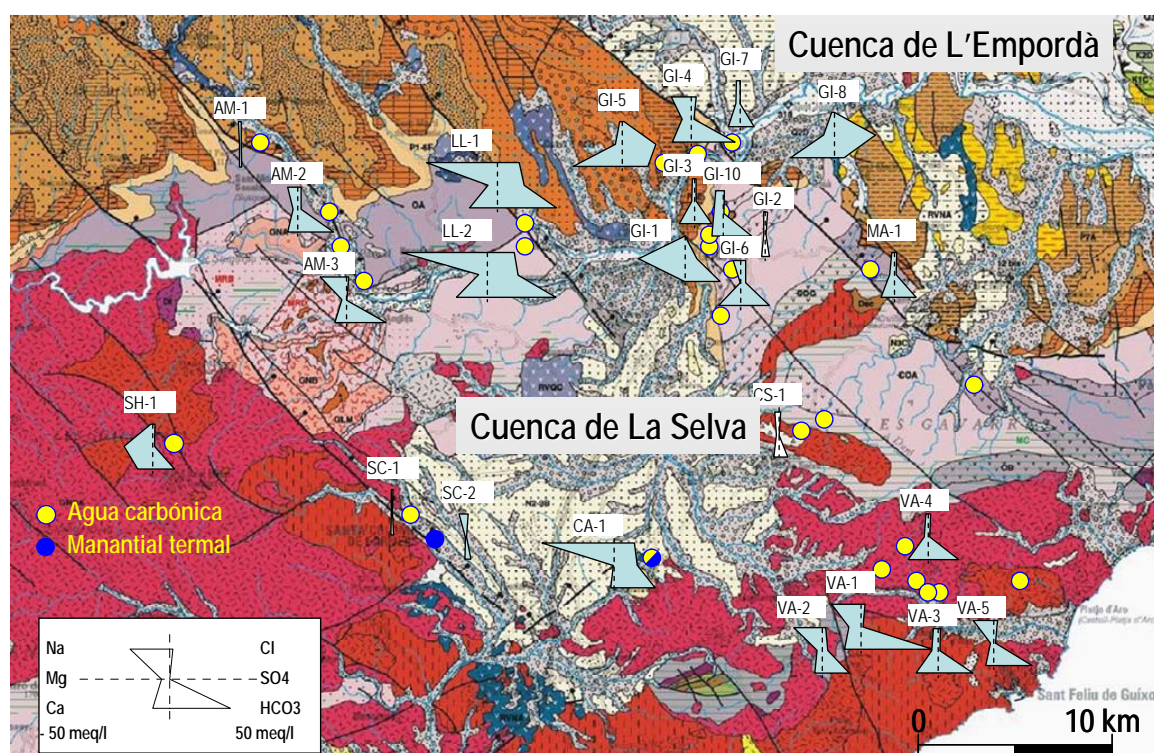
la depresión de la Selva. Ésta es una cuenca neógena conocida fundamentalmente por la presencia de numerosos manantiales de aguas con CO<sub>2</sub> disuelto, con emisiones más o menos difusas de gas CO<sub>2</sub>, los cuales han sido explotados desde la antigüedad con fines comerciales, lúdicos y medicinales.

La formación de la cuenca de La Selva y, por extensión, de la Depresión Prelitoral Catalana, están relacionadas con el período de tectónica extensiva que afectó al margen occidental del Mediterráneo desde principios del Neógeno, y que tiene su continuación hacia el centro y norte del continente europeo. La estructura queda determinada por un conjunto de fallas orientadas ENE-OSO que son las conjugadas de otro sistema de dirección NO-SE. El primero mantiene la misma dirección que las fracturas que limitan la depresión del Vallés, situada más al sur. Las fallas orientadas NO-SE se extienden desde la Sierra Transversal hacia los macizos litorales de Girona, que constituyen los límites suroeste y noreste de la depresión de la Selva.

El zócalo de la cuenca y los macizos circundantes están formados por materiales paleozoicos, principalmente rocas plutónicas e hipoabisales y, en menor grado, metasedimentos afectados por metamorfismo de contacto. Las rocas ígneas se emplazaron al final de la Orogenia Hercínica

La existencia de fuentes ricas en CO<sub>2</sub> en el noroeste de Cataluña es conocida desde tiempos antiguos y los primeros estudios sobre ellas datan de mediados del siglo XIX (ver referencias en Solé-Sabarís, 1946). Actualmente, se pueden reconocer un mínimo de 30 manantiales carbónicos en la cuenca de La Selva y en el sur de la cuenca de *l'Empordà*, situada al noreste (Vilanova, 2001) La presencia de estos manantiales se ha relacionado tradicionalmente con zonas de fractura de escala regional de orientación N-S y NO-SE (Solé-Sabarís y Llopis-Lladó, 1939), especialmente aquellas que limitan los macizos paleozoicos con las cuencas adyacentes. Éstas presentan aún cierta actividad sísmica, por ejemplo la Falla de Amer. También guardan relación con dichas fracturas extrusiones de materiales volcánicos, preservándose todavía alguna estructura tipo caldera (Sant Dalmai) Las fuentes carbónicas se ubican tanto en materiales metamórficos paleozoicos como en granitoides tardihercínicos, así como en las zonas de contacto entre ambos tipos de materiales.

Algunos de los manantiales carbónicos de la Selva (Caldes de Malavella, Santa Coloma, Sarrià de Ter) presentan temperaturas moderadamente elevadas, hasta 60°C, lo que les confiere un carácter termal. Por sus características geoquímicas, es muy posible que muchos otros manantiales carbónicos sean termales a cierta profundidad pero que hayan perdido calor en los estadios finales de su ascenso, principalmente por mezcla con acuíferos más superficiales (Fig. 5. 13)



**Fig. 5. 13.** Mapa geológico de la cuenca de La Selva y de los macizos circundantes con la localización y composición química representada (elementos mayoritarios) en los diagramas de Stiff.

Por lo que se refiere a las características hidroquímicas, las aguas presentan una composición  $\text{Na-HCO}_3^- - \text{Cl}$  o  $\text{Ca-HCO}_3^-$ , con pH ligeramente ácido, comprendido entre 5 y 7, debido a la presencia de  $\text{CO}_2$  (aq). Este carácter ácido y, probablemente, termal, implica que estas aguas tengan una notable capacidad de disolución de las rocas encajantes, lo que explicaría su elevado grado de mineralización, hasta unos 4,5 g/L. Son significativas las concentraciones en elementos como el F (hasta 10 mg/L), B (1,8 mg/L) y Li (2,9 mg/L), que tradicionalmente se han utilizado como trazadores de actividad termal. El caudal de estas



fuentes es prácticamente constante a lo largo del año y su respuesta a las precipitaciones locales es del orden de meses (Vilanova, 2004)

El hecho que las elevadas temperaturas y la presencia de CO<sub>2</sub> aumenten la capacidad de disolución de las rocas encajantes no permite discernir entre las características hidroquímicas relacionadas con el termalismo y las relacionadas con la presencia de CO<sub>2</sub> disuelto en el agua. Por esta razón, se propone un estudio cualitativo detallado para separar ambas influencias y relacionarlas con el modelo hidrogeológico regional de la zona de estudio. La solubilidad de la mayoría de minerales es menor a bajas temperaturas, mientras que la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el agua aumenta cuando disminuye la temperatura, contribuyendo entonces a la acidificación de la misma y favoreciendo los procesos de interacción con la roca encajante. Como consecuencia, en los sistemas dominados por el CO<sub>2</sub>, la interacción agua-roca se ve favorecida a bajas temperaturas.

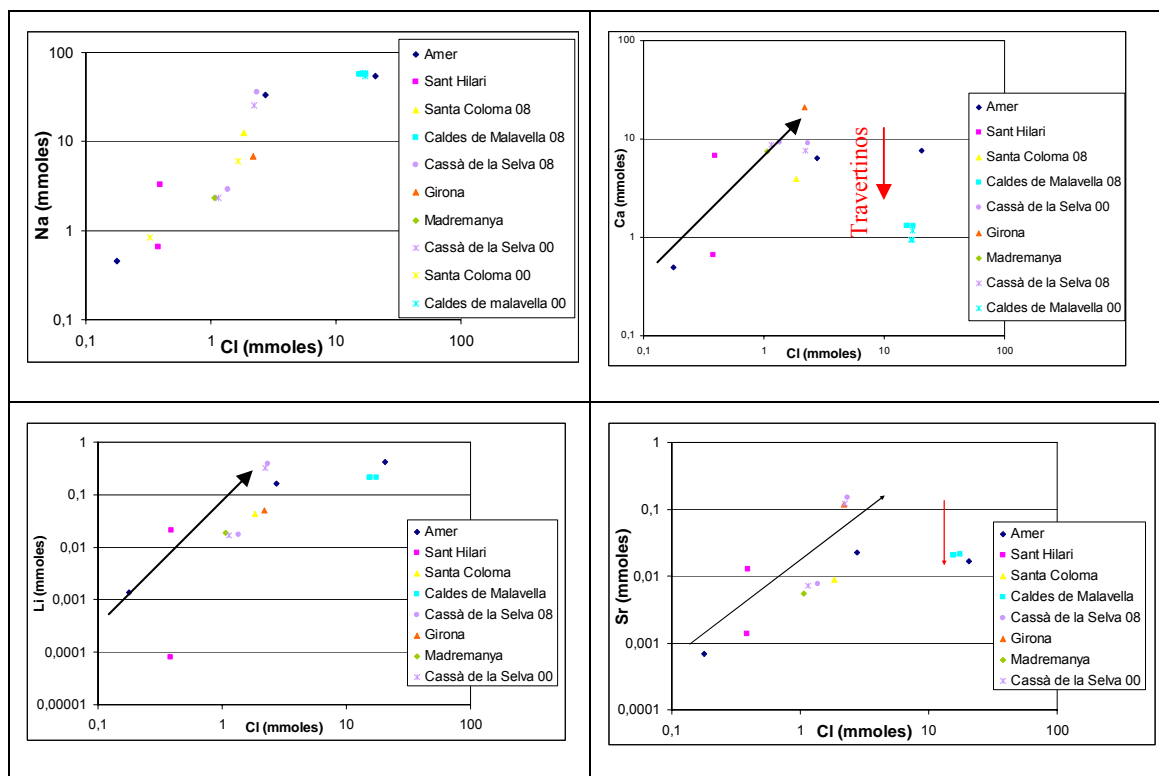
La estimación de la temperatura del fluido en profundidad puede realizarse mediante geotermómetros que no se vean afectados por procesos de interacción agua-roca durante el ascenso con el gas. Si en el caso de los manantiales no termales de *la Vall d'Aro* se supone un control del sistema por parte de la calcedonia y si se aplica este geotermómetro (Fournier, 1977) se obtiene una temperatura de 40 a 85 °C, según el manantial (Vilanova, 2004) Hay que tener en cuenta que estos resultados pueden estar sobreestimados ya que no se ha considerado la incorporación de SiO<sub>2</sub> durante el ascenso del agua, producida por procesos de disolución a baja temperatura (Foulliac, 1983) Este mismo geotermómetro se ha aplicado, además de a los manantiales, al pozo de Mas Reixach en *la Vall d'Aro*, de 100 m de profundidad, obteniéndose una temperatura de 67 °C y, por lo tanto, coherente con el valor calculado para los manantiales.

Las aguas carbónicas son las que presentan los valores de pH más ácidos de todo el sistema hidrogeológico, por lo que debe ser uno de los primeros factores a tener cuenta cuando se estudien las afectaciones superficiales del medio. Normalmente se registran valores de pH comprendidos entre 6 y 6,5 (Vilanova, 2004) Este agua presenta una mineralización elevada, con valores de TDS (total de sales disueltas) entre 2300 y 5500 mg·L<sup>-1</sup> en la zona de las

Gavarres. También se observan en estas aguas carbónicas frías de *la Vall d'Aro* relaciones molares muy variables. La relación  $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  varía entre 2,8 y 8 y la relación  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  entre 1,2 y 11. Se trata de aguas sobresaturadas en calcedonia y ligeramente subsaturadas en calcita (Vilanova, 2004)

No se han podido observar diferencias hidroquímicas importantes entre las aguas carbónicas de los diferentes sectores de la cuenca, pero ciertas particularidades permiten establecer grupos diferentes. Los manantiales del NO (Amer y Sant Hilari) presentan hidrofacies bicarbonatadas cloruradas sódicas y con una mineralización mucho más elevada que las del resto de manantiales. En el sector más oriental, en *la Vall d'Aro* (Cassà de la Selva) las hidrofacies son más bicarbonatadas sódicas y menos mineralizadas. En Caldes de Malavella, en el sector central de la cuenca, se observa la misma hidrofacies que en *la Vall d'Aro*, pero el contenido aniónico y catiónico es más elevado. En el sector de Girona las hidrofacies son más variables, pero de manera general el contenido en Ca es más elevado que en Na. De los elementos mayoritarios, el que fundamentalmente define las características hidroquímicas de un grupo de manantiales es el ión  $\text{Cl}^-$ .

En la Fig. 5. 14. se presentan las relaciones iónicas entre diferentes elementos y el ión  $\text{Cl}^-$  en los diferentes manantiales y en dos periodos distintos de toma de muestras en el año 2000 y en el 2008, respectivamente. Es de destacar que las características hidroquímicas de estas fuentes son notablemente constantes en el tiempo, ya que prácticamente no hay cambios importantes entre los años 2000 y 2008. Los datos utilizados proceden de Vehí (2001), Vilanova (2004) y Piqué *et al.* (in prep.) Las correlaciones permiten identificar procesos de interacción con la roca y precipitación de nuevos minerales como puede ser la formación de carbonatos.



**Fig. 5. 14.** Relación entre las concentraciones de Cl y Sr, Li, Ca y Na

El Cl se comporta de modo conservativo ya que una vez en solución no forma parte de reacciones de sorción y precipitación. Por tanto, su concentración se puede utilizar como indicador del tiempo de residencia y/o del grado de interacción del agua con la roca. Se observa que el contenido en F es mucho más elevado en las fuentes termales de Caldes de Malavella y su presencia se relaciona normalmente con fenómenos de termalismo y depende de las litologías con las que interacciona el agua. También, el intercambio catiónico  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^{2+}$  suele suponer una disminución del  $\text{Ca}^{2+}$  en el agua y, consecuentemente, concentraciones elevadas en F.

Se observa que las concentraciones de Cl y Na están correlacionadas positivamente en las fuentes carbónicas frías. Cuando se observan las concentraciones de Ca se aprecia claramente el efecto de su incorporación en los travertinos precipitados en Caldes y en Amer. El hecho de que las concentraciones de Ca sean menores en Caldes que en Amer se relaciona con la presencia de F. La correlación entre el Li y Cl es positiva. El Li es indicativo de la interacción

con la roca y no se incorpora en la precipitación de los travertinos. Es, por lo tanto, un buen trazador para identificar los procesos de interacción agua-roca. Se presenta en unas concentraciones muy superiores a las de las aguas subterráneas de la zona, concretamente entre 1 y 2 órdenes de magnitud más elevados. El Sr también presenta una correlación positiva con el Cl en los manantiales donde no precipita travertino, indicando también una mayor interacción con la roca encajante.

Por todo ello se puede concluir que, en esta zona, el Li y, en menor medida, el K pueden ser indicadores del grado de interacción con la roca. En este sentido no se observan concentraciones notablemente más elevadas de estos elementos en las aguas con carácter termal.

**Con respecto a la relación entre la estructura de la zona, las características químicas de las aguas y el gas CO<sub>2</sub>**, se puede decir que la composición y el origen de los gases disueltos en estas aguas no están muy bien determinados, aunque los pocos datos existentes apuntan a que parte del CO<sub>2</sub> es de origen mantélico. Pérez *et al.* (1996) dan un valor de <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He de  $5,4 \times 10^{-6}$  (Ra = 3,89) para la *Font Picant d'Amer*, lo que implica que casi el 50% del He procede de la desgasificación del manto.

Por otro lado, Redondo y Yélamos (2000) sugieren un origen mantélico para el CO<sub>2</sub> a partir de datos isotópicos de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ). También, Vilanova (2004) indica un posible origen profundo para este gas, basándose también en los isótopos del C ( $\delta^{13}\text{C}$ ). Indudablemente, con los datos existentes no es posible realizar una caracterización detallada de los procesos de transporte del CO<sub>2</sub> en este tipo de aguas.

Los flujos de CO<sub>2</sub> de origen endógeno pueden relacionarse con la historia tectónica de la zona, la cual puede propiciar la acumulación de CO<sub>2</sub> en profundidad, mientras que el contexto litoestructural y la evolución geodinámica determinaría su migración hacia la superficie. Ambos factores son muy importantes para evaluar el almacenaje de CO<sub>2</sub> en el subsuelo.

En la zona mediterránea del Languedoc (sur de Francia) presenta características tectónicas similares a la zona de estudio, relacionándose las fugas de CO<sub>2</sub> con la geotectónica pliocuaternaria y las intrusiones alcalinas del cuaternario (Arthaud *et al.*, 1994)

**El sistema hidrogeológico regional** de la depresión de la Selva es complejo y se produce a través de fracturas y discontinuidades en el medio geológico (Vilanova, 2004) Se ha reconocido un sistema de flujo local relacionado con la recarga en los relieves colindantes, concretamente en el sector sur de las Gavarres, así como la presencia de otro sistema a escala regional, según la definición de Tóth (1995), que se establece a través de las grandes estructuras tectónicas de distensión que dieron lugar a la depresión y con las que coinciden la localización de las fuentes carbónicas. Estas fracturas permiten la comunicación de la Selva con zonas más distantes, como la Sierra Transversal y el macizo de las Guillerries. Este sistema de flujo regional se caracteriza por elevados tiempos de residencia y puede alcanzar profundidades importantes. El CO<sub>2</sub> de origen profundo se mezclaría con las aguas de este sistema, favoreciendo así su ascenso y los procesos de interacción con la roca. El agua de las fuentes, si bien es básicamente agua del sistema de flujo regional, puede mezclarse con aguas locales o hipodérmicas, produciendo la dilución de las primeras.

Con el fin de integrar la dinámica de estas fuentes en el modelo hidrogeológico regional propuesto por diferentes autores, a continuación se describen los datos isotópicos de 4 manantiales fríos, de uno termal y de dos pozos de la zona sureste de la depresión de la Selva. Se analizan los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  y la relación entre ambos, teniendo en cuenta que pueden variar como consecuencia de procesos secundarios como son: la evaporación, las interacciones agua/roca o el intercambio isotópico agua/gas.

En relación con los procesos de interacción agua/roca, cabría esperar un enriquecimiento en <sup>18</sup>O del agua, ya que el gas favorece los procesos de interacción agua/roca sin que se requieran tiempos largos de residencia. En las aguas carbónicas, es difícil constatar el desplazamiento de los puntos ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ) hacia la derecha de la línea de aguas meteóricas particular de cada zona puesto que el intercambio isotópico entre el oxígeno del agua y el del CO<sub>2</sub> enmascara los efectos de la interacción agua-roca. A 25°C el factor de fraccionamiento  $\alpha^{18}\text{O}_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}}$  es de

1,0412 (Friedman y O'Neil, 1977) y el equilibrio isotópico se consigue en pocas horas. No obstante, estos procesos no tienen un resultado único y es necesario tener en cuenta otros factores.

Las aguas carbónicas de baja temperatura estudiadas se sitúan a la izquierda de la *Local Meteoric Water Line* (LMWL) anual y de la LMWL de invierno (Vilanova, 2004). Se considera que el proceso de desgasificación del CO<sub>2</sub> puede haber conducido a este desplazamiento negativo del contenido en <sup>18</sup>O, y no es posible constatar si previamente se ha producido un intercambio isotópico con las rocas encajantes. El hecho de que todas las fuentes se disponen según una misma pendiente se interpreta considerando que las variaciones entre ellas no son provocadas por una diferente participación del CO<sub>2</sub>, lo que produciría solamente diferencias en los isótopos de oxígeno, sino que se atribuye a mezclas entre masas de agua o sistemas de flujo de diferentes procedencias.

Finalmente, la fuente termal de la Mina de Caldes de Malavella (CA1) se sitúa a la derecha de las aguas carbónicas frías (contenidos similares a las aguas no carbónicas). Esta agua termal rica en CO<sub>2</sub> también se ve afectada por el proceso de desgasificación que desplaza las fuentes carbónicas hacia la izquierda (Fouillac, 1983; Fouillac *et al.* 1991), mientras que el enriquecimiento en <sup>18</sup>O respecto las aguas frías carbónicas se atribuye a una interacción más efectiva con la roca encajante, favorecida por las elevadas temperaturas.

**Por lo que respecta a los mecanismos de secuestro mineral del CO<sub>2</sub>**, en la zona se pueden distinguir dos procesos fundamentales: i) la precipitación de travertinos en las proximidades de las fuentes carbónicas; y ii) la precipitación de dawsonita, un carbonato hidratado de Al y Na.

Respecto al primer mecanismo, la pérdida de CO<sub>2</sub> de las aguas ricas en este gas por la pérdida de presión durante su ascenso conlleva la precipitación de carbonatos, tanto en acuíferos someros como en los manantiales.

En superficie, la precipitación continuada a lo largo del tiempo geológico tiene como consecuencia la formación de masas de travertinos en forma de túmulos de dimensiones muy variables. En la mayoría de los casos, estas masas tienden a crecer en extensión a medida que el manantial se ve obligado a cambiar de posición debido a su propio sellado.

En el análogo de La Selva-Gavarres, la gran mayoría de los manantiales reconocidos ricos en CO<sub>2</sub> carecen de masas importantes de travertinos, al menos en superficie. Los ejemplos más representativos son los localizados en el campo geotérmico de baja entalpía de Caldes de Malavella (Piqué *et al.*, 2005), donde forman túmulos de algunos metros de espesor y centenares de metros cuadrados de superficie (Puig de Sant Grau, Puig de les Ànimes), y en los que se ha podido observar distintos estilos de precipitación de carbonatos a lo largo del tiempo; desde la laminación milimétrica a crecimientos masivos sin orden aparente alguno. También es interesante destacar que actualmente la precipitación de carbonatos es activa en alguno de estos túmulos, como es el caso de el Puig de les Ànimes. Otro ejemplo notable de precipitación de travertinos se encuentra en la llamada Font Grogà, en el municipio de Sant Gregori, que es fría y con composición química muy similar a la de las aguas termales de Caldes de Malavella. Una de las principales diferencias químicas con las aguas de Caldes de Malavella es el elevado contenido en Fe (~10 mg·L<sup>-1</sup>) a pesar de presentar un potencial redox relativamente oxidante. Es por ello que la desgasificación en el manantial también provoca la formación de precipitados de oxi-hidróxidos de Fe, además de calcita, la cual es espectacularmente visible en el arroyo asociado al manantial.

La capacidad de secuestro de CO<sub>2</sub> a partir de la precipitación de carbonatos en superficie depende de una combinación compleja de factores físicos, hidráulicos, geoquímicos y biogeoquímicos (fotosíntesis, por ejemplo). Para su evaluación en un manantial determinado es necesario conocer el flujo de CO<sub>2</sub>, el volumen de los precipitados y la velocidad de precipitación, variables que se pretenden determinar en futuras fases de investigación.

Otro aspecto importante para poder evaluar el atrapamiento real de CO<sub>2</sub> procedente de formaciones profundas es conocer el origen de dicho gas. Los datos existentes apuntan a que

parte del CO<sub>2</sub> es de origen mantélico, pero se propone confirmarlo basándose en la relación isotópica <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He.

**La formación de dawsonita (NaAlCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>)** ha sido considerada, en numerosas ocasiones, como sumidero de CO<sub>2</sub> en ciertos acuíferos (Czernichowski-Lauriol *et al.*, 2006). Sin embargo, la estabilidad termodinámica de este mineral ha sido recientemente objeto de estudio y revisión ya que se ha cuestionado su capacidad de secuestro permanente del CO<sub>2</sub> por su posterior transformación a otros minerales, como puede ser la caolinita. En este sentido, el estudio de análogos naturales de escape de CO<sub>2</sub> puede arrojar luz sobre las incertidumbres de la estabilidad de la dawsonita en medios naturales. En el análogo de La Selva-Gavarres existen las condiciones geológicas e hidrogeoquímicas para que *a priori* se pueda formar este mineral. Estas son: i) aguas con presiones parciales relativamente altas de CO<sub>2</sub>; y ii) altas concentraciones de Na y Al. El mejor lugar dentro del análogo para estudiar las condiciones de formación de este mineral es el campo geotérmico de Caldes de Malavella.

Cabe indicar que los estudios de campo realizados hasta ahora en la zona no han señalado la presencia de dawsonita a pesar que las formaciones superficiales, de edad plio-cuaternaria, muestran claras evidencias de interacción con aguas altamente mineralizadas y posiblemente con CO<sub>2</sub> (Piqué *et al.*, *in prep.*)

En este trabajo se ha realizado un estudio termodinámico de los equilibrios de las aguas de esta zona para determinar su saturación en dawsonita, por lo que se ha utilizado el código PHREEQC v. 2.13 (Parkhurst y Appelo, 1999). Los resultados muestran que todas las aguas termales están subsaturadas en dawsonita, con índices de saturación próximos a -1. La razón fundamental de dicha subsaturación se encuentra en las concentraciones muy altas de F (> 8 mg·L<sup>-1</sup>) de las aguas que implican la formación de complejos fluorados de aluminio, principalmente AlF<sub>3</sub> (aq), lo que conlleva que las concentraciones de Al libre sean muy bajas. La formación de estos complejos fluorados de Al es ampliamente conocido (Tagirov y Schott, 2001), habiéndose descrito aguas termales con características hidrogeoquímicas semejantes (Michard *et al.*, 1979) Sin tener en cuenta la influencia del F, los cálculos indican que, al menos termodinámicamente, sería posible la precipitación de dawsonita.



**Por lo que respecta a otros procesos que implican afectaciones del medio geológico superficial y, por lo tanto, a la biosfera,** conviene reseñar que en la mayoría de estos manantiales se observa la precipitación de oxihidróxidos de Fe (III) en la fuente. Ello es debido a los altos contenidos en Fe disuelto que superan, en algunos casos, los 15 mg/L. La elevada concentración de carbonato disuelto favorece el transporte del  $\text{Fe}^{3+}$  como complejos carbonatados, a pesar de que el potencial redox de esta agua sea relativamente oxidante. La desgasificación que se produce en la fuente es la que provoca la inmediata precipitación de estos oxi-hidróxidos de Fe.

**Para finalizar conviene hacer la evaluación de aquellos procesos que pueden afectar la toma de muestras.** Así, tal y como se ha detallado anteriormente, la composición isotópica del  $\text{CO}_2$  disuelto en el agua es importante para evaluar su origen y evolución durante su ascenso desde la fuente profunda hasta la superficie. Tradicionalmente, esta composición isotópica se obtiene a partir de las muestras del carbonato disuelto (DIC), del gas volátil y de los sólidos precipitados tomadas en los manantiales. Durante el equilibrio entre estas fases tiene lugar fraccionamiento isotópico; es decir, cambios en la distribución del isótopo pesado y ligero respecto a la fase acuosa original.

Debido a la desgasificación del  $\text{CO}_2$  acuoso, la composición isotópica del C en el agua debe cambiar progresivamente. Asimismo, la precipitación de carbonatos implica también un fraccionamiento entre las especies acuosas y las precipitadas. De este modo, cabría la posibilidad de que la composición isotópica del C del agua pudiese verse afectada, en cierto modo, por la toma de muestras, el volumen de gas desprendido del agua y el carbonato precipitado.

Para evaluar dicha influencia y, en consecuencia, validar los datos de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  recogidos en la literatura, así como para los que se obtenga en un futuro, en este trabajo se ha realizado una modelización geoquímica de transporte reactivo en una dimensión. Dicho modelo pretende reproducir los cambios isotópicos producidos por desgasificación de la fase acuosa en el manantial y por la precipitación de la calcita.

Las simulaciones se han realizado utilizando el código PHREEQC con las modificaciones propuestas por Thorstenson y Parkhurst (2002) para el cálculo de las concentraciones de cada una de las especies isotópicas. La composición isotópica de partida del DIC es del +3 ‰ (PDB) y los resultados obtenidos muestran que la composición isotópica del C disuelto en el agua ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) no se ve substancialmente modificado si se consideran volúmenes de desgasificación razonables, inferiores a 10 litros de gas.

Los cambios en los valores del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  son inferiores al 3-4 ‰. Del mismo modo que el DIC, la composición isotópica del gas volatilizado sólo se ve modificada significativamente en el caso de liberarse grandes volúmenes. Además, es interesante apreciar como el número de moles de  $\text{CO}_2$  con composición isotópica altamente modificada es muy pequeño.

La composición isotópica de los carbonatos es importante porque permite “reconstruir” la naturaleza isotópica de las aguas. En estos casos, es muy difícil discriminar entre muestras formadas en los estadios iniciales de la desgasificación, de aquellos asociados a estadios más residuales. Se ha calculado que en una muestra que incluya distintos estadios de precipitación, la composición isotópica global será claramente dominada por los precipitados en los estadios iniciales.

A partir de estas simulaciones se puede concluir que los datos de composición isotópica recogidos en la literatura, especialmente del DIC, pueden ser representativos de las composiciones de los fluidos. Asimismo, los datos de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$  también permiten obtener información sobre la naturaleza de los fluidos, de modo que la toma de muestras no tiene una influencia relevante.

### ***5. 2. 2. Conclusiones Preliminares***

El trabajo realizado en el análogo de escape de la Selva-Gavarres ha permitido identificar y caracterizar un conjunto de manantiales de agua con  $\text{CO}_2$  disuelto que globalmente está asociado a una red de fracturas de alcance regional. Geoquímicamente, estas aguas muestran

una mineralización variable lo que indica distintos grados de interacción agua-roca. Algunas de ellas presentan contenidos notables de Li que son indicativos de tiempos de residencia relativamente largos. El origen del CO<sub>2</sub> es incierto pero los datos existentes de isótopos estables del C y de <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He apuntan a una fuente endógena (mantélica). Se han evaluado las condiciones de formación de la dawsonita y otros carbonatos como sumideros de CO<sub>2</sub>. En el primer caso, en las aguas más favorables a dicha precipitación por su contenido en Na, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Al están subsaturadas en dawsonita por la elevada concentración de F que reduce muy significativamente la concentración de Al libre. En el segundo caso, la hidroquímica de algunas aguas estudiadas indica un déficit de Ca causado por la precipitación de travertinos en zonas superficiales por la desgasificación de CO<sub>2</sub>. En algunos manantiales se han reconocido *in situ* estos travertinos. A partir de simulaciones geoquímicas se ha evaluado el grado de fraccionamiento isotópico en los manantiales durante los procesos de desgasificación y precipitación de travertinos y se ha concluido que la toma de muestras de agua, gas y carbonato precipitado permite reconstruir la naturaleza isotópica original de las aguas con CO<sub>2</sub>.

Todos los procesos caracterizados en el análogo de la Selva-Gavarres y la información obtenida de su estudio pueden ser potencialmente trasladados a un futuro almacenamiento de CO<sub>2</sub>.

### **5. 3. Los Sistemas Geotérmicos Análogos de Alhama de Aragón-Jaraba (Zaragoza)**

Las actividades realizadas por el Grupo de Modelización Geoquímica de la Universidad de Zaragoza (GMG-UZ) durante el año 2007 dentro del subproyecto de “Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>” refleja las dos vertientes del trabajo, las cuales que se complementan entre sí: 1) el estudio de algunos de los procesos esperables en un almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> mediante la aproximación por analogía al sistema geotérmico de Alhama de Aragón - Jaraba; y 2) la recopilación de datos experimentales, termodinámicos, cinéticos y de modelización geoquímica en otros sistemas para su aplicación en las próximas fases del proyecto.

Por coherencia temática con la labor realizada por el resto de grupos implicados en el subproyecto, este resumen se ha centrado fundamentalmente en la descripción del trabajo realizado en los análogos naturales de Alhama de Aragón - Jaraba.

El trabajo realizado permitirá en las futuras fases del proyecto llevar a cabo un estudio detallado del sistema geotérmico de Alhama-Jaraba, en el que se incluyan herramientas de modelización geoquímica que favorezcan la comparación e integración con los resultados obtenidos en otros estudios.

### ***5. 3. 1. Los Sistemas Geotérmicos de Alhama de Aragón y Jaraba. Posibles analogías con los procesos de escape en un almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>.***

Los manantiales de Jaraba y Alhama de Aragón forman parte de una de las principales manifestaciones termales de la Comunidad Autónoma de Aragón, al menos en cuanto a caudal y aprovechamiento terapéutico. Situados en el extremo SO de la provincia de Zaragoza (Fig.5. 15), estos manantiales eran ya conocidos desde la época romana.

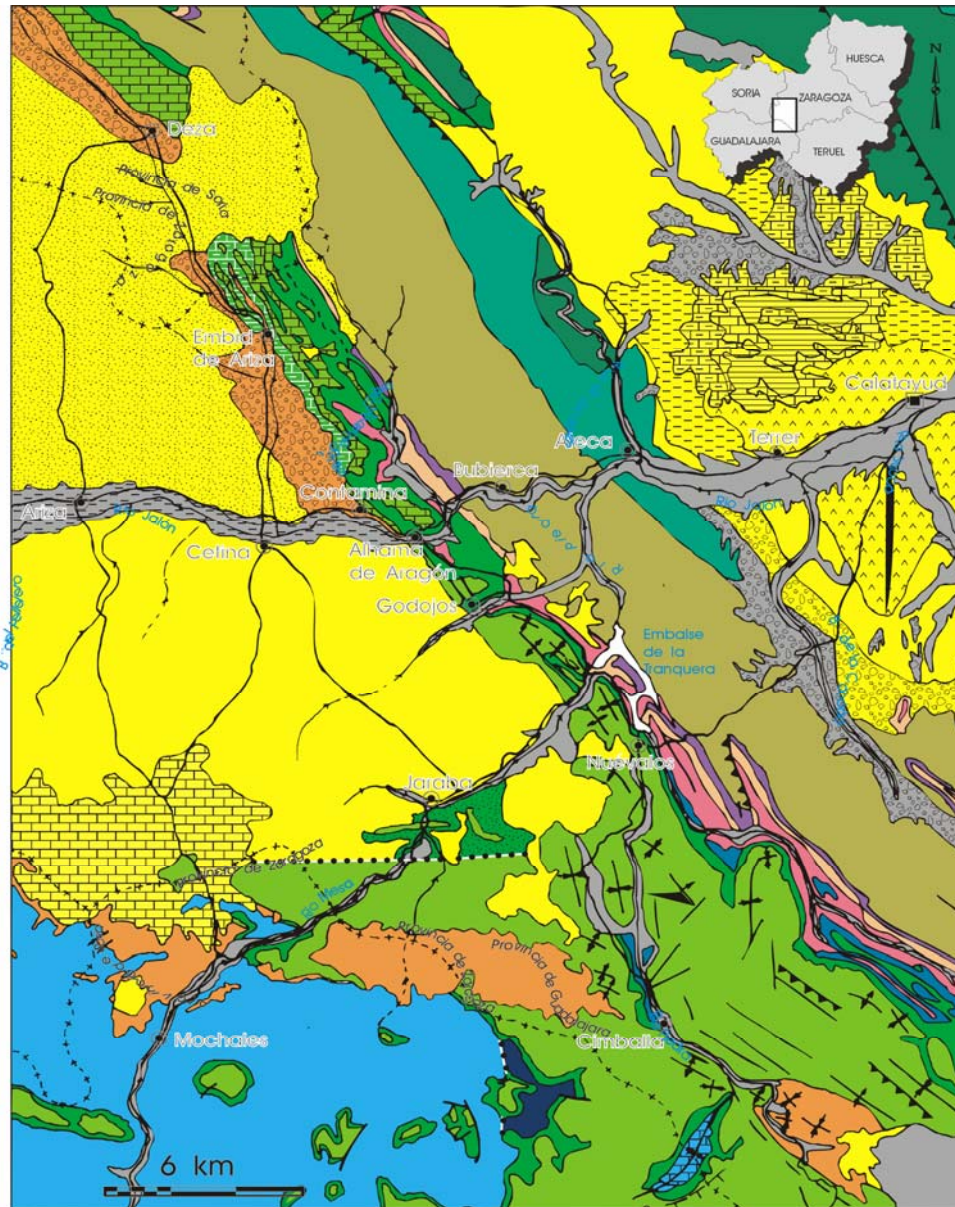
El sistema de manantiales de Jaraba, próximo al río Mesa, está constituido por un número importante de fuentes, referenciadas hasta un total de 14, que manan a una cota de 737 m sobre el nivel del mar, con caudales estimados en torno a los 1000 L/s (IGME, 1980a; De Toledo y Arqued, 1990). Algo más al norte y en los márgenes del río Jalón se sitúa el sistema de manantiales de Alhama de Aragón, emergente a una cota de 660 m y constituido por un amplio número de fuentes, aunque sólo están inventariadas y/o referenciadas una docena. El caudal total estimado para este conjunto de manantiales se cifra en torno a los 550 L/s.

**Desde el punto de vista geológico**, el conjunto de manifestaciones termales se sitúa en el borde occidental de la Rama Castellana de la Cordillera Ibérica, en el contacto con la cuenca terciaria de Almazán, asociándose con los materiales carbonatados del Cretácico Superior. La disposición de los manantiales evidencia un control estructural de dirección NO-SE, ya

señalado en el estudio del IGME (1982) al asociar este conjunto de fuentes con un importante accidente tectónico, denominado "Falla de Soria".

Las litologías representadas en la zona abarcan desde el Paleozoico hasta el Terciario y Cuaternario. Los materiales paleozoicos constitutivos del núcleo, que se ha denominado "Umbral de Ateca", se alinean según la dirección NO-SE, ocupando una banda de unos 10 km de anchura (Fig. 5. 15.) Se trata de un conjunto poco permeable, formado por cuarcitas, pizarras, arenitas, grauwacas, margas, calizas y dolomías, que obviamente condiciona y delimita las posibles pautas de flujo en los acuíferos de la zona.

Las formaciones en las que se ubican los principales acuíferos de la zona corresponden a los materiales carbonatados del Jurásico y Cretácico. Los materiales del Cretácico se encuentran siempre discordantes sobre el Triásico o Jurásico, distribuidos por toda el área en una franja paralela al umbral paleozoico y ocupando una extensa plataforma en la Sierra del Solorio, al SO del área estudiada. Buena parte de la zona está cubierta por materiales terciarios que rellenan las cuencas de Calatayud y Almazán. Los materiales cuaternarios están representados fundamentalmente por terrazas fluviales, depósitos aluviales, eluviales y travertinos.



**Fig. 5. 15.** Esquema geológico de la zona estudiada, basado en las Hojas 1:200.000 n° 31 (Soria), 39 (Sigüenza) y 40 (Daroca) del IGME (1971 a,b,c), y n° 32 (Zaragoza) del IGME (1980b)

Como ocurre en otras zonas de la Cordillera Ibérica, la zona estudiada tiene una configuración estructural que es el resultado de la superposición de las orogenias Hercínica y Alpina, con un estilo tectónico de zócalo-cobertera. Las fallas tardihercínicas compartimentan el zócalo y controlan la sedimentación alpina. Estas fallas, generalmente de desgarre, se activaron como normales durante la etapa de distensión de la orogenia Alpina.

La disposición de las principales fuentes termales y frías, que se sitúan a favor de los cauces de los ríos más importantes, apoyan la hipótesis de un control estructural del flujo, ya que éstos se encuentran encajados a favor de fracturas de dirección similar a las propuestas para las pautas de flujo subterráneo.

De acuerdo con los trabajos hidrogeológicos realizados en esta región (IGME, 1980a; 1987; Sánchez Navarro *et al.*, 1987; De Toledo y Arqued, 1990), las fuentes termales de la zona se asocian a dos niveles acuíferos diferentes:

1º Al acuífero del Solorio, constituido, en su mayor parte, por materiales jurásicos y, en menor proporción, por materiales cretácicos, y que forman las plataformas carbonatadas de la Sierra del Solorio. A estos materiales se asocian algunas fuentes de la zona, como las de Mochales (Guadalajara) y Cimballa (Zaragoza)

2º Al acuífero de Alhama de Aragón, constituido por materiales del Cretácico Superior que se sitúan en el flanco SO de la estructura anticlinal del Umbral de Ateca, entre éste y los materiales terciarios de la Depresión de Almazán. Los manantiales más importantes corresponden a los de Alhama de Aragón, Embid de Ariza y Deza.

Existe un acuerdo general en situar el área de recarga principal del sistema en los materiales carbonatados de la Sierra del Solorio, con lo que los manantiales de Mochales y/o Cimballa pueden considerarse como representativos de las características de las aguas de recarga o, al menos, de unas soluciones geoquímicamente menos evolucionadas, que darían lugar posteriormente a los manantiales termales. Tomando en consideración, en sus rasgos más generales, esta hipótesis de funcionamiento, e incluso independientemente de las particularizaciones establecidas para las líneas preferentes de flujo, debe existir una relación de tiempo de residencia creciente, al menos entre las soluciones de Mochales (o Cimballa), Jaraba y Alhama de Aragón. Lógicamente, estas variaciones en los tiempos de residencia deben de producir diferencias en las características geoquímicas de las aguas de cada punto.

**La caracterización hidrogeoquímica inicial** de los manantiales estudiados se ha realizado en las fuentes termales de Jaraba y Alhama de Aragón y en otras frías que incluyen, a su vez, fuentes representativas de las posibles zonas de recarga del sistema hidrotermal, como los manantiales de Mochales y Cimballa, así como en acuíferos más superficiales, para ser utilizados como términos de comparación a los que referir las características geoquímicas de los manantiales termales (Tabla 5.1.)

En cada manantial referido en la Tabla 5.1. se midieron *in situ* los parámetros físico-químicos siguientes: temperatura, pH, Eh y conductividad eléctrica; y se recogieron distintas muestras de agua para la determinación de la alcalinidad total, aniones, cationes mayores y menores y elementos traza. La metodología empleada para la toma de muestras y los respectivos análisis se describe ampliamente en Auqué et al (2008) En dicho informe se detallan también, en varias tablas, los resultados obtenidos en cada uno de los manantiales estudiados.

**Tabla 5. 1.** Referencia y situación de las muestras tomadas en las distintas localidades de la zona.

LOCALIDAD	REF.	MANANTIALES	LOCALIDAD	REF.	MANANTIALES
JARABA (ZARAGOZA)	ZA-22	Manantial de Las Pilas. Balneario de La Virgen.	ALHAMA (ZARAGOZA)	ZA-43	Manantial de Dehesillas (Finca Guajardo).
	ZA-23	Manantial de San José. Balneario de La Virgen.		ZA-44	Fuente del Moro. Balneario Martínez.
	ZA-24	Embotelladora de Fontecabras.		ZA-45	Manantial de Inhalaciones. Balneario Cantarero.
	ZA-25	Manantial de Huerta de la Hoz.	MOCHALES (GUADALAJARA)	ZA-19	Manantial de Antezuela.
	ZA-26*	Manantial de Santa Dorotea. Balneario Sicilia.		ZA-20	Fuente del Piojo.
	ZA-27	Manantial de San Luis. Balneario Serón.	CIMBALLA (ZARAGOZA)	ZA-33	Fuente del Molino
	ZA-28	Fuente de La Peña. Balneario Serón.		ZA-34	Fuente del Batán.
	ZA-29	Manantial de Las Tosquillas.	VARIOS MANANTIALES	ZA-42	Fuente de La Teja (Alhama de Aragón).
	ZA-30	Manantial de El Toscal.		ZA-38	Sondeo en Contamina (Zaragoza).
ALHAMA (ZARAGOZA)	ZA-39	Fuente Pública (termal) de Alhama de Aragón.		ZA-32	Fuente del Señor (Monasterio de Piedra, Zaragoza).
	ZA-40	Manantial de Termas. Balneario Termas Pallarés.		ZA-35	Fuente de San Roque (Monterde, Zaragoza).
	ZA-41	Balneario Guajardo.		ZA-37	Fuente de Santa Ana (Godijos, Zaragoza).

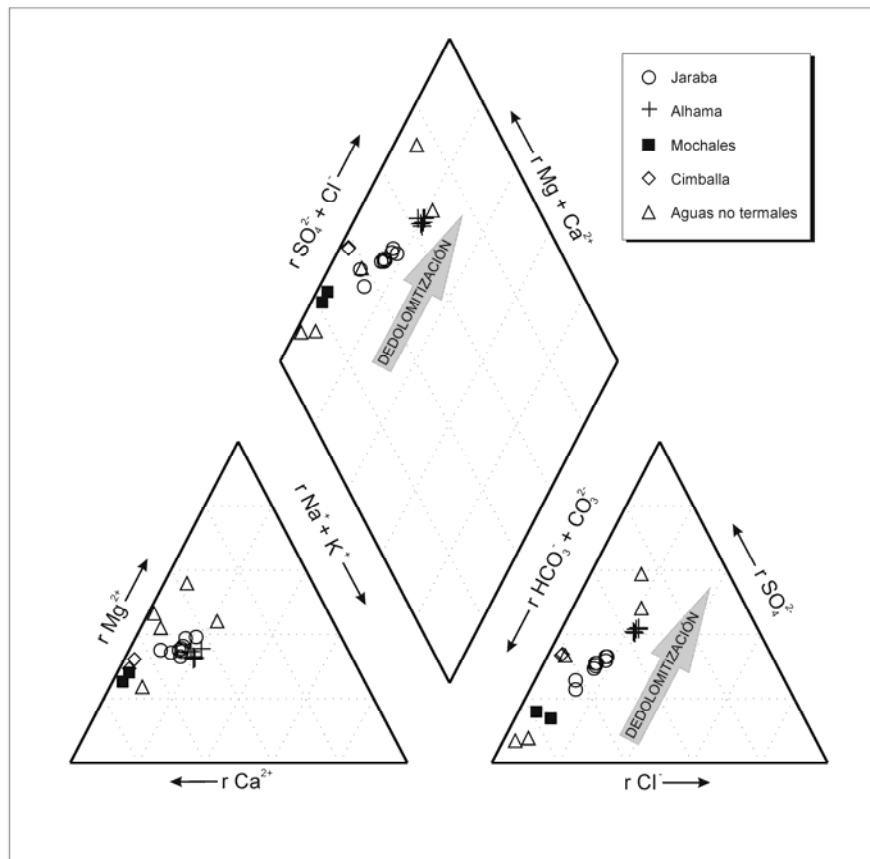
\* No fue tomada directamente en el manantial



Los datos isotópicos de  $^3\text{H}$  proporcionan tiempos de residencia superiores a 30 años y los de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  sugieren una zona de recarga común, de origen meteórico, para los manantiales de Jaraba y Alhama de Aragón.

La representación de los resultados obtenidos para las distintas fuentes estudiadas en un diagrama de Piper-Hill se presenta en la Fig. 5. 16. Una primera evaluación de los datos analíticos pone de manifiesto la existencia de una variabilidad considerable en la composición química de las fuentes estudiadas. No obstante, todas ellas se disponen espacialmente según una tendencia química bien definida a lo largo de las probables líneas de flujo, que van desde las áreas de recarga (Mochales y Cimballa) hasta los manantiales de Jaraba y, finalmente, Alhama de Aragón (Fig. 5. 16.) La evolución de los cationes se inscribe en el dominio cálcico-magnésico, con una relación  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  al principio ascendente para luego mantenerse prácticamente constante, a la vez que se hace más importante la tendencia a enriquecerse en  $\text{Na}^+$  (Fig. 5. 16.) La evolución espacial de las concentraciones de aniones se resuelve en un predominio inicial del bicarbonato para pasar progresivamente hacia términos más sulfatados y relativamente más clorurados. En conjunto, esta tendencia química sigue la pauta inicial de la conocida secuencia evolutiva general de iones mayores en aguas subterráneas, definida por Chebotarev (1955) y observada en otros sistemas naturales (Freeze y Cherry, 1979; Plummer *et al.*, 1990)

La variabilidad en la composición química de las aguas en Alhama de Aragón es menor, lo que sugiere que la influencia de procesos secundarios, de intensidad variable, durante el ascenso de las soluciones es menor que en los manantiales de Jaraba. El tipo de variaciones observado en esta última localidad, que incluye variaciones en la temperatura y en la química del agua, hace pensar, en principio, en la participación efectiva de procesos de mezcla de aguas y, posiblemente, de reacciones heterogéneas concomitantes.



**Fig. 5. 16.** Representación de la composición química del agua (elementos mayores) de los manantiales estudiados en un diagrama de Piper-Hill. Las aguas frías procedentes de acuíferos más superficiales de la zona (ZA-32, 35, 37, 38 y 42) y consideradas como términos comparativos en este estudio, se disponen en posiciones poco evolucionadas (salvo las muestras ZA-38 y ZA-42), coincidentes, en muchos casos, con las aguas de recarga (Mochales y Cimballa)

**La caracterización fisicoquímica** de las soluciones termales en condiciones superficiales se ha realizado mediante el análisis de especiación-solubilidad, centrándose concretamente en el sistema carbonato-sulfato, para lo que se ha utilizado el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) y los datos termodinámicos incluidos en la base de datos de WATEQ4f (Ball y Nordstrom, 1991), así como en la base de datos LLNL (Delany y Lundeen, 1990)

En los dos conjuntos de manantiales termales, los índices de saturación de los minerales sulfatados (yeso, anhidrita y/o celestina) y clorurados (especialmente halita), así como de la fluorita, indican situaciones de clara subsaturación, independientemente de las incertidumbres analíticas o termodinámicas. Los estados de subsaturación respecto al yeso, la anhidrita y

halita son más marcados en los manantiales de Jaraba que en los de Alhama de Aragón (Tabla 5. 2.) Por lo que se refiere a los minerales carbonatados, las aguas de los manantiales estudiados se pueden considerar generalmente próximas al equilibrio con respecto a la calcita y dolomita. La estroncianita presenta estados de subsaturación en todos los manantiales (Tabla 5. 2.)

**Respecto a los procesos de pérdida de CO<sub>2</sub>** y como puede observarse en la Tabla 5. 2., la presión parcial de este gas, calculada para todos los manantiales incluidos en este estudio, es más elevada y se encuentra en una situación de total desequilibrio respecto a la atmosférica ( $\log. p\text{CO}_2 = -3,5$ ), lo que sugiere la posible existencia de procesos de pérdida de CO<sub>2</sub> en los manantiales.

En el caso de los manantiales de Alhama de Aragón, aquellos que se encuentran sobresaturados con respecto a la calcita y dolomita son los que tienen los valores de pH más elevados del conjunto (ZA-44 y ZA-45). La relación entre estos dos parámetros, pH e I.S. con respecto a la calcita y dolomita resulta clara incluso en manantiales que, en un principio y dentro del rango de incertidumbre global asociado al cálculo del I.S., se encontraban en situaciones asimilables a estados de equilibrio. Para comprobar si esta situación puede ser atribuida a procesos de pérdida de CO<sub>2</sub> en superficie, se han simulado, mediante el código PHREEQC, los efectos sobre el pH de un proceso de desgasificación. Esta simulación se ha realizado partiendo de la muestra ZA-40 que es la que tiene menor valor de pH del conjunto estudiado (pH original= 6,89, ver Tabla 5. 2.) La conclusión principal que se obtiene de los cálculos y resultados es la constatación de que la pauta obtenida para la evolución del  $\Delta\text{pH}$  vs.  $\Delta\text{I.S.}$  para la calcita y dolomita se corresponde con bastante exactitud con los valores reales para las distintas fuentes de Alhama de Aragón, lo que confirma la existencia de procesos de pérdida de CO<sub>2</sub> durante los tramos finales del ascenso de las aguas termales estudiadas.

En el caso de los manantiales de Jaraba, un cálculo teórico similar al realizado para el caso anterior, pero partiendo de la muestra ZA-27, proporciona una dispersión considerable con respecto a la curva teórica de I.S. vs pH, tanto para la calcita como la dolomita, lo que sugiere la

existencia de otros procesos secundarios, como pudieran ser los de mezcla con aguas más superficiales.

**Por lo que se refiere a los procesos de disolución/precipitación,** y teniendo en cuenta la litología por la que circulan las aguas, las pautas generales de evolución de los elementos mayores (Fig. 5. 17.) y los resultados de los cálculos de especiación-solubilidad indican que el comportamiento de dichos elementos mayores está inicialmente determinado por la interacción con minerales carbonatados, como la calcita y dolomita, haciéndose progresivamente más importante la disolución del sulfato cálcico y de la halita. Por lo tanto, las variables más adecuadas para caracterizar el sentido evolutivo de estas aguas son los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , a las que podemos añadir la conductividad eléctrica de las soluciones, por estar relacionada con el incremento en el total de sólidos disueltos a medida que aumenta el grado de evolución geoquímica de esas aguas.

**Tabla 5. 2.** Resultados de los cálculos de especiación con el código PHREEQC en las muestras de la zona de Jaraba-Alhama.

LOCALIDAD	Muestra	T (°C)	pH	CIT (mmoles)	log pCO <sub>2</sub>	ÍNDICES DE SATURACIÓN (I.S.)							
						Calcita	Yeso	Estronc.	Celest.	Halita	Anhidrita	Dolomita (1) (2)	
JARABA	ZA-22	26.6	7.4	5.064	-1.96	0.3	-1.467	-2.107	-2.637	-7.393	-1.713	0.634	0.54
	ZA-23	27.3	7.4	5.051	-1.957	0.308	-1.451	-1.802	-2.318	-7.395	-1.692	0.641	0.544
	ZA-24	27.2	7.3	5.149	-1.856	0.21	-1.476	-2.082	-2.525	-7.438	-1.717	0.428	0.332
	ZA-25	21	7.4	5.307	-1.972	0.221	-1.638	---	---	-7.647	-1.899	0.342	0.263
	ZA-26	29.4	6.79	6.035	-1.337	-0.328	-1.443	---	---	-7.232	-1.656	-0.505	-0.608
	ZA-27	32	7.04	5.366	-1.574	0.015	-1.396	-1.959	-2.098	-7.305	-1.617	0.087	-0.023
	ZA-28	31.8	7.23	5.159	-1.76	0.205	-1.405	-1.765	-2.103	-7.298	-1.626	0.434	0.325
	ZA-29	26.1	7.31	5.102	-1.876	0.159	-1.489	-2.087	-2.499	-7.436	-1.735	0.395	0.302
	ZA-30	21.8	7.29	5.299	-1.868	0.145	-1.559	---	---	-7.824	-1.818	0.189	0.108
	ALHAMA	ZA-39	30.1	7.13	4.95	-1.708	0.112	-1.14	-1.582	-1.569	-6.842	-1.365	0.254
ZA-40		31.9	6.89	5.482	-1.446	-0.106	-1.154	-1.839	-1.616	-6.861	-1.374	-0.154	-0.263
ZA-41		32.4	7.04	5.092	-1.602	0.055	-1.137	-1.654	-1.57	-6.843	-1.356	0.171	0.061
ZA-43		30.2	7.15	5.045	-1.717	0.148	-1.17	-1.592	-1.642	-6.859	-1.391	0.345	0.241
ZA-44		31.6	7.47	4.705	-2.032	0.431	-1.206	-1.263	-1.632	-6.869	-1.429	0.984	0.376
ZA-45		30.7	7.87	4.603	-2.438	0.851	-1.169	-0.875	-1.627	-6.921	-1.391	1.731	1.676
MOCHALES	ZA-19	13.6	7.54	5.216	-2.152	0.312	-1.796	---	---	-8.797	-2.073	0.202	0.146
	ZA-20	13.2	7.51	5.521	-2.104	0.329	-1.787	---	---	-8.473	-2.064	0.168	0.113
CIMBALLA	ZA-33	15.6	7.64	4.612	-2.293	0.431	-1.401	-2.486	-3.147	-8.876	-1.674	0.502	0.439
	ZA-34	15.7	7.52	4.757	-2.164	0.272	-1.441	-2.595	-3.137	-8.875	-1.714	0.25	0.186

(1) log K = -17.09; Δ H = -9.436 Kcal/mol; (2) log K = -17.00; Δ H = -8.290 Kcal/mol.

Las pautas del  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  respecto al  $\text{SO}_4^{2-}$  presentan coeficientes de correlación positivos de 0,9, manteniendo una pauta creciente prácticamente paralela (Fig. 5. 17.) Sin embargo, en contraste con lo esperable en un proceso de disolución de yeso o anhidrita, el incremento del  $\text{SO}_4^{2-}$  es progresivamente mayor que el sufrido por el  $\text{Ca}^{2+}$  en solución (Fig. 5. 17.) Esta evolución indica la existencia de un proceso selectivo de extracción de este último elemento, proporcionalmente más importante, conforme avanza el proceso evolutivo y representado por la adición del anión  $\text{SO}_4^{2-}$ .

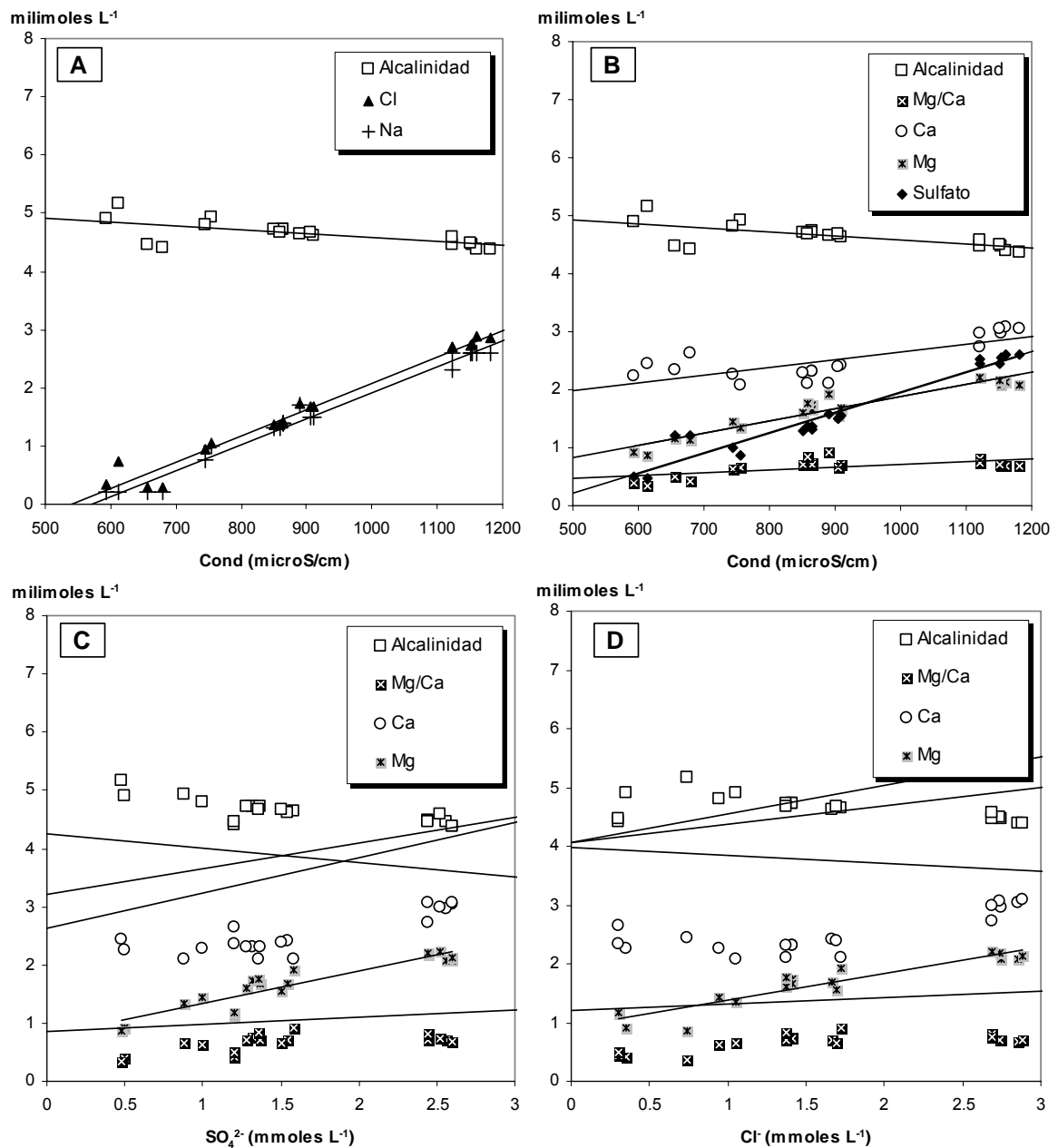
Además, la alcalinidad, expresada como concentración equivalente de  $\text{HCO}_3^-$ , presenta una tendencia decreciente frente al propio avance de las variables de progreso elegidas (Figs. 5. 17. B, C y D) y, por lo tanto, también con respecto a las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (Figs. 5. 17. B y C) Esta evolución indica que los procesos de interacción agua-carbonatos se encuentran, al menos parcialmente, controlados por reacciones de precipitación de alguna fase carbonatada que extrae de la solución parte del  $\text{Ca}^{2+}$  aportado por la disolución del yeso y/o la anhidrita, provocando la observada disminución neta del  $\text{HCO}_3^-$  y la menor tasa de crecimiento del  $\text{Ca}^{2+}$  frente al avance del proceso global de evolución.

Por otra parte, como ya se ha comentado, la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  disuelto aumenta progresivamente frente a las variables de progreso elegidas. La principal fase mineral presente y capaz de aportar  $\text{Mg}^{2+}$  a las aguas es la dolomita. No obstante, el incremento de este elemento producido por la disolución de la dolomita contrasta con la pendiente negativa que presenta en su relación con el  $\text{HCO}_3^-$ . Además, un proceso continuado de disolución de la dolomita debe considerarse restringido por las situaciones de equilibrio/"cuasi"-equilibrio respecto a este mineral, definidas para la mayoría de las soluciones analizadas.

La explicación más plausible que podría justificar simultáneamente todas las observaciones descritas es la existencia de un proceso de **desdolomitización**, en el cual la disolución de la dolomita tiene lugar paralelamente a la precipitación de calcita. A la vista de la situación generalizada de equilibrio respecto a la calcita en los manantiales (Tabla 5.

2.) y de la evolución  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Ca}^{2+}$  observada (Fig.5. 17.), este proceso estaría plenamente justificado.

El proceso de desdolomitización se puede describir como la combinación de varios procesos de disolución-precipitación. En primer lugar, la clara subsaturación de las aguas con respecto al yeso y la anhidrita posibilita la disolución de estas fases durante la circulación de las aguas por el acuífero. Debido a estos procesos, las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en solución aumentan. Al hallarse todas las aguas estudiadas en situaciones próximas al equilibrio con la calcita y la dolomita, el aumento de las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  en solución, como consecuencia de la disolución del  $\text{CaSO}_4$ , conduce a un estado de sobresaturación con respecto a ambas fases carbonatadas. En esta situación, y como ya se ha observado en otros sistemas naturales, la existencia de barreras cinéticas favorece la precipitación de calcita sobre la de dolomita, con lo cual la primera precipita y provoca un estado de subsaturación con respecto a la segunda, que se disuelve. La combinación de estos procesos permite mantener relativamente constantes las relaciones Mg/Ca a lo largo de la pauta evolutiva, independientemente del aumento de las concentraciones absolutas de estos elementos en solución.



**Fig. 5. 17.** Representación de la evolución de los principales parámetros químicos frente a la conductividad,  $SO_4^{2-}$ , y  $Cl$  para las soluciones de Mochales, Cimballa, Jaraba y Alhama. A.- Tendencias de cloro, sodio y alcalinidad total ( $\approx$  alcalinidad carbonatada) frente a la conductividad. B.- Tendencias de calcio, magnesio, sulfato, alcalinidad y relación Mg/Ca frente a la conductividad. C.- Pautas de la alcalinidad, calcio, magnesio y relación Mg/Ca frente a las concentraciones de sulfato. D.- Idénticas pautas que en C, pero respecto a las concentraciones de  $Cl$ .

**Para el análisis y la modelización geotermométrica** se han elegido como muestras de referencia aquéllas que, por sus características químicas, mayor temperatura y pH más



bajo de cada conjunto de manantiales, han sido menos susceptibles de estar afectadas por procesos secundarios de mezcla o de disolución-precipitación. Con el objetivo de obtener una determinación lo más precisa y fiable de la temperatura en profundidad de las aguas, se han combinado los resultados obtenidos mediante varias técnicas geotermométricas clásicas con los resultados de modelización geoquímica. Aquí se comentan sólo y brevemente las principales conclusiones derivadas de estos cálculos

Entre los geotermómetros empleados, cabe destacar los pares  $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ -calcedonia;  $\text{SiO}_2$ -cuarzo; Na/K; Na-Li; y Ca-K. y los sistemas Na-K-Ca; Na-K-Ca-Mg; y Li. En cuanto a los resultados de la modelización geoquímica, se ha realizado una reconstrucción de las condiciones fisicoquímicas en profundidad, empleando los códigos PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) y SOLMINEQ.88 (Kharaka *et al.*, 1988) En conjunto, los resultados para las muestras de Alhama de Aragón y Jaraba parecen ser consistentes en la determinación de un posible rango de temperaturas en profundidad: un amplio conjunto de fases minerales (carbonatadas, silíceas, aluminicas y aluminosilicatadas) alcanzan situaciones de equilibrio entre 35 y 65 °C.

La combinación de los resultados obtenidos con los distintos geotermómetros catiónicos aplicados y con los cálculos geotermométricos basados en la especiación-solubilidad (otorgando una especial fiabilidad a los resultados obtenidos con la calcita y dolomita) permiten establecer un rango probable de temperaturas para el reservorio en profundidad comprendido entre 40 y 50°C. Este rango de temperaturas permite establecer de forma preliminar una profundidad máxima para el reservorio comprendida entre 750 y 1100 m, considerando una temperatura en superficie de unos 15°C y un gradiente geotérmico promedio de unos 33 °C/km. Esta profundidad coincide con el espesor del relleno terciario estimado para el sector NE de la cuenca de Almazán, por debajo del cual se considera que circulan las aguas estudiadas.

De acuerdo con todo lo anterior, **las principales analogías existentes entre el sistema termal de Alhama de Aragón-Jaraba y los procesos de escape en un almacenamiento geológico de  $\text{CO}_2$**  serían las siguientes:

1. La temperatura, entre 40 y 50°C (estimada por geotermometría y modelización geoquímica) y la profundidad máxima del reservorio del que proceden las aguas de los manantiales de Alhama de Aragón-Jaraba, entre 750 y 1100 m, son muy similares a las consideradas para el almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> en acuíferos profundos.
2. Las características de las aguas de las fuentes termales de Alhama de Aragón y Jaraba se encuentran muy influenciadas por procesos de desgasificación por pérdida de CO<sub>2</sub> en los tramos finales de su ascenso hasta la superficie. Aunque probablemente, a mayor escala, estos procesos de pérdida de CO<sub>2</sub> sean también esperables durante la hipotética migración de soluciones profundas desde el reservorio geológico en el que se almacene el CO<sub>2</sub> hasta la superficie.
3. El principal proceso geoquímico que condiciona las características y evolución del sistema termal de Alhama de Aragón-Jaraba parece ser la desdolomitización, que resulta del acoplamiento dinámico entre reacciones de disolución de fases sulfatadas cálcicas y de dolomita, y de precipitación de calcita. Todas estas reacciones son esperables en el caso que el almacenamiento geológico definitivo de CO<sub>2</sub> se lleve a cabo en acuíferos carbonatados.
4. Las variaciones de porosidad asociadas al proceso de desdolomitización y la probable coexistencia en el sistema de zonas en las que se produce cierre neto de porosidad, por predominio de la precipitación de la calcita, y de otras zonas en las que se produce apertura neta de porosidad, por predominio de la disolución de CaSO<sub>4</sub> y dolomita, son características de gran relevancia para la efectividad y seguridad del almacenamiento artificial de CO<sub>2</sub>.

Todas estas características convierten al sistema termal de Alhama de Aragón-Jaraba en un buen sistema natural en el que estudiar muchos de los procesos relevantes que pueden tener lugar en un almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> y en el que verificar la

aplicabilidad de los códigos geoquímicos y bases de datos termodinámicos habituales en la modelización de estos sistemas.

### ***5.3.2. Conclusiones Provisionales***

- El rasgo más distintivo de las fuentes termales de Alhama de Aragón y Jaraba es su temperatura en superficie, de aproximadamente 30 °C, así como su invariabilidad en el tiempo, especialmente en el caso de Alhama de Aragón. Las temperaturas máximas en superficie de ambos sistemas geotérmicos son muy similares.
- Todos los manantiales estudiados se disponen espacialmente según una tendencia química bien definida a lo largo de las probables líneas de flujo desde la zona de recarga (Sierra del Solorio) hasta los manantiales de Jaraba y, finalmente, de Alhama. Los datos isotópicos asignan tiempos de residencia superiores a 30 años y sugieren una zona de recarga común de origen meteórico para las muestras de ambos sistemas geotérmicos.
- Las aguas de las fuentes termales de Alhama de Aragón y Jaraba son más sulfatadas y cloruradas que las posibles aguas de recarga, representadas por los manantiales de Mochales y Cimballa. La variabilidad química de las aguas de las fuentes termales es escasa, especialmente en Alhama de Aragón. Las variaciones de pH, comunes a ambos grupos de manantiales, pueden ser atribuidas a la existencia de procesos de pérdida de CO<sub>2</sub> de la solución que, a su vez, pueden inducir la existencia de procesos de disolución-precipitación mineral.
- La mayor variabilidad en la temperatura y composición química observada en Jaraba sugiere que la influencia de procesos secundarios, de intensidad variable, durante el ascenso de las soluciones, es mayor que en los manantiales de Alhama de Aragón. En principio, y dado el tipo de variación observado en Jaraba, puede pensarse en la actuación efectiva de procesos de mezcla de aguas, aunque no se descarta la influencia de reacciones de disolución/precipitación. Además de estos procesos secundarios, la composición de las aguas en condiciones superficiales también se halla muy influenciada por procesos de pérdida de CO<sub>2</sub>,

debidos a las elevadas presiones parciales de este gas en las soluciones termales de ambas localidades.

- Los cálculos de especiación-solubilidad realizados para los dos conjuntos de fuentes termales han puesto de manifiesto que las soluciones, independientemente de las variaciones en sus respectivas composiciones químicas, se encuentran en equilibrio o cuasi-equilibrio respecto a la calcita y la dolomita, ligeramente sobresaturadas respecto al cuarzo y subsaturadas respecto al yeso y/o la anhidrita, halita, estroncianita y celestina.
- Las pautas globales de evolución observadas en este sistema parecen corresponder a un proceso de desdolomitización, o disolución incongruente de la dolomita. Este proceso supone el desarrollo de un proceso de disolución de dolomita acompañado por una precipitación concomitante de calcita, provocado por la disolución irreversible del yeso y/o la anhidrita. La combinación de estos procesos permite mantener relativamente constante la relación Mg/Ca a lo largo de la pauta evolutiva, independientemente del aumento de las concentraciones absolutas de estos elementos en solución.
- La combinación de cálculos geotermométricos clásicos con los resultados de la modelización geoquímica ha permitido delimitar el rango posible de temperaturas del reservorio profundo del que proceden estas aguas termales. Un amplio conjunto de fases minerales (carbonatadas, silíceas, alumínicas y aluminosilicatadas) alcanzan situaciones de equilibrio entre 35 y 65°C. La determinación de las temperaturas de equilibrio para la calcita y dolomita, que pueden considerarse los indicadores más fiables dada la naturaleza de los materiales constitutivos del reservorio, permite restringir dicho rango térmico entre 40 y 50°C. Estas temperaturas sugieren que la profundidad máxima del reservorio se encuentra entre 750 y 1100 m, lo que resulta coherente con el espesor del relleno terciario estimado para la región NE de la cuenca de Almazán, por debajo del cual se considera que circulan las aguas estudiadas.

En definitiva, todas estas conclusiones indican que el sistema termal de Alhama de Aragón-Jaraba en un buen medio natural en el que estudiar muchos de los procesos relevantes que pueden ocurrir en escenarios de escape de CO<sub>2</sub> desde un almacenamiento

geológico profundo y artificial de dicho gas, y en el que se puede verificar la aplicabilidad de los códigos geoquímicos y bases de datos termodinámicos habituales en la modelización de estos sistemas.

#### 5. 4. Análogos Industriales: El Caso de Yela (Guadalajara)

La exploración realizada para almacenar gas natural tuvo como final la selección del emplazamiento de Yela, que se justificó por la necesidad de disponer de un almacén efectivo de gas en los alrededores de Madrid, como principal centro consumidor nacional. Este almacén tiene una doble finalidad estratégica, ya que permite asegurar el suministro y estabilizar los precios finales al consumidor.

Sobre estas bases, se desarrollaron los llamados “proyectos de exploración”, divididos en tres fases diferentes, que se resumen en la Fig.5. 18.



**Fig. 5. 18.** Esquema de fases de un proyecto de exploración de almacenes de gas

La exploración se inició con la llamada Fase Previa, o Fase 1, que se estructuró en cinco etapas fundamentales:

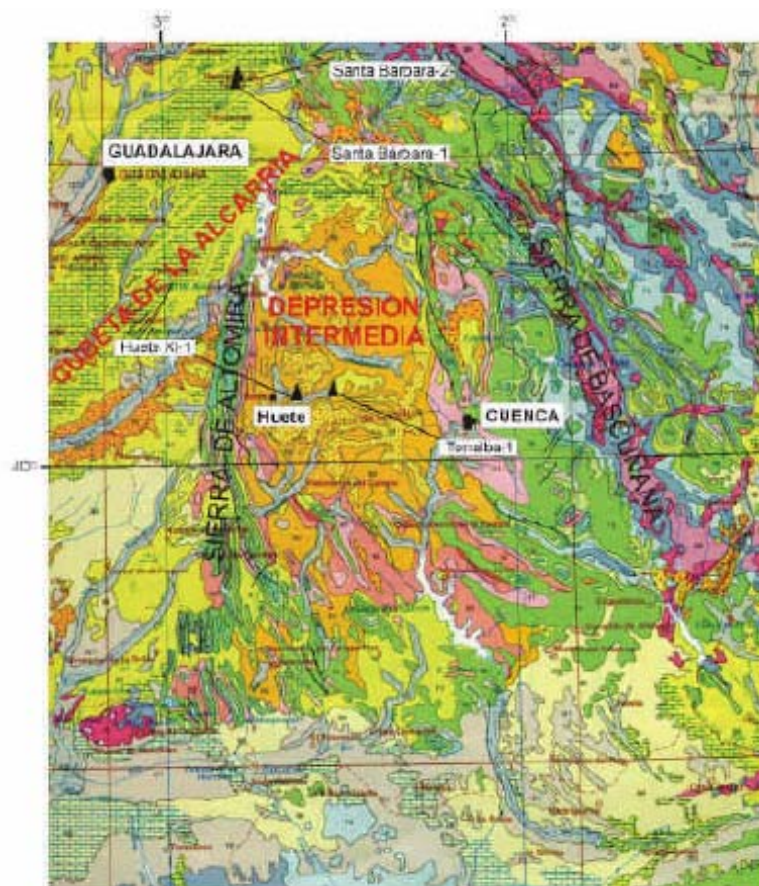
- 1) **Prioridad geográfica.** Se concedió mayor interés a las áreas de exploración en función de su cercanía a Madrid, lo que permite una reducción de los costes de transporte.
- 2) **Definición de necesidades.** Era necesario establecer los parámetros básicos que necesitaba cumplir el almacén, especialmente de tamaño y productividad, para cumplir con los fines que se perseguían.
- 3) **Estudios regionales.** En el entorno de la ciudad se realizó una exploración de carácter regional que permitió definir zonas de interés para el almacenamiento de gas.
- 4) **Estudio de almacenes y coberteras.** Se buscaron las asociaciones entre rocas porosas y permeables que podían funcionar como almacenes, así como rocas impermeables que sirvieran de sellos e impidieran que el gas fluyera hacia la superficie.
- 5) **Selección de estructuras.** En función de las necesidades establecidas y de la existencia de formaciones más o menos favorables para el almacenamiento y sellado del gas, se buscaron las estructuras subterráneas que cumplieran de una manera más aproximada los criterios de selección.

En esta fase, un punto de sumo interés es la definición de las necesidades. El mapa gasístico español define claramente que los puntos de suministro y almacenamiento se encuentran en la costa y en las fronteras, mientras la zona centro carece de un almacenamiento que permita regular la demanda y el servicio, tanto a escala estacional (pico invierno – sima verano), como durante el día (pico al anochecer – sima durante la madrugada) Como resultado de los trabajos de esta fase previa, se dispuso de un amplio espectro de posibles emplazamientos en los que se continuó la búsqueda del almacén definitivo.

En el caso de Yela, la zona de estudio que se consideró de mayor interés fue aquella que incluye la parte oriental de la Cuenca de Madrid y la llamada Depresión Intermedia (Fig. 5. 19.), ya que se consideró como la más idónea y con más probabilidades para encontrar pares almacén – sello en las cercanías de la ciudad de Madrid.

El estudio de la columna estratigráfica de las áreas de interés (Fig. 5. 20.) permitió definir tres potenciales almacenes con sus correspondientes sellos:

- Formación Utrillas (Aptiense – Albiense) + Margas de Chera (Cenomaniense – C1)
- Formación Ciudad Encantada (Cenomaniense – C2) + Margas de Alarcón (Senoniense – C3)
- Formación Santa Bárbara (Senoniense – C4) + Unidad Evaporítica Superior (Senoniense – C4)



**Fig.5. 19.** Mapa geológico de la Depresión Intermedia

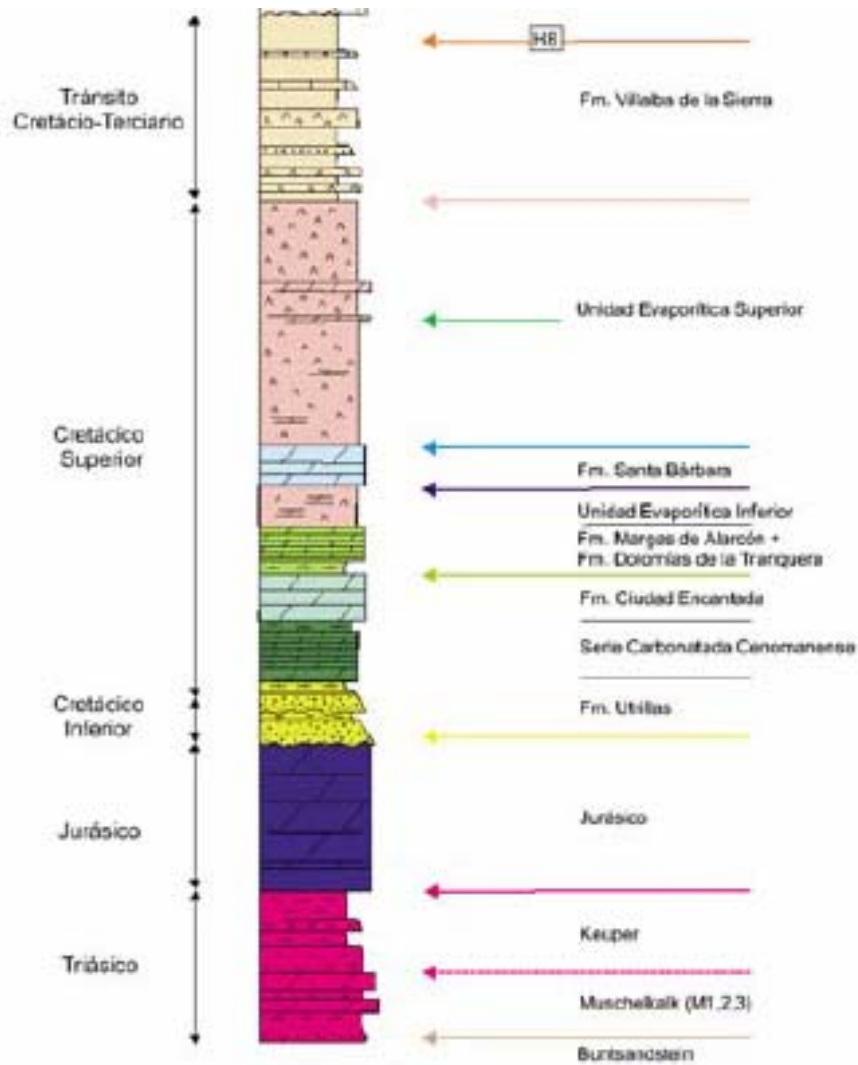
Finalmente, se señalaron las estructuras dentro de la zona de estudio que contenían, total o parcialmente, las formaciones almacén y sello.

En este caso, se determinaron 24 estructuras que cumplían esta condición previa: Estremera – Tarancón, El Pradillo, Algete, Alcobendas, Cogolludo-Baides, El Hito, San Lorenzo de la Parrilla, Gárgoles, Pareja, Sotoca, Santa Bárbara, Puerta – Pareja, Villar, Villalba del Rey, Pareja Este, Cañaveras, Olmedilla, La Langa, Gascueña – Villanueva, Cuevas de Velasco, Tielmes, Huete, Huete XI y Valdecañas.

Hasta este punto, la fase exploratoria fue poco costosa por haberse realizado sobre la base de la información existente, tanto mediante la reinterpretación de campañas sísmicas como mediante el análisis de perfiles y columnas de pozos antiguos. Lo mismo se puede decir de la cartografía de base.

A partir de este punto, con el inicio de la Fase 2, el coste de los trabajos de exploración aumentó considerablemente, ya que, en esta fase, los objetivos se individualizan, por lo que hay que estudiar las características de los almacenes y sellos en cada estructura, buscando además el cierre de las mismas. Para ello se necesitó realizar nuevas campañas de sísmica y la perforación de sondeos de exploración en los emplazamientos que se consideraron necesarios.





**Fig. 5. 20.** Columna estratigráfica sintética de la Depresión Intermedia

En muchas ocasiones, el aumento del coste de los trabajos de exploración e investigación hace necesario clasificar los emplazamientos preseleccionados, descartando aquellos que, por sus características, ocupen los últimos puestos de esa clasificación, ya que su exploración e investigación conllevan un mayor riesgo. Este fue el caso de la exploración de Yela, en la que se descartaron 10 estructuras consideradas como de mayor riesgo para su exploración. Por tanto, se procedió solamente a obtener nueva información sísmica en las catorce estructuras restantes (Fig.5. 21.)

El objetivo principal de esta investigación sísmica fue la definición del cierre de las estructuras; es decir, el tamaño del almacén, precisando la fiabilidad de la posición de

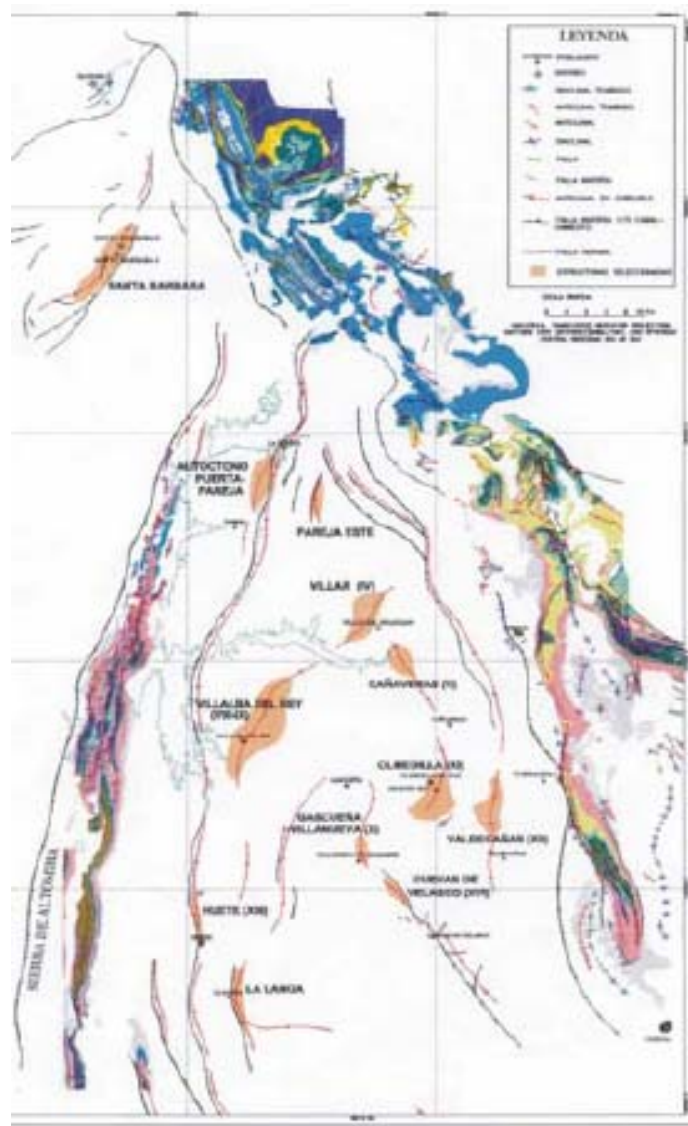
estos cierres. En esta exploración, la mayor parte de las estructuras seleccionadas se encontraron en la Depresión Intermedia, y como resultado de la interpretación se seleccionaron 4 estructuras como las más adecuadas para continuar con la exploración: Huete XI, Huete, Puerta – Pareja y Santa Bárbara.

Por tanto, en estas estructuras se procedió a la perforación de sondeos de exploración, con el fin de identificar los almacenes y sellos y caracterizar sus posibilidades en cada una de estas estructuras. Los resultados de estos sondeos de exploración fueron los siguientes:

**Sondeo Huete XI – 1.** Este sondeo perforó los tres almacenes identificados en la fase anterior, con sus correspondientes sellos. La Formación Santa Bárbara presentaba poco relieve, con disminución de la porosidad y permeabilidad hacia el techo de la misma. Estos dos factores implicaban, conjuntamente, que las zonas mejores de la formación se presentaban por debajo del punto de rebose de la estructura.

La Formación Ciudad Encantada presentó buenas condiciones de porosidad y permeabilidad, pero los datos de la formación sello no fueron favorables. Algo similar ocurrió con la Formación Utrillas que, pese a unas excelentes condiciones de porosidad y permeabilidad, la formación sello presentó características desfavorables.

**Sondeo Santa Bárbara 2.** En la columna de este sondeo tan sólo se cortaron dos de los tres posibles almacenes. La Formación Santa Bárbara presentó buenos índices de porosidad y permeabilidad, una formación sello potente e impermeable y una diferencia de cotas entre el techo y el cierre de la estructura de 120 m. Por su parte, la Formación Utrillas presentó excelentes índices de porosidad y permeabilidad, pero, sin embargo, la calidad de la formación sello fue evaluada como mala, encontrándose el conjunto a demasiada profundidad.

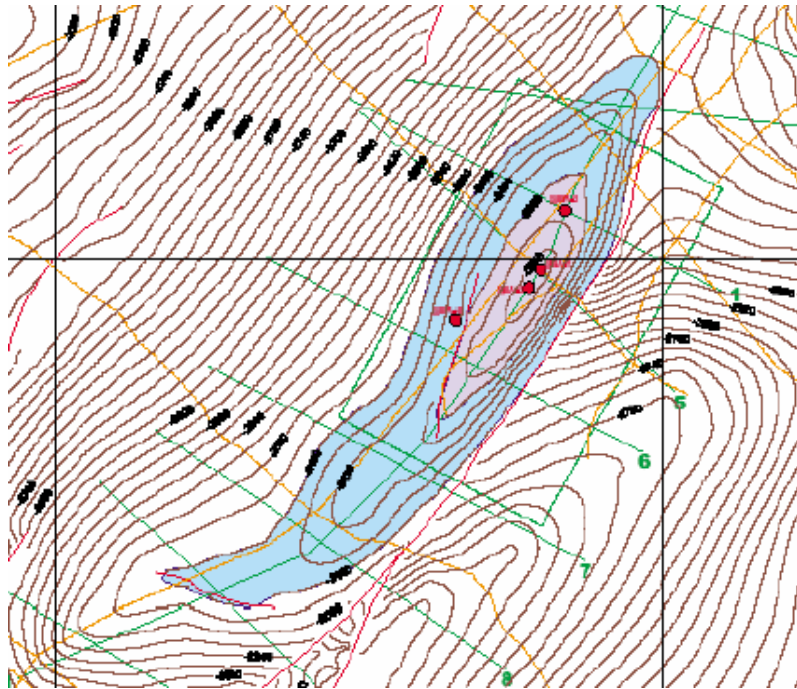


**Fig. 5. 21.** Mapa de situación de las estructuras seleccionadas

No se han hecho públicos los datos relativos a la exploración de Huete y Puerta – Pareja, ni siquiera se sabe si esas exploraciones fueron realizadas. En cualquier caso, la calidad del almacén en la estructura de Santa Bárbara en la Formación Santa Bárbara se consideró más que suficiente para continuar con las labores de exploración. Para evitar confusiones por la repetición de nombres, se dio a la estructura el nombre de Yela, coincidente con el de la localidad cercana al sondeo.

En consecuencia, se procedió a la planificación del resto de los trabajos de la Fase 2 en la estructura de Yela, que se agruparon en 5 etapas:

- 1) **Reinterpretación de la sísmica existente.** Este punto corresponde principalmente con el calado de la sísmica disponible con los resultados del sondeo Santa Bárbara 2, con el fin de construir un plano de isobatas de la Formación Santa Bárbara en la estructura (Fig. 5. 22.)
  
- 2) **Realización de un ensayo de larga duración en Santa Bárbara 2.** Se trata fundamentalmente de un ensayo de permeabilidad de larga duración con el fin de confirmar la hipótesis de que este parámetro mejora a medida que el fluido se aleja del sondeo. La prueba realizada confirmó las expectativas.
  
- 3) **Estimación preliminar del tamaño de la burbuja.** A través del plano definido de la estructura y de las características del almacén reconocidas a través del sondeo Santa Bárbara 2, se trató de establecer una relación entre la profundidad de contacto agua – gas bajo el cierre de la estructura y la capacidad de almacenamiento de gas de la misma. Como resultado de estos trabajos se obtuvieron gráficos para diferentes variaciones de las características del almacén. (Fig. 5. 23.)
  
- 4) **Adquisición, procesado e interpretación de una nueva sísmica en 2D.** En este caso se diseñó la ejecución de una nueva campaña de investigación sísmica que ajustara con mayor precisión los mapas de la estructura y que permitiera establecer claramente en cuál de los modelos de cierre generados en el anterior punto se encuentra realmente la estructura de Yela. La campaña sísmica realizada en Yela se hizo de acuerdo con la planificación esquematizada en la Fig. 5. 24.



**Fig. 5. 22.** Mapa de isobatas de la Formación Santa Bárbara

**5) Perforación del sondeo Santa Bárbara 3 en la cresta de la estructura.** Se procedió a la perforación de un nuevo sondeo con el fin de que cortara el techo de la estructura, y confirmar los datos obtenidos en la sísmica, incluyendo su calado y perforación anteriores. Como resultado de la nueva geofísica y la perforación del sondeo se obtuvieron nuevos mapas con mayor detalle de la estructura, así como cortes interpretativos. A modo de ejemplo, se incluyen aquí el mapa de isobatas de la formación objetivo (Fig. 5. 25.) y un corte interpretativo (Fig. 5. 26.)

Dado que los resultados de la exploración continuaron siendo positivos, se procedió a la planificación y ejecución de la Fase 3, la cual se subdividió en 4 etapas y cuyo fin fue la caracterización definitiva del almacén, necesaria para solicitar los permisos para empezar a operar. Las 4 etapas fueron las siguientes:

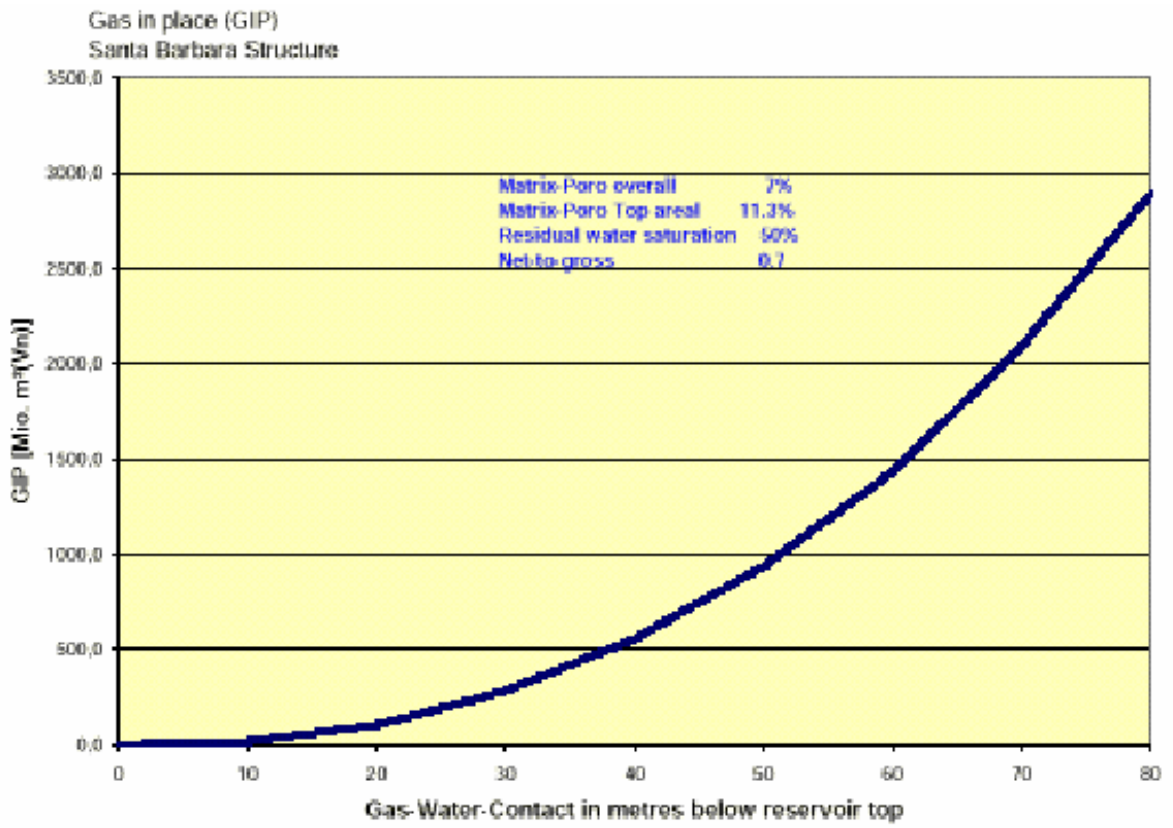


Fig. 5. 23. Capacidad de almacenamiento en función de la profundidad del contacto agua - gas

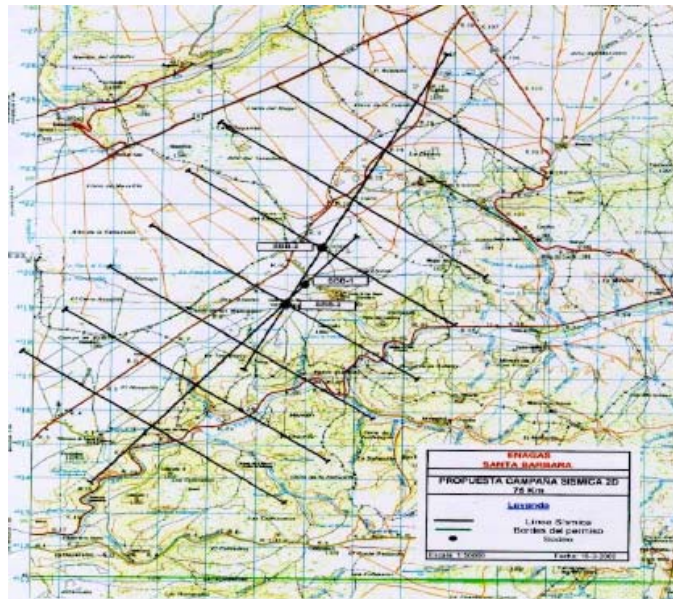


Fig. 5. 24. Líneas sísmicas propuestas en la campaña de investigación de Yela

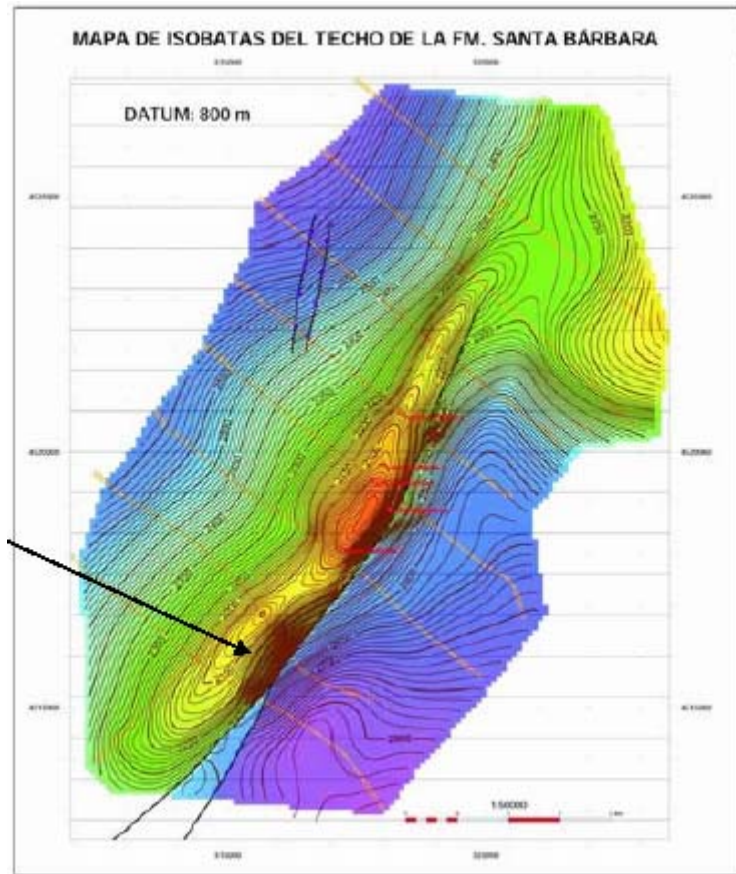


Fig. 5. 25. Mapa de isobatas de la formación Sta. Bárbara

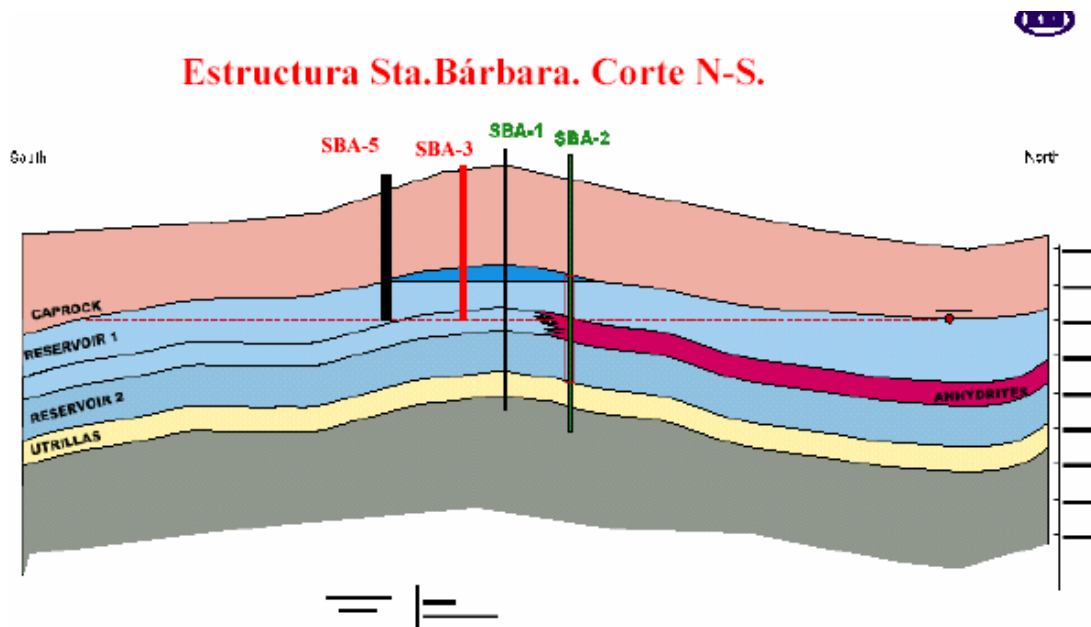
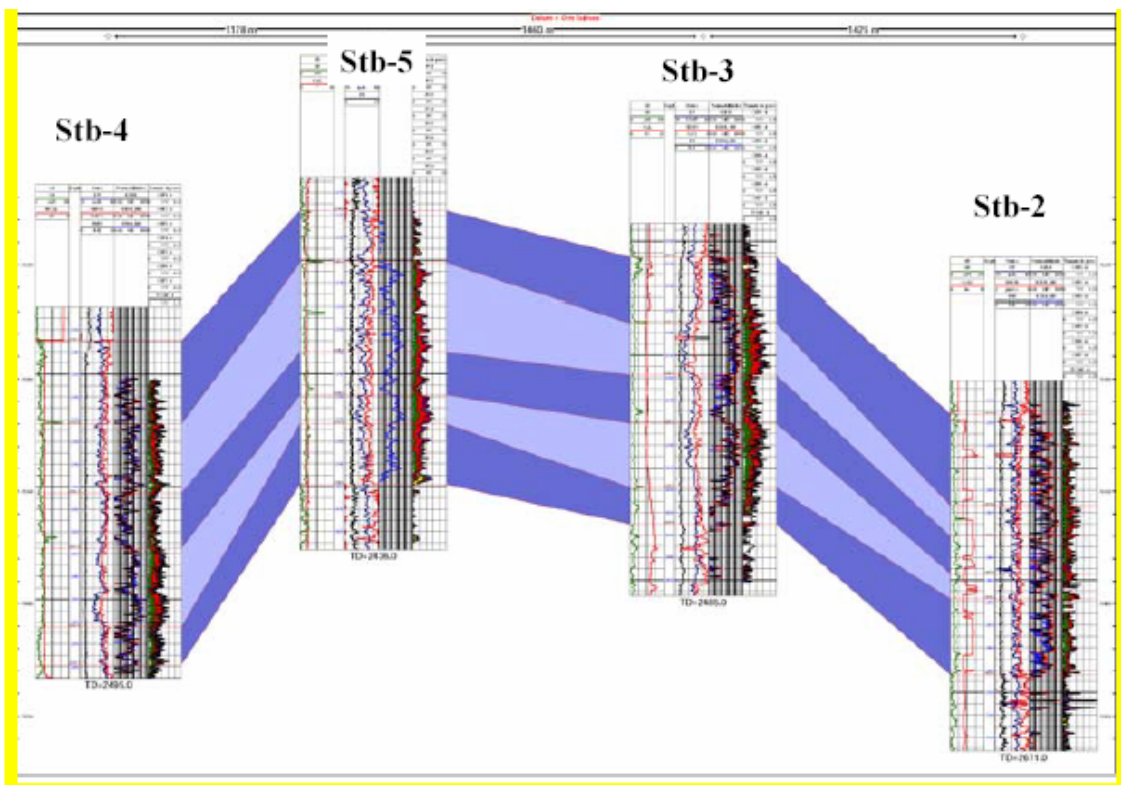


Fig. 5. 26. Corte geológico interpretativo de la estructura de Santa Bárbara

- 1) **Perforación de sondeos de delineación.** Se trata de la parte más costosa de la exploración, ya que implicó la perforación de nuevos pozos de apreciación (en este caso, Santa Bárbara 4 y Santa Bárbara 5S) y la realización de diagrfías y pruebas hidráulicas en los pozos. Además, se planificó la extracción de testigo en la formación almacén y sello y se estableció una correlación de formaciones entre los sondeos (Fig. 5. 27.) Las pruebas hidráulicas se realizan tanto en el almacén (DST, PLT, pruebas de interferencia...) como en el sello (Leak – off, straddle,...) En el caso de Yela, esta fase incluyó también el acondicionamiento del sondeo Santa Bárbara 1 para poder usarlo en los trabajos posteriores.
- 2) **Reinterpretación sísmica.** Los nuevos datos procedentes de los sondeos permitieron un mayor ajuste de la información sísmica existente, lo que proporcionó un plano de isobatas de la Formación Santa Bárbara más próximo a la realidad (Fig. 5. 28.)



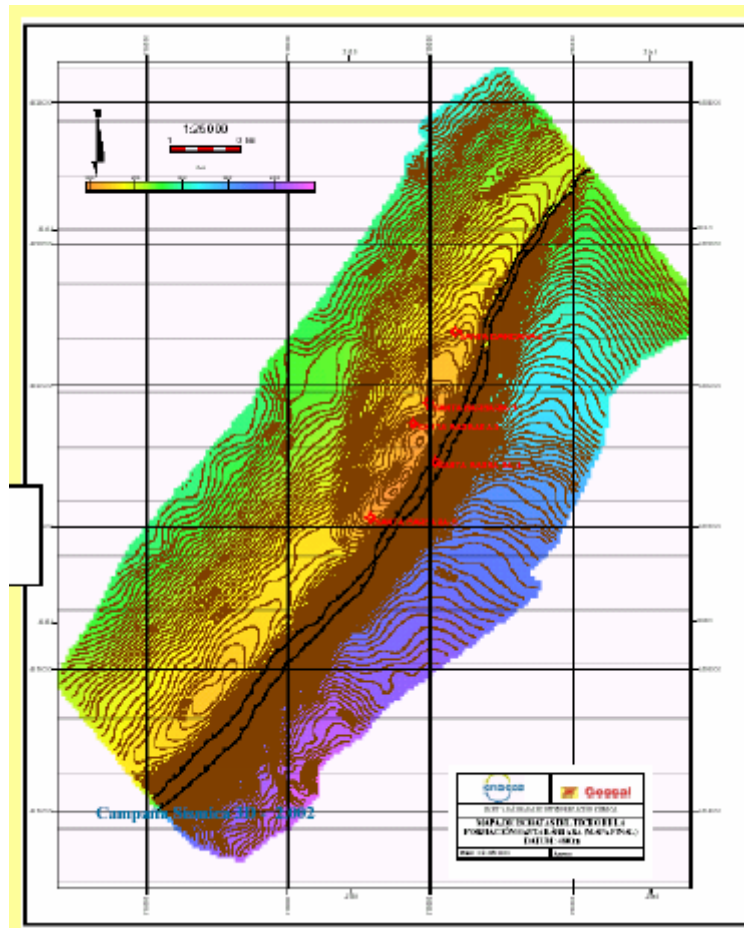
**Fig. 5. 27.** Correlación de sondeos de apreciación en la estructura de Santa Bárbara (Yela)



- 3) **Adquisición de sísmica 3D.** La sísmica 3D permitió que la definición de la estructura fuese continua en lugar de acotada por isolíneas, lo que excluye los errores de interpolación, suponiendo el punto de partida necesario para el siguiente paso. Esta etapa fue costosa y sólo se realizó cuando se tuvo muy claro el objetivo y que éste cumplía las condiciones.
  
- 4) **Establecimiento de un modelo estático.** La completa definición de la estructura a través de la sísmica 3D permitió el establecimiento de modelos geológicos e hidrogeológicos 3D que, con posterioridad, y al ser alimentados por datos de los ensayos hidráulicos, pudieron adquirir dinamismo y predecir la evolución del almacén “a posteriori” (Fig. 5.29.)

A partir de este momento, se empezó el proyecto de almacenamiento de gas, con la puesta en funcionamiento de los modelos dinámicos y el inicio de las labores previas a la operación. Este proyecto es el que está actualmente en ejecución en Yela, que, además, es muy diferente al que se realizaría para un almacenamiento de CO<sub>2</sub>, por lo que no se describe aquí.

En definitiva, las analogías entre los procedimientos seguidos para almacenar gas natural y CO<sub>2</sub> son evidentes, especialmente durante el proceso de exploración. La definición de necesidades es, evidentemente, diferente, pero el criterio de proximidad al centro de consumo en el almacenamiento de gas es muy semejante al de proximidad al centro emisor para el caso de almacenar CO<sub>2</sub>. De la misma forma, los parámetros de tamaño y productividad son muy similares a los de capacidad e inyectividad.

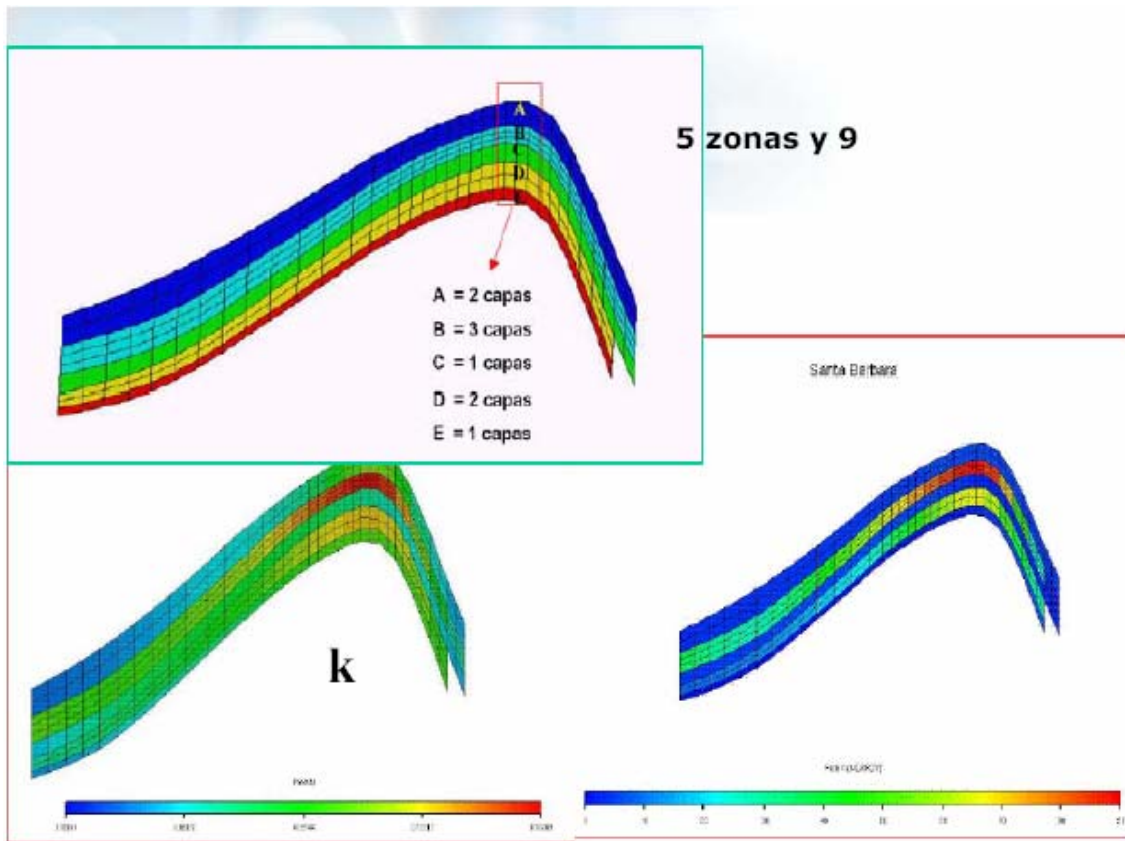


**Fig. 5. 28.** Plano de isobatas final de la estructura de Santa Bárbara - Yela

Una vez definidos estos parámetros, el proceso de exploración es prácticamente idéntico en el caso de que se estén buscando almacenes confinados de CO<sub>2</sub>. Si se están buscando almacenes semiconfinados, el proceso presenta mayores diferencias, ya que no sería necesaria la definición completa de cierres y sí un estudio mucho más detallado de los tiempos de tránsito.

Volviendo al caso de las estructuras confinadas, las etapas de exploración y apreciación serán las mismas, incluyendo las pruebas hidráulicas, si bien es posible que las profundidades de trabajo varíen. Por otra parte, y dado el carácter permanente a escala humana del almacenamiento de CO<sub>2</sub>, las restricciones al uso de estos almacenes será mayor, especialmente si se tiene en cuenta el posible uso de aguas subterráneas. Por esta

misma razón, la operación del almacenamiento es muy diferente y no se ha descrito aquí con igual precisión que la exploración.



**Fig. 5. 29.** Modelos conceptuales de funcionamiento de la estructura de Santa Bárbara – Yela.

En cualquier caso, se pueden extraer enseñanzas muy importantes de los procesos de almacenamiento de gas natural, por ejemplo el hecho de que se trata de procesos largos y costosos, en los que cualquier dato nuevo que se obtenga es de gran interés, y en los que rara vez se encuentra el objetivo ideal. Sin embargo, también muestra que estos almacenes pueden ser muy seguros, ya que, no en vano, desde que se inició almacenar el gas natural tan sólo se han registrado fugas del 0,013 % del gas almacenado, la mayor parte de ellas en los inicios de estos procedimientos de almacenaje.

El proceso de exploración de Yela, en particular, nos demuestra que existen formaciones y estructuras en el subsuelo español con potencialidad para almacenar

gases, incluso abundantes opciones. Es necesario, por tanto, un ejercicio de exploración importante del subsuelo, que dará lugar a altas inversiones y a incertidumbres que serán resueltas con nuevos datos y nuevas inversiones, pero las estructuras con formaciones capaces de almacenar y sellar gases, en este caso CO<sub>2</sub>, existen.

## 6. CONCLUSIONES GENERALES

Para finalizar, y a modo de conclusiones generales, se puede afirmar que el estudio de los análogos naturales suelen y pueden dar información sobre los aspectos analógicos siguientes:

- i) El tiempo geológico requerido para la generación, migración y el almacenamiento natural de CO<sub>2</sub>.
- ii) Las estructuras y formaciones geológicas favorables para su almacenamiento.
- iii) Los efectos geoquímicos y mineralógicos del CO<sub>2</sub> sobre la roca almacén y de sellado.
- iv) Los procesos naturales de secuestro del CO<sub>2</sub>.
- v) Los mecanismos de migración hacia la superficie y sus efectos sobre las aguas subterráneas.
- vi) Los efectos del escape del CO<sub>2</sub> sobre el medio geológico superficial, los suelos y la actividad humana en regiones densamente pobladas.
- vii) Las técnicas de campo, toma de muestras y monitorización que pueden adoptarse para vigilar dichos escapes naturales.
- viii) La metodología de estudio de formaciones favorables para almacenar CO<sub>2</sub> de origen industrial.

Complementariamente, los análogos industriales, considerados como experimentos de inyección a escala real, nos proporcionan información sobre:

- i) Las tecnologías que deben emplearse para prospectar almacenes de CO<sub>2</sub>, que son aproximadamente las mismas que las empleadas en la búsqueda de almacenes para gas natural y que son, a su vez, semejantes a las empleadas para la prospección de petróleo y, por consiguiente, de alto coste.

- ii) La definición del criterio de proximidad entre el centro emisor y el futuro almacén de CO<sub>2</sub> es la misma que el de proximidad entre el centro de consumo y de almacenamiento del gas natural.
- iii) La definición de los parámetros de capacidad e inyectividad de un almacenamiento de CO<sub>2</sub>, que es análoga a la definición del tamaño y la productividad en los almacenamientos de gas natural.
- iv) La estanqueidad de los almacenes de gas natural, que es muy baja, debe ser análoga a la esperada en un almacenamiento de CO<sub>2</sub>.
- v) La tecnología de inyección de CO<sub>2</sub> desarrollada para la industria de recuperación de gas y petróleo, la cual podrá adaptarse a las necesidades de inyectar CO<sub>2</sub> supercrítico en un almacenamiento geológico.
- vi) La estanqueidad y estabilidad a largo plazo que han demostrado los yacimientos de gas y petróleo desde su formación, por lo que su estudio debe utilizarse para comprender los mecanismos de atrapamiento en un almacenamiento de CO<sub>2</sub>.
- vii) La idoneidad de los acuíferos salinos profundos para almacenar CO<sub>2</sub>.
- viii) El desarrollado de programas de monitorización profunda y superficial para determinar la existencia de potenciales escapes de CO<sub>2</sub>, que serán complementarios a los desarrollados en los análogos naturales de escape.
- ix) La viabilidad tecnológica de almacenar permanentemente CO<sub>2</sub> en yacimientos no explotables de carbón y ricos en CH<sub>4</sub>, previa fracturación inducida de las capas.
- x) A ayudar también, como los análogos naturales, a eliminar las barreras económicas, administrativas y sociales para iniciar futuras iniciativas para almacenar CO<sub>2</sub> en el medio geológico.

Toda esta información debe canalizarse de manera que se puedan cubrir cuatro grandes objetivos:

- 1) Seleccionar las técnicas de exploración de almacenes y de inyección más favorables para asegurar el almacenamiento de CO<sub>2</sub> a largo plazo.

- 2) Diseñar y desarrollar las técnicas de monitorización más adecuadas para el seguimiento del comportamiento del CO<sub>2</sub> en profundidad y para la detección de los posibles escapes hacia la superficie.
- 3) Predecir la seguridad y los riesgos del AGP-CO<sub>2</sub> a largo plazo.
- 4) Informar y sensibilizar a la opinión pública sobre las garantías de seguridad que ofrece esta alternativa de eliminar los gases de efecto invernadero.

## 7. REFERENCIAS

- Albert, J. F., Corominas, J., París, C.; 1979. Estudio hidrogeológico de los manantiales y su aplicación geológica; caso de las aguas termales, carbónicas y sulfhídricas de Cataluña. *Acta Geológica Hispánica*, **14**, 391-394.
- Álvarez-Valero A. M. y Kriegsman L. M.; 2007. Crustal thinning and mafic underplating beneath the Neogene Volcanic Province (Betic Cordillera, SE Spain): evidence from crustal xenoliths. *Terra Nova*, **19**, 266–271.
- Arthaud, F.; Dazy, J.; Grillot, J.C.; 1994. Distribution of deep carbon dioxide in relation to the structure and tectonic evolution of south-east France. *Geodinamica Acta* **7(2)**:86-102.
- Auqué, L. F.; Gimeno, M. J.; Gómez, J. B.; Acero, P.; 2008. Aspectos Geoquímicos del Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>: Síntesis Bibliográfica y Aproximación desde el estudio de Análogos Naturales. Informe Interno del Grupo de Modelización Geoquímica del Dpto. de Geología de la Universidad de Zaragoza, 138 pp.
- Ball, J.W.; Nordstrom, D.K.; 1991. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey, Open-File Report 91-183, 189 pp.
- Bowden, A.R.; Rigg, A.; 2004. Assessing Reservoir Performance Risk in CO<sub>2</sub> Storage Projects. Proceedings 7<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Technologies, GHGT-7, Paper 13-4. Vancouver.
- Cerón, J.C., Pulido-Bosch, A., Sanz de Galdeano, C., 1998. Isotopic identification of CO<sub>2</sub> from a deep origin in thermomineral waters of southeastern Spain. *Chem. Geol.* **149**: 251-258.
- Cerón, J.C, Martín-Vallejo, M., García-Rossell, L., 2000 a. CO<sub>2</sub>-rich thermomineral groundwater in the Betic Cordilleras, southeastern Spain: Genesis and tectonic implications. *Hydrogeology Journal*, **8**, 209-217.
- Cerón, J.C, Jiménez-Espinosa, R., Pulido-Bosch, A., 2000 b. Numerical analysis of hydrogeochemical data: a case study (Alto Guadalestín, southeast Spain). *Applied Geochemistry* **15**, 1053-1067.
- Cesare, B., Gomez-Pugnaire, M.T. and Rubatto D., 2003. Residence time of S-type anatectic magmas beneath the Neogene Volcanic Province of SE Spain: a zircon and monazite SHRIMP study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **146**, 28–43.
- Chapman, N. A., McKinley, I. G., Smellie, J. A. T., 1984. The potential of natural analogues in assessing systems for deep disposal of high-level radioactive waste. SKB Technical Report, TR 84-16, SKB, Stockholm, Sweden; Nagra Technical Report, NTB 84-41, Nagra, Wettingen, Switzerland; EIR Technical report, N° 545.
- Chebotarev, I. I.; 1955. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **8**, 137-170.
- Clotet, M. T. ; 1989. Les fonts picants de la Vall d'Aro. Universitat Autònoma de Barcelona. Tesi de Llicenciatura (inèdit).
- Côme, B., Chapman, N. A. ; 1986. Natural analogue working group, 1<sup>st</sup> meeting, Brussels, November 1985. CEC Nuclear Science and Technology Report, EUR 10315, CEC Luxembourg.
- Cook, P. J., Rigg, A., Bradshaw, J.; 2000. Putting it back where it came from: Is geological disposal of carbon dioxide an option for Australia? *APPEA Jour.*, **40** (1), 654-666.
- Craig, H; 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* **133**, 1702-1703.
- Crossey, L. J., Frost, B. R., Surdam, R. C.; 1984. Secondary porosity in laumontite-bearing sandstones. In: McDonald, D. A. and Surdam, R.C. Eds. *Clastic Diagenesis*. AAPG, Memoir 37, 225-238.



- Czernichowski-Lauriol, I.; Sanjuan, B.; Rochelle, C.; Bateman, K.; Pearce, J.; Blackwell, P.; 1996. Inorganic Geochemistry. In: S. Holloway (ed.) The underground disposal of carbon dioxide. Final Report of Joule II Project. N° CT92-0031.
- Damen, K., Faaij, A., Turkenburg, W.; 2003. Health, safety and environmental risks of underground CO<sub>2</sub> sequestration. Overview of mechanisms and current knowledge. Report NWS-E-2003-30. ISBN 90-393-3578-8. Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation. Department of Science, Technology and Society. Utrecht University. The Netherlands. 28 pp.
- Delgado, A.; 1994. Estudio isotópico de los procesos diagenéticos e hidrotermales relacionados con la génesis de bentonitas (Cabo de Gata, Almería). Tesis Doctoral Univ. Granada. 413 pp.
- Delgado, A.; Reyes, E.; 1996. Oxygen and hydrogen isotope composition in clay minerals: a potential single-mineral geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60, 4285-4294.
- Delgado, A.; Reyes, E.; Guardiola, J. L.; García-Rosell, L.; Granados, A.; Rodríguez, A.; 2008. Escenarios de escape de CO<sub>2</sub>: análogos naturales del SE de la Península Ibérica. Informe Interno CSIC. Grupo de Biogeoquímica de Isótopos Estables (EEZ, Granada) 33 pp.
- De Toledo, F. O.; Arqued, V.; 1990. Estudio de los recursos hidráulicos subterráneos de los acuíferos relacionados con la provincia de Zaragoza. Unidad Hidrogeológica 43, "Sierra del Solorio. MOPU, 09.803.183/0411, 224 pp.
- Delany, J.; Lundeen, S.; 1990. The LLNL Thermodynamic Database. Lawrence Livermore National Laboratory.
- Fournier, R.O.; 1977. A review of chemical and isotopic geothermometers for geothermal systems. Proceedings of the Symp. on Geothermal Energy. Cento Scientific Programm, Ankara, pp. 133-143.
- Fouillac, C.; 1983. Chemical geothermometry in CO<sub>2</sub>-rich thermal waters. Example of the French Massif Central. *Geothermics* 12, No. 2/3: 149-160.
- Fouillac, C.; Fouillac, A.M.; Cherry, L.; 1991. Isotopic studies of deep and surface waters in the French Massif Central. In: IAEA (eds) Proc. International Symposium Isotope Tech. Water Resources Development, Vienna, 646-648.
- Freeze, R.A.; Cherry, J.A.; 1979. Groundwater. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 604 pp.
- Friedman, I; O'Neil, J.R.; 1977. Compilation of stable isotope fractionation of geochemical interest. Data of geochemistry, 6th edn. US Geological Survey Profesional Paper 440-KK.
- García-Guinea, J., Morales, S., Delgado, A., Recio, C., Calaforra, J.M.; 2002. Formation of gygantic gypsum crystals. *J. of the Geol. Soc. Lond.* 159:347-350.
- Garfield, E.; 1989. Creativity and science. Part 2. The process of scienfic discovery. *Curr. Cont.* 45, 3-9.
- Gat JR y Carmi, I.; 1970. Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. *Journal of Geophysical Research* 64:2928-2937
- Holton, G.; 1975. On the role of themata in scientific thought. *Science* , 188, 328-334.
- Hutcheon, I., Oldershaw, A., Ghent, E. D.; 1980. Diagenesis of Cretaceous sandstones of the Kootenay Formation at Elk Valley (Southern British Columbia) an Mt Allen (Southwestern Alberta). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, (1), 629-645.
- IAEA, 1989. Natural analogues in performance assessments for the disposal of radioactive wastes. IAEA Technical Report. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 304 pp.
- IGME, 1971 a. Mapa Geológico de España. E. 1:200.00. Síntesis de la cartografía existente. Hoja n° 31 (Soria)
- IGME, 1971 b. Mapa Geológico de España. E. 1:200.00. Síntesis de la cartografía existente. Hoja n° 39 (Sigüenza)

- IGME, 1971 c. Mapa Geológico de España. E. 1:200.00. Síntesis de la cartografía existente. Hoja nº 40 (Daroca)
- IGME, 1980 a. Informe hidrogeológico del subsistema acuífero Sierra del Solorio (Sistema acuífero 57)
- IGME, 1980 b. Mapa Geológico de España. E. 1:200.000. Síntesis de la cartografía existente. Hoja nº 32 (Zaragoza)
- IGME, 1982. Estudio de las manifestaciones termales de Extremadura, Salamanca, Aragón y Rioja, orientados a su posible explotación como recursos geotérmicos. Memoria. Tomo II.
- IGME, 1987. Estudio de detalle del borde septentrional de la Sierra del Solorio (Sistema acuífero 57)
- Kharaka, Y. K.; Gunter, W. D.; Aggarwal, P. K.; Perkins, E. H.; DeBraul, J. D.; 1988. SOLMINEQ.88; a computer program for geochemical modeling of water-rock interactions. Water-Resources Investigations Report, 88-4227, 420 pp.
- López-Ruiz, J.; Cebriá, J. M.; Doblas, M.; 2002. Cenozoic vulcanism. I. The Iberian Peninsula. In: Gibbons, W. y Moreno, T. Eds. The Geology of Spain. The Geological Society, London, 417-438.
- Magoon, L. B., Dow, W. G.; 1994. The petroleum system. The petroleum system; from source to trap. AAPG Memoir 60, 3-24.
- Martínez, R. ; Suárez, I.; Zapatero, M. A.; Campos, R.; Pérez del Villar, L.; 2008. Análogos Industriales del Almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Informes Técnicos Ciemat, 1145, 70 pp.
- Michard, G. ; Ouzounian, G. ; Fouillac, C.; Sarazin, G. ; 1979. Còntrol des concentrations d'aluminium dissous dans les eaux des sources thermales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 147-155.
- McKinley, I. G.; 1989. Applying natural analogues in predictive performance assessment. Unpublished Nagra Internal Report, Wettingen, Switzerland
- Miller, W. M.; 1996. The value of natural analogues. In: von Maravic H. and Smellie (eds.) Natural analogue working group, 6<sup>th</sup> meeting, Santa Fe, September 1994. CEC Nuclear Science and Technology Report, EUR 16761, 23-31, CEC, Luxembourg.
- Miller, W. M., Alexander, R., Chapman, N., McKinley, I., Smellie, J.; 2000. Geological disposal of radioactive wastes and natural analogues. Lessons from Nature and Archaeology. Waste Management Series. Vol. 2. Pergamon, 316 pp.
- París, C., Albert-Beltran, J. F.; 1976. Sobre la génesis de las aguas carbónicas de la provincia de Gerona. *Acta Geológica Hispánica*, **XI**, **5**, 124-128.
- Parkhurst, D. L.; Appelo, C.A.J.; 1999. User's Guide to PHREEQC (Version 2), a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water Resources Research Investigations Report 99-4259, 312 pp.
- Pearce, J. M., Rochelle, C.; 1999. CO<sub>2</sub> storage : mineral reactions and their influences on reservoir permeability. A comparison of laboratory and field studies. In: Riemer, P., Eliasson, B., and Wokaun, A., eds. Greenhouse Gas Control Technologies, Elsevier, 1087 pp.
- Pearce, J. M., Holloway, S., Wacker, H., Nelis, M.K., Rochelle, C., Bateman, K.; 1996. Natural occurrences as analogues for the geological disposal of carbon dioxide. *Energy Converse and Management*, **37**, 6-8.
- Pérez, N.M.; Nakai, S.; Wakita, H.; Albert-Bertrán, J. F., Redondo, R.; 1996. Preliminary results on <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He isotopic ratios in terrestrial fluids from Iberian Peninsula: seismotectonic and neotectonic implications. *Geogaceta* **20-4**, 830-833.
- Pérez del Villar, L.; Pelayo, M.; Recreo, F.; 2007 a. Análogos naturales del Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>: (Fundamentos, Ejemplos y Aplicaciones para la predicción de Riesgos y la Evaluación del Comportamiento a Largo Plazo) Informes técnicos Ciemat, 1120, 84 pp.

Pérez del Villar, L.; Pelayo, M.; Recreo, F.; 2007 b. Análogos naturales del Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>: (Fundamentos, Ejemplos y Aplicaciones para la predicción de Riesgos y la Evaluación del Comportamiento a Largo Plazo) XII Congreso Internacional de Energía y Recursos Minerales. Área 1-Energía. Sección 1. 5. Captación y Almacenamiento de gases de Efecto Invernadero, 18 pp.

Petit, J. C.; 1992. Reasoning by analogy : rational foundation of natural analogue studies. *Appl. Geochem.* Supplementary Issue, **1**, 9-12.

Piqué, À.; Canals, À.; Grandia, F.; 2005. Geología y geoquímica del área geotérmica de Caldes de Malavella (Girona): hidrotermalismo del Neógeno a la actualidad. *Macla* **3**, 159-160.

Piqué, À.; Grandia, F.; Canals, À.; (in prep.) Geology and geochemistry of the low enthalpy geothermal field of Caldes de Malavella (NE Spain).

Platt, J.P., Soto, J.I., Whitehouse, M.J., Hurford, A.J., Kelley, S.P.; 1998. Thermal evolution, rate of exhumation, and tectonic significance of metamorphic rocks from the floor of the Alboran Extensional Basin, Western Mediterranean. *Tectonics* **17**, 671–689.

Plummer, L.N.; Busby, J.F.; Lee, R.W.; Hanshaw, B.B.; 1990. Geochemical modeling of the Madison Aquifer in Parts of Montana, Wyoming and South Dakota. *Water Resources Res.*, **26**, 1981-2014

Redondo, R., Yelámos, J. G.; 2000. Hidrogeoquímica convencional e isotópica de las aguas carbónicas de Cataluña. *Geogaceta*, **28**, 121-124.

Root-Bernstein, R. S.; 1988. Setting the stage for discovery: breakthroughs depend on more than luck. *The Sciences* **28**, 26-34.

Sánchez Navarro, J. A.; De Leiva, J; Martínez Gil, F. J.; 1987. Hidroquímica de las manifestaciones termales en la Provincia de Zaragoza: consideraciones genéticas. III reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del territorio. Valencia, Febrero, 1987.

Solé-Sabaris, Ll.; 1946. Características hidrogeológicas de los manantiales carbónicos de Gerona, llamadas "Fonts Picants". *Anales del Instituto de Estudios Gerundenses*, **1**, 236-269.

Solé-Sabaris, L.I., Llopis-Lladó, N.; 1939. Terminación septentrional de la cordillera Costero Catalana. *Assoc. Est. Geol. Medit. Occid.* **6** (1), 87 pp.

Stevens, S. H., Pearce, J. M.; Rigg, A. J.; 2001. Natural analogs for geological storage of CO<sub>2</sub>: an integrated global research program. In: 1<sup>st</sup> national conference on carbon sequestration U.S. department of energy. National Energy Technology Laboratory, May 15-17, 2001. Virginia (EEUU).

Surdam, R. C., Boese, S. W., Crossey, L. J.; 1984. The chemistry of secondary porosity. In: McDonald, D.A. and Surdam, R. C. (Eds.) *Clastic Diagenesis*. AAPG Memoir 37, 127-150.

Tagirov, B., Schott, J.; 2001. Aluminum speciation in crustal fluids revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65-21**, 3965-3992.

Thorstenson, D.C.; Parkhurst, D.L.; 2002. Calculation of individual isotope equilibrium constants for implementation in geochemical models. Water-Resources Investigations Report 02-4172. United States Geological Survey, 135p

Tóth, J.; 1995. Hydraulic continuity in large sedimentary basins. *Hydrogeology Journal* **3-4**, 4-16.

Vehí, M.; 2001. Geologia ambiental de la depressió de la Selva. Tesis doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, 274 pp.

Vilanova, E.; 2001. Dinàmica del sistema hidrogeològic del massís de les Gavarres i àrees adjacents. Universitat de Barcelona. Tesis de llicenciatura. 193 pp.

Vilanova, E.; 2004. Anàlisi del sistema de flux a l'àrea Gavarres-Selva-Baix Empordà. Proposta de model hidrodinàmic regional. Universitat Autònoma de Barcelona. PhD dissertation, 334 pp.

Vilanova, E.; Grandia, F.; Domènech, C.; Martell, M.; Duro, L.; 2008. Metodologías de estudio de análogos naturales de escape de CO<sub>2</sub> en la cuenca neógena de La Selva (Girona). Informes Internos AMPHOS<sup>21</sup> 77 pp.

Zhang, Y, Oldenburg, C.M., y Benson, S. M.; 2004. Vadose Zone Remediation of Carbon Dioxide Leakage from Geologic Carbon Dioxide Sequestration Sites. *Vadose Zone Journal* 3:858-866.

