

Análogos Naturales del Almacenamiento
Geológico de CO₂ (Fundamentos,
Ejemplos y Aplicaciones para la
Predicción de Riesgos y la Evaluación
del Comportamiento a Largo Plazo)

L. Pérez del Villar
M. Pelayo
F. Recreo

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://publicaciones.administracion.es>

Depósito Legal: M -14226-1995
ISSN: 1135 - 9420
NIPO: 654-07-020-3

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S54

ENVIRONMENT; CARBON DIOXIDE; GREENHOUSE GASES; STORAGE;
UNDERGROUND DISPOSAL; LONG-TERM BEHAVIOUR; LEAKAGE; MONITORING;
NATURAL RESERVOIRS; NATURAL ANALOGUE; PERFORMANCE ASSESSMENT.

Análogos Naturales del Almacenamiento Geológico de CO₂
(Fundamentos, Ejemplos y Aplicaciones para la Predicción de Riesgos y la Evaluación del
Comportamiento a Largo Plazo)

Pérez del Villar, L.; Pelayo, M.; Recreo, F.

84 pp. 10 figs. 64 refs.

Resumen:

Actualmente está internacionalmente aceptado que el almacenamiento geológico profundo es el método óptimo para reducir las emisiones a la atmósfera del CO₂ 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.

Entre las formaciones geológicas consideradas como más favorables para almacenar el CO₂ están los campos de petróleo o gas agotados, acuíferos salinos profundos y los yacimientos de carbón no explotables. Uno de los principales objetivos de los proyectos de I+D relacionados con el almacenamiento de CO₂ es evaluar las tasas de fuga en las diferentes formaciones geológicas anteriormente consideradas. Para ello, es necesario aumentar el conocimiento sobre la interacción entre el CO₂ y la roca almacén, los materiales de sellado, así como las vías de migración del CO₂ y la resistencia de los materiales que recubren la formación favorable. El conocimiento de las tasas de fuga de CO₂ es imprescindible para cuantificar los efectos sobre los seres humanos, animales, ecosistemas y la calidad del agua. Para alcanzar estos objetivos, el estudio de los análogos naturales resulta muy útil para conocer con detalle las tasas de fuga, las vías de migración del CO₂, los procesos físicos, químicos y mineralógicos de interacción, a largo plazo, entre el CO₂ y las rocas almacén y confinamiento, así como los efectos sobre las aguas subterráneas y ecosistemas.

En este informe se ha tratado de resumir las características principales de los yacimientos y manifestaciones superficiales de CO₂, análogos a un almacenamiento geológico profundo y a los procesos de escape, estudiados en EEUU, Europa y Australia, con el fin de extraer las aplicaciones para la predicción de riesgos y la evaluación del comportamiento a largo plazo, mediante el establecimiento de modelos conceptuales y numéricos que permitan validar los modelos de predicción del comportamiento de un almacenamiento geológico de CO₂; el diseño y desarrollo de técnicas de monitorización adecuadas para el seguimiento del comportamiento del CO₂ después de la inyección y para la detección de los posibles escapes hacia la superficie, así como para informar y sensibilizar a la opinión pública sobre las garantías de seguridad que ofrece esta alternativa de eliminación de los gases de efecto invernadero, a la luz de los sistemas naturales análogos. Finalmente, se proponen una serie de análogos naturales de escape de CO₂ susceptibles de ser estudiados en España.

Natural Analogues of CO₂ Geological Storage
(Foundations, Examples and Applications for Long-Term Risk Prediction and the
Performance Assessment)

Pérez del Villar, L.; Pelayo, M.; Recreo, F.

84 pp. 10 figs. 64 refs.

Abstract:

Geological storage of carbon dioxide is nowadays, internationally considered as the most effective method for greenhouse gas emission mitigation, in order to minimize the global climate change universally accepted. Nevertheless, the possible risks derived of this long-term storage have a direct influence on its public acceptance.

Among the favourable geological formations to store CO₂, depleted oil and gas fields, deep saline reservoirs, and unminable coal seams are highlighted. One of the most important objectives of the R&D projects related to the CO₂ geological storage is the evaluation of the CO₂ leakage rate through the abovementioned geological formations. Therefore, it is absolutely necessary to increase our knowledge on the interaction among CO₂, storage and sealing formations, as well as on the flow paths and the physical resistance of the sealing formation. The quantification of the CO₂ leakage rate is essential to evaluate the effects on the human and animal health, as well as for the ecosystem and water quality. To achieve these objectives, the study of the natural analogues is very useful in order to know the natural leakage rate to the atmosphere, its flow paths, the physical, chemical and mineralogical modifications due to the long-term interaction processes among the CO₂ and the storage and sealing formations, as well as the effects on the groundwaters and ecosystems.

In this report, we have tried to summarise the main characteristics of the natural reservoirs and surficial sources of CO₂, which are both natural analogues of the geological storage and CO₂ leakage, studied in EEUU, Europe and Australia. The main objective of this summary is to find the possible applications for long-term risk prediction and for the performance assessment by means of conceptual and numerical modelling, which will allow to validate the predictive models of the CO₂ storage behaviour, to design and develop suitable monitoring techniques to control the CO₂ behaviour after injection and to detect the probable leakages to the atmosphere. Likewise, the safety guarantees of the geological storage of the greenhouse emissions, taking into account the natural analogues, must be made easily accessible to the public to raise public participation and awareness. Finally, the study of several Spanish natural analogues of the CO₂ leakage is proposed.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ESTUDIO POR ANALOGÍA.....	6
2. 1. El conocimiento por analogía	6
2. 2. El concepto y estudio de los análogos naturales	9
2. 3. La percepción de los estudios sobre análogos naturales	11
3. ANÁLOGOS NATURALES DE UN ALMACENAMIENTO	
GEOLÓGICO DE CO₂	14
3. 1. Análogos naturales en EEUU	16
3. 1. 1. <i>St. Johns-Springerville Dome</i>	16
3. 1. 2. <i>Bravo Dome</i>	22
3. 1. 3. <i>Otros análogos en EEUU</i>	27
3. 2. Análogos naturales en Europa	28
3. 2. 1. <i>Montmiral (Francia)</i>	29
3. 2. 2. <i>Messokampos (Cuenca Florina, Grecia)</i>	34
3. 2. 3. <i>San Vittorino (Italia)</i>	39
3. 2. 4. <i>Latera (Italia)</i>	42
3. 2. 5. <i>Ciampino (Italia)</i>	43
3. 2. 6. <i>Otros análogos en Europa</i>	47
3. 3. Análogos Naturales en Australia	51
3. 3. 1. <i>Análogos naturales en la cuenca de Otway</i>	51
3. 3. 2. <i>Otros análogos australianos</i>	63
4. RESUMEN E IMPLICACIONES PARA EL ALMACENAMIENTO	
GEOLÓGICO DE CO₂.....	65
5. ANÁLOGOS NATURALES EN ESPAÑA	72
6. REFERENCIAS	77

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente está internacionalmente aceptado que el almacenamiento geológico profundo es el método óptimo para reducir las emisiones a la atmósfera del CO₂ 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, salud y medio ambiente, 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 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. En general, el tipo de formación geológica en la que se pretenda inyectar y almacenar el CO₂ es crucial para identificar y evaluar los riesgos, entre los que cabe resaltar los derivados de las posible fugas hacia la superficie.

Entre las formaciones geológicas consideradas como más favorables para almacenar el CO₂ están las petrolíferas, generalmente bien estudiadas y seguras por haber sido almacenes naturales de petróleo, gases e incluso CO₂, durante millones de años. Sin embargo, aunque una pérdida espontánea y a gran escala de CO₂ 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 CO₂ son los acuíferos salinos profundos y las capas no explotables de carbón. Sin embargo, el riesgo de fuga del CO₂ desde un acuífero salino profundo puede ser elevado si se tiene en cuenta, como se explicará más adelante, su gran capacidad de almacenamiento

y la falta de experiencia sobre la resistencia de su confinamiento. Sin embargo, una vez que el CO_2 estuviese completamente disuelto en el agua, no son previsibles grandes fugas porque no existiría CO_2 libre.

Las capas de carbón han contenido CH_4 durante millones de años y, además, el CO_2 es adsorbido más fácilmente que dicho hidrocarburo al que desplaza, así que el riesgo de que se produzcan escapes de CO_2 es, en principio, bajo.

De acuerdo con lo anterior, uno de los principales objetivos de los proyectos de I+D relacionados con el almacenamiento de CO_2 es evaluar las tasas de fuga de CO_2 en las diferentes formaciones geológicas anteriormente consideradas. Para ello, es necesario aumentar el conocimiento sobre la interacción entre el CO_2 y la roca almacén, los materiales de sellado y los recubrimientos de los sondeos, así como las vías de migración del CO_2 y la resistencia de los materiales que recubren la formación favorable. El conocimiento de las tasas de fuga de CO_2 es imprescindible para cuantificar los efectos sobre los seres humanos, animales, ecosistemas y la calidad del agua.

Aunque la mayoría de los proyectos de investigación dedicados al estudio de los riesgos del almacenamiento geológico del CO_2 están actualmente en vigor y su finalización está prevista para los próximos años, todos ellos incluyen, como objetivos primordiales, los problemas relacionados con las fugas, la resistencia de los materiales de sellado y de los sondeos, la interacción entre el CO_2 y las rocas almacén y de sellado y las posibles vías de migración del CO_2 .

Las formaciones geológicas anteriormente mencionadas están siendo estudiadas en EEUU, Europa y Australia, desarrollándose en paralelo varios programas de investigación sobre análogos naturales e industriales del almacenamiento geológico de CO_2 .

Los análogos naturales resultan muy útiles para alcanzar un mayor grado de conocimiento sobre las tasas de fuga, las vías de migración del CO_2 , los procesos físicos, químicos y mineralógicos de interacción, a largo plazo, entre el CO_2 y las rocas

del almacén y confinamiento, así como los efectos sobre las aguas subterráneas y ecosistemas.

Los análogos industriales, que son aquellas zonas en las que se está inyectando CO₂ para recuperar petróleo o gas natural de yacimientos muy esquilados, ofrecen la oportunidad de estudiar el comportamiento del CO₂ en el almacenamiento geológico, las fugas a través de los pozos abandonados y el riesgo asociado a la propia inyección del CO₂.

Por otra parte, la monitorización para detectar fugas de CO₂ y para estudiar el comportamiento de éste en el almacenamiento juega un papel primordial en todos los programas de I+D en curso. Sin embargo, aunque las técnicas de monitorización permiten estudiar el movimiento del CO₂ en el almacenamiento y detectar el CO₂ en el aire, agua y suelos, resulta difícil cuantificar las fugas de CO₂ desde el almacenamiento, lo que se debe a problemas de resolución de las técnicas empleadas. Por ello, son varios los programas de I+D que investigan las posibilidades de combinar diferentes técnicas para optimizar e incrementar la resolución de los métodos de monitorización.

Los yacimientos de CO₂ se asemejan a los yacimientos de hidrocarburos y 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 importancia capital para que la opción de almacenar el CO₂ en el medio geológico tenga éxito. Los problemas que se plantean son aquellos que están relacionados con los efectos de las altas concentraciones de CO₂ sobre la mineralogía y las características físicas del sistema de almacenamiento, ya que, si bien se han publicado estudios sobre la interacción entre el CO₂ y minerales durante la diagénesis 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 CO₂ que puedan servir como análogos naturales de un almacenamiento. En este sentido, resulta esencial conocer cómo interacciona el CO₂ con las rocas y los fluidos profundos para asegurar la integridad de un almacenamiento y predecir el destino último del CO₂.

Sin embargo, la relación de analogía entre las acumulaciones naturales y el almacenamiento geológico de CO₂ está poco definida, por lo que, para orientar este tema, resulta útil considerar las acumulaciones naturales de CO₂ de una manera semejante a las acumulaciones de hidrocarburos. Así, el CO₂ 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 CO₂ y predecir así su comportamiento *in situ*, se ha propuesto el concepto de “Sistema CO₂” 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 CO₂” incluye la fuente del CO₂, la duración de su generación, el tiempo consumido y el camino seguido durante su migración, y los sellos y trampas que impiden que el CO₂ migre hacia la superficie. Este concepto puede ayudar a predecir cómo se comportará el CO₂ cuando se almacene en una formación geológica. Un aspecto importante para el almacenamiento de CO₂ es documentar la duración de la formación del CO₂ natural y de la migración hacia la trampa y, por lo tanto, determinar el tiempo que puede permanecer el CO₂ en una formación geológica. Este tiempo puede indicar si el CO₂ puede permanecer en una formación geológica durante miles de años, que es el mínimo admitido en los programas de almacenamiento geológico de dicho gas. Determinando la fuente del CO₂ y la formación geológica en la que está atrapado, se puede identificar el camino seguido por el CO₂, 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 CO₂ sobre la formación geológica durante la migración y después del último almacenamiento.

La fuente del CO₂ 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. % CO₂) es útil para determinar la fuente del CO₂. El análisis isotópico del C estable se

utiliza para determinar la fuente del CO_2 y para conocer los campos productivos de CO_2 que pertenecen al mismo sistema. Generalmente, el CO_2 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_2 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 los gases nobles, particularmente los de He, Ne y Xe, que son elementos traza típicos de las acumulaciones naturales de CO_2 , 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_2 procedente de las primeras tiende a estar enriquecido en ^3He con relación al ^4He . Además, la relación $\text{CO}_2/^3\text{He}$ puede usarse como otro trazador del CO_2 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_2 ”. A la inversa, identificando la dirección de la migración, se puede contribuir a identificar la localización de la fuente del CO_2 .

Por lo que se refiere a la duración de la generación y migración del CO_2 , las inclusiones fluidas pueden proporcionar datos que permiten acotar la duración de la migración del gas en los campos. Si las inclusiones fluidas ricas en CO_2 están en las zonas de crecimiento de los minerales diagenéticos o en las micro-fracturas selladas, las relaciones de corte entre las alineaciones de dichas inclusiones pueden usarse para determinar la cronología relativa de la recarga del CO_2 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 de los almacenamientos geológicos profundos de los 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 los 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 anteriormente 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

Parece razonable 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, en contraste con la derivada de los métodos inductivos y deductivos, sobre los que esencialmente se fundamenta la ciencia. Sin embargo, en opinión de otros investigadores (e.g. 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 la investigación científica, 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 CO₂. 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 de 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 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, 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_2 , como por ejemplo la recuperación de petróleo favorecida mediante la inyección de CO_2 (CO_2 enhanced oil recovery o CO_2 -EOR).

Al igual que los yacimientos de U pueden ser excelentes análogos naturales del almacenamiento de RRAA, los análogos naturales del almacenamiento geológico de CO_2 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 aquellos 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 CO₂ no siempre reúnen todas las características necesarias para ser análogos integrales de un almacenamiento de CO₂, pero algunos de los procesos mineralogénicos, geoquímicos, físicos y fisicoquímicos que en ellos se observan pueden ser análogos a los que se pueden esperar en un almacenamiento de CO₂.

2. 3. La percepción 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 CO₂. 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, 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 modelación de procesos y de la evaluación del comportamiento han ido incrementándose, particularmente desde que el “Natural Analogue Working Group (NAWG)” publicó (Còme 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 de 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 CO₂

Ante la imposibilidad de evaluar los efectos que pueden producirse a largo plazo al almacenar CO₂ en una formación geológica, los almacenes naturales o yacimientos de CO₂, 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 CO₂ de origen industrial, están siendo intensamente estudiados para orientar las cuestiones técnicas y políticas 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 CO₂ sobre el almacén, y sobre las tecnologías de campo y monitorización que pueden adoptarse para el almacenamiento geológico de dicho gas.

Una de las formas de encontrarse el CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ existentes en el mundo (Fig. 1), las reacciones experimentales entre el CO₂ con las rocas almacén (Pearce y Rochelle, 1999) y las evaluaciones preliminares de los campos comerciales de CO₂ en EEUU (Stevens et al., 2000). Recientemente se ha iniciado el estudio coordinado de numerosos análogos naturales en Estados Unidos, 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 CO₂ in the Geological Environment), para el europeo; y **GEODISC**, para el australiano.



Fig. 1. Ejemplos de acumulaciones naturales de CO₂ 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 CO₂.

En el programa de EEUU, liderado por “Advanced Resources International, Inc.” (ARI), se están evaluando los grandes campos comerciales de CO₂ en EEUU. Las industrias asociadas: “Kinder Morgan”, “Ridgeway” y “Denbury Resources” están aportando datos geológicos y técnicos de sus grandes campos de CO₂, 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 CO₂, los efectos geoquímicos y mineralógicos del CO₂ sobre la roca almacén, y sobre las operaciones, seguridad, y costes de la manipulación y distribución del CO₂.

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 CO₂ en Europa, algunos de los cuales afloran en superficie, por lo que dan ideas de los efectos del CO₂ sobre el medio geológico superficial y la actividad humana en regiones densamente pobladas. Los campos de CO₂ 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 del yacimiento de CO₂ 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 CO₂. Uno de los 10 proyectos integrados en este programa es el estudio de algunos campos de CO₂ natural para entender mejor la generación de este gas, su migración y acumulación.

3. 1. Análogos naturales en EEUU

En los Estados Unidos actualmente se están estudiando seis grandes campos de CO₂ como análogos naturales: *St. Johns-Springerville*, localizado entre Arizona y Nuevo Mexico, *Bravo Dome*, *McElmo Dome* y *Sheep Mountain*, localizados al SW de EEUU; *Jackson Dome* en Mississippi y *Labarge* en Wyoming. Todos, excepto Jackson Dome, se encuentran en la región del Colorado Plateau–Sector Sur de las Montañas Rocosas (Fig. 2), dónde existen numerosas acumulaciones de gases enriquecidos en CO₂. Las concentraciones de CO₂ frecuentemente son mayores del 98 %, lo que indica que pueden ser excelentes análogos para estudiar los efectos, a largo plazo, del almacenamiento geológico de CO₂ (Allis et al., 2001). Actualmente todas las acumulaciones se explotan para aumentar la producción de petróleo en yacimientos casi agotados.

En este apartado se escribirán con cierto detalle los campos de St. Johns-Springerville Dome y Bravo Dome.

3. 1. 1. St. Johns-Springerville Dome

Este campo representa un ejemplo de un almacén de CO₂ relativamente somero, ya que se encuentra a una profundidad inferior a 800 m y proporciona datos de interés sobre los

efectos del escape del CO₂ a la atmósfera, así como sobre las interacciones, a baja temperatura, entre fluidos con CO₂ y las rocas sedimentarias típicas del Colorado Plateau. Se extiende a lo largo de la frontera entre Arizona y Nuevo Méjico, ocupando

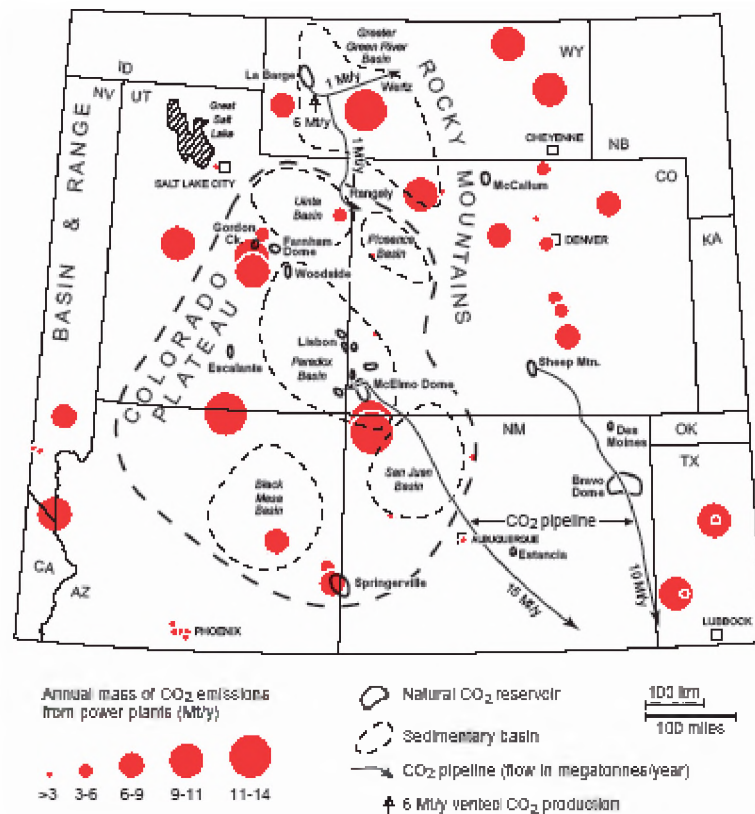


Fig. 2. Esquema de la localización geográfica de las acumulaciones naturales de CO₂, red de canalización y centros de emisión de CO₂ en la región del Colorado Plateau-Sur de las Montañas Rocosas

un área de 1800 km² (Rauzi et al., 1999), a lo largo del límite SE del Colorado Plateau. Las acumulaciones de CO₂ están muy relacionadas con un vulcanismo basáltico reciente (Sirrione, 1956; Crumpler et al., 1994), cuya edad, determinada por el método K-Ar, indica que éste empezó hace 3 Ma y se extendió hasta hace 0.3 Ma (Condit et al., 1994)

Este campo, en el que se han identificado más de 400 chimeneas y puntos de escape de CO₂, se localiza dentro de un anticlinal amplio, asimétrico y con orientación NW, en el límite NE del campo volcánico adyacente al río "Little Colorado". Las acumulaciones de gas se encuentran en rocas pérmicas depositadas discordantemente sobre un granito

precámbrico. La falla “Coyote Wash”, con dirección NW, ha desviado las rocas del Pérmico, determinando así el límite de las zonas productivas del campo.

Las acumulaciones de CO₂, generalmente localizadas a menos de 800 m de profundidad, son discontinuas por la presencia de fracturas, la distinta permeabilidad de las capas, y la existencia de estratos impermeables de anhidrita y argilitas, las cuales actúan como los sellos de dichas acumulaciones gaseosas. Éstas se localizan fundamentalmente en los miembros “Fort Apache Limestone”, “Big A Butte” y “Amos Wash” de la formación Supai (Rauzi, 1999). El primero consiste en limolitas rojas y dolomías, selladas por anhidrita. El segundo está formado por cinco estratos de anhidrita dentro de una secuencia de limolitas rojas con dolomías subordinadas. Y el tercero es heterogéneo y está fundamentalmente constituido por argilitas, limolitas y areniscas rojas.

En la base de esta secuencia de materiales pérmicos aparecen lentejones de conglomerados, interpretados como rellenos de paleocanales, con fragmentos del granito subyacente. La existencia de acumulaciones de gas en estos lentejones sugiere que el CO₂ migró a través de las fracturas del granito.

La composición del gas procedente de algunos sondeos es la siguiente: 90 % de CO₂, 6-10 % de N₂, 0.5-0.8 % de He, y 0.1 % de CH₄ y Ar. Sin embargo, algunos sondeos producen CO₂ bastante puro. Aunque la temperatura en el yacimiento no se ha medido, no hay indicios de que existan condiciones térmicas anómalas en las zonas profundas.

Los tramos estudiados de algunos sondeos muestran la existencia de una gran variedad de ambientes dentro del yacimiento. Así, hay gas seco en algunas zonas, en otras el CO₂ está líquido, otros tramos contienen mezclas de agua y gas en proporciones variables, mientras que otros son improductivos.

El origen del CO₂ del campo de Springerville-St. Johns todavía no se conoce. Sin embargo, aunque no existen datos isotópicos, la asociación entre el campo de CO₂ y rocas volcánicas jóvenes, así como la presencia de altas cantidades de He, parece indicar que el CO₂ procede de la corteza o el manto y que ha escapado a través de fracturas profundas.

Por otra parte, en el área de Springerville-St. Johns existe una de las mayores concentraciones de depósitos de travertino y de fuentes carbónicas activas de los EEUU, los cuales cubren un área de aproximadamente 250 Km² al S y E de St. Johns. Estos depósitos son particularmente importantes en una zona de 10 km de largo entre Lyman Lake y Salado Springs, donde existen numerosas fuentes. La distribución de los depósitos de travertino y de las fuentes activas sugiere que la falla Coyote Wash influyó en la hidrología subterránea local (Crumpler et al., 1994) Ninguna de las fuentes tiene temperaturas de más de 10 °C por encima de la temperatura ambiente. Las grandes dimensiones de las capas de travertino (hasta 6,4 por 3,2 Km de extensión) y de los domos circulares (hasta 610 m de diámetro) sugieren que la historia de las fuentes activas ha sido larga (Sirriner, 1956). Se estima que el espesor de estos depósitos varía entre 3 y 20 m y, aunque su edad es incierta, Sirriner (1956) sugirió que empezaron a formarse durante el Pleistoceno tardío.

La composición química de las aguas procedentes de sondeos ha evidenciado la relación existente entre éstas y las acumulaciones CO₂, y ha permitido valorar la capacidad de las rocas almacén para secuestrar CO₂ por interacción agua/roca. La mayoría de las muestras analizadas se tomaron a una profundidad comprendida entre 100 y 500 m aproximadamente, con una temperatura *in situ* comprendida entre 20 y 30 °C. Los datos analíticos indican la existencia de aguas representativas de las acumulaciones de CO₂ y de otras aguas con características propias de localizarse inmediatamente encima de dichas acumulaciones. Además, se han localizado aguas carbónicas, químicamente muy agresivas, que han producido la disolución de rocas carbonatadas y las fracturas abiertas de las calizas de San Andrés, localizadas por encima de las acumulaciones de CO₂, así como en el miembro calizo de la Formación Supai, dentro de las propias acumulaciones (Rauzi, 1999)

Por lo que se refiere a las aguas superficiales, los datos analíticos muestran que su composición varía de manera continua entre bicarbonatadas cálcico-magnésicas a cloruradas-sulfatadas cálcico-magnésicas. Las relaciones SO₄²⁻/Cl⁻ y Ca/Mg son razonablemente constantes, lo que sugiere que las concentraciones de SO₄²⁻, Ca y Mg están determinadas por la abundancia de las rocas fuente y el equilibrio fluido/mineral,

mientras que la acidificación y neutralización causadas por el CO_2 son responsables de las variaciones en las concentraciones de HCO_3^- y Na.

Las características mineralógicas y petrográficas de la roca almacén, determinadas por el estudio detallado de muestras representativas de la Formación Supai, que se encuentra entre 420 y 825 m de profundidad, y del granito precámbrico subyacente, indican que la Formación Supai está formada fundamentalmente por limolitas de grano fino y color rojo, con intercalaciones secundarias de areniscas, argilitas, calizas y estratos de anhidrita y dolomita. Solamente las limolitas procedentes del intervalo comprendido entre 462 y 472 m tienen características mineralógicas típicas de haber interactuado con fluidos ricos en CO_2 . Estas características son: la disolución del cemento carbonatado autigénico y de los granos detríticos de feldespato, y la neoformación de dawsonita ($\text{Na Al}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) y caolinita.

La dawsonita se presenta en agregados fibroso radiados rellenando los poros más recientes de la roca. Este mineral está espacialmente asociado con plagioclasa y FdK corroídos, minerales que probablemente proporcionaron el Na y el Al para la formación de dicho carbonato.

Por otra parte, los cálculos termoquímicos sugieren que la dawsonita puede ser un mineral importante como sumidero de CO_2 en acuíferos continentales profundos, debido a que puede formarse más rápidamente que otros carbonatos (Knauss et al., 2001; Johnson et al., 2002; White et al., 2002; Xu et al., 2002; Zerai et al., 2002; Boram et al., 2003)

La caolinita es un mineral común en todas las muestras estudiadas y supone entre el 2 y el 7 % de la roca. En las muestras que contienen dawsonita, la caolinita aparece con su típica morfología en libro, con tamaño de grano grueso y también rellenando poros. Las relaciones texturales observadas entre esta caolinita y la dawsonita muestran que ambos son posteriores al cemento carbonatado sobre el que crecen, y que la caolinita se formó después de la dawsonita. Así, ambos minerales, podrían estar relacionados con el almacenamiento del CO_2 . Además, la asociación de feldespatos corroídos con la dawsonita y la caolinita sugiere que fluidos ácidos estuvieron involucrados en la formación de dichos minerales.

Relaciones texturales semejantes se han encontrado, como se verá más adelante, en cuencas australianas con acumulaciones de CO_2 (Baker et al., 1995). Según estos autores, la dawsonita se formaría a partir de las aguas intraformacionales, acidificadas y enriquecidas en HCO_3^- por la interacción con el CO_2 . Este agua pudo ser suficientemente agresiva como para disolver los feldespatos y las arcillas ílíticas, proporcionando Na y Al, especialmente de los feldespatos, que suelen estar reemplazados por dawsonita. (Baker et al., 1995; Heritsch, 1975; Wopfner y Hocker, 1987). Además, los datos isotópicos (Baker et al., 1995), indican que la dawsonita parece haberse formado a una temperatura comprendida entre 25 y 35 °C.

Para la modelización geoquímica de los procesos de interacción agua-roca se han simulado las interacciones entre las aguas de Springerville-St. Johns y las rocas siliciclásticas que almacenan el CO_2 . Los cálculos fueron realizados usando la “Geochemists Workbench” (Bethke, 1996) y la base de datos del Lawrence Livermore National Laboratory.

Los resultados, que están condicionados por la presencia de cemento carbonatado (dolomita, calcita), las evidencias de la disolución de los feldespatos y la presencia de dawsonita y caolinita tardías rellenando los poros de la roca considerada, indican que existe una relación estrecha entre los índices de saturación de los minerales en las aguas y la localización de los campos de CO_2 . Estos índices indican que todas las aguas del área de Springerville-St. Johns están sobresaturadas en calcita y dolomita, pero subsaturadas en anhidrita y yeso.

Dado que no existe información directa sobre la composición del agua involucrada en la precipitación de la dawsonita y la caolinita, se realizó una modelización a partir de un agua profunda de la zona, sobresaturada en dolomita y ligeramente subsaturada en otros carbonatos, a la que se le añadió CO_2 para reducir el pH. Los valores obtenidos indicaron que la saturación de la dawsonita se alcanzaba después de añadir 0.7 moles de CO_2 y que la fugacidad de CO_2 alcanzara 20 bares. La caolinita, sin embargo, permaneció subsaturada a lo largo de la simulación. Además, a medida que disminuía la fugacidad del CO_2 en solución, aumentaba progresivamente el índice de subsaturación en dawsonita y el de saturación en caolinita, hasta que a una fugacidad de

16 bares se alcanzó la estabilidad. El descenso adicional de la fugacidad del CO_2 produce una mayor subsaturación con respecto a la dawsonita, pero tiene poco efecto sobre la solubilidad de la caolinita.

Estos resultados son coherentes con las texturas minerales observadas en las muestras procedentes de las zonas de almacenamiento de CO_2 , en las que se observó, como se ha descrito anteriormente, que la formación de la caolinita con morfología en libro fue posterior a la de la dawsonita. Por lo tanto, parece que la presencia de la caolinita refleja una disminución en la presión del CO_2 en el medio.

Por último, se puede concluir que el campo de CO_2 de Springerville-St Johns representa un ejemplo de un almacén de gas relativamente somero que proporciona datos de interés sobre los efectos de los escapes del CO_2 a la atmósfera y sobre la interacción, a baja temperatura, entre fluidos ricos en CO_2 y las rocas sedimentarias siliciclásticas y carbonatadas típicas del Colorado Plateau.

Así, la disolución del CO_2 en las aguas locales afectó notablemente a sus características químicas y, por lo tanto, a las rocas que almacenan el CO_2 , de manera que las aguas ácidas formadas disolvieron las calizas y dolomías pérmicas, produciendo fracturas abiertas. Durante el ascenso por las fracturas, este agua perdería el CO_2 para dar lugar a los depósitos de travertino de la zona. Además, las relaciones geológicas sugieren que la formación del travertino de la zona comenzó durante el Pleistoceno tardío, después de que cesara la actividad volcánica hace 0.3 Ma (Sirrinc, 1956; Condit et al., 1994) Por ello, estos depósitos son la huella de una larga historia de la migración del CO_2 y de su escape hacia la atmósfera. Actualmente, el CO_2 gas se encuentra almacenado en las rocas siliciclásticas y carbonatadas de la región, disuelto en las aguas subterráneas en forma de HCO_3^- y, en menor cantidad, secuestrado por precipitación de minerales carbonatados como la dawsonita.

3. 1. 2. *Bravo Dome*

El campo de Bravo Dome está situado al SE de la Sierra Grande, en el NE de Nuevo México (ver Fig. 2). Cubre un área de aproximadamente 2500 millas cuadradas, y está limitado por las Cuencas de Tucumcari y Dalhart, pero separadas de ellas por grandes

fallas. Este área emergió por efecto de una fase tectónica de bloques durante el Pensilvaniense. En el Pensilvaniense medio, los sedimentos del Missisipiense y del Pensilvaniense inferior fueron totalmente desmantelados y el basamento granítico erosionado para formar las areniscas arcósicas del Pérmico inferior de Tubb, que forman la roca almacén del CO₂. Posteriormente, durante la trasgresión marina del Pérmico medio, se depositaron sobre estas areniscas las evaporitas de la Formación Yeso, formadas por una capa de anhidrita, llamada anhidrita de Cimarrón, de 20 pies de espesor, y que constituye la formación sello. Las rocas suprayacentes del Triásico, Jurásico y Cretácico fueron suavemente plegadas por la deformación Larámida (Cretáceo Superior-Terciario Inferior), dando lugar a una estructura en anticlinal tumbado “nariz estructural”, que determina la estructura, el almacén y el confinamiento para el CO₂. El volcanismo basáltico asociado con la extensión del “rift” de Río Grande y posterior a la deformación Larámida, dio lugar durante el Cuaternario a centros volcánicos localizados en las fallas NW. El CO₂, de origen volcánico y generado por la desgasificación del manto, parece que ocupó el almacén hace menos de 50.000 años. La migración del gas, durante y después de la actividad volcánica, se produjo, probablemente, a través de fracturas pensilvanienses y terciarias que afectan al basamento cristalino precámbrico. La mayor acumulación de CO₂ de este campo se localiza a una profundidad relativamente somera, entre 600 y 800 m.

La formación almacén la constituyen los llamados estratos rojos continentales (*red beds*) de las areniscas pérmicas de Tubb, similares a las de los potenciales almacenes “offshore” localizados al sur del mar del Norte y de otros almacenes “onshore” de Europa. La profundidad del techo de estas areniscas de Tubb, que están discordantemente sobre granitos, riolitas y dioritas precámbricas, varía entre aproximadamente 580 y 900 m, con una potencia media de 37 m y máxima de 91 m. Las areniscas de Tubb y la anhidrita Cimarrón suprayacente se depositaron bajo un ambiente árido a semiárido, junto a materiales procedentes de los relieves altos de la Sierra Grande.

Desde el punto de vista litológico, las areniscas Tubb varían desde arcosas maduras, de grano fino y bien clasificadas, a arcosas de grano grueso, mal clasificadas y con abundantes arcillas y limos. La plagioclasa y el feldespato potásico están presentes en la mayor parte de las muestras, aunque en cantidades variables. La primera presenta

fenómenos de corrosión, mientras que el feldespato potásico muestra un mayor desarrollo de recrecimientos autógenos. También hay fragmentos de rocas graníticas, de rocas volcánicas muy alteradas, diorita y cuarzo policristalino. Además son comunes los fragmentos de rocas sedimentarias, tales como intraclastos blandos, dolomicritas y pizarras dolomitizadas. Por último, es normal la presencia, en muchas muestras, de arcillas y limos formando la matriz de la roca, particularmente en aquellas de grano grueso.

Durante la diagénesis burial precoz, los procesos de disolución de los feldespatos y minerales ferromagnesianos originó hematites que rellena los planos de exfoliación de los minerales, tapiza los granos de la arenisca y es el responsable del color rojo típico de estas areniscas de Tubb. Además, durante este estadio precoz de la diagénesis burial se desarrolló illita, cuarzo syntaxial y recrecimientos de feldespato potásico. En este estadio también precipitaron la anhidrita y el yeso. La dolomita aparece como litoclastos, ya descritos, y como cemento poikilítico, con recrecimientos de dolomita ferruginosa. La dolomita rellena la porosidad intergranular y la porosidad secundaria debida a la disolución de los feldespatos. La calcita sólo aparece en algunas muestras como cemento intergranular.

Los cementos tardíos incluyen clorita intergranular, que rellena los poros de las muestras de grano grueso de la zona norte del campo, y la caolinita, que aparece sobre cristales de plagioclasa parcialmente corroídos. Las ceolitas aparecen como cemento muy tardío en poros-moldes y en poros intergranulares primarios y secundarios.

La secuencia paragenética de los cementos descrita anteriormente parece el resultado de la evolución química del agua intersticial de la arenisca Tubb (Nelis, 1994) Así, durante el depósito de las areniscas, las condiciones físico-químicas fueron alcalinas y oxidantes. Durante la evolución diagenética y la transgresión marina, las condiciones evolucionaron hacia más reductoras, mientras que al entrar el CO₂ en el almacenamiento las condiciones se tornaron ácidas, produciéndose la disolución de las evaporitas y los carbonatos.

En este campo, el flujo de CO₂ en los sondeos varía sistemáticamente de unas zonas a otras, siendo los más bajos hacia el NO, donde la arenisca es poco potente y pizarrosa, y

más altos hacia el SE, donde la arenisca es más masiva. En este sentido, el examen detallado de las presiones medidas en los sondeos del campo pone de manifiesto que la región puede subdividirse en áreas con presiones similares, de manera que las áreas con igual presión se corresponden aproximadamente con bloques fallados del basamento granítico precámbrico subyacente. Esto sugiere que el flujo del CO₂ del campo está controlado, al menos parcialmente, por estas fallas del basamento.

Por otro lado, existe una diferencia de presión entre los acuíferos subyacentes y las acumulaciones de CO₂, que están a presión más baja. Esto puede deberse a la precipitación de algunas fases en el límite entre el agua y el CO₂, que hace que permanezca la diferencia de presiones. Es decir, el sellado diagenético puede estar evitando el equilibrio de presiones.

El estudio petrológico mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) de muestras procedentes de zonas con y sin CO₂ indica que las rocas que contienen CO₂ son las areniscas de color rojo, pobremente laminadas, maduras y de grano muy fino. Están constituidas fundamentalmente por cuarzo detrítico, feldespato potásico y menor contenido en albita. Los granos de feldespato potásico están corroídos y algunos presentan recrecimientos autigénicos, tal como se ha descrito anteriormente. Además, presentan cantidades subordinadas de micas alteradas a hematites y arcilla, probablemente del tipo illita-esmectita, y de minerales pesados, principalmente circón y magnetita. En general, estas rocas tienen una elevada porosidad secundaria por la intensa y extensa disolución de los granos de la arenisca. La porosidad medida varía en el 12 y el 35 %, con una permeabilidad media de 20 a 60 mD. Ocasionalmente se reconocen zonas con porosidad y permeabilidad más reducida por la presencia de cementos autigénicos, como gibbsita y caolinita. Además, en algunas áreas, se observa cuarzo idiomorfo, calcita férrica autigénica, rellenando la porosidad secundaria, y yeso muy corroído.

Las areniscas exentas de CO₂ son también rojas, propias de zonas de suelo en arroyos efímeros y ambientes de lagunas de playa. Las mayores diferencias con las anteriores estriban en las proporciones relativas de minerales autigénicos, tales como la gibbsita y, particularmente, la caolinita.

Para determinar los efectos del CO_2 sobre los materiales de una potencial formación encajante, así como sobre la roca de sello, se llevaron a cabo experimentos hidrotermales en laboratorio. En estos experimentos se utilizó una arenisca similar a la de Tubb de Bravo Dome, que es la denominada arenisca Sherwood, ya que ambas proceden de capas de areniscas rojas continentales con una mineralogía detrítica similar. Los efectos observados en los experimentos de laboratorio fueron principalmente: disolución de la dolomita, los feldespatos y la anhidrita, así como la precipitación de calcita secundaria, halita y posiblemente esmectita. Igualmente, en la arenisca Tubb se ha observado la disolución de la anhidrita precoz, la dolomita y los feldespatos, por lo que estos procesos de disolución han sido atribuidos a la acción de las aguas subterráneas ricas en CO_2 .

Sin embargo, durante los experimentos hidrotermales no se formaron minerales tales como caolinita, zeolitas, y gibbsita, que están extensamente representados como cementos en las areniscas Tubb de Bravo Dome. Estos minerales, que sí parecen estar relacionados con procesos de interacción con aguas ricas en CO_2 , tanto en el almacenamiento como en la proximidad de las fracturas por las que probablemente migró el CO_2 , parecen indicar que dichos procesos de interacción fueron más avanzados en el campo de CO_2 de Bravo Dome que en los experimentos del laboratorio. Por consiguiente, serían necesarios más estudios para poder predecir los posibles procesos de interacción agua/roca que puedan ocurrir en los acuíferos usados para el almacenamiento de CO_2 y, consecuentemente, los cambios de porosidad y permeabilidad que puedan darse en la roca almacén.

A modo de conclusión, el campo de Bravo Dome constituye un análogo natural de un almacenamiento de CO_2 que reuniera las siguientes condiciones: i) situado a una profundidad próxima a los 800m, que es la mínima requerida para que el gas estuviese en estado supercrítico; ii) almacenado en areniscas arcósicas semejantes a las del Permian de la península Ibérica y sellado por la acción conjunta de materiales evaporíticos impermeables y la nariz estructural que determina el almacén; y iii) en el que se produjera un descenso importante del pH de las aguas de la formación y, en consecuencia, la disolución de las evaporitas, la dolomita y los feldespatos de la roca almacén, y la precipitación de gibbsita, caolinita y, ocasionalmente, cuarzo y calcita, que rellenan y reducen la porosidad secundaria de dicha roca.

3. 1. 3. Otros análogos en EEUU

McElmo Dome

Este campo está situado al SW de Colorado (Fig. 2), es el análogo natural mejor documentado y el campo que más CO₂ comercial suministra en el mundo. La producción de este campo es una mezcla de CO₂ líquido/gas (supercrítico) y agua. Una vez separada el agua, que es reintroducida en la formación Leadville, la mezcla bifásica de CO₂ es deshidratada, comprimida y evacuada por la red de tuberías. El campo se ha delimitado gracias a muchos datos de registros geofísicos de unos 50 sondeos, perfiles sísmicos, muestras de testigos de sondeos y de fluidos, así como a estudios de modelización del yacimiento y otros datos. El tamaño de este campo, los datos existentes y su larga historia desde su explotación, hacen de este campo un análogo natural clave de un almacenamiento geológico de CO₂ (Stevens et al., 2001)

El CO₂ de este campo se encuentra confinado en la formación Leadville del Mississipiense (Carbonífero inferior), en una unidad dolomítica de 100 m de potencia y que se localiza entre 1.800 y 2600 m de profundidad. Su estructura en domo determina un área confinada de aproximadamente 815 Km². La roca de sello es la formación salina Paradox, de edad Pensilvaniense (Carbonífero superior). Las zonas porosas de la formación son continuas, pero de espesor variable. La porosidad varía entre el 3 y el 20 %, siendo la media de 11 %. La permeabilidad media es de 23 mD, pero puede alcanzar hasta 200 mD (Allis et al., 2001). Cuando se descubrió, se estimaron unas reservas de 1,6 bt de CO₂, con una pureza del 98-99 % y con cantidades muy subordinadas de N₂ y CH₄. Aunque los datos isotópicos del C sugieren que el origen del CO₂ es inorgánico y procedente de la descomposición térmica de las calizas de Leadville (Cappa y Rice, 1995), se están realizando nuevas investigaciones a fin de conocer aproximadamente la época en que se produjo la migración y la acumulación del gas.

A pesar de que la mayor parte de los datos bibliográficos no son todavía públicos, este campo resulta ser, por sus características, un excelente análogo de un almacenamiento geológico de CO₂ en estado supercrítico y en un acuífero profundo en materiales

carbonatados, por lo que sirve de contraste con los yacimientos de CO₂ descritos anteriormente, más someros y encajados en materiales siliciclásticos.

Sheep Mountain

Este campo, situado al sur de Colorado, se comenzó a explotar en 1975 y su producción es transportada y empleada en proyectos de explotación de yacimientos agotados de petróleo. Este depósito es relativamente pequeño y puede ser el primero que se agote y, por lo tanto, sería el primer candidato para inyectar y almacenar CO₂ artificial. El CO₂ natural está almacenado en las areniscas cretácicas de la formación Dakota y en las jurásicas de la formación Entrada, localizadas entre 1000 y 1800 m de profundidad (Roth, 1983). La formación sello son sedimentos marinos del Cretácico, que están cubiertos, a su vez, por un lacolito (Allis et al., 2001) La estructura del yacimiento es compleja, con numerosos pliegues y fallas. Los problemas que esta complejidad estructural han dado para la explotación del gas, tales como los escapes a través de la roca impermeable de techo, pueden ser cruciales para el almacenamiento geológico de CO₂ en yacimientos de petróleo y gas agotados, pero estructuralmente complejos (Stevens et al., 2001)

3. 2. Análogos naturales en Europa

El proyecto que engloba el estudio de análogos naturales en Europa responde al acrónimo NASCENT (The Natural Analogue for the Storage of CO₂ in the Geological Environment), liderado por el Servicio Geológico Británico. Esta investigación se ha centrado en seis campos de CO₂, que son: Montmiral (Francia); Florina-Messokampos (Grecia); San Vitorino, Latera y Ciampino (Italia); Vorderrhöhm (Alemania), Mihályi-Répcelak y Mátradercske (Hungría) (Fig. 3) Esta investigación está proporcionando y se espera que proporcione información de los efectos del almacenamiento de CO₂ sobre la roca almacén y la de sellado, además de los mecanismos de migración hacia la superficie y sus efectos sobre las aguas subterráneas y el suelo.



Fig. 3. Localización geográfica de los análogos naturales estudiados en el proyecto NASCENT

3. 2. 1. Montmiral (Francia)

En la provincia carbónico-gaseosa perialpina francesa existen numerosas fuentes de aguas minerales ricas en CO_2 , con una relación gas/líquido mayor de 4. El basamento Hercínico del Macizo Central Francés fue afectado por la orogenia alpina (fase pirenaica), dando lugar a fallas, fosas tectónicas y volcanismo. Este basamento aflora en superficie o está cubierto por formaciones de areniscas, como en Vichy, en la fosa de Limoge, o por carbonatos, como en Perrier y Montmiral (Fig. 4)

Aunque el CO_2 tiene predominantemente un origen mantélico, puede haberse derivado también del metamorfismo térmico de carbonatos por la actividad volcánica desarrollada en algunas áreas. El CO_2 migra hacia la superficie a través de fallas terciarias y cuaternarias, aunque también se ha observado migración difusa. Así, en las zonas en las que el basamento aflora, el CO_2 sale a la superficie a través de fallas; mientras que en las zonas en las que el basamento está recubierto por formaciones sedimentarias, el gas sale a la superficie a través de fallas y por fuentes o emanaciones difusas. Las acumulaciones de este gas son explotadas para uso industrial. Sin embargo, en el área de Vichy, el sellado no es totalmente efectivo y, por ello, existen fuentes ricas en CO_2 . Por lo general, el CO_2 representa el 99 % de los gases no condensables y las

aguas subterráneas son bicarbonatadas sódicas, algo cloruradas, o bicarbonatadas cálcicas, dependiendo del contexto sedimentario (Stevens et al., 2001)

El análogo natural de Montmiral está localizado en la subcuenca Terciaria de la zona norte de la Cuenca SE de Francia, entre el basamento del Macizo Central y los Alpes (Fig. 4). Los sondeos realizados en la región para la exploración de petróleo atravesaron, en algunos casos, acumulaciones de CO₂ asociadas, eventualmente, con trazas de CH₄. El sondeo Montmiral 2 (VMO2) atravesó un almacenamiento de gas con una concentración de CO₂ del 97 al 99 %. La acumulación se encuentra a profundidades comprendidas entre 2402 y 2480 m, y encajada en las calizas fracturadas de la base del Hettangiense-Rethiense y en las areniscas triásicas. Está sellada entre 1840 y 2337 m de profundidad por argilitas y margas del Domerense-Calloviense. De acuerdo con la localización tectónica del sondeo y los resultados de los estudios petrográficos, se admite que el aporte del CO₂ ocurrió en épocas tardías de la historia geológica del sitio, probablemente en épocas post-pirenaicas, hace millones de años (Gaus et al., 2004)

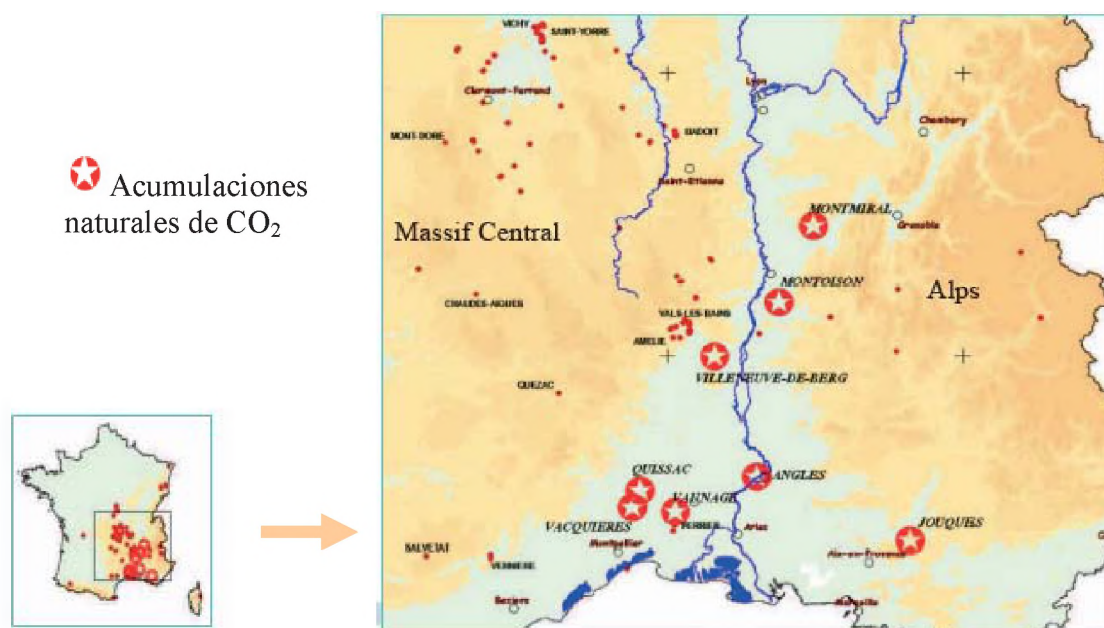


Fig. 4. Mapa de la provincia carbónico-gaseosa francesa en el que están señaladas las acumulaciones naturales del CO₂

El estudio de este análogo se realizó mediante el análisis petrográfico y de inclusiones fluidas de muestras procedentes de los testigos del sondeo mencionado. Las muestras procedían del basamento, de las areniscas triásicas y de las calizas del Retiense-

Hettangiense. Estas litologías fueron comparadas con otras similares y procedentes de los mismos niveles estratigráficos, pero sin evidencias de almacenar o haber almacenado CO₂ (Pearce, 2003)

Dado que la modelación geoquímica se realizó teniendo en cuenta los conglomerados triásicos y las areniscas de grano fino, que constituyen la roca almacén, sólo se han descrito y discutido estas litologías. La composición mineralógica cuantitativa fue obtenida por difracción de Rayos X (DRX), mientras que el tipo de porosidad, la cuantificación de los diferentes tipos de poro y la mineralogía de éstos fueron estudiados mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB)

Para la modelación geoquímica de los procesos de interacción agua-roca-gas se ha utilizado la modelación inversa, con el fin de reproducir y confirmar las observaciones y determinaciones petrográficas. Para ello, se incorporaron al modelo la composición del agua de la formación antes de la entrada del CO₂ y la composición mineralógica de la roca almacén. La fugacidad de CO₂ se consideró constante durante toda la simulación. Se tuvieron en cuenta todas las reacciones de disolución y precipitación producidas por la interacción entre el CO₂, agua y la roca encajante, y los cálculos se realizaron mediante el código PHREEQC2.8. Los valores termodinámicos usados fueron los recogidos en la base de datos PHREEQC.

Se aplicaron dos tipos de modelación geoquímica: i) la modelación en “batch” (sistema cerrado), pero imponiendo una fugacidad constante de CO₂, lo que permite identificar las principales reacciones que ocurren como consecuencia de la fugacidad de CO₂ impuesta; y ii) la modelación de flujo (sistema abierto), la cual permite la reproducción de los efectos de las reacciones geoquímicas sobre la roca encajante y su porosidad.

Para la modelación de los procesos de interacción agua/roca/gas se consideró un descenso lineal de presión y temperatura entre 175 y 75 °C y entre 50 y 36 MPa respectivamente. El límite superior de T y P fue establecido a partir de datos de inclusiones fluidas con CO₂, asumiendo que la recarga en CO₂ del sistema se produjo inmediatamente después de que el sistema geológico alcanzara la máxima presión burial. El límite inferior se adoptó considerando que las condiciones actuales del almacenamiento son de 100 °C y 36 MPa, por lo que éste debió de sufrir un proceso

significativo de enfriamiento y descompresión como respuesta a la emersión. Sin embargo, en el caso de que la recarga del CO_2 hubiese sido más reciente en el tiempo, las condiciones iniciales de P y T pudieron estar aproximadamente entre los dos límites establecidos. Por ello, el equilibrio químico fue recalculado en etapas de 10°C de temperatura y 0.7 MPa de presión decrecientes, para una fugacidad de CO_2 calculada mediante la ecuación de estado para el sistema $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ de Duan et al. (1992) y para cada par de valores de P y T. De esta manera, durante cada etapa de cálculo, la fugacidad de CO_2 fue constante, teniendo disponible una cantidad infinita de CO_2 para reaccionar.

La composición mineralógica de la roca almacén antes de la entrada del CO_2 es aproximadamente la siguiente: 68 % de cuarzo (calcedonia), 26 % de feldespato potásico, 1,5 % de dolomita, 1,5 % de siderita y 3 % de illita, la cual se estimó mediante análisis modal de varias muestras procedentes de un sondeo realizado en la zona. Los minerales secundarios se eliminaron de la composición de la roca, ya que se consideraron formados por la interacción con el CO_2 . Los minerales que componen los granos líticos y los minerales opacos tampoco se tuvieron en cuenta.

La composición del agua de formación del almacenamiento en el momento de la llegada del CO_2 , pero antes de que el gas interaccionara con ella, se ha calculado para una P y T máximas de 150°C y 50 MPa, respectivamente. La composición de este agua, que es la que se ha introducido en el modelo, responde a la de un agua marina evaporada más allá del punto de precipitación del yeso. Además, dado el largo periodo de tiempo de contacto entre la roca y el agua de formación antes de la llegada del CO_2 , se asumió que se había establecido el equilibrio con la caolinita y el cuarzo, lo que permitió estimar las concentraciones Al y SiO_2 en el agua.

En relación con la reactividad ligada a la presencia de CO_2 en el almacenamiento, los estudios petrográficos de las areniscas triásicas indicaron que ciertas reacciones de disolución y precipitación podría deberse a procesos de interacción agua/roca/ CO_2 durante uno o más episodios de entrada de CO_2 a lo largo de la historia geológica del sitio. Los efectos de estos procesos de interacción, en orden temporal relativo, son: i) la disolución del feldespato potásico; ii) la disolución extensiva del cemento de anhidrita; iii) el relleno de caolinita en la porosidad secundaria desarrollada sobre el feldespato

potásico; iv) la precipitación de barita; v) el aplastamiento de las micas en la porosidad abierta; vi) el desarrollo de dolomita manganesífera/ankerita, como cemento mayoritario de los poros de algunos intervalos; y vii) la corrosión de la ankerita.

La modelación geoquímica de la reactividad observada en Montmiral muestra que la entrada del CO₂ en el sistema originó la disolución del feldespató potásico (0,15 moles) y la precipitación de la caolinita (0,065 moles), dolomita (0,015 moles) y calcedonia (0,22 moles), e incluso una cantidad más pequeña de siderita (0,0008 moles), por volumen elemental representativo (VER). Un VER, que se define como el volumen de roca en contacto con un litro de agua de la formación, corresponde a 15,9 dm³ de roca almacén. En este proceso de interacción se consumen un total de 2,37 moles de CO₂, y sigue la reacción general siguiente:



Basándose en un análisis de sensibilidad (Gaus et al., 2004), se calculó que, cuando se disuelve el FdK, después de que se alcanza el equilibrio con la fugacidad de CO₂ impuesta a altas presiones y temperaturas, este proceso siempre genera arcillas, cualquiera que sea la que se incluya en el modelo (ilita, moscovita o caolinita). Próximo a los minerales de la arcilla, la calcedonia también precipita en todas las simulaciones. Dado que la calcedonia no se ha observado en las muestras de roca, se intentó impedir su precipitación en el modelo, pero solamente se alcanzó una ligera sobresaturación de éste mineral en la salmuera, que impedía la disolución del feldespató potásico y la precipitación de la ilita. Por ello, no se puede explicar la ausencia de calcedonia en las muestras.

Por otra parte y en todos los casos, cuando se alcanza el equilibrio con el CO₂, precipita la dolomita, tal y como se ha observado en las muestras. Sin embargo, la disolución parcial de la dolomita ha sido modelizada cuando la ilita es reemplazada por la caolinita, debido al enfriamiento y descompresión gradual del almacén. Cuando la anhidrita se incluye en la asociación mineral primaria, se disuelve lentamente. La barita no se modeló.

La modelación inversa permitió la comparación de la composición final del agua de poro, después de la interacción con el CO_2 disuelto, con la composición del agua de poro muestreada. Aparte de las concentraciones de Fe y Mg, para las cuales se calculó una desviación de casi un orden de magnitud, las composiciones de ambos tipos de aguas de poro fueron muy similares.

Aunque la mayor parte de los procesos mineralogénicos observados y atribuibles a la inyección del CO_2 se han reproducido mediante la modelación en equilibrio termodinámico, no ocurre igual con la calcedonia que, aunque presente en todos los casos modelados, está ausente en las muestras estudiadas. Por ello, esta discrepancia requiere una investigación adicional detallada. Además, en la modelación en “batch” no se reproduce la extensión que tienen estos procesos mineralogénicos.

En orden a evaluar el impacto de un régimen de flujo sobre la reactividad de la roca almacén, se ha realizado una modelación en régimen de flujo a P y T constantes de 50 MPa y 150 °C, respectivamente. En esta modelación, un VER de roca almacén fue sometido al flujo de una salmuera en equilibrio, con una P_{CO_2} predeterminada. Una vez que el agua de formación cargada con CO_2 se pone en contacto con la roca, se establece el equilibrio termodinámico y, subsecuentemente, el agua de formación reactiva es reemplazada por el agua inicial de la formación. Este reemplazo en los poros de la roca y la reacción de equilibrio se repite varias veces. Así, un volumen importante de salmuera circula por la roca, intensificando el impacto de las reacciones sobre los minerales de la roca. De esta manera se asume que el equilibrio termodinámico se alcanza antes de que se produzca el intercambio en el volumen de poro.

El resultado de esta modelación de flujo es que la porosidad aumenta en un 2,4 % y que ello es debido a la disolución de unos 15 moles de feldespato potásico, y a la precipitación de 2,02 moles de dolomita, 6,5 moles de ilita y 21,8 de calcedonia por VER. La siderita se disuelve lentamente, aproximadamente 0,169 moles, y la cantidad de CO_2 atrapado como carbonatos es de 8,1 kg/m^3 de roca almacén, asumiendo una porosidad media total del 8 %.

3. 2. 2. Messokampos (Cuenca Florina, Grecia)

El campo de CO₂ de Florina está localizado al norte de Grecia y en la zona norte de un graben orientado NNW-SSE, con una longitud de unos 150 Km (Fig. 5). La acumulación de CO₂ se encuentra próxima a la superficie, a unos 300 m de profundidad, a baja presión y con el CO₂ disuelto en el agua. El gas es muy puro (99.5% CO₂), con trazas de metano y otros gases. El CO₂ se encuentra en capas arenosas del Mioceno que alternan con capas de limos y arcillas y hasta cinco capas de lignito, formando un reservorio del tipo “layer-cake”. Todo el conjunto se localiza sobre las margas cristalinas del Mesozoico y está cubierto por varias decenas de metros de arcillas, que localmente determinan un buen sistema de sellado (Gaus et al., 2004). La explotación comercial del gas comenzó en 1980, incrementándose durante la última década hasta alcanzar una producción media anual de 20.000 t de CO₂.

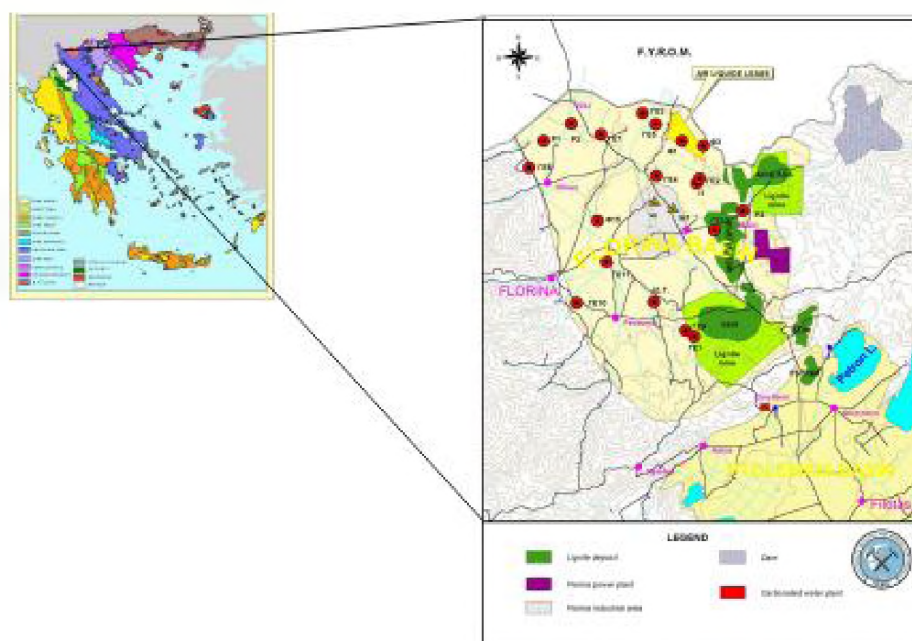


Fig. 5. Localización del campo Florina en el norte de Grecia

En este campo se realizó un sondeo (M1) con recuperación de testigo continuo y 574 m de profundidad hasta llegar al basamento de la cuenca. Se tomaron 71 muestras para análisis petrográfico y mineralógico, usando MEB+EDX. Los procesos sedimentológicos y diagenéticos se determinaron en secciones pulidas, utilizando microscopía óptica y MEB en electrones retrodispersados.

Para la modelación geoquímica se utilizó la misma metodología que para el análogo de Montmiral. Las variables utilizadas para la modelación geoquímica fueron las siguientes: la temperatura se consideró constante a 43°C, que es la del fondo del almacenamiento, a 560 m de profundidad; y la presión, de 1MPa, fue la estimada para el fondo del sondeo M1. Se seleccionaron estos valores extremos con el fin de modelar el impacto más intenso del sistema agua/gas sobre la roca almacén. De acuerdo con Duan et al. (1992), para estas condiciones se calculó una fugacidad de CO₂ de 0,958.

La composición mineralógica de la roca almacén antes de recargarse con CO₂ se determinó aproximadamente a partir del análisis modal de muestras procedentes de los testigos del sondeo M1. Se eligió una muestra representativa de la composición media de la formación y procedente de una zona supuestamente no afectada por el flujo del CO₂. Su composición simplificada era: 11,6 % de cuarzo (calcedonia); 12,9 % de albita; 4,3 % de esmectita; 24,6 % de moscovita; 3,2 % de FdK; 28,5 % de calcita; 8,4 % de siderita; 6,5 % de dolomita, y 7,3 % de gibbsita + oxihidróxidos de Fe, estos dos últimos como minerales secundarios.

Respecto a la composición química del agua de formación en el momento en que el CO₂ se inyectó en el almacén, y basándose en los índices de saturación de los minerales de las muestras tomadas en el almacenamiento, se han distinguido dos tipos de aguas. Aguas subterráneas someras por encima del almacenamiento de CO₂ (entre 0 y 140 m de profundidad), y aguas subterráneas profundas (entre 250-560 m de profundidad), probablemente en contacto con el CO₂ disuelto. La composición del agua resultante de la modelación en equilibrio entre las aguas profundas y la mineralogía inicial simplificada fue utilizada como agua inicial para la modelación. Un agua con composición similar se obtuvo cuando se alcanzó el equilibrio entre el agua superficial y dicha mineralogía.

Con respecto a la reactividad de la roca almacén en relación con la presencia de CO₂ en el almacenamiento, la mineralogía y la sedimentología indican que los sedimentos de este almacenamiento se depositaron bajo un régimen fluvial de alta energía, con altas velocidades de sedimentación. La extensa cementación de calcita poikilitica desarrollada a una profundidad de alrededor de 390 a 400 m sugiere una génesis como la de los calcretes. Esto coincide con el comienzo de la cementación dolomítica precoz

que rellena los poros, lo que sugiere que los sedimentos estuvieron expuesto a un ambiente subaéreo, en un medio de baja recarga. Sin embargo, al aumentar la profundidad, la calcita forma un cemento de cristales poikilíticos más gruesos, lo que puede deberse a la recristalización de los calcretes anteriores o representar una generación diferente de calcita.

El desarrollo de siderita siguiendo las fisuras de la biotita y dolomita, con la posterior formación de siderita con contenidos altos en Mg, sugiere una formación relacionada con la disolución extensiva de la dolomita existente en ciertos intervalos de la serie sedimentaria atravesada por el sondeo. Los procesos diagenéticos más tardíos, tales como: la corrosión de la calcita, la fisuración de la siderita, su pseudomorfización por óxidos de Fe, y la precipitación de gibbsita, han sido reconocidos solamente por debajo de 390 m de profundidad, por lo que estos procesos pueden atribuirse a la reacción con las aguas ácidas cargadas en CO₂, ya que la calcita y siderita son inestables en aguas ácidas. Además, la gibbsita, que se forma típicamente bajo las condiciones ácidas de la alteración laterítica, puede representar aquí una alteración semejante, inducida por las aguas subterráneas cargadas en CO₂. Sin embargo, en esta secuencia no se observan diferencias entre la distribución de poros y las zonas ricas en CO₂, lo que puede indicar la naturaleza reemplazante de algunos de los procesos diagenéticos tardíos descritos anteriormente.

En relación al modelado geoquímico del sitio, la simulación cinética en “batch” fue realizada para 800 años. Al final de la simulación, el equilibrio no fue alcanzado y solamente se secuestró una pequeña cantidad de CO₂ ($2,4 \cdot 10^{-6}$ moles/12,7 dm³ de roca). El secuestro del CO₂ solamente ocurre por disolución en la fase líquida, ya que la precipitación de carbonatos no se produce. Por el contrario, se modeló una pequeña disolución de dolomita por el efecto tampón inicial del sistema carbonato cuando el CO₂ entra en contacto con la roca del almacenamiento.

El óxido de Fe y la gibbsita se han reproducido al igual que se observó en el estudio diagenético. Sin embargo, las cantidades calculadas fueron muy pequeñas: $4,5 \cdot 10^{-15}$ moles y $3,3 \cdot 10^{-3}$ moles, respectivamente, por lo que, en el caso del óxido de Fe, la cantidad no tiene significado alguno. En el modelo también se detectó algo de disolución de albita ($1,4 \cdot 10^{-2}$ moles) y de FdK ($5,4 \cdot 10^{-3}$ moles). Igualmente,

precipitaron $4,2 \cdot 10^{-2}$ moles de calcedonia y $5 \cdot 10^{-3}$ moles de moscovita, lo que no fue observado en el estudio petrográfico. En resumen, estas reacciones tienen muy poco impacto sobre la mineralogía como para afectar a la porosidad del almacenamiento.

Dado que el agua de la formación al principio de la simulación tiene una composición igual a la del agua tomada en el almacenamiento, durante el curso de la modelación se produjeron muy pocos cambios. Sólo se detectó un aumento significativo en Ca, Fe y Mg (un orden de magnitud aproximadamente), debido a la disolución inicial de los carbonatos.

La falta de reactividad en el almacenamiento natural de Messokampos se atribuye a que no existen minerales en la roca que reaccionen con el CO_2 para proporcionar los cationes necesarios para la precipitación de carbonatos (Gunter et al., 2000)

A modo de conclusión, en comparación con el análogo de Montmiral, se han observado muchas diferencias. Mientras que el almacén de Montmiral es de alta temperatura y presión a gran profundidad (100 °C y 36 Mpa), Messokampos es un almacén más superficial, de baja presión y temperatura (25 °C y 0.5 Mpa). Ambos son almacenamientos en areniscas y la interacción fundamental entre el CO_2 disuelto, el agua de la formación y la roca almacén es, en ambos casos, la alteración del feldespato. En Montmiral, la disolución de FdK induce la precipitación de illita o caolinita, algunos carbonatos y calcedonia, aunque la precipitación de la calcedonia no haya sido confirmada por petrografía. En el caso de Messokampos, la disolución de la albita y ankerita (esta última modelizada como dolomita y siderita) provoca la precipitación de gibbsita y posiblemente también la de los óxidos de Fe.

El impacto de estas reacciones en Montmiral es mucho más intenso que en el caso de Messokampos. Este aumento de la reactividad se debe a la elevada temperatura que prevalece en el primero, lo que implica que las reacciones ocurren más rápidamente (varios ordenes de magnitud) que en Messokampos.

Aunque la modelación por “batch” en Montmiral mostró que la reactividad del sistema geoquímico puro es limitada, la presencia de un régimen de flujo en el almacén puede

aumentar el impacto geoquímico sobre la litología del almacenamiento, tal y como quedó ilustrado en la modelación correspondiente.

En el caso de Messokampos, el confinamiento mineral del CO₂ no ocurre, mientras que en Montmiral, cuando se considera como un sistema cerrado, el confinamiento mineral parece también insignificante. Sin embargo, la presencia de un régimen de flujo aumenta el confinamiento mineral, modelándose una capacidad de confinamiento de 8,1 Kg/m³ de roca almacén. Así, sedimentos atravesados por aguas de formación cargadas con CO₂ puede ser un método para aumentar el confinamiento mineral, ya que el volumen de CO₂ disuelto en contacto con la roca almacén y el área total de contacto aumentan. En este sentido, en la literatura se cita la dawsonita como un mineral importante para el confinamiento del CO₂. Sin embargo, dicho mineral no ha sido identificado en ninguno de los dos sitios, y el modelo obtenido confirmó que bajo las condiciones observadas resulta improbable que dicho mineral precipite. Esto no excluye, sin embargo, la posibilidad de que, bajo condiciones diferentes de almacenamiento (por ejemplo, almacenes a alta presión que contengan evaporitas), el confinamiento mineral, en forma de dawsonita, pudiera ser muy significativo.

Estas conclusiones se ha derivado del conocimiento adquirido a partir del modelado de sólo dos análogos naturales, por lo que será necesario el estudio de algunos más para confirmar y refinar nuestro conocimiento sobre las interacciones geoquímicas inducidas en almacén, a largo plazo, por el CO₂.

3. 2. 3. *San Vittorino (Italia)*

La llanura de San Vittorino es una cuenca intramontañosa, con forma triangular, escasamente poblada e intensamente cultivada, localizada a unos 100 km al NE de Roma, en el centro de Italia. La zona se conoce por sus fuentes de agua mineral, grandes chimeneas de gas y numerosos socavones, muchos de los cuales albergan pequeños lagos circulares. Este sitio fue examinado para estudiar el efecto de las chimeneas de gas sobre la geoquímica de las aguas subterráneas locales, así como para conocer mejor los procesos de interacción agua-roca-gas que originan los socavones. El trabajo consistió en estudiar el gas en el suelo, las burbujas y el flujo del gas, la geoquímica del agua y los efectos de la gravedad. Además, se desarrolló una estación autónoma de

control geoquímico para alertar antes de que se formaran los socavones por efecto del CO_2 .

En general, las muestras de las burbujas gaseosas estaban enriquecidas en CO_2 (36-85 %), CH_4 (150-2100 mg/L) y He (6-400 mg/L); tenían concentraciones variables de N_2 (7-60 %); y estaban empobrecidas en O_2 (0,5-2 %). Dado su olor característico, el H_2S estaba presente en algunas muestras, aunque no fue directamente analizado. Las muestras de gas disuelto, recogidas en el mismo sitio con anterioridad, tenían concentraciones de CO_2 comprendidas entre $< 0,2$ y $0,8$ L/L de agua, estando los valores más altos cerca del límite de la solubilidad del CO_2 en el agua a 20°C (0.9 L/L). Como se esperaba, las muestras con los valores más altos de CO_2 disuelto y con las burbujas más concentradas en CO_2 se encontraron en aquellos puntos en los que la química del agua era más anómala.

Así, en San Vittorino, la formación de las estructuras subcirculares de colapso está estrechamente relacionada con la composición química anómala de las aguas. Estas estructuras, que suponen un peligro para la infraestructura local, se formaron probablemente por la disolución ácida y la eliminación de material de grano fino por el flujo del agua subterránea, seguido por el colapso desencadenado por la actividad sísmica. Por lo tanto, la formación de tales estructuras está muy relacionada con la geología local y las velocidades de flujo de las aguas subterráneas. Los análisis de las muestras de agua tomadas en diferentes socavones, fuentes y sondeos localizados por la llanura indicaron que la hidrofacies predominante era la de las aguas bicarbonatadas cálcicas, con alguna muestra de aguas bicarbonatadas cálcico-magnésicas. Sin embargo, aunque el tipo de agua era bastante homogéneo, la cantidad total de constituyentes disueltos variaba significativamente, tal y como se demostró mediante las determinaciones de la dureza (307 a 1740 mg/L como CaCO_3), conductividad (606 a 2520 μS) y de los sólidos totales disueltos (STD desde 330 a 1843 mg/L). Las concentraciones de elementos concretos seguían la misma tendencia, de manera que el Ca variaba entre 89 y 550 mg/L; el Mg entre 17 y 97 mg/L; el SO_4 entre 10 y 795 mg/L, el Sr entre 230 y 2900 mg/L; y el B entre 43 y 1945 mg/L. La alta correlación entre estos componentes también indicaba que mucho de los elementos estaban altamente concentrados en las mismas muestras, las cuales procedían normalmente de la zona centro-norte de la llanura y estaban asociadas, como se dijo anteriormente, con gas

burbujeante. Sin embargo, aunque la asociación entre el gas ácido burbujeante y el aumento de concentraciones en solutos estaba clara, el examen detallado de estos datos demostró que las anomalías podían explicarse por múltiples procesos, tales como disolución, oxidación, precipitación y mezcla. La fuerte correlación entre el Ca y el HCO_3^- indicó que la disolución de rocas carbonatadas de la zona por la acidificación de las aguas subterráneas inducida por la disolución del CO_2 y el H_2S era la responsable de las concentraciones encontradas en estos elementos. Igualmente, la existencia de K, Mg, Ni y Sr como elementos traza en las calizas podía explicar las concentraciones observadas en estos elementos. La disolución de rocas silicatadas y/o los procesos de cambio catiónico pueden ser también los responsables del aumento de las concentraciones de determinadas especies, tales como el Mn, Al, Zr, Pd y Rb. La modelación preliminar de este agua, usando el código de especiación geoquímica PHREEQC, sugirió que el aumento en las concentraciones de SO_4^{2-} se debía a la oxidación del H_2S más que a la disolución del yeso.

Por último, aunque el efecto global de los escapes naturales de CO_2 sobre la calidad de las aguas de la región de San Vittorino es significativa, éstas aguas son potables según la normativa actual para los iones mayoritarios. Aún en las aguas más alteradas, los elementos traza están también por debajo de los niveles permitidos. Además, aunque el ión SO_4^{2-} no está considerado como peligroso, es un compuesto clasificado como químicamente molesto, por lo que el límite superior recomendado en un agua es de 250 mg/L, valor muy próximo al encontrado en la muestra más concentrada de las tomadas en el área de San Vittorino (240 mg/L). De hecho, una fuente pública, localizada en Terme di Cotilia, en el área con las anomalías geoquímicas más elevadas, produce un agua con olor a H_2S que es consumida por los habitantes de la zona convencidos de sus propiedades médicas.

En resumen, el efecto de los escapes descritos de CO_2 sobre la química de las aguas subterráneas de la región se materializa por el incremento, en 5 a 10 veces, de las concentraciones de parte de los elementos mayores y traza disueltos en las aguas de las fuentes, sondeos y socavones llenos de agua, situados en las proximidades de varias de las fallas conocidas de la región. Además, se piensa que los gases ácidos han ascendido a lo largo de las fallas más permeables, causando la disolución de los carbonatos y posiblemente de los minerales silicatados. Dado que algunos elementos disueltos son

típicos de salmueras o de aguas marinas connatas, se supone la existencia de una asociación estrecha entre la migración del gas y una fuente profunda de agua.

3. 2. 4. *Latera (Italia)*

La caldera Latera, localizada en la parte central de Italia, a unos 100 Km al NW de Roma, es una fuente geotérmica activa que ha sido estudiada y explotada desde mediados de 1970. Además de su temperatura y flujo alto de agua, muchos de los sondeos realizados en las rocas carbonatadas almacén han encontrado grandes volúmenes de gases formados por 80 % de CO₂ y 20 % de H₂S, CH₄ y N₂. Estos gases, probablemente generados por interacción agua/roca (gases ácidos, elevadas temperaturas, etc.), se acumularon durante miles años en los carbonatos mesozoicos recubiertos por unidades volcánicas de menor permeabilidad y fallas selladas por la precipitación de minerales secundarios. La unidad encajante aparece localmente entre 200 y 2000 m por debajo de la superficie, con una expresión superficial de una depresión suave, fuentes de agua templada y chimeneas de gas (Stevens et al., 2001)

El escape a través de fallas de grandes cantidades de gases tóxicos desde las zonas profundas de las áreas activas, como la de Latera, puede ser un riesgo para la salud humana. Sin embargo, como la producción, migración, escape, y acumulación de gases tóxicos dependen de muchos factores, suele ser difícil valorar el riesgo afrontado por la población local. El desarrollo de un Sistema de Información Geográfica (GIS) ha ayudado ostensiblemente a combinar estos datos tan dispares para valorar la influencia de cada uno de ellos en el riesgo total. La aplicación de este método consiste en sumar varios niveles de información para producir una representación gráfica del riesgo. Sin embargo, esta técnica no tiene en cuenta que cada nivel de información puede contribuir con diferente peso en el riesgo final. El trabajo realizado en el proyecto NASCENT ha intentado focalizar este problema mediante la aplicación de una matriz de covarianzas que permita calcular los pesos de cada nivel de información, y usando correlaciones entre los niveles de información mediante una matriz estadística. Esta técnica reduce la subjetividad del investigador, define abundantes variables y presenta los datos como un modelo vectorial interactivo. El método (Astorri et al., 2002) se ha aplicado a los datos de la caldera Latera, usando el programa ArcWiew, y con el fin de usar los datos

geológicos para definir áreas con elevado riesgo de migración de gases tóxicos hacia la superficie.

Se realizó un análisis preliminar utilizando todos los parámetros geológicos disponibles, eliminándose aquellos cuyos pesos eran pequeños o que su contribución al riesgo estaba solapado o descrito por otros parámetros. De esta manera, se obtuvo una matriz final de covarianzas con sólo seis variables: fallas, fuentes, gradiente geotérmico, emanaciones de R_n , concentración de CO_2 en el suelo y profundidad del substrato. El procedimiento se repitió con menos variables, examinándose estadísticamente la matriz resultante de datos de riesgo, a partir de la cual se definieron cuatro tipos de zonas: zonas sin riesgo, con bajo riesgo, con medio y con alto riesgo. A estas cuatro clases se le asignó un color, definiéndose así un mapa de riesgo por gases tóxicos del área de Latera. En resumen, este trabajo ha proporcionado una técnica geoestadística para la integración de los factores geológicos responsables de las emisiones de gases peligrosos. El método propuesto permite la elaboración de modelos de riesgo basados en datos geológicos existentes, sin la necesidad de datos nuevos. Sin embargo, para calcular verdaderamente el riesgo de un área, el modelo necesita validarse con datos geoquímicos de campo, tales como la distribución de los gases en el suelo, que son el resultado directo de las contribuciones de mecanismos variados de producción, migración y consumo. Se espera que el método desarrollado en esta área pueda aplicarse para la evaluación de sitios con características apropiadas para almacenar CO_2 (Beaubien et al., 2003)

3. 2. 5. Ciampino (Italia) es una ciudad situada a 30 km al SE de Roma. Está construida sobre los flancos del complejo volcánico de la Colina de Alban, actualmente extinguido. En numerosos puntos de la localidad se producen y emiten a la atmósfera cantidades significativas de CO_2 , debido al alto flujo calorífico asociado con un cuerpo magmático relativamente somero y a la existencia de fallas. La población local ha hecho frente a las emisiones de CO_2 durante cientos de años, pero el crecimiento reciente y rápido de esta ciudad ha hecho más urgente la solución al problema. Por ello, la investigación realizada conllevó una revisión regional detallada del gas del suelo, así como un número limitado de medidas de flujo de gas y de acumulaciones en el interior de las casas, respectivamente. La finalidad fue la de evaluar el riesgo a la exposición del CO_2 y las posibles estrategias para mitigarlo.

Las cantidades de CO₂ en el suelo del área de Ciampino varían desde 0.1 a 92,7 % que, estudiadas desde un punto de vista estadístico, se agrupan en cuatro poblaciones: i) los valores de fondo que llegan hasta el 3.2 %; ii) anomalías débiles o locales, con valores comprendidos entre 3,2 y 8 %; iii) anomalías intensas, con valores entre 8 y 14 %; y iv) anomalías extremas, con valores máximos comprendidos entre 14 y 92,6 %. Otros gases, tales como Rn, H₂S y CH₄, presentan un rango de concentraciones igualmente amplio, y algunas especies, como el Rn, presentan una distribución espacial semejante a la del CO₂. Por ejemplo, la distribución del CO₂ y Rn sigue aproximadamente una alineación NO-SE, que es paralela a las fallas más importantes del área, indicando que estas estructuras son las vías de migración del gas hacia la superficie. La mayor parte de las muestras con valores máximos proceden de las anomalías puntuales detectadas a lo largo de esas alineaciones, ilustrando que el flujo gaseoso está canalizado a lo largo de vías más permeables dentro de estas estructuras. Además, el hecho de que la distribución de las anomalías de algunos gases en el suelo sea semejante sugiere la existencia de una mezcla en la que el CO₂ actúa como vehículo de otros gases en trazas. Esta posibilidad debe ser considerada cuando se inyecta CO₂ en un almacenamiento que puede tener otras especies gaseosas, tales como campos de petróleo o gas que suelen contener H₂S.

En el área de Ciampino sólo se realizaron un número limitado de medidas de flujo, la mayor parte de ellas alrededor de una chimenea importante. Estas medidas proporcionaron un flujo de CO₂ de alrededor de 0,7 kg/m²/día, siendo éste temporalmente variable. Este aspecto quedó demostrado en Septiembre de 1999, cuando 30 vacas que pastaban en un pequeño campo dentro de los límites de la ciudad murieron asfixiadas por inhalar CO₂. Aunque el ganado siempre pastó en este campo sin problemas, aquel día se produjo una emanación anormalmente elevada de gas debido a la actividad sísmica desarrollada por el complejo volcánico de la Colina Alban. Este hecho se interpretó considerando que el proceso sísmico originó un descenso de la presión hidrostática de confinamiento, y la reapertura temporal de las fallas localizadas en el área. Sin embargo, a pesar del aumento puntual de las emanaciones de CO₂, éste no afectó a la población humana local.

El riesgo más importante para la población local es que el CO₂, que en concentraciones por encima del 8 % es letal, pueda migrar desde el suelo al interior de las casas y acumularse en las zonas bajas no ventiladas, ya que la densidad del CO₂ es mayor que la

del aire. Aunque el estudio realizado encontró que algunas casas habían sido construidas sobre suelos con concentraciones de CO_2 por encima del 70%, un estudio piloto de las concentraciones de CO_2 en el interior de esas casas proporcionó valores por debajo del 1%. El factor más importante que probablemente contribuye a que existan estos valores tan bajos es la costumbre italiana de ventilar varias veces al día sus casas. Aunque los valores de CO_2 fueron razonablemente bajos, en algunas partes se encontraron concentraciones elevadas de Rn. Como se ha dicho anteriormente, la distribución del CO_2 y Rn en el suelo del área de Ciampino es bastante similar, lo que implica que el Rn y el CO_2 se transportan conjuntamente y que la mayor concentración de Rn en las casas podría explicarse por su mayor velocidad de difusión o considerando que dicho gas es un radionucleido producido “in situ” por las rocas subyacentes o los materiales de construcción.

Por último, aunque en el área de Ciampino los riesgos existen por la existencia de gases peligrosos, incluyendo el CO_2 , se está trabajando intensamente para minimizarlos. En particular, la universidad de Roma está trabajando con el gobierno regional del Lazio y la Agencia de Protección Civil para establecer una zonación del suelo reglamentada, e identificar áreas residenciales peligrosas. También se están preparando programas de educación para informar a los habitantes de las medidas mínimas que deben adoptarse para minimizar el riesgo, tales como tener ventilados los sótanos y los primeros piso.

En los tres apartados anteriores se han resumido los resultados obtenidos en tres sitios que son análogos naturales de los procesos de escape de CO_2 a la atmósfera, y que han servido para examinar los efectos de flujos de CO_2 altamente concentrado y procedentes de zonas profundas de la corteza terrestre sobre el suelo, la salud humana y la ecología. Cada sitio se ha estudiado por sus características únicas. Así, las fugas de CO_2 en el área de San Vittorino han alterado la composición de las aguas subterráneas y han originado socavones; las numerosas chimeneas de CO_2 y el conocimiento de la geología estructural del área de la Caldera Latera han permitido desarrollar un mapa para la evaluación de riesgos; y las chimeneas de CO_2 existentes dentro de los límites de la ciudad de Ciampino supone un riesgo para la salud de las personas y animales de la zona. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos tres sitios son casos extremos si se comparan con un almacenamiento geológico artificial de CO_2 . Por ejemplo, todos los sitios estudiados se caracterizan por tener una fuente “infinita” de CO_2 derivado de

reacciones termo-metamórficas, mientras que en el almacenamiento artificial se tendría un volumen finito de gas. Además, los sitios estudiados están relacionados con complejos volcánicos latentes que están altamente fracturados, y uno de ellos está dentro de una ciudad, escenarios que serían a todas luces evitados en la construcción de un almacenamiento geológico de CO₂. Sin embargo, estos sitios nos permiten predecir los efectos de un eventual escape de CO₂ desde un almacenamiento artificial, así como mitigar los posibles riesgos.

Los análisis de las aguas subterráneas del área de San Vittorino muestran cómo la disolución del CO₂ y la consecuente acidificación del agua dan lugar a un incremento de la intensidad de los procesos de interacción agua-roca y, por ello, a la modificación de la composición química de las aguas subterráneas más superficiales. Pero, sin embargo, es interesante resaltar que las aguas subterráneas más alteradas están solamente en las cercanías de las chimeneas actuales de CO₂ y que, a pesar de ello, pueden considerarse como potables. Argumentos semejantes pueden aplicarse a la formación de los socavones en el área de San Vittorino, ya que están regulados por los procesos anteriormente mencionados de interacción gas-agua-roca.

Las medidas de gas en las tres zonas estudiadas muestran lo restringido que es espacialmente el flujo de gas, de manera que los valores vuelven a ser normales a pocos metros de distancia del punto emisor y que las concentraciones de CO₂ alcanzan los valores normales en una decena de metros. Sin embargo, las variaciones temporales observadas en el flujo pueden dificultar la monitorización y la localización de cualquier escape eventual de CO₂ desde un almacenamiento de CO₂, ya que para superar esta adversidad sería necesario una toma de muestras detallada y continua. Por ello, se requeriría una aproximación multidisciplinaria que tenga en cuenta la geología, la geología estructural, la distribución de las infraestructuras y los sensores remotos. De esta manera se podrían delimitar las áreas con mayor riesgo de fugas, y diseñar así, de manera efectiva, la monitorización geoquímica, tal y como se ha realizado en la zona de la Caldera Latera. La experiencia obtenida de este sitio puede ser de utilidad para el estudio de otro análogo natural con características semejantes, así como para la selección de sitios donde instalar estaciones de monitorización continua por encima de un almacenamiento de CO₂ del que se puede escapar el gas después de ser inyectado.

La asociación entre el CO₂ y otros gases potencialmente peligrosos, tal y como se ha observado en los tres sitios italianos, muestra cómo el CO₂ inyectado en un almacenamiento puede actuar como transportista de otros gases hacia la superficie. Este hecho puede ser importante en el caso de campos de gas o de petróleo con elevadas concentraciones de H₂S e hidrocarburos gaseosos de bajo y medio peso molecular. El Rn, un gas radiogénico relacionado con el cáncer de sangre, es otra especie peligrosa que puede migrar junto con el CO₂, tal y como se ha observado en el área de Ciampino, en la que se han medido concentraciones peligrosas en zona densamente pobladas. La inspecciones del gas en suelos ha permitido delimitar las áreas de más alto riesgo y, con la ayuda de gobierno local, definir zonas en las que la gente no puede dormir por estar topográficamente muy bajas, así como informar a los residentes de la zona para que minimicen los riesgos habituándose a ventilar las viviendas, particularmente los sótanos y las plantas bajas.

Muchas de la técnicas y lecciones aprendidas de los estudios realizados en el proyecto NASCENT pueden aplicarse directamente a la evaluación de un sitio y a la monitorización de un almacenamiento artificial de CO₂. Así, durante los estadios preliminares de selección, se pueden usar datos sobre concentraciones de gas en el suelo, datos geofísicos y de sensores remotos para señalar la presencia de estructuras permeables a los gases, las cuales pueden invalidar el sitio elegido para construir un almacenamiento de CO₂. En el caso que el sitio fuese aceptado, debe de crearse un Sistema de Información Geográfica (SIG) que integre todos los datos y procesos para poder definir las características que supongan un riesgo potencial para el escape del gas hacia la superficie. De acuerdo con ello, se diseñaría un protocolo de toma de muestras de gas en el suelo, así como la red de estaciones de monitorización continua en los punto de mayor riesgo. Finalmente, si existen áreas habitadas en las cercanías del lugar de la inyección del CO₂, los resultados de estos estudios han demostrado que asegurando su buena ventilación de los edificios es suficiente para salvaguardar la población existente en las proximidades de la zona de inyección.

3. 2. 6. Otros análogos en Europa

Vorderrhön (Alemania)

Este campo, situado al W de Turingia, se conoce desde finales del siglo XIX, pero la explotación sistemática se empezó en 1960 al encontrarse CO₂ durante la exploración de potasa. Las pequeñas acumulaciones de CO₂ están todas alineadas N-S. El área de Vorderrhön esta situada en el “Bloque Alemán Sur”, que es una unidad tectónica mayor del mosaico Centro-Europeo de bloques, formado durante la fase de tectónica de fracturas Saxoniense. El área estudiada se encuentra dentro del afloramiento Saxoniense-Turingiense, en el margen NW de la zona del basamento cristalino Germano Central y la Zona Norte de filitas débilmente metamorfizadas. Los sedimentos del Rotliegendes y del Zechstein se depositaron en una subcuenca, en los márgenes de la cuenca Pérmica Sur. Los sedimentos del Rotliegendes, que están formados por areniscas de grano grueso y conglomerados, recubiertos por limolitas rojas de grano fino, y depositadas en un medio poco energético, determinan los almacenes más importantes. Las formaciones suprayacentes: Kupferchiefer, las calizas del Zechstein y la Anhydrita Werra son también formaciones almacén. Sin embargo, el alto grado de cementación de estas tres últimas formaciones limita bastante su capacidad de almacenamiento. Las rocas salinas de Werra y las intercalaciones de potasa Turingiense y Hessen, intensamente explotadas, parecen actuar de sello de las acumulaciones de CO₂.

La porosidad de los sedimentos del Rotliegendes, los cuales constituyen los almacenes más importantes de CO₂, varía hasta el 8 %, con valores por encima del 6 % que son atribuidos a microfracturas. La permeabilidad media es inferior a 0.01 mD, con pocos valores superiores y que también son atribuidos a microfracturas.

La distribución espacial de las acumulaciones de CO₂ está controlada por una red de fracturas alineadas N-S y no por variaciones en las características de la calidad del almacén.

Por otro lado, el volcanismo basáltico Terciario tardío ha aprovechado repetidamente la intersección de fallas Hercínicas (NW-SE), Renanas (N-S) y Eggian (NNW-SSE), ya que existe una relación directa entre las fallas N-S, las rocas volcánicas y el CO₂, tal y como lo demuestran los afloramientos de las minas de potasas de Werra.

La historia de la producción de gas sugiere que las fracturas contienen CO₂ y agua. El CO₂ se encuentra acumulado en las zonas altas de la roca almacén, mientras que el agua se localiza en las zonas más profundas, de tal manera que, en los casos más favorables, se forma un tapón de gas del que se extrae gas seco. Se han observado hasta una diferencia de 100 m en el nivel de estos tapones de gas de un punto a otro, en relación con la base de las sales de Werra, lo que indica una separación hidrodinámica de las distintas acumulaciones. Dependiendo de la presión y la temperatura, el CO₂ aparece en forma líquida, gaseosa o supercrítica.

La pureza del CO₂ varía entre el 97 y 99,5 %, con pequeñas cantidades de otros gases (1% N₂, < 0.7 CH₄, trazas de C₂H₆, C₃H₈, H₂ y He). Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del CO₂, alrededor de -5,4 ‰, así como la estrecha relación entre el gas y el volcanismo terciario, sugiere un origen volcánico. Estos valores del $\delta^{13}\text{C}$ contrastan con los valores del CO₂ disuelto en las aguas de los acuíferos suprayacentes, que varían entre -12,1 y -21,7 ‰, por lo que es claramente de origen biogénico. Este hecho sugiere que el CO₂ profundo no migra a través de las evaporitas.

La distribución de los almacenamientos de CO₂ también depende de la capacidad de sellado de los lechos salinos del Zechstein, de manera que las acumulaciones de CO₂ sólo aparecen a partir de la Anhidrita Werra Inferior, por debajo del Rotliegenden más alto.

Los sellos de estos almacenamientos son una secuencia sedimentaria compleja de anhidritas y argilitas que va desde las rocas salinas del Werra inferior, con 200 a 300 m de espesor, hasta el Lutten inferior, con varios cientos de metros de potencia. Sin embargo, la lixiviación de las sales en las zonas SW y SE del área estudiada redujeron el espesor de las rocas salina de Werra. En los años 1975 y 1989 ocurrieron desplomes en las minas de potasa en relación con el CO₂, el último de las cuales produjo importantes defectos en los edificios locales. Estos desplomes son evidencias claras de la migración del CO₂ en aquellos puntos en los que las sales fueron lavadas.

Los estudios realizados sobre los mecanismos y velocidad de migración del gas a través de la roca sello en el área de Vorderrhön indican que el flujo de CO₂ a través de la

matriz rocosa es varios ordenes de magnitud inferior que a través de fracturas, pero que, en comparación con los gases inertes tales como el CH₄ o N₂, la velocidad es más alta debido a los procesos de interacción entre el CO₂ y las rocas del sello (Pearce et al., 2004)

Mihályi-Répcelak (Hungría)

El campo de CO₂ de Mihályi, descubierto en 1933, está localizado en la subcuenca de Kisalföld, dentro de la Cuenca de Pannonian. La estructura que contiene el gas es una elevación del basamento paleozoico, con dirección NE-SW, que está cubierto por unos 1100 a 1300 m de sedimentos neógenos. El yacimiento de CO₂ tiene 10 niveles productivos. El inferior está en filitas, esquistos y pizarras fracturadas del Paleozoico inferior. Otros dos niveles productivos aparecen en las calizas arenosas suprayacentes del Mioceno medio y coetáneas al rift de la zona, y las acumulaciones gaseosas más importantes se encuentran en las areniscas del frente y la pendiente de un delta del Mioceno superior, posterior al rift, y localizado sobre los flancos de la dorsal del basamento. Los niveles neógenos localizados sobre la dorsal del basamento forman una estructura anticlinal suave que, junto con los cambios laterales de facies, determinan la trampa en la que se acumula el gas. El sellado del almacenamiento está constituido por una llanura deltáica suprayacente, unas margas arcillosas y unas arcillas limosas lacustres. A pesar de la erosión cuaternaria, en la superficie no aparecen trazas de migración de gas. La reserva total del campo de CO₂ era de 10.766 Mm³ en Enero de 2000; la producción anual es de alrededor de 58.000 m³ y, en algunas áreas, aparecen gases combustibles junto con el CO₂ (Stevens et al., 2001)

Mátradereske (Hungría)

Mátradereske es una pequeña población del norte de Hungría, situado en el promontorio de las Montañas de Métra, que están formadas por andesitas eocenas, y en las que existen chimeneas naturales de CO₂ y NH₄. La andesita eocena, las ceniza andesítica y los aglomerados andesíticos forman un basamento que se hunde hasta unos 600-800 m de profundidad como bloques de falla, a modo de peldaños. La andesita está recubierta por calizas del Eoceno y niveles de areniscas y arenas limosas del Oligoceno medio. En aquellas áreas donde la andesita aflora, la cubierta de suelo tiene solamente

unos pocos metros de espesor. Los gases, de origen profundo, migran hacia la superficie a lo largo de fracturas que afectan a las andesitas, particularmente las de dirección S-SW, pero los niveles suprayacentes pueden modificar las rutas del gas y conducirlo lateralmente por las superficies de estratificación. Las aguas subterráneas también impiden el escape del gas hacia la superficie, ya que se disuelve fácilmente en ellas, lo que da lugar a las numerosas fuentes de aguas carbónicas del área (Stevens et al., 2001)

3. 3. Análogos Naturales en Australia

En Australia se conocen numerosas acumulaciones de CO₂ gracias a los sondeos realizados para la exploración de petróleo. Estas acumulaciones se encuentran en la serie pérmica de las cuencas Cooper, Bowen, Sydney y Gunnedah, la triásica de la cuenca de Carnarvon y la cretácica de la cuenca de Otway (Fig. 6). Sólo algunas de estas acumulaciones se han estudiado como análogos naturales, particularmente las existentes en la Cuenca de Otway.

3. 3. 1. Análogos naturales en la cuenca de Otway

La cuenca de Otway está situada al sur del “rift” de la costa SE de Australia, asociado con la fase Australiana/Antártica de desmembración del supercontinente Gondwana (Perincek y Cockshell, 1995). Está rellena por sedimentos fluviales y lacustres del Jurásico tardío y del Cretácico superior, depositados en cubetas delimitadas por fallas. Esta cuenca productiva de CO₂ ha sido seleccionada por contener una amplia variedad de acumulaciones de CO₂ análogas, las cuales proporcionan un amplio espectro de los efectos que, a largo plazo, pueden esperarse en un almacenamiento artificial de dicho gas.

El objetivo global del estudio de los análogos de esta cuenca ha sido proporcionar fundamentos útiles para el almacenamiento geológico de CO₂ y comprobar muchas reacciones ya publicadas entre minerales y CO₂. Para ello se ha utilizado el análisis petrológico de las rocas de acumulaciones ricas en CO₂, de otras con proporciones diferentes en este gas e incluso de aquellas que carecen de CO₂. De esta manera, se han deducido las reacciones que controlan los procesos de interacción agua/gas/roca, que

son aplicables para determinar la efectividad de distintos tipos de rocas para almacenar CO_2 .

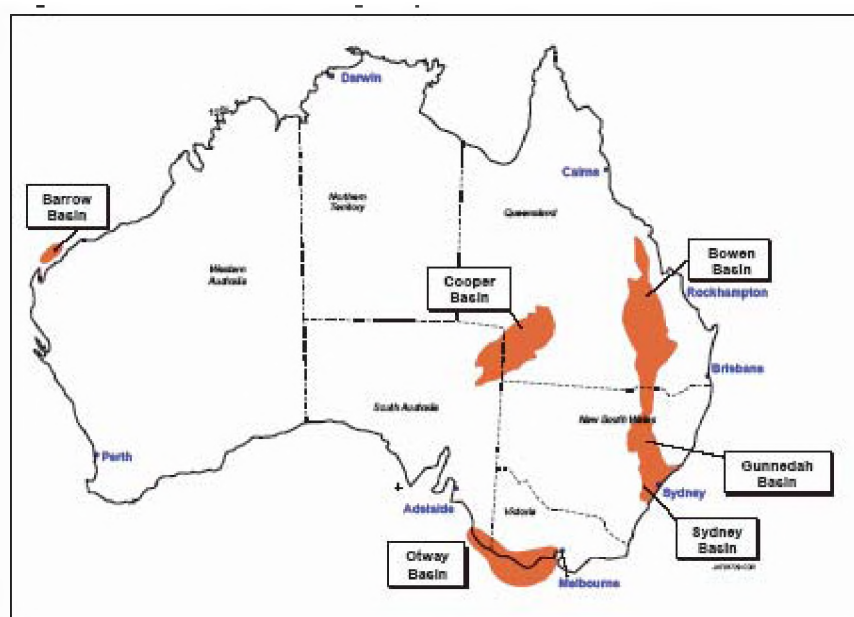


Fig. 6: Situación de las cuencas productivas de CO_2 de Australia

Las acumulaciones de gas en esta cuenca contienen CO_2 en proporciones que varían entre el 0 % y el 100 %. El CH_4 de estas acumulaciones procede de la maduración convencional de pizarras ricas en materia orgánica, mientras que el CO_2 procede de la desgasificación de rocas volcánicas básicas, con edades comprendidas entre el Pleistoceno y la actualidad. Estas fuentes volcánicas se clasifican en un grupo antiguo, con edades comprendidas entre 1Ma y 20.000 años, y otro, más joven, con edades de aproximadamente 5.000 años.

Las acumulaciones naturales de CO_2 de la Cuenca de Otway (Fig. 7) se formaron por la migración del gas a través de pasos estructurales hacia los almacenamientos y trampas existentes en la cuenca (Mehin y Link, 1994). Las tres áreas con acumulaciones de CO_2 son: **“Penola Trough”**, **“Port Campbell Embayment”** y **“Gambier Embayment”**; y las formaciones geológicas que contienen los mayores almacenamientos son: la formación fluvial del Cretácico inferior de **“Pretty Hill”**, depositada como parte del relleno del rift, y la arenisca cenomanense de **Waarre**, que es el primer depósito marino extenso asociado con la separación de Australia y la Antártica.

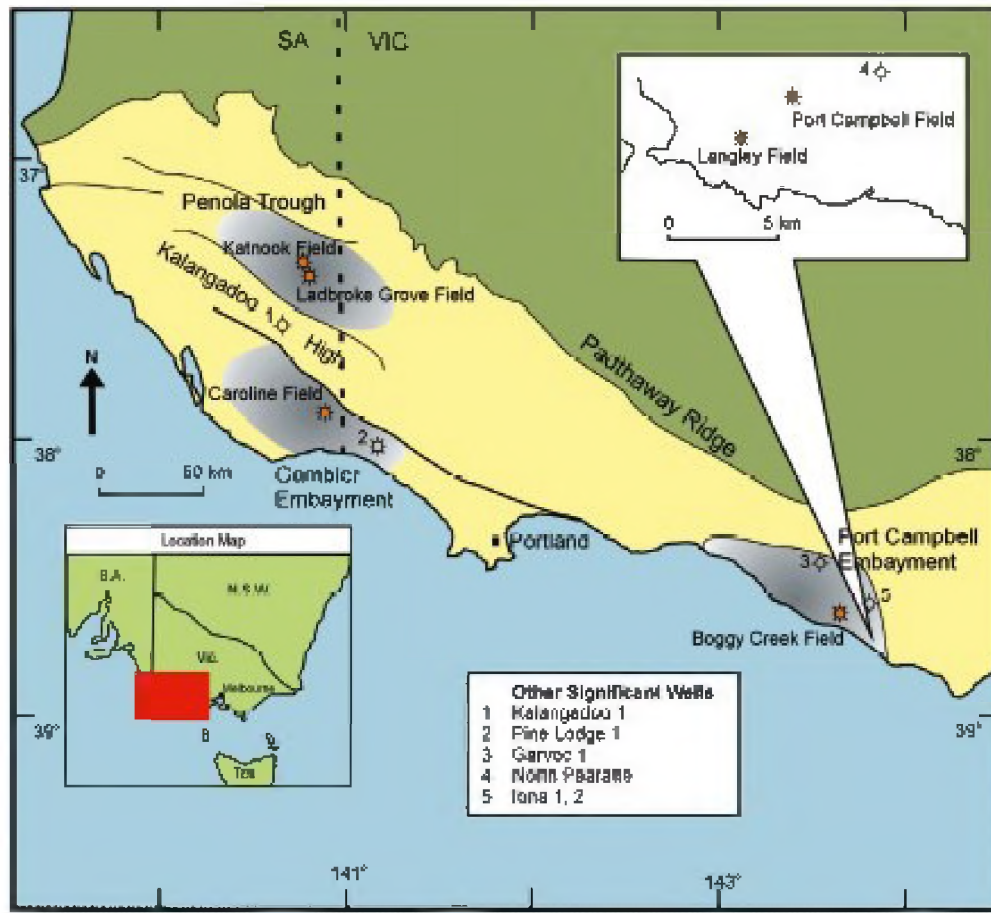


Fig.7. Localización de las áreas y los campos de CO₂ de la cuenca de Otway.

Las acumulaciones más importantes en el área de “Penola Trough” están en la Formación “Pretty Hill” y selladas por limolitas y rocas blandas de Formación Laira. La Formación Pretty Hill es la más potente del área de “Penola Trough”, especialmente a lo largo del límite Sur de la estructura. Esta formación está integrada por areniscas bien clasificadas, de grano fino a medio, y ricas en fragmentos líticos volcánicos, entre las que se intercalan algunos niveles de limolitas (Kopsen y Sholefield, 1990). El medio de depósito predominante de la formación fue fluvial, con corrientes *braider* y meandros. En este área se seleccionaron los campos de CO₂ de “**Ladbroke Grove**” y “**Katnook**” para estudiar las interacciones entre CO₂-agua-roca, ya que la proximidad entre ambos, menos de 1 Km, y sus diferentes concentraciones en CO₂ (entre 26 y 57 moles % en el primero y < 1% en el segundo) han permitido realizar un estudio comparativo de los efectos del CO₂ sobre la roca almacén.

En las áreas de “Port Campbell Embayment” y de “Gambier Embayment” las acumulaciones de CO₂ se encuentran en las areniscas de “Waarre”, y están selladas por las argilitas de Belfast. La arenisca de “Waarre” está constituida por una secuencia de areniscas con intercalaciones de limolitas y pizarras. El intervalo más productivo en CO₂ es la denominada unidad C, formada por una cuarzo-arenita muy mal clasificada, friable, de grano medio a grueso, con alta porosidad y permeabilidad. El medio sedimentario de las areniscas de “Waarre” varía regionalmente, de manera que en el área de “Port Campbell Embayment” se presenta con facies de barrera de playa, y en el área de “Gambier Embayment” presenta facies de llanura deltáica a fluvial.

En el área de “Port Campbell Embayment” las acumulaciones de gas se agrupan en una zona muy pequeña, y en ella se han elegido para estudiarse los campos de: i) “**Boggy Creek**”, por su alta concentración en CO₂; ii) “**Langgley**”, por contener una mezcla de CO₂ e hidrocarburos (HC) y iii) “**Port Campbell I**”, por su baja concentración en CO₂. En el área de “Gambier Embayment” se seleccionó el campo de “**Carolina**”, que es comercialmente productivo, con CO₂ puro y de edad muy reciente, por lo que puede ser un excelente análogo de un almacenamiento de CO₂.

Por otra parte, conocer el tiempo desde que el CO₂ se acumuló en una formación sedimentaria determinada es de gran importancia si se quiere comprender la historia del almacenamiento. En este sentido, la edad estimada del campo de Carolina es aproximadamente del mismo orden de magnitud que el tiempo estimado para que un almacenamiento artificial de CO₂ cumpla los objetivos para los que se construye, mientras que otras acumulaciones de la cuenca de Otaway, en las que se han determinado tiempos de residencia más largos, pueden usarse para estudiar la efectividad de la trampa, examinar los posibles escapes de CO₂, así como sus posibles efectos sobre el suelo, el agua y la vegetación del área.

Desde el punto vista metodológico, las reacciones minerales en las acumulaciones ricas en CO₂ han sido estudiadas combinando los datos petrológicos, de porosidad y permeabilidad de las formaciones almacén, los datos hidroquímicos del agua de estas formaciones y el código geoquímico EQ3NR (Volery, 1992). La geoquímica isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$) en carbonatos y en gases ($\delta^{13}\text{C}$ y ^3He) fue utilizada para determinar el

origen de los cementos carbonatados de las rocas almacén y el origen del CO₂, respectivamente.

El estudio petrológico de muestras procedentes de los dos campos seleccionados en el área de Penola Trough (Katnook y Ladbroke Grove), ambos encajados en la formación Pretty Hill y con diferentes concentraciones de CO₂, muestra importantes diferencias mineralógicas entre ellas. En las arenitas del campo de **Katnook** (<1 % mol CO₂), fundamentalmente formadas por granos de cuarzo, plagioclasa rica en Na (13 %), feldespato potásico, fragmentos volcánicos, minerales de la arcilla y cemento carbonatado, se observa que los granos de feldespato potásico están parcialmente albitizados, que los fragmentos volcánicos están cloritizados y, en menor proporción, transformados en illita-esmectita. Respecto a los minerales de la arcilla, la clorita y la clorita-esmectita tapizan los fragmentos volcánicos, mientras que la caolinita está ausente. La calcita es el cemento mayoritario y se encuentra rodeando los granos de clorita, lo que indica que es posterior a ella. También se han observado cantidades menores de dolomita y siderita. Otra fase cementante significativa es la ceolita rica en Ca (laumontita), que es un cemento intermedio o tardío y producto de la albitización del feldespato (Duddy, 1986)

En las arenitas del campo de **Ladbroke Grove** (26-57 mol % CO₂), el cuarzo es el único mineral inalterado. Sin embargo, a diferencia de la roca almacén de Katnook, el cuarzo se presenta también como recrecimientos autigénicos y en forma de cemento microcristalino. Los feldespatos, que también son mayoritariamente plagioclasas ricas en Na (11 %), muestran frecuentemente huellas de intensa disolución, mientras que el feldespato potásico permanece prácticamente inalterado. La dolomita ferruginosa y ocasionalmente la caolinita reemplazan a los feldespatos. Los fragmentos líticos volcánicos muestran también procesos intensos de disolución, y los que son ricos en clorita están reemplazados normalmente por caolinita, mientras que otros lo están parcialmente por carbonatos. La caolinita es el mineral de la arcilla dominante, y la clorita y clorita-esmectita, a diferencia de Katnook, son minoritarias. En el campo de Ladbroke Grove existen diferentes tipos de carbonatos. Así, a una profundidad mayor de 20 m por debajo del contacto gas-agua, aparece calcita poikilitica en forma de concreciones esféricas de 5-10 cm de diámetro, mientras que, en las zonas próximas al

contacto gas-agua, el carbonato dominante es una dolomita ferruginosa tipo ankerita, que reemplaza a los granos de feldespato y forma concreciones esféricas.

Las muestras procedentes de la arenisca Waarre, en la que se encuentran los campos de **Boggy Creek, Langley y Port Campbell-1** del área de Port Campbell Embayment, presentan diferencias mineralógicas importantes. Así, todos los minerales detríticos de las muestras del campo de **Boggy Creek** (98 % mol CO_2), exceptuando el cuarzo, están afectados por procesos intensos de disolución. El cuarzo es el mineral dominante (96 %), y los restantes son fragmentos de feldespatos y micas intensamente alteradas. Se han observado recrecimientos de cuarzo sobre los granos detríticos de este mineral, y los feldespatos son escasos y residuales (<3 %). Su disolución incrementó la porosidad secundaria de la roca. Las arcillas proceden, en algunos casos, de la alteración de feldespatos. Los principales minerales cementantes son la caolinita y el cuarzo que son cogenéticos. El primero procede de la alteración de los feldespatos. El contenido en carbonatos, fundamentalmente siderita, es menor del 1 % de la composición total de la roca. Las muestras procedentes del campo de **Langley** (mezcla de HC-66 mol % CO_2), también de origen ígneo, son similares a las del campo de Boggy Creek, de manera que el cuarzo es la fase mineral principal, mientras que los fragmentos de rocas constituyen aproximadamente el 5 % de la roca. Los feldespatos muestran signos de disolución, de alteración a minerales de la arcilla, especialmente caolinita, y de reemplazamiento por cuarzo. Por el contrario, en contraste con el campo de Boggy Creek, la porosidad secundaria debida a la disolución de los feldespatos no es importante (2 %). Por último, no se han observado carbonatos en las muestras estudiadas.

Las muestras procedentes del campo de **Port Campbell-1** (10 mol % CO_2) se caracterizan por ser una cuarzo-arenita pobremente clasificada, de grano grueso, con una matriz de grano fino, muy friable, con alta porosidad y permeabilidad variable. El cuarzo, en granos de gran tamaño, es el mineral dominante, mientras que la matriz está dominada por cuarzo y feldespatos de grano fino, y, en menor proporción, por fragmentos de rocas. A diferencia de las muestras de los dos campos anteriores, las de éste contienen aproximadamente 5 % de granos inalterados de feldespatos, mientras que, al igual que ellas, el cuarzo y la caolinita son las fases cementantes, lo que es característico de los campos ricos en CO_2 .

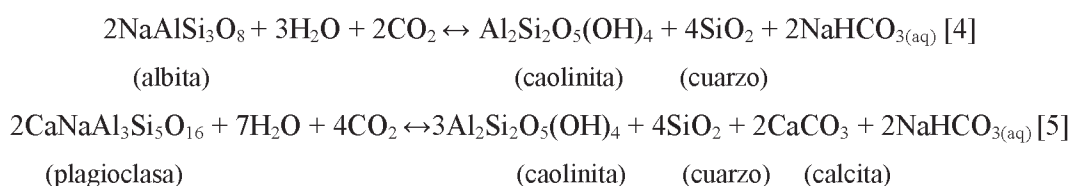
La comparación de la mineralogía de las rocas almacén (la arenisca de “Waarre”) de los campos de CO₂ de las áreas de Gambier Embayment y de Port Campbell Embayment no es posible por las diferencias entre: i) las áreas fuente de los sedimentos, ii) los medios de depósito, y iii) el momento en que el CO₂ invadió la roca almacén.

Las muestras del campo de **Carolina** (99 % mol CO₂), en el área de Gambier Embayment, son areniscas bien cementadas, en las que el cuarzo es el mineral dominante, junto con cantidades moderadas de feldespatos y, en menor proporción, fragmentos líticos. La fracción feldespática (12 %) está constituida esencialmente por albita detrítica, con signos moderados a intensos de disolución, pero en menor grado que en las muestras del campo de Ladbroke Grove, en el área de Penola Trough, y en mayor que los observados en el campo de Port Campbell-1, en el área de Port Campbell Embayment. Los fragmentos líticos están alterados a caolinita y la porosidad de la roca está prácticamente sellada por un cemento de cuarzo y arcillas, fundamentalmente clorita-esmectita y caolinita. El cemento calcítico es minoritario.

Por lo que se refiere a la naturaleza de las aguas subterráneas, la mala calidad de las muestras estudiadas, por estar altamente contaminadas por los lodos de perforación, ha imposibilitado la comparación entre aquellas que proceden de los almacenamientos ricos y pobres en CO₂, así como hacer una investigación cuantitativa del sistema (Watson et al., 2003). Sin embargo, después de hacer las correspondientes correcciones de los datos, se ha llegado a la conclusión de que las aguas de la formación Pretty Hill fueron Na-(Ca)-Cl antes de que el CO₂ entrara en el sistema, disminuyendo su contenido en Ca, por precipitación de carbonatos, a medida que los gases ricos en CO₂ influyeron sobre las aguas localizadas por encima del almacenamiento de Ladbroke Grove.

Al igual que en las aguas de la formación Pretty Hill, las de la Formación Waarre también fueron originalmente Na-Ca-Cl, pero más ricas en Ca que las primeras. Sin embargo, en el caso de Waarre, la disminución del contenido en Ca de las aguas parece que estuvo relacionado con la precipitación de carbonatos pero en las zonas ricas en CO₂.

explicar la disolución de la albita, la formación del cuarzo y caolinita, y el aumento de Na observado en las aguas de la formación Pretty Hill.



Otro proceso importante ocurrido en la Formación Pretty Hill es la disolución de la clorita y la consecuente formación de caolinita, según la reacción [6], que es reversible, dependiente de la temperatura y de la concentración de CO_2 .



En el caso de que la clorita sea rica en Fe, como ocurre el campo de Ladbroke Grove, en el que se ha formado ankerita en vez de dolomita, la reacción [6] se transforma en [7].



En resumen, todas las reacciones deducidas de las observaciones petrográficas y de la composición de las aguas intraformacionales dan como producto final la formación de caolinita y cuarzo. Concretamente, la disolución total de la clorita es un hecho patente en la Formación de Pretty Hill y en la Arenisca de Waarre. La presencia de caolinita es más frecuente en las zonas ricas en CO_2 , como ocurre en los campos de Boggy Creek, Langley and Ladbroke Grove, a la vez que los feldespatos, fragmentos de rocas volcánicas y la calcita son escasos. La estrecha relación textural observada entre el cuarzo y la caolinita indica que son coetáneos, tal y como se sugiere en las reacciones [1] a [7]. Por último, conviene resaltar que dichas reacciones están relacionadas con la concentración de CO_2 en el sistema y la superficie efectiva de reacción del almacenamiento, que está relacionada a su vez con el tamaño de grano de la roca almacén.

En cuanto a las modificaciones en la porosidad y permeabilidad, se ha observado que en la formación Pretty Hill existen pocas variaciones de un campo a otro, de manera que la porosidad en el campo de Ladbroke Grove, con concentraciones de CO₂ que varían de 26 a 57 mol %, es del 12,5 %, mientras que en Katnook, con <1% mol de CO₂, es de 11,9. Igualmente ocurre con la permeabilidad, que es de 44,7 mD en el primero frente a 42,1 mD en el segundo. Este hecho se ha explicado considerando que el campo de Ladbroke Grove se comportó como un sistema cerrado, en el que se contrarrestaron la disolución y la precipitación (Watson et al., 2003). Sin embargo, en la arenisca Waarre se ha observado un aumento de la porosidad y permeabilidad a medida que aumenta el contenido en CO₂. En el caso del campo de Boggy Creek, con alto contenido en CO₂, la porosidad total es del 22 %, mientras que en Langley y Port Cambell, con bajo contenido en CO₂, es del 17 y 16,7 %, respectivamente. El efecto del CO₂ sobre la permeabilidad es aún más importante, ya que varía desde 4.600mD en Boggy Creek-1 a 1.570 mD en Port Campbell-1. Estas importantes diferencias se han explicado teniendo en cuenta, por un lado, que el CO₂ ha disuelto casi todos los minerales lábiles, excepto el cuarzo, y por otro, las diferencias entre la clasificación y el tamaño de grano de las rocas detríticas originales de ambos campos.

Por otro parte, al comparar estas características con las del campo de Carolina, se observa que en éste no se han producido procesos de disolución tan importantes como los observados en Boggy Creek, y que la porosidad es sólo del 14 %. Este fenómeno se ha explicado considerando que la entrada de CO₂ en el campo de Carolina fue muy reciente, probablemente en los últimos 5.000 años, por lo que el tiempo de reacción con la roca ha sido notablemente menor. En consecuencia, la cinética de reacción roca/ CO₂ es un factor primordial en la alteración de las propiedades de la roca almacén.

A partir de los datos anteriores, Watson et al. (2003) establecieron la historia diagenética de la Formación de Pretty Hill, separando los procesos que ocurrieron antes de la entrada del CO₂ de los posteriores. Para ello, los autores asumieron que las acumulaciones de gas exentas de CO₂, tal y como ocurre en el campo de Katnook, representan la roca almacén antes de que se introdujera el CO₂ en cantidades importantes. En consecuencia, la historia diagenética establecida está basada en los procesos mineralogénicos observados en los campos de Katnook, prácticamente sin CO₂, y Ladbroke Grove, con 26 a 57 mol % de CO₂. Así, los procesos diagenéticos

principales que tuvieron lugar en el campo de Ladbroke Grove antes de la entrada del CO_2 fueron: i) la compactación de los sedimentos; ii) la transformación de los fragmentos de roca en clorita; iii) la disolución y alteración incipiente de los feldespatos; iv) la precipitación de calcita como cemento; y v) la albitización parcial de la plagioclasa y la neoformación de laumontita. Sobre esta base, los procesos que ocurrieron después de la entrada del CO_2 fueron los siguientes: i) la total disolución de la laumontita, según la reacción [3]; ii) la disolución intensa de los feldespatos en comparación con la intensidad observada en el campo de Katnook, siguiendo las reacciones [4] y [5]; y la disolución total de la clorita, según las reacciones [6] y [7].

Los productos resultantes de estos procesos son la precipitación de caolinita, cuarzo, calcita, ferro-dolomita o ankerita y, posiblemente, siderita. Sin embargo, la calcita es el carbonato menos estable en el sistema, ya que reacciona con la clorita en presencia de CO_2 , y además es más soluble en aguas ligeramente ácidas que el resto de los carbonatos.

Dado el interés que tienen los carbonatos en el secuestro del CO_2 , Watson et al. (2004) estudiaron, desde el punto de vista petrográfico, químico e isotópico, los cementos carbonatados de los campos de CO_2 de la cuenca de Otway,. La finalidad de este estudio fue: i) correlacionar petrográficamente e isotópicamente los carbonatos tardíos de las rocas sedimentarias con altas concentraciones de CO_2 ; ii) investigar su relación con el gas acumulado; y iii) deducir las implicaciones que la precipitación de estos carbonatos tardíos tienen para el almacenamiento geológico de CO_2 .

Este estudio ha permitido diferenciar claramente los carbonatos que proceden de la interacción roca/agua/ CO_2 de los que se formaron con anterioridad a la entrada del gas carbónico. Así, los carbonatos de la arenisca libre de CO_2 (Katnook) forman un cemento poikilítico, rellenan toda la porosidad de la roca, y están constituidos por calcita pura, con un ligero contenido en Mn^{2+} (calcita I). Esta calcita, que también se encuentra cementando las areniscas con CO_2 del campo de Ladbroke Grove, muestra señales importantes de disolución. En la arenisca de Waarre también se ha observado este cemento calcítico, algo más rico en Mg^{2+} y cronológicamente más tardío que el de la Formación Pretty Hill. Otro carbonato anterior a la influencia del CO_2 es la calcita II,

que aparece como cemento minoritario. Su composición química es similar a la de la calcita I, con un ligero aumento en el contenido en Mn^{2+} .

Los carbonatos formados en relación con la entrada del CO_2 en los diferentes campos son: la calcita III, siderita I, ankerita, ferro-dolomita y siderita II. La calcita III, que solamente es estable en el campo de Carolina I, es algo más rica en Fe^{2+} y Mn^{2+} que las calcitas I y II, y aparece rellenando los poros y sus conexiones y, por lo tanto, reduciendo la porosidad total de la roca. La siderita I, ankerita y ferro-dolomita están presentes en todos los almacenamientos ricos en CO_2 de la formación Pretty Hill, actúan como cemento secundario, y sus composiciones químicas presentan proporciones diferentes en Fe^{2+} , Mn^{2+} y Mg^{2+} . La siderita II se ha detectado en la arenisca de Waarre, actúa también como cemento y su contenido en Mg^{2+} es más bajo que en la siderita I.

En resumen, se advierte que en la cuenca de Otway existen diferentes tipos de cementos carbonatados, según el campo de CO_2 de que se trate, ya que la estabilidad de dichos cementos está relacionada con el contenido en CO_2 del campo y con la mineralogía de la roca. Así, la siderita es el carbonato típico de los campos con alta concentración de CO_2 ; la ankerita y la ferro-dolomita son típicos de los campos con concentraciones moderadas de CO_2 ; y la ausencia de carbonatos es propio de los campos con baja reactividad. La excepción es el campo de Carolina que tiene cemento calcítico (calcita III) asociado con altas concentraciones de CO_2 . La influencia de la mineralogía de la roca almacén en el tipo de cemento carbonatado relacionado con el CO_2 se manifiesta claramente en la Formación Pretty Hill, en la que son abundantes los minerales lábiles ricos en Fe^{2+} y Mg^{2+} . Así, en el campo de Ladbroke Grove, la suma de siderita, ankerita y ferro-dolomita supone el 5% de la roca, lo que refleja la abundancia de minerales ferromagnesianos altamente reactivos con el CO_2 . Sin embargo, la arenisca Waarre, con menos componentes ferromagnesianos reactivos, contiene menos cantidad de carbonatos y de diferente naturaleza que los existentes en la Formación Pretty Hill.

Por otra parte, el análisis isotópico de los cementos carbonatados de los distintos campos muestra diferencias netas entre aquellos cuya formación no tiene relación alguna con el CO_2 y los que sí la tienen. Es decir, entre los carbonatos anteriores y posteriores al almacenamiento del CO_2 . Así, los valores del $\delta^{13}\text{C}$ de las calcitas tempranas de la Formación Pretty Hill y de la arenisca de Waarre varían entre -6,5 ‰ y

-11.3 ‰ (PDB) y -14,8 ‰ y -15,8 ‰, respectivamente. Las variaciones observadas en los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de esta calcitas están relacionadas con el medio de depósito en se formaron y, por lo tanto, con la proporción de agua marina y meteórica que intervino en su precipitación. Sin embargo, los cementos carbonatados tardíos; es decir, los relacionados con el CO_2 , tienen valores de $\delta^{13}\text{C}$ comprendidos entre 2,2 ‰ y -6,7 ‰ (PDB), valores que son ligeramente más positivos que los del CO_2 procedente de la desgasificación del manto, lo que se explica si se tiene en cuenta que durante la precipitación del carbonato se produjo un enriquecimiento en ^{13}C .

Por último, con el fin de deducir las implicaciones que la precipitación de estos carbonatos tardíos tiene para el almacenamiento geológico profundo de CO_2 , Watson et al. (2004) calcularon el CO_2 secuestrado, en forma de carbonatos, por m^3 de roca de algunos campos investigados. Para ello tuvieron en cuenta la densidad y el peso molecular de cada tipo de carbonato. De esta manera, llegaron a la conclusión de que el contenido medio en carbonatos primarios y secundarios del campo de Ladbroke Grove Field es de 113 kg/m^3 , lo que supone 84 kg/m^3 de CO_2 secuestrado por precipitación mineral. Además, teniendo en cuenta que en el campo de Katnook Field, sin CO_2 , el contenido medio en carbonatos primarios es de 65 kg/m^3 , que corresponden a 48 kg/m^3 de CO_2 , se infiere que en el campo de Ladbroke Grove Field existen aproximadamente 48 kg/m^3 de carbonatos secundarios, que suponen aproximadamente 36 kg/m^3 de CO_2 secuestrado. Por el contrario, en los campos de la arenisca de Waarre, en la que los minerales lábiles ferromagnesianos son escasos, el balance de CO_2 secuestrado es negativo. Es decir, el efecto del CO_2 almacenado en los campos productivos ha sido el de aportar más CO_2 al sistema por disolución de la calcita primaria cementante.

3. 3. 2. *Otros análogos australianos*

Bowen Basin

La exploración de hidrocarburos en “**Denison Trough**” de la cuenca de Bowen ha puesto de manifiesto la existencia de dawsonita como una fase cementante en algunos almacenamientos de CO_2 en arenas (Baker y De Cariat, 1992). Las unidades prospectadas han sido areniscas cuarzosas y volcanoclásticas localizadas entre capas pérmicas de carbón. La existencia de dawsonita ha sido relacionada con escapes de CO_2

desde una fuente magmática. El objetivo de estudiar este análogo se centra fundamentalmente en dilucidar los factores que controlan la precipitación de la dawsonita frente a la disolución de los feldespatos y la precipitación concomitante de caolinita y sílice observada en Penola Trough.

Carnarvon Basin

Dentro de la subcuenca **Barrow**, el gas descubierto en Gorgon contiene aproximadamente el 16 % de CO₂. El objeto fundamental del estudio de este campo es establecer las características petrológicas de los testigos de los sondeos procedentes del almacenamiento y compararlas con las de los testigos de otros próximos, pero que no han atravesado acumulaciones de CO₂. Con ello se pretende determinar los cambios mineralógicos sufridos por la roca almacén, como resultado de la interacción con el CO₂.

4. RESUMEN E IMPLICACIONES PARA EL ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO₂

Los yacimientos de CO₂, considerados como análogos naturales de un almacenamiento geológico profundo de CO₂ de origen industrial, están siendo objeto de numerosos estudios a fin de orientar las cuestiones técnicas y políticas relacionadas con dichos almacenamientos artificiales.

Al observar la repartición de los yacimientos de CO₂ a escala global, se deduce que estos yacimientos se encuentran fundamentalmente en cuencas sedimentarias, y que se conocen por sus manifestaciones superficiales, o por haber sido atravesados por sondeos de exploración petrolífera, fundamentalmente. El estudio detallado de algunos de estos yacimiento muestra que el CO₂ se encuentra a diferentes profundidades, en estado gaseoso, supercrítico o disuelto en agua, con relativa pureza química, y como resultado de diferentes procesos geológicos. En consecuencia, si la corteza terrestre es capaz de generar y, particularmente, almacenar CO₂, es previsible que el CO₂ generado artificialmente, purificado o no, pueda ser también almacenado en condiciones semejantes a las que se encuentra en la naturaleza.

Dado que los almacenamientos naturales de CO₂ no reúnen idénticas condiciones en lo que se refiere a su origen, edad, profundidad, naturaleza de la roca almacén y de sellado, estanqueidad, localización geográfica, etc., cada uno de ellos puede proporcionar información sobre alguno o varios de los aspectos analógicos siguientes: i) el tiempo de la generación, migración y el almacenamiento del CO₂; ii) las estructuras y formaciones geológicas favorables para su almacenamiento; iii) los efectos geoquímicos y mineralógicos del CO₂ sobre la roca almacén y de sellado; iv) los procesos naturales de secuestro del CO₂; v) los mecanismos de migración hacia la superficie y sus efectos sobre las aguas subterráneas; vi) los efectos del escape del CO₂ 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; y viii) la metodología de estudio de

formaciones geológicas favorables para almacenar CO₂ de origen industrial. Toda esta información debe de canalizarse de manera que se puedan cubrir tres objetivos fundamentales: 1) establecer modelos conceptuales e incluso numéricos que permitan validar los modelos de predicción del comportamiento, a largo plazo, de un almacenamiento geológico de CO₂; 2) diseñar y desarrollar las técnicas de monitorización más adecuadas para el seguimiento del comportamiento del CO₂ en profundidad y para la detección de los posibles escapes hacia la superficie y; 3) informar y sensibilizar a la opinión pública sobre las garantías de seguridad que ofrece esta alternativa de eliminación de los gases de efecto invernadero, a la luz de los sistemas naturales análogos, estancos o no.

De los análogos naturales americanos descritos, el de St. Johns-Springerville Dome representa un ejemplo de un almacén de CO₂ relativamente somero, ya que se encuentra a una profundidad inferior a 800m. Proporciona datos de interés sobre las interacciones, a baja temperatura, entre fluidos con CO₂ y las rocas sedimentarias siliciclásticas y carbonatadas del Colorado Plateau, así como sobre los efectos del escape del CO₂ hacia la atmósfera. Así, la disolución del CO₂ en las aguas intraformacionales afectó notablemente a sus características químicas y, por lo tanto, a las rocas que almacenan el CO₂. Las aguas ácidas que se formaron disolvieron las calizas y dolomías pérmicas, produciendo fracturas abiertas. Durante el ascenso por dichas fracturas, este agua perdió el CO₂ para originar los depósitos de travertino de la zona. Además, las relaciones geológicas sugieren que la formación del travertino de la zona comenzó durante el Pleistoceno tardío, después de que cesara la actividad volcánica hace 0.3 Ma. Por ello, estos depósitos son la huella de la migración del CO₂ y de su escape hacia la atmósfera. Actualmente, el CO₂ gas se encuentra almacenado en las rocas siliciclásticas y carbonatadas de la región, disuelto en las aguas subterráneas en forma de HCO₃⁻ y, en menor cantidad, secuestrado por precipitación de minerales carbonatados, como la dawsonita. Además, este análogo ha proporcionado datos que han permitido la modelación de la reacción de precipitación de la dawsonita y caolinita.

Sin embargo, el campo de Bravo Dome constituye un análogo natural de un almacenamiento de CO₂ que reuniera las siguientes condiciones: i) situado a una profundidad próxima a los 800m, que es la mínima requerida para que el gas estuviese en estado supercrítico; ii) almacenado en areniscas arcósicas semejantes a las del

Permotrias de la península Ibérica y sellado por la acción conjunta de materiales evaporíticos impermeables y la nariz estructural que determina el almacén; y iii) en el que se produjera un descenso importante del pH de las aguas de la formación y, en consecuencia, la disolución de las evaporitas, la dolomita y los feldespatos de la roca almacén, y la precipitación de gibbsita, caolinita y, ocasionalmente, cuarzo y calcita, que rellenan y reducen la porosidad secundaria de dicha roca. Además, este análogo ha servido como modelo de experimentos hidrotermales en el laboratorio, utilizando materiales semejantes a la arenisca de Bravo Dome. Los resultados han demostrado que los procesos de disolución de la anhidrita, la dolomita y los feldespatos están efectivamente relacionados con la interacción de aguas ricas en CO_2 , pero la no formación de minerales tales como la caolinita, las ceolitas y la gibbsita, agentes cementantes frecuentes en el campo de Bravo Dome, sugiere que los procesos de interacción agua/roca/gas en el medio natural fue más intenso que en los experimentos de laboratorio.

Los resultados de la investigación que se lleva a cabo sobre análogos naturales europeos están proporcionando y se espera que proporcionen información sobre los efectos del almacenamiento de CO_2 sobre la roca almacén y de sellado, y sobre los mecanismos de migración hacia la superficie y sus efectos sobre las aguas subterráneas y el suelo.

Así, en el caso de Montmiral (Francia), los estudios petrográficos y de inclusiones fluidas de la roca almacén ha permitido el modelado geoquímico inverso de los procesos de interacción agua/roca/gas, con el fin de reproducir y confirmar las observaciones y las determinaciones petrográficas realizadas en la roca almacén. Los dos tipos de modelización aplicada, en “bath” (sistema cerrado) y de flujo (sistema abierto), han permitido identificar, por un lado, las principales reacciones químicas que tienen lugar como consecuencia de la fugacidad de CO_2 predeterminada, y por otro, los efectos de dichas reacciones sobre la roca y su porosidad. Las condiciones iniciales de P y T se establecieron a partir de los datos de las inclusiones fluidas y de las condiciones actuales del almacenamiento. Los resultados de todas las simulaciones corroboraron que, efectivamente, la reacción predominante que afectó a las areniscas arcósicas de Montmiral, por la interacción con el CO_2 , fue la disolución del feldespato potásico y, consecuentemente, la precipitación de dolomita, caolinita (ilita) y calcedonia, tal y como se infirió del estudio petrográfico, a excepción de la calcedonia.

El resultado de la modelización de flujo puso de manifiesto que la porosidad de la roca aumenta en un 2,4 % como consecuencia de la reacción de disolución/precipitación descrita anteriormente, siendo la cantidad de CO₂ atrapado en forma de carbonatos de aproximadamente 8,1 kg/m³ de roca almacén.

En el caso del análogo de Messocampos, y en comparación con el análogo de Montmiral (Francia), se han observado muchas diferencias. Así, mientras que el almacén de Montmiral es profundo y de alta presión y temperatura, Messocampos es más superficial y, por lo tanto, de baja presión y temperatura. Ambos son almacenamientos en areniscas y la interacción fundamental entre el CO₂ disuelto, el agua de la formación y la roca almacén es, en ambos casos, la alteración del feldespato. En Montmiral, la disolución del feldespato potásico produce la precipitación de illita o caolinita, algunos carbonatos y calcedonia (la última sin confirmar petrográficamente), mientras que, en Messocampos, la disolución de la albita y la ankerita es la que produce la precipitación de la gibbsita y posiblemente también la de los óxidos de Fe. Además, el impacto de estas reacciones en Montmiral es mucho más intenso que en el caso de Messocampos, lo que es debido a la elevada temperatura que prevalece en el primero.

En el caso de Messocampos, el confinamiento mineral del CO₂ no ocurre, y en Montmiral, cuando se considera como un sistema cerrado, el confinamiento mineral también parece insignificante. Sin embargo, la presencia de un régimen de flujo aumenta el confinamiento mineral, modelándose una capacidad de este tipo de confinamiento de 8,1 Kg/m³ de roca almacén. Así, sedimentos atravesados por aguas cargadas con CO₂ puede ser un método para aumentar el confinamiento mineral, ya que aumentan el volumen de CO₂ disuelto en contacto con la roca almacén y la superficie de reacción. En este sentido, la dawsonita se cita en la literatura como un mineral importante para el confinamiento del CO₂. Sin embargo, dicho mineral no ha sido identificado en ninguno de los dos sitios, y la modelización realizada confirmó que bajo las condiciones observadas resulta improbable que dicho mineral precipite. Sin embargo, este hecho no excluye la posibilidad de que, bajo condiciones diferentes de almacenamiento (por ejemplo, almacenes a alta presión que contengan evaporitas), el confinamiento mineral del CO₂ como dawsonita pudiera ser muy significativo.

Los análogos naturales italianos proporcionan datos de interés, pero de naturaleza diferente a los de Montmiral y Messokampos. Así, San Vittorino es un claro ejemplo de los efectos del escape del CO₂ sobre la química de las aguas subterráneas de la región, que se manifiesta por un notable aumento en la concentración de ciertos elementos mayores y traza disueltos en las aguas de las fuentes, los sondeos y charcas situados en las proximidades de algunas fallas de la región. Igualmente, el campo de Latera es un ejemplo de escape de gases tóxicos profundos a través de fallas, para el que se ha desarrollado un Sistema de Información Geográfica que ha permitido valorar la incidencia de las características geológicas del área en el riesgo para la población de la zona. El método propuesto permite la elaboración de modelos de riesgo basados en los datos geológicos existentes en la zona, aunque dichos modelos necesiten validarse mediante otros datos experimentales. Por último, en el área de la ciudad de Campiano los riesgos están asociados con las emanaciones de gases tóxicos, incluyendo el CO₂, pero los estudios en realización, particularmente los relacionados con la identificación de áreas residenciales peligrosas y con la información y educación de los habitantes de la zona, están procurando minimizar dichos riesgos. Sin embargo, a pesar de los riesgos potenciales y reales de estos tres sitios, hay que considerar que son casos extremos si se comparan con un almacenamiento geológico artificial de CO₂. Por ejemplo, todos ellos se caracterizan por tener una fuente “infinita” de CO₂ derivado de reacciones termometamórficas, mientras que en el almacenamiento artificial se tendría un volumen finito de gas. Además, los sitios estudiados están relacionados con complejos volcánicos latentes intensamente fracturados, estando uno de ellos dentro de una ciudad, escenarios que serían a todas luces evitados en la construcción de un almacenamiento geológico de CO₂. No obstante, estos sitios nos permiten predecir los efectos de un eventual escape de CO₂ desde un almacenamiento artificial, mitigar los posibles riesgos y, lo que es más importante, establecer una metodología de estudio para la selección de áreas favorables para la construcción de un almacenamiento de CO₂. La medida de concentraciones de gases en el suelo, y la detección, mediante métodos geofísicos y de sensores remotos, de estructuras permeables a los gases pueden invalidar cualquier sitio previamente elegido.

El análogo natural de Vorderrhön (Alemania) es un excelente ejemplo de interacción entre las rocas salinas que sirven de sello al almacenamiento de CO₂, lixiviando las sales y provocando desplomes de rocas, los cuales produjeron, en el 1975 y 1989, importantes defectos en los edificios locales. Estos desplomes son evidencias de la

migración del CO_2 en aquellos puntos en los que las sales fueron lixiviadas. Además, los estudios realizados sobre los mecanismos y velocidad de migración del gas a través de la roca sello indican que el flujo de CO_2 es varios ordenes de magnitud inferior que a través de las fracturas, pero que, en comparación con los gases inertes (CH_4 o N_2), la velocidad es mucho mayor debido a los procesos de interacción CO_2 /rocas del sello.

Las acumulaciones de CO_2 natural de la cuenca de Otway (Australia) se seleccionaron como análogos por representar una amplia gama de acumulaciones con diferentes proporciones de CO_2 , por lo que proporcionan un amplio espectro de los efectos que, a largo plazo, pueden esperarse en un almacenamiento artificial de dicho gas. El objetivo global del estudio de los análogos de esta cuenca fue el de aportar fundamentos útiles para el almacenamiento geológico de CO_2 y comprobar muchas reacciones, ya conocidas, entre los minerales de la roca almacén y el CO_2 . Para ello, se ha utilizado el análisis petrológico de las rocas de almacenamientos ricos en CO_2 , de otros con proporciones diferentes en este gas e incluso de aquellos que carecen de CO_2 . De esta manera, se han deducido las reacciones que controlan los procesos de interacción agua/gas/roca, y que, a su vez, determinan la efectividad de los distintos tipos de rocas para almacenar CO_2 . Así, dicha cuenca ofrece dos tipos bien diferentes de acumulaciones de CO_2 . El primer tipo se localiza en la Formación Pretty Hill, caracterizada por ser unas areniscas con baja permeabilidad y elevadas proporciones de fragmentos líticos y, por lo tanto, con alta reactividad frente al CO_2 . Estas características hace que el CO_2 esté fundamentalmente atrapado por precipitación mineral, principalmente carbonatos. El segundo tipo se localiza en las Areniscas de Waarre que, al tener baja reactividad, pero alta porosidad y permeabilidad, es óptima para almacenar el CO_2 en los poros de la roca almacén.

Dado que el atrapamiento mineral del CO_2 se produce en los cementos carbonatados secundarios de la roca almacén, en la cuenca de Otway existen diferentes tipos de cementos carbonatados, según el campo de CO_2 de que se trate. Así, la siderita es el carbonato típico de los campos con alta concentración de CO_2 ; la ankerita y la ferro-dolomita son típicos de los campos con concentraciones moderadas de CO_2 ; y la ausencia de carbonatos es propia de los campos cuya roca almacén tiene baja reactividad frente al CO_2 . La excepción es el campo de Carolina que, localizado en la arenisca de Waarre, tiene altas concentraciones de CO_2 y cemento calcítico. La

influencia de la mineralogía de la roca almacén en el tipo de cemento carbonatado se manifiesta claramente en la Formación Pretty Hill, en la que son abundantes los minerales lábiles ricos en Fe^{2+} y Mg^{2+} . Así, en el campo de Ladbroke Grove, la suma de siderita, ankerita y ferro-dolomita supone el 5% de la roca, lo que refleja la abundancia de minerales ferromagnesianos altamente reactivos con el CO_2 . Sin embargo, la arenisca Waarre, con menos componentes ferromagnesianos reactivos, contiene menos cantidad de carbonatos y de diferente naturaleza que los existentes en la Formación Pretty Hill.

Por otra parte, el análisis isotópico de los cementos carbonatados de los distintos campos muestra diferencias netas entre aquellos cuya formación no tiene relación alguna con el CO_2 y los que sí la tienen. Es decir, entre los carbonatos anteriores y posteriores al almacenamiento del CO_2 . Esto ha permitido establecer el origen último de dichos cementos y facilitar el cálculo de la cantidad de CO_2 secuestrado por precipitación mineral. Así, en el campo de Ladbroke Grove Field, localizado en la Formación Pretty Hill, se estimó que existe aproximadamente 48 kg/m^3 de carbonatos secundarios, que suponen aproximadamente 36 kg/m^3 de CO_2 secuestrado. Por el contrario, en los campos de la arenisca de Waarre, en la que los minerales lábiles ferromagnesianos son escasos, el balance de CO_2 secuestrado por precipitación de carbonatos es negativo. Es decir, el CO_2 almacenado en esos campos disolvió la calcita cementante primaria, aportando más CO_2 al sistema.

En conclusión, puede decirse que la cuenca de Otway ha acumulado importantes cantidades de CO_2 en los últimos 2 Ma y que parte de ese CO_2 está atrapado bien en forma de carbonatos o en los poros de la roca almacén. Estos hechos demuestran que el almacenamiento geológico profundo del CO_2 artificial es un método posible para minimizar las emisiones a la atmósfera de gases de efecto invernadero.

5. ANÁLOGOS NATURALES EN ESPAÑA

Tras realizar una prospección somera de las posibilidades de localizar algún sistema natural análogo a un almacenamiento geológico de CO₂ en la parte española de la Península Ibérica, sólo se han localizado sistemas naturales análogos a los procesos de escape de dicho gas. Sin embargo, como hemos visto en los análogos naturales europeos que se estudian en el proyecto NASCENT, resulta de gran interés comprender cómo y porqué se están produciendo estos escapes, así como saber el origen del CO₂, su velocidad de escape 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 CO₂, comprobar si existen o no escapes de CO₂. En este sentido, estos análogos también nos permitirán validar sistemas de monitorización que ayuden a determinar zonas óptimas para el almacenamiento de CO₂.

Entre los sistemas análogos localizados caben destacar los existentes en Andalucía oriental, fundamentalmente en las provincias de Granada y Almería, y en la región de Las Gavarres, Cataluña. Todos estos sistemas tienen aguas con una alta concentración de CO₂ inorgánico, 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, CO₂ y otros gases.

Los sistemas naturales análogos de escape de CO₂ de Andalucía oriental 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 el las localidades de Albuñuelas, Lanjarón y Vélez de Benaudalla (Fig. 8).

En la cuenca del Guadalentín existen fuentes y pozos de agua con altos contenidos en CO₂ y con un rango de temperaturas comprendido entre 19 y 41 °C. Están relacionados con una tectónica de fractura actual y muy activa, y el CO₂ de las aguas parece estar asociado a las anomalías geotérmicas de la zona (Cerón et al., 2000a, b) Estos autores indican además que existe una contribución importante de CO₂ de origen profundo

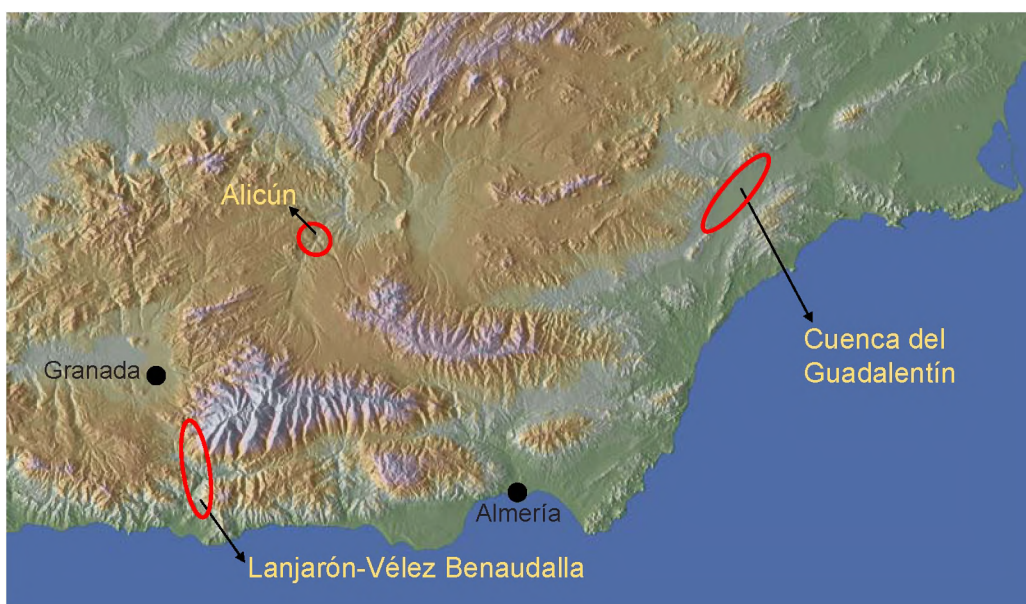


Fig. 8. Localización geográfica de los sistemas naturales análogos de escape de CO_2 , en Andalucía oriental

En el área de Alicún de Las Torres (Granada) confluyen varios de los factores anteriormente indicados, como son la existencia de: i) una fuente termal (34°C); ii) depósitos actuales y fósiles de travertino; y iii) fuentes con temperaturas ambientales en las proximidades de la fuente termal. 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 de aproximadamente 800 m. Los valores isotópicos preliminares del carbono inorgánico disuelto (DIC) en estas aguas ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$), obtenidos por el equipo de investigación del laboratorio de biogeoquímica isotópica del CSIC (Zaidín, Granada), son relativamente constantes y comprendidos entre -1 y -2 ‰ (V-PDB), lo que indica que el DIC de estas aguas procede de la disolución de carbonatos (A. Delgado, com. per.)

En el borde SO de Sierra Nevada existen diversas fuentes de aguas ricas en CO_2 y depósitos de travertino (Fig. 9) 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 ‰ y + 3 ‰ vs V-PDB, lo que indican que

existe C tanto de origen superficial, relacionado con la descomposición de la cobertura vegetal, como ligado a la disolución de rocas carbonatadas (A. Delgado, com. per.)



Fig. 9. Secuencia de travertino relativamente recientes, de más de 100 m de potencia, en Vélez Benaudalla (Granada). En la actualidad existen diversas cascadas donde siguen depositándose travertinos.

En las proximidades de la región de Las Gavarres (Cataluña) existen varias fuentes de aguas frías ricas en CO_2 . 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-lloch (BE1), Penedes (CS14), y Madremanya (MA1), que son frías y ricas en CO_2 ; Maria Ribas (BE2), fría y pobre en CO_2 ; otros puntos de descarga de agua fría y rica en CO_2 (GI11, GI10 y SF5), y la fuente Caldes de Malavella (CA1), que es caliente y rica en CO_2 (Fig. 10) 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_2 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 la fracturas a las que están ligadas las fuentes. El flujo regional está

relacionado con las fracturas de orden regional y las emanaciones de CO₂ también se producen a lo largo de esas fracturas, las cuales están relacionadas con la fase Pirenaica de fracturación.

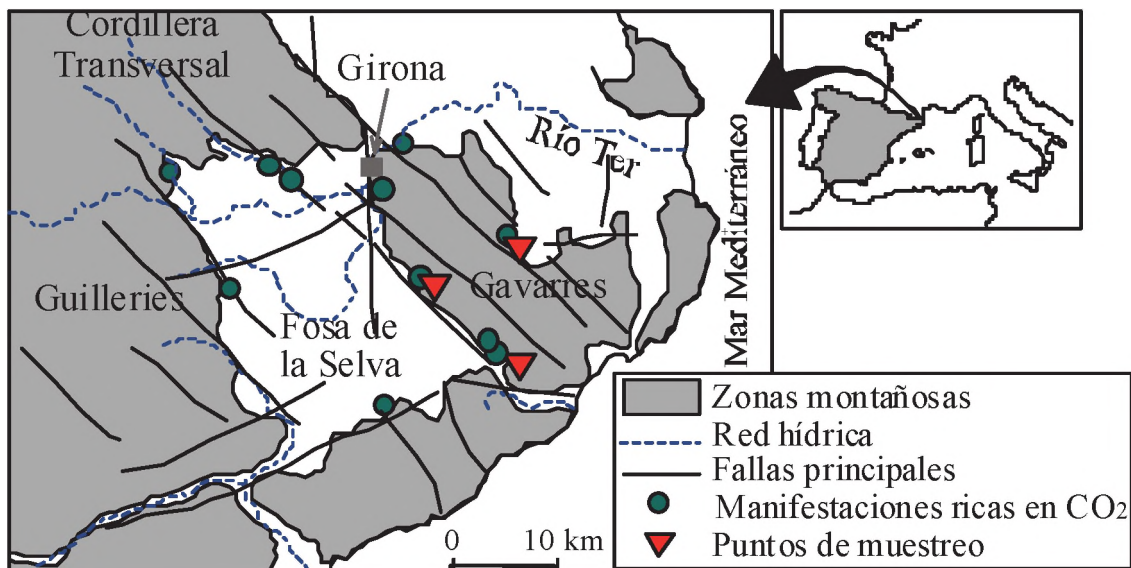


Fig. 10. Mapa de situación de las fuentes ricas en CO₂ de la región de Las Gavarres (Cataluña), en la que se señalan las fuentes estudiadas por Vilanova (2004).

El grado de mineralización de las aguas es mayor cuanto más largo y profundo es su recorrido y, dado que la solubilidad del CO₂ 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 CO₂ 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.

Estos sistemas naturales anteriormente descritos permitirían:

1º) Estudiar y diferenciar, mediante análisis hidroquímicos e isotópicos (¹³C/¹²C; ¹⁴C) en gases y aguas, la dinámica y el origen y del CO₂, cuantificando la contribución de CO₂ de origen profundo (mantélico o cortical) y del procedente de la descomposición de la cobertera vegetal.

2º) Establecer la historia de los escapes de CO₂, de manera que se pueda obtener información sobre la velocidad de escape y las tendencias futuras que seguiría un posible almacenamiento de CO₂.

3º) Estudiar la localización de los depósitos de travertino y las fuentes activas en relación con las fallas de la zona.

4º) Detectar la existencia de pulsos temporales de emisiones en relación con la actividad tectónica o las condiciones climáticas.

5º) Validar métodos isotópicos que permitan localizar zonas de salida de CO₂ profundo, para lo que se estudiarán las razones isotópicas del C ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$; ^{14}C) y las razones $^3\text{He}/^4\text{He}$.

6º) Establecer signatures isotópicas del C que nos permitan reconocer escapes del CO₂ inyectado, frente al CO₂ procedente de otros procesos naturales.

7º) Poner a punto sistemas que permitan reconstrucciones tomográficas *in situ* de aumentos de la concentración de CO₂, mediante tecnología láser-IR, y de manera que se puedan localizar zonas de salida difusa de CO₂.

8º) Optimizar métodos de datación de acuíferos profundos, y

9º) contribuir a modelar, conceptual y numéricamente, los procesos de interacción agua-roca-gas que requieran datos isotópicos.

6. 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.
- Allis, R., Chisey, T., Gwynn, W., Morgan, C., White, S., Adams, M., Moore, J. 2001. Natural CO₂ reservoirs on the Colorado plateau and southern Rocky Mountains: Candidates for CO₂ sequestration.
- Astorri, F., Beaubien, S. E., Ciotoli, G., Lombardi, S., 2002. An assessment of gas emanation using GIS and geostatistics. *Health Physics*, **82**, (3), 358-366.
- Baker, J. C., De Cariat, P., 1992. Post-depositional history of the Permian sequence in the Denison Trough, eastern Australia. *AAPG Bull.*, **76** (8), 1224-1249.
- Baker, J. C., Bai, G. P., Hamilton, P. J., Golding, S. D., Keene, J. B., 1995. Continental-scale magmatic carbon dioxide seepage recorded by dawsonite in the Bowen-Gunnedah-Sidney basin system, eastern Australia. *J. Sedimentary Research.*, **65** (3), 522-530.
- Bawden, D., 1986. Information systems and the stimulation of creativity. *J. Inform. Sci.*, **12**, 203-216.
- Beaubien, S. E., Ciotoli, G., Lombardi, S., 2003. Carbon dioxide and radon gas hazard in the Alban Hills area (central Italy). *J. Volcanology and Geothermal Research*. **123**, 63-80.
- Bethke, C., 1996. Geochemical Reaction Modeling. Oxford University Press, New York, 397 pp.
- Boram, L. H., Higgings, S. R., Knauss, K. G., Eggleston, C. M., 2003. Feldspar dissolution as a source of cations for carbonate growth in a carbon sequestration

context: EQ3/6 modeling and laboratory experiments. AAPG annual meeting. Salt Lake City UT. Abstract.

Cappa, J. A., Rice, D. D. 1995. Carbon dioxide in Mississippian rocks of the Paradox Basin and adjacent areas, Colorado, Utah, New Mexico and Arizona. *U.S. Geological Survey Bull.* **2000-H**, 21 pp.

Cerón, J.C, Martín-Vallejo, M., García-Rossell, L., 2000a. CO₂-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., 2000b. Numerical analysis of hydrogeochemical data: a case study (Alto Guadalentín, southeast Spain). *Applied Geochemistry* **15**, 1053-1067.

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, Nr 545.

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, 1st meeting, Brussels, November 1985. CEC Nuclear Science and Technology Report, EUR 10315, CEC Luxembourg.

Condit, C. D., Crumpler, L. S., Rosar, E. C., 1994. Thematic geological maps of the Springerville volcanic field, east-central Arizona. U. S. Geological Survey. Miscellaneous Investigation Series. Map I-2431, scale 1:100,000.

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.

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.

Crumpler, L. S., Aubele, J. C., Condit, C. D., 1994. Volcanoes and neotectonic characteristics of the Springerville volcanic field Arizona. In: *Arizona Geological Society Guidebook*, 45th field conference, Mogollon Slope, west-central New Mexico and east-central Arizona, 147-164.

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 CO₂ 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.

Duan, Z., Moller, N., Weare, J.H., 1992. An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system. 1. Pure systems from 0° to 1000°C and 0 to 8000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **56**, 2605-2617.

Duddy, I. R. 1986. Determination of diagenetic and very low-grade metamorphic mineral reaction temperatures in sediments using apatite fission track analysis. In: *Sediments Down Under*. 12th International Sedimentological Congress, Abstracts. Canberra, Australia, 87.

Garfield, E., 1989. Creativity and science. Part 2. The process of scientific discovery. *Curr. Cont.* **45**, 3-9.

Gaus, I., Le Guern, C., Pearce, J., Pauwels, H., Shepherd, T., Hatzilyannis, G., Metaxas, A., 2004. Comparison of long-term geochemical interactions at two natural CO₂

analogues: Monmiral (southeast basin, France) and Messocampos (Florina basin, Greece) case studied, Procc. In: 7th International Greenhouse Gas Control Conference, 5th to 9th September 2004, Vancouver (Canada).

Heritsch, H., 1975. Dawsonite as a product of low-hydrothermal transformation of a volcanic breccia from a borehole in eastern Styria (Austria). *Neus J. Miner., Monatshefte*, **8**, 360-368.

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) and 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.

Johnson, J. W., Nitao, J. J., Steefel, C. I., Knauss, K. G., 2002. Reactive transport modeling of geological CO₂ sequestration. Geological Society of America, annual meeting. Abstracts with Programs. Paper No 174-1.

Knauss, K. G., Johnson, J. W., Steefel, C. J., Nitao, J. J., 2001. Evaluation of the impact of CO₂ aqueous fluid, and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO₂, with special emphasis on economic implications, Lawrence Livermore National Laboratory Report, 11 pp.

Kopsen, E., Sholefield, T., 1990. Prospectivity of the Otway Supergroup in the central and western Otway Basin. *APEA Jour.*, **30** (1), 263-279.

Magoon, L. B., Dow, W. G., 1994. The petroleum system. The petroleum system; from source to trap. AAPG Memoir 60, 3-24.

McKinley, I. G., 1989. Applying natural analogues in predictive performance assessment. Unpublished Nagra Internal Report, Wetingen, Switzerland

Mehin, K., Link, A. G. 1994. Source, migration and entrapment of hydrocarbons and carbon dioxide in the Otway Basin, Victoria. *APEA Jour.*, **34** (1), 439-459.

Miller, W. M., 1996. The value of natural analogues. In: von Maravic H. and Smellie (eds.) Natural analogue working group, 6th 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.

Nelis, M. K., 1994. Bravo Dome II petrographic study. Report of the Amoco Production Company.

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.

Pearce, J. M., 2003. Natural analogues for the storage of CO₂ in the geological environment. Report on field characterisation including soil gas surveys. Characterisation of offshore shallow gas seeps, hydrochemistry and diagenetic studies. British Geological Survey External Report, CR/03/147.

Pearce, J. M., Rochelle, C., 1999. CO₂ 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.

- Pearce, J. M., Czernichowski-Lauriol, I., Lombardi, S., Brune, S., Nador, A., Baker, J., Pauwels, H., Hatziyannis, G., Beaubien, S., Faber, E., 2004. A review of natural CO₂ accumulations in Europe as analogues for geological sequestration. In: Geological Storage of Carbon Dioxide (S. J. Baines and R. H. Worden Eds.) The Geological Society London, Special Publication N° 233, 30-41.
- Perincek, D., Cockshell, C. D., 1995. The Otway Basin: Early Cretaceous rifting to Neogene inversion. *APPEA Jour.*, **35** (1), 451-466.
- Petit, J. C., 1992. Reasoning by analogy : rational foundation of natural analogue studies. *Appl. Geochem.* Supplementary Issue, **1**, 9-12.
- Rauzi, S. L., 1999a. Carbon dioxide in the St. Johns-Springerville area, Apache County, Arizona. Arizona Geological Survey Open file Report 99-2.
- Rauzi, S. L., 1999b. Arizona-New-mexico CO₂-Helium deposit detailed. *Oil and Gas Jour.*, **5**, 89-95.
- Redondo, R., Yelámos, J. G., 2000. Hidrogeoquímica convencional e isotópica de las aguas carbónicas de Cataluña. *Geogaceta*, **28**, 121-124.
- Roth, G., 1983. Sheep Mountain and Dike Mountain Fields, Huerfano County, Colorado; A source of CO₂ for enhanced oil recovery. In: Fasset, J. E. ed. "Oil and Gas Fields of the Four Corners area". Four Corners Geological Society, 3, 740-744.
- Root-Bernstein, R. S., 1988. Setting the stage for discovery: breakthroughs depend on more than luck. *The Sciences* **28**, 26-34.
- Sirrinc, G. K., 1956. Geology of the Springerville-St Johns area, Apache County, Arizona. University of Texas, Austin. Unpublished PhD dissertation, 248 pp.
- Solé-Sabarís, Ll., 1946. Características hidrogeológicas de los manantiales carbónicos de Gerona, llamadas "Fonts Picants". *Anales del Instituto de Estudios Gerundenses*, **1**, 236-269.

Solé-Sabarís, 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., Gale, J. J., 2000. Geological CO₂ sequestration. *Oil and Gas Jour.* **98**, 40-44.

Stevens, S. H., Pearce, J. M. ; Rigg, A. J., 2001. Natural analogs for geological storage of CO₂: an integrated global research program. In: 1st 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.

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.

Volery, T. J., 1992. EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations : Theoretical manual, user's guide and related documentation (version 7), 246 pp.

Watson, M. N., Zwingmann, N., Lemon, N. M., Tingate, P. R., 2003. Onshore Otway Basin carbon dioxide accumulation: CO₂-induced diagenesis in natural analogues for underground storage of greenhouse gas. *APPEA Jour.*, 637-653.

Watson, M. N., Boreham, C. J., Tingate, P. R., 2004. Carbon dioxide and carbonate cements in the Otway basin: implications for geological storage of carbon dioxide. *APPEA Jour.* 703-720.

White, S. P., Allis, R. G., Moore, J., Chidsey, T., Morgan, C., Gwynn, W., Adams, M., 2002. Natural CO₂ reservoirs on the Colorado plateau and southern Rocky Mountains,

USA. A numerical model. Greenhouse Gas technologies 6th conference, Kioto. Elsevier Science.

Wopfner, H., Hocker, C. F. W., 1987. The Permian Groeden sandstone between Bozen and Meran (northern Italy), a habitat of dawsonite and nordstrandite. *Neus J. Mineralogie*, Monatshefte, 161-176.

Xu, T., Apps, J. A., Pruess, K., 2002. Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep saline arenaceous formation. Geological Society of America annual meeting. Abstracts and Programs. Paper N° 174-2.

Zerai, B., Saylor, B., Matisoff, G., 2002. Geochemical reactions for sequestration of CO₂ in Ohio's deep saline aquifers. Geological Society of America annual meeting. Abstracts and Programs. Paper N° 85-2.