



**Congreso Nacional del Medio Ambiente**  
Cumbre del Desarrollo Sostenible

## COMUNICACIÓN TÉCNICA

# Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>: Análogos naturales del almacenamiento y escape. Fundamentos, ejemplos y aplicaciones para la predicción de riesgos y la evaluación del comportamiento a largo plazo.

Autor: Luis Pérez del Villar Guillén

Institución: CIEMAT  
E-mail: [l.pvillar@ciemat.es](mailto:l.pvillar@ciemat.es)

Otros autores: L. Pérez del Villar (CIEMAT); M. Pelayo (CIEMAT); A. J. Prado (CIEMAT); F. Recreo (CIEMAT); E. Vilanova (AMPHOS 21); F. Grandia (AMPHOS 21); L. Duro (AMPHOS 21); C. Doménech; (AMPHOS 21) M. Martell (AMPHOS 21), A. Delgado (CSIC, EEZ); L. F. Auqué (Universidad de Zaragoza), M. J. Gimeno (Universidad de Zaragoza); P. Acero (Universidad de Zaragoza);



## **RESUMEN:**

Actualmente está internacionalmente aceptado que el almacenamiento geológico profundo es el método óptimo para reducir las emisiones a la atmósfera del CO<sub>2</sub> generado industrialmente, y minimizar así el efecto invernadero a escala global. Sin embargo, los riesgos que a largo plazo pueden derivarse de este método de almacenamiento inciden directamente en su aceptación pública. Entre las formaciones geológicas consideradas como más favorables para almacenar el CO<sub>2</sub> están los campos de petróleo y/o gas agotados, los acuíferos salinos profundos y los yacimientos de carbón no explotables. Uno de los principales objetivos de los proyectos de I+D+i relacionados con el almacenamiento de CO<sub>2</sub> es evaluar las tasas de fuga en las diferentes formaciones geológicas anteriormente consideradas. Para ello, es necesario aumentar el conocimiento sobre la interacción del CO<sub>2</sub> con la roca almacén y los materiales de sellado, así como sobre las vías de migración del CO<sub>2</sub> y sobre la resistencia de los materiales que recubren la formación favorable. El conocimiento de las tasas de fuga de CO<sub>2</sub> es imprescindible para cuantificar los efectos sobre los seres humanos, los animales, los ecosistemas y la calidad del agua. Para alcanzar estos objetivos, el estudio de los análogos naturales, tanto de almacenamiento como de escape, resulta muy útil para conocer con detalle las tasas de fuga, las vías de migración del CO<sub>2</sub>, los procesos físicos, químicos y mineralógicos de interacción, a largo plazo, entre el CO<sub>2</sub> y las rocas almacén y confinantes, así como los efectos sobre las aguas subterráneas y ecosistemas. En este trabajo se resumen los datos fundamentales obtenidos de los sistemas análogos de almacenamiento y escape natural y artificial localizados en el SE y NE de la Península Ibérica, concretamente en Alicún de las Torres y en el Alto Guadalentín (Provincias de Granada y Murcia), en la cuenca de la Selva (Provincia de Girona) y en el sistema geotérmico de Jaraba-Alhama de Aragón (Provincia de Zaragoza).



## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente está internacionalmente aceptado que el almacenamiento geológico profundo del CO<sub>2</sub> (AGP-CO<sub>2</sub>) es el método óptimo para reducir las emisiones a la atmósfera de este gas, y minimizar así el efecto invernadero a escala global. Sin embargo, los riesgos que a largo plazo pueden derivarse de este método de secuestro inciden directamente en su aceptación pública. Estos riesgos, fundamentalmente sobre la seguridad del almacenamiento, medio ambiente y salud, pueden derivarse de las instalaciones superficiales, del proceso de inyección del gas, y del propio almacenamiento. Los riesgos relacionados con los dos primeros aspectos son conocidos y pueden reducirse mediante técnicas de reducción de riesgos y medidas de seguridad. Sin embargo, los riesgos derivados del almacenamiento son menos conocidos por la falta de experiencia en esta técnica de secuestro ya que es un área de conocimiento relativamente nueva y la investigación al respecto es escasa e inacabada. Generalmente, el tipo de formación geológica en la que se vaya a inyectar y almacenar el CO<sub>2</sub> es fundamental para identificar y evaluar los riesgos, entre los que hay que destacar los derivados de las posibles fugas hacia la superficie.

Entre las formaciones geológicas más favorables para almacenar CO<sub>2</sub> están las petrolíferas, generalmente bien estudiadas y seguras por haber sido almacenes naturales de petróleo, gases e incluso CO<sub>2</sub>, durante millones de años. Sin embargo, aunque una fuga espontánea e importante de CO<sub>2</sub> desde estas formaciones es poco probable, hay que tener en cuenta que su explotación ha podido afectar a su confinamiento natural y que son probables las fugas difusas a lo largo del tiempo geológico. Otras dos formaciones geológicas favorables para almacenar CO<sub>2</sub> son los acuíferos salinos profundos y las capas no explotables de carbón. Sin embargo, el riesgo de fuga del CO<sub>2</sub> desde estos acuíferos puede ser alto por su gran capacidad de almacenamiento y la falta de experiencia que se tiene acerca de la resistencia de los materiales confinantes. No obstante, una vez que el CO<sub>2</sub> estuviese completamente disuelto en el agua no es de esperar grandes fugas, por no existir CO<sub>2</sub> libre. Las capas de carbón suelen contener CH<sub>4</sub> desde hace millones de años y el CO<sub>2</sub> es adsorbido por el carbón más fácilmente que dicho hidrocarburo, al que desplaza; así que el riesgo de escapes de CO<sub>2</sub> es también bajo.

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

Por otra parte, detectar las fugas de CO<sub>2</sub> y estudiar el comportamiento de éste en el almacenamiento son aspectos primordiales en todos los programas de I+D+i en curso. Sin embargo, aunque las técnicas de monitorización permiten estudiar el movimiento del CO<sub>2</sub> en el almacenamiento y detectar el CO<sub>2</sub> en el aire, agua y suelos, resulta difícil cuantificar las fugas, lo que es debido a la resolución de las técnicas empleadas. Por ello, son también varios los programas de I+D+i que investigan las posibilidades de combinar diferentes técnicas para optimizar la resolución de los métodos de monitorización.



Los yacimientos de CO<sub>2</sub> proporcionan excelentes análogos naturales (A. N.) de un almacenamiento artificial de dicho gas, e indican que el almacenamiento geológico es una opción viable para disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero (Cook *et al.*, 2000). El estudio de estos análogos es, por lo tanto, de capital importancia para que la opción de almacenar el CO<sub>2</sub> en el medio geológico tenga éxito. Los problemas que se plantean son aquéllos que están relacionados con los efectos de las altas concentraciones de CO<sub>2</sub> sobre la mineralogía y las características físicas del sistema de almacenamiento, ya que, si bien existen estudios publicados sobre la interacción entre el CO<sub>2</sub> y los minerales durante los procesos diagenéticos de rocas sedimentarias (Hutcheon *et al.*, 1980) y la producción de porosidad secundaria (Surdam *et al.*, 1984; Crossey *et al.*, 1984), éstos no estaban orientados hacia los yacimientos de CO<sub>2</sub> que, por su alta concentración en este gas, pueden ser análogos de un almacenamiento artificial. En este sentido, resulta esencial conocer cómo interacciona el CO<sub>2</sub> con las rocas y los fluidos profundos para asegurar la integridad de un almacenamiento y predecir, a largo plazo, el destino último del CO<sub>2</sub>.

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

La fuente del CO<sub>2</sub> de un yacimiento puede ser orgánica o inorgánica. La primera incluye la degradación térmica de la materia orgánica y la reducción biogénica o termoquímica de sulfatos. La segunda incluye el metamorfismo de contacto de carbonatos, reacciones entre arcillas y carbonatos a temperaturas superiores a 100 °C, y el desprendimiento de volátiles durante el enfriamiento de un magma. El análisis de gases y de sus señales isotópicas, específicamente el análisis isotópico del C estable; de los gases nobles, y de las concentraciones relativas de los componentes gaseosos (e.g. % CO<sub>2</sub>) es útil para determinar la fuente del CO<sub>2</sub>. El análisis isotópico del C estable se utiliza para determinar la fuente del CO<sub>2</sub> y para conocer los campos productivos de CO<sub>2</sub> que pertenecen al mismo sistema. Los isótopos de gases nobles, particularmente los de He, Ne y Xe, que son gases traza típicos de las acumulaciones naturales de CO<sub>2</sub>, pueden usarse para diferenciar fuentes inorgánicas. La relación <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He se usa comúnmente para distinguir



entre fuentes mantélicas y corticales, ya que el  $\text{CO}_2$  procedente de las primeras tiende a estar enriquecido en  $^3\text{He}$  con relación al  $^4\text{He}$ . Además, la relación  $\text{CO}_2/^3\text{He}$  puede usarse como otro trazador del  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ ". A la inversa, identificando la dirección de la migración, se puede contribuir a identificar la localización de la fuente del  $\text{CO}_2$ .

Por lo que se refiere a la duración de la formación y migración del  $\text{CO}_2$ , las inclusiones fluidas en minerales neoformados por interacción agua/roca/gas pueden proporcionar datos que permiten acotar la duración de la migración del gas. Si las inclusiones fluidas ricas en  $\text{CO}_2$  están en las zonas de crecimiento en dichos minerales o en las microfracturas selladas, las relaciones de corte entre las alineaciones de dichas inclusiones pueden usarse para determinar la cronología relativa de la recarga del  $\text{CO}_2$  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.

En consecuencia, el estudio de todos los aspectos anteriormente señalados de un yacimiento natural de  $\text{CO}_2$ , así como el de los efectos superficiales de los escapes naturales de este gas, es de sumo interés para evaluar y predecir y modelar el comportamiento, a largo plazo, del  $\text{CO}_2$  antropogénico que se almacene artificialmente en cualquiera de las formaciones geológicas anteriormente descritas. Complementariamente, el estudio de los análogos industriales (A. I.) nos proporcionará datos sobre estos mismos aspectos, a escala real, pero a una escala de tiempos más restringida.

## 2. EL ESTUDIO POR ANALOGÍA

La comunidad científica ha aceptado rápidamente que extrapolar a largo plazo la seguridad de un AGP de residuos industriales tóxicos (ej. residuos radiactivos de alta actividad (RRAA), mineros y metalúrgicos y gases de efecto invernadero) no puede hacerse únicamente sobre la base de las investigaciones de laboratorio (Petit, 1992) Por ello, los países con estos problemas han desarrollado métodos de investigación que incluyen los ensayos a corto plazo en el laboratorio, en los que las variables están controladas, y el estudio de A. N. En estos últimos se pueden identificar procesos lentos que permiten predecir sus efectos a largo plazo, así como validar los modelos de predicción formulados en la etapa de laboratorio. Entre estas dos fases de investigación se puede situar la denominada de ensayos *in situ*, la cual permite la investigación de procesos en un sistema de almacenamiento, pero sólo a corto plazo. Estos experimentos *in situ* son los A. I.

Aunque la validez del método analógico de estudio es muy controvertida, parece oportuno recordar aquí la definición del concepto analogía, el cual está relacionado con: *"la semejanza estructural entre sistemas, basándose en el isomorfismo de las relaciones entre sus elementos constituyentes y de las propiedades que se derivan de esas relaciones. Por ello, esos sistemas y sus componentes no son sustancialmente diferentes"*. En este sentido, R. C. Ewing (in Petit, 1992), parafraseando la sentencia de Hutton: *"el presente es la llave del pasado"*, y que dio origen al método moderno del conocimiento geológico, dijo: *"el pasado es también la clave del futuro"*. Esta sentencia, aplicada al estudio analógico de un AGP, hay que entenderla en el sentido de que *"nuestra habilidad para predecir el comportamiento más probable de un AGP de cualquier"*



*tipo de residuo industrial contaminante debe ser evaluada de acuerdo con nuestra capacidad de explicar completamente cualquier proceso geológico pasado”.*

Quizás el aspecto que más incide en la controversia sobre la aplicación del método analógico de estudio a sistemas naturales es que los resultados que se obtienen suelen ser cualitativos, mientras que para los modelos de predicción del comportamiento de un AGP son necesarios datos cuantitativos. Sin embargo, se puede argumentar que, en las últimas décadas, las Ciencias de la Tierra han evolucionado hacia la cuantificación de los procesos naturales, como resultado de la aplicación generalizada de métodos analíticos físicos, químicos y matemáticos. Sin embargo, las condiciones de contorno en el medio natural suelen definirse mal, lo que da lugar a incertidumbres importantes sobre la validez de los datos medidos o deducidos. No obstante, hay que asumir que la dificultad de predecir el futuro radica, precisamente, en el carácter indefinido de dichas condiciones, por lo que este problema constituye actualmente el gran desafío de la predicción de fenómenos naturales como los terremotos, las erupciones volcánicas, los periodos de glaciación, el comportamiento de un AGP de residuos tóxicos, etc. (Petit, 1992) Sin embargo, para construir un modelo de predicción a largo plazo se necesita también información cualitativa que permita organizar, estructural y jerárquicamente, los conceptos, para posteriormente introducir los datos cuantitativos de aquellos procesos incluidos en el modelo.

Consecuentemente, el estudio analógico juega un papel importante en los proyectos de I+D+i, tal y como se ha reconocido en numerosos estudios sobre historia y sociología de la ciencia, ya que la analogía no tiene por qué entrar en competición con el razonamiento científico deductivo o inductivo, si no que, 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 RRAA, de residuos industriales tóxicos o de CO<sub>2</sub>. Además, el estudio por analogía no debe minusvalorarse para la transmisión de los resultados científicos al gran público no familiarizado con el método científico en sentido estricto (Petit, 1992)

Por otra parte, los yacimientos de CO<sub>2</sub> no siempre reúnen todas las características necesarias para ser A. N. de un almacenamiento de CO<sub>2</sub>, pero algunos de los procesos mineralogénicos, geoquímicos, físicos y físico-químicos que en ellos se observan pueden ser análogos a los que pueden esperarse en un AGP-CO<sub>2</sub>. Por ello, es necesario estudiar varios análogos de almacenamiento y escape de CO<sub>2</sub>, con el fin de tener una visión completa de los escenarios naturales posibles y poder aplicar los resultados que se obtengan a los posibles escenarios de un AGP-CO<sub>2</sub>. Además, los escenarios análogos que sean semejantes entre sí nos proporcionarán más confianza y menos incertidumbres a la hora de aplicar sus resultados a un determinado escenario de almacenamiento de CO<sub>2</sub>. En este sentido, y en un intento de restringir los estudios de A. N. y orientarlos hacia procesos individuales y concretos, en los que se pueden encontrar buenas analogías, Chapman *et al.* (1984) propusieron una serie de guías para seleccionar dichos procesos en los A. N. de un AGP de RRAA y que pueden extrapolarse para seleccionar aquellos procesos análogos de interés en un A. N. de un AGP-CO<sub>2</sub>. Estas son:

- 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 físico-químicas involucradas en el proceso deben determinarse por métodos independientes y no deben diferir grandemente de las esperadas en un AGP.
- 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 cualquier A. N.

A estas guías habría que añadir, para el caso de los A. N. de un AGP de CO<sub>2</sub>, otra que hiciera referencia a la buena analogía de la estructura geológica favorable para almacenar CO<sub>2</sub>, así como las características físicas de la roca almacén: porosidad, permeabilidad e inyectividad; y de la formación sello: resistencia mecánica e impermeabilidad.

Por último, los estudios de A. N. no deben 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 A. N. proporcionan información sobre el comportamiento y efectos subsecuentes del almacenamiento, y los datos pueden utilizarse tanto para el sitio estudiado como, más frecuentemente, para sitios diferentes. En otras palabras, el estudio de un análogo natural es aquél que proporciona información sobre el comportamiento de un almacenamiento, la cual, aunque derivada de un sitio determinado, es aplicable a otros (Miller, 1996)

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

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

Una de las formas de encontrarse el CO<sub>2</sub> en la naturaleza es formando grandes acumulaciones 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 debe considerarse como un producto de consumo y no como un desecho (Stevens *et al.*, 2001)

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



y las evaluaciones preliminares de los campos comerciales de CO<sub>2</sub> en EEUU (Stevens *et al.*, 2001)

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

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

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

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

#### **4. ANÁLOGOS NATURALES DE ALMACENAMIENTO Y ESCAPE DE CO<sub>2</sub> EN ESPAÑA.**

La investigación de A. N. de un AGP-CO<sub>2</sub> en España comenzó en el 2005 en el marco del Proyecto Singular Estratégico: “Procesos Avanzados de Generación, Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub>”, concretamente en el subproyecto 3: “Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>”. En este contexto, tras realizar una prospección somera de las





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

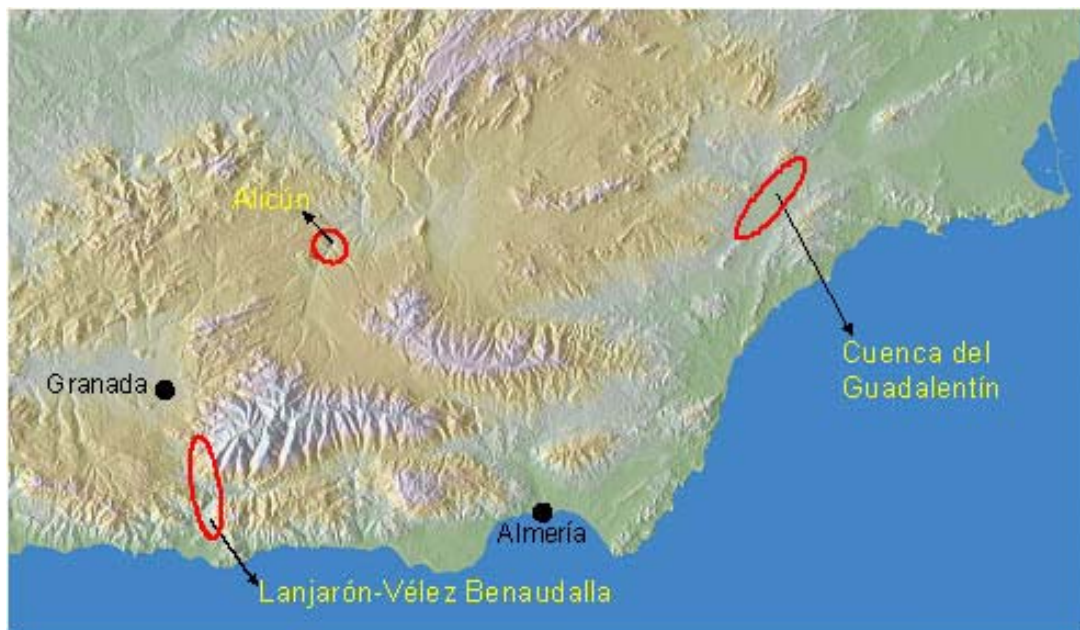
posibilidades de localizar algún sistema natural análogo a un AGP-CO<sub>2</sub> en la parte española de la Península Ibérica, se localizaron fundamentalmente sistemas naturales análogos de escape, y solamente uno de almacenamiento con escape artificial, debido a los sondeos realizados con fines geotérmicos y de localización de acuíferos para regadío (Pérez del Villar et al. 2008 a, b) Sin embargo, como ocurre en los análogos naturales estudiados en el proyecto NASCENT, resulta de gran interés comprender cómo y por qué se están produciendo dichos escapes, así como saber el origen del CO<sub>2</sub>, su velocidad de salida a la escala de miles de años, los procesos de interacción con la roca a lo largo de dichas vías, y poner a punto las metodologías que permitan, llegado el momento de la inyección del CO<sub>2</sub>, comprobar si existen o no escapes de dicho gas. En este sentido, estos análogos también nos permitirán validar sistemas de monitorización que ayudarán a seleccionar zonas óptimas para almacenar CO<sub>2</sub>.

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

Los sistemas naturales análogos de almacenamiento y escape de CO<sub>2</sub> del SE peninsular son: i) la cuenca del Alto 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, también en la provincia de Granada (Fig. 2)

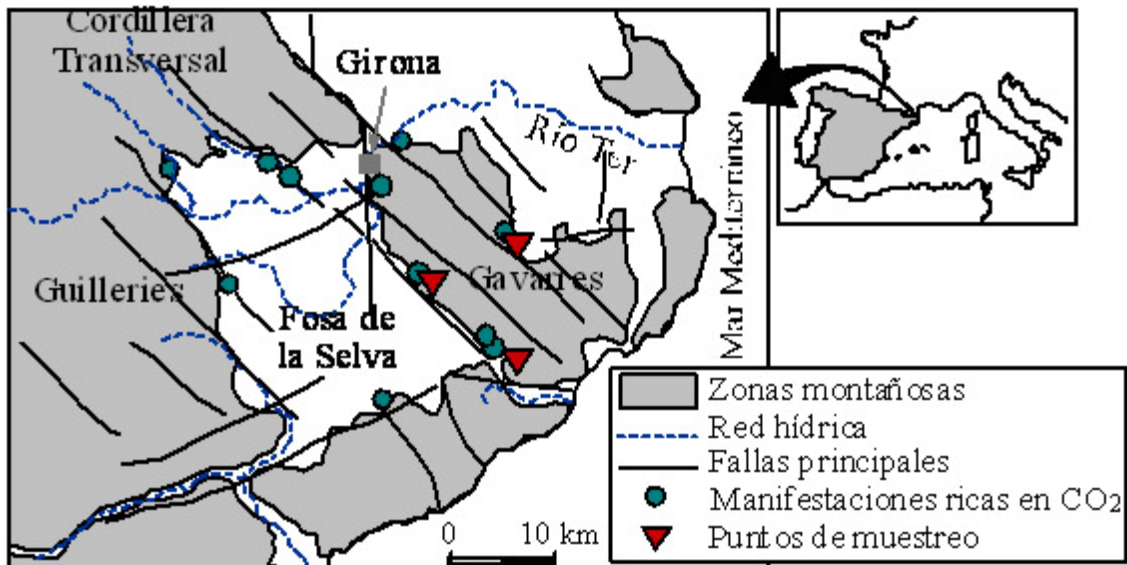
En las proximidades de la región de La Selva-Gavarres (Gerona) existen varias fuentes de aguas frías ricas en CO<sub>2</sub>. Estas fuentes fueron estudiadas por Solé-Sabarís y Llopis-Lladó (1939) y Solé-Sabarís (1946), quienes las relacionaron con su contexto geológico.

Más tarde, París y Albert (1976), Albert *et al.* (1979) y Redondo y Yelámos (2000) estudiaron la hidroquímica, y Clotet (1989) describió sus características hidrogeológicas. Recientemente, Vilanova (2004) ha estudiado, desde el punto de vista hidroquímico e isotópico, algunas de estas fuentes, como Bell-Iloch (BE1), Penedes (CS14), y Madremanya (MA1), que son frías y ricas en CO<sub>2</sub>; Maria Ribas (BE2), fría y pobre en CO<sub>2</sub>; otros puntos de descarga de agua fría y rica en CO<sub>2</sub> (GI11, GI10 y SF5), y la fuente Caldes de Malavella (Vichy Catalán) (CA1), que es caliente, rica en CO<sub>2</sub> y <sup>222</sup>Rn (Fig. 3)



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

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



**Fig. 3.** Mapa de situación de las fuentes ricas en CO<sub>2</sub> de la región de La Selva- Gavarres (Gerona), en la que se señalan las fuentes estudiadas por Vilanova (2004)

Por lo que se refiere al análogo de escape de Alhama de Aragón-Jaraba, el conjunto de fuentes que lo constituye determina uno de los sistemas naturales idóneos para el estudio de analogías de varios de los procesos de interacción CO<sub>2</sub>-agua-roca. Estas fuentes, que forman parte de una de las principales manifestaciones termales de Aragón, pertenecen a un sistema termal emplazado en un acuífero carbonatado fracturado. Geológicamente, el conjunto de manifestaciones termales se sitúa en el borde occidental de la rama castellana de la Cordillera Ibérica, en el contacto con la cuenca terciaria de Almazán, pero asociado a los materiales carbonatados del Cretácico superior. Como ocurre en otras zonas de la Cordillera Ibérica, la zona estudiada posee una configuración estructural resultante de la superposición de las orogénias Hercínica y Alpina, con un estilo tectónico de zócalo-cobertera. La fracturación asociada a ambas orogénias determina claramente las direcciones de flujo en los dos acuíferos carbonatados a los que se asocia este sistema termal, así como la disposición de las zonas de las distintas fuentes (Fig. 5)

Todos estos análogos de almacenamiento y escape están siendo investigados dentro del PSE-CO<sub>2</sub> (Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>) por los grupos de trabajo de la Unidad de Integración de Sistemas Geológicos del CIEMAT (Dpto. Medio Ambiente); del grupo de Biogeoquímica de Isótopos Estables del CSIC de la Estación Experimental del Zaidin (EEZ, Granada); AMPHOS<sup>21</sup> S. L. (anteriormente ENVIROS-SPAIN, Barcelona) y el grupo de modelización geoquímica (GMG) del Área de Petrología y Geoquímica de la Universidad de Zaragoza.

## 5. RESULTADOS PRELIMINARES

### 5. 1. Análogos de Almacenamiento y Escape de SE Peninsular

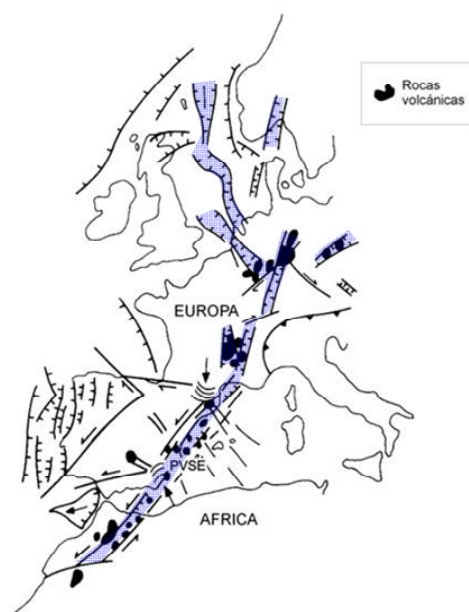
En las provincias de Granada, Almería y Murcia existen diferentes escenarios geológicos que pueden considerarse como A. N. de escape y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Así, en la cuenca de Guadix-Baza (Granada) existen acuíferos confinados por formaciones esencialmente lutíticas con potencias superiores a los 800 m, así como fuentes de aguas termales relacionados con fracturas, que han depositado travertinos durante los últimos 200.000 años (baños de Alicún de las Torres) En la cuenca del Alto Guadalentín

(provincias de Murcia y Almería) existen importantes anomalías de CO<sub>2</sub> de origen profundo relacionadas con un acuífero salino y puestas de manifiesto por dos sondeos (El Saladillo y El Reventón) realizados con fines geotérmicos y de exploración de acuíferos para regadío (Cerón et al., 2000 a) Así mismo, en el borde SO de la Sierra Nevada también existen importantes depósitos de travertinos relacionados con fuentes frías, de manera que las localidades de Lanjarón y Vélez de Benaudalla están situadas sobre este tipo de materiales (ver Fig. 2)

La prospección de cada una de estas áreas nos ha permitido considerar: i) los depósitos de travertinos de los Baños de Alicún como análogo *de los mecanismos y la evolución de los escapes de CO<sub>2</sub>*; ii) la cuenca del Alto Guadalentín, concretamente la subcuenca de Mazarrón, *como un análogo de almacenamiento, que incluye análogos de escape artificial de CO<sub>2</sub>* (Zhang et al., 2004); y iii) el margen SO de la Sierra Nevada, que además de contar con importantes depósitos de travertinos, cuyos valores de δ<sup>13</sup>C indican diferentes fuentes de CO<sub>2</sub>, las anomalías isotópicas del C observadas han llegado a modificar la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto en las agua de algunos ríos de la zona, lo que hace del área un caso interesante como *análogo de escapes difusos de CO<sub>2</sub>*.

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

Como ya se ha indicado, en el área de Alicún de Las Torres confluyen varios factores que la hacen idónea para estudiarla como un A. N. de los mecanismos y la evolución de escapes de CO<sub>2</sub>: i) una fuente termal (34°C) con altos contenidos en carbono inorgánico disuelto y <sup>222</sup>Rn; ii) depósitos actuales y fósiles de travertinos; y iii) fuentes con temperaturas ambientales en las proximidades de la fuente termal. Además, en la zona existe un acuífero profundo, sellado por una formación arcillosa muy potente, y del que se extrae agua de forma artesiana desde una profundidad superior a los 800 m (cortijo de Casa Blanca), lo que hace que sea un lugar apropiado para estudiar *análogos de almacenamiento de CO<sub>2</sub> en estado supercrítico* (Fig.6)

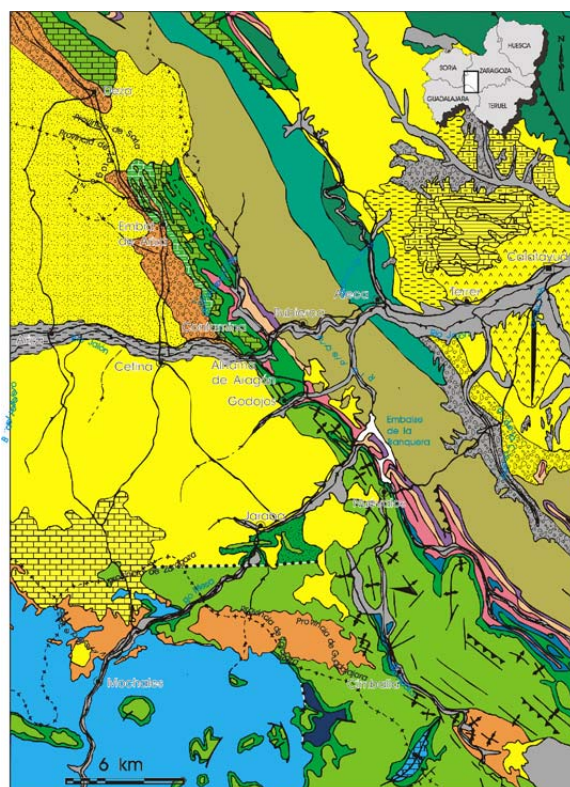


**Fig. 4.** Sistema de rift durante el Neógeno en el occidente del continente europeo y la formación de macizos volcánicos (adaptado de López-Ruiz et al., 2002)

La cuenca de Guadix-Baza se comportó como endorreica desde hace más de 2 Ma, hasta que, hace unos 300.000 años (Ortíz et al., 2006), el río Fardes la capturó, pasando de ser una cuenca en la que predominaba la sedimentación a un medio en el que predomina la erosión. En este momento comenzaron a depositarse los primeros travertinos asociados a la fuente termal de los Baños de Alicún (Díaz-Hernández y Julia, 2006)

Hasta el momento se ha estudiado el entorno de la zona y se han localizado aquellos afloramientos de travertinos mejor estructurados para estudiar la evolución geoquímica de este escape de CO<sub>2</sub>, en los que se están tomando muestras cada 5 cm para su estudio mineralógico, geoquímico, isotópico, de datación absoluta y poder seguir la evolución detallada de los procesos. Por otra parte, se ha iniciado el seguimiento temporal de los valores isotópicos de las aguas (C, O, H), tanto del Balneario de Alicún como del pozo artesiano del Cortijo de Casa Blanca.

Los valores isotópicos de las aguas se alinean a lo largo de la línea de las agua meteóricas o “meteoric water line” MWL (Fig. 7) y ligeramente desplazados a la derecha, lo que indica un exceso en <sup>2</sup>H algo menor que 10 y que está relacionado con procesos de evaporación en el momento de la recarga (Gat y Garmi, 1970) Los valores del pozo del Cortijo de Casa Blanca se muestran más dispersos, lo que en parte puede explicarse por las propias condiciones de la toma de muestras, ya que no se tiene acceso directo al pozo. Por otra parte, los valores de ambos isótopos son relativamente negativos, indicando áreas de recarga relativamente altas.



**Fig. 5.** Esquema geológico de la zona estudiada, basado en las Hojas 1:200.000 nº 31 (Soria), 39 (Sigüenza) y 40 (Daroca) del IGME (1971 a,b,c), y nº 32 (Zaragoza) del IGME (1980b)

Tanto los valores de  $\delta D$  y  $\delta^{18}O$  de las aguas del Balneario de Alicún presentan tendencias, a lo largo del tiempo, bastante constantes (Fig. 8), lo que parece indicar que no están afectados por recargas estacionales. Esto corrobora la presencia de un acuífero relativamente confinado, posiblemente con una contribución importante de agua fósil. Los valores, algo más negativos del Cortijo de Casa Blanca, tanto para  $\delta^{18}O$  y  $\delta D$  como para  $\delta^{13}C_{DIC}$  (-6,3‰ a -6,6‰ vs V-PDB) podrían relacionarse con una zona del acuífero que tuviese un área de recarga a mayor altitud y un sistema algo más abierto o, al menos, con diferentes fuentes de carbono, pero, en cualquier caso, con más aporte de C procedente de la descomposición de la cobertura vegetal y, por lo tanto, más negativo. Los valores isotópicos del carbono inorgánico disuelto ( $\delta^{13}C_{DIC}$ ) son relativamente altos (-2 a -3,6 ‰ vs. V-PDB;), indicando un origen relacionado con metamorfismo o disolución de rocas carbonatadas de origen marino. Por otra parte, los valores permanecen relativamente constantes a lo largo de tiempo, ya que son coincidentes con un muestreo que se realizó durante el 1992 (Fig. 9 A) Finalmente, también los valores  $\delta^{13}C$  de los travertinos formados en la actualidad presentan valores coherentes con un equilibrio isotópico con el carbono inorgánico disuelto (DIC) y, en cualquier caso, sin una contribución apreciable de C procedente de la vegetación y algas asociadas a la formación de dichos travertinos (Fig. 9 B)

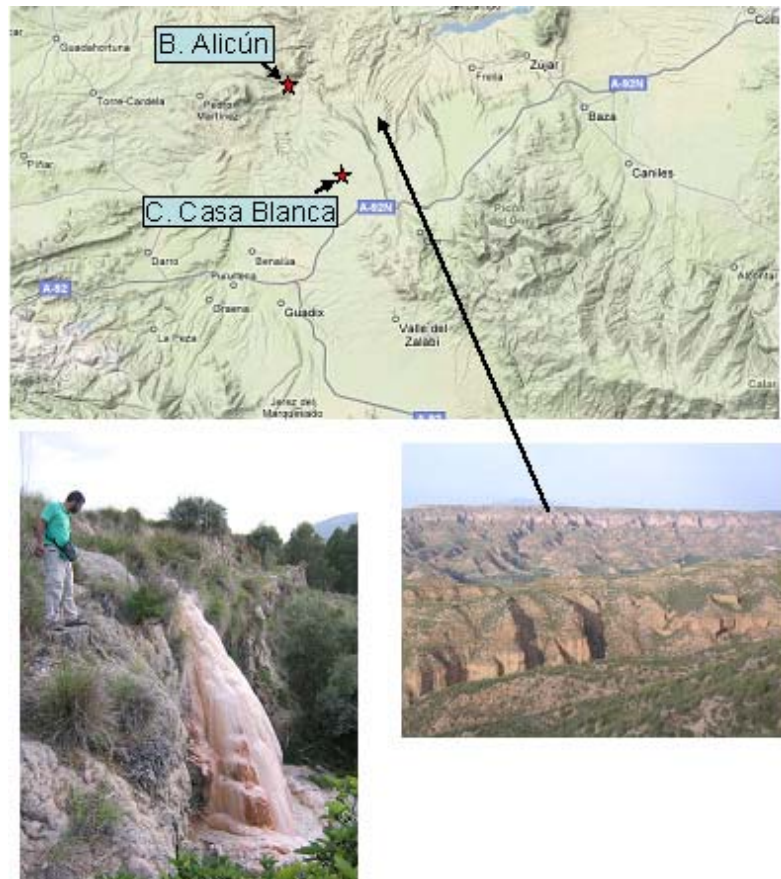
### **5. 1. 2. Área del Valle del Alto Guadalentín (Almería-Murcia)**

En el área del Alto Guadalentín se seleccionó una cuenca más reducida, la de Mazarrón, que se encuentra relativamente aislada de la primera (Fig. 10), pero que cuenta con focos profundos de  $CO_2$ , al igual que el resto de la zona, un acuífero confinado altamente salino y la existencia de dos sondeos profundos por los que emana intensamente el gas, de manera que, en la salida artesiana del agua, sólo se aprecia una espuma blanca debida al constante burbujeo (Fig. 11)

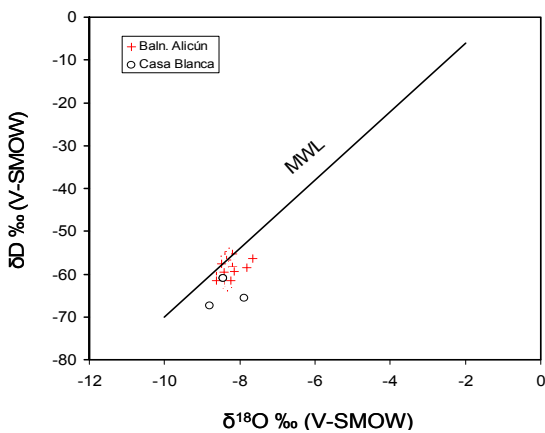
El valle del Alto Guadalentín se encuentra en el sector oriental del dominio de Alborán o Zonas Internas de las Cordilleras Béticas. Los materiales que forman gran parte de los relieves circundantes y de su sustrato pertenecen a los complejos Nevado-Filábride, Alpujarride, Maláguide y al Bético indiferenciado. El Valle se encuentra en una cuenca interior delimitada por grandes zonas de fractura que afectan a los complejos citados. El acuífero salino productivo en  $CO_2$  está delimitado, al NE, por el sistema de fallas del Guadalentín y, al SE, por el sistema de fallas Palomares–Almenara–Cartagena, sistemas que son los responsables de la actividad sísmica de la región (Cerón 1997) En este acuífero existe un fenómeno de termalismo carbogaseoso que aprovecha los sistemas de fallas mencionadas, que permiten el ascenso de importantes cantidades de  $CO_2$  de origen profundo. Éste se encuentra confinado a una profundidad entre 600-800 m debido a la existencia de un sello esencialmente margoso de edad terciaria. Estas manifestaciones representarían parte del cinturón carbogaseoso de Europa Occidental, que se extiende desde el extremo SE de la Península Ibérica, pasando por los Pirineos y el Arco Alpino (ver Fig. 4) (Cerón, 1997)

La cuenca se caracteriza por la presencia de aguas relativamente salinas con altos contenidos en  $CO_2$  y con un rango de temperaturas comprendido entre 19 y 41° C. El  $CO_2$  de las aguas parece estar asociado a las anomalías geotérmicas de la zona (Cerón et al., 2000 a, b) Estos autores indican, además, que existe una contribución importante de  $CO_2$  de origen profundo (Cerón et al., 1998) Las aguas del acuífero son predominantemente sulfatadas y cloruradas, y en menor proporción, cloruradas y

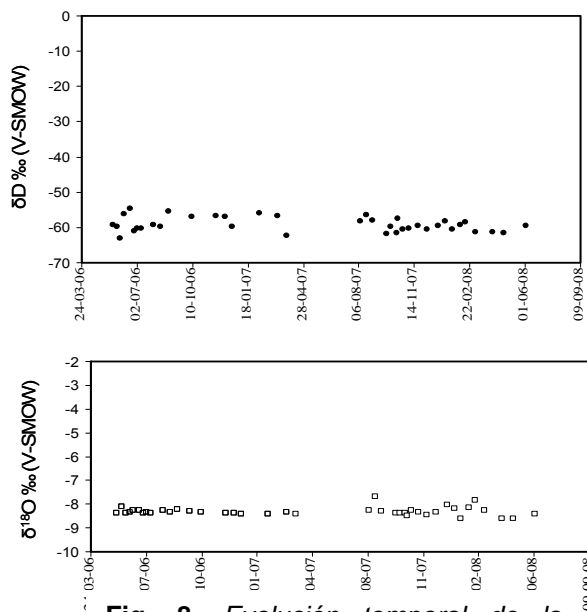
bicarbonatadas; estas últimas dominan en el sector central del acuífero. Las aguas con  $\text{CO}_2$  tienen concentraciones elevadas en  $\text{HCO}_3^-$  y alta  $p\text{CO}_2$ . En general, la temperatura es alta, superior a  $25^\circ \text{C}$ , y el pH ácido. Todos los puntos con este tipo de aguas se encuentran situados sobre o muy próximos a las áreas donde el sustrato metamórfico se encuentra cerca de la superficie (Cerón, 1997)



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



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

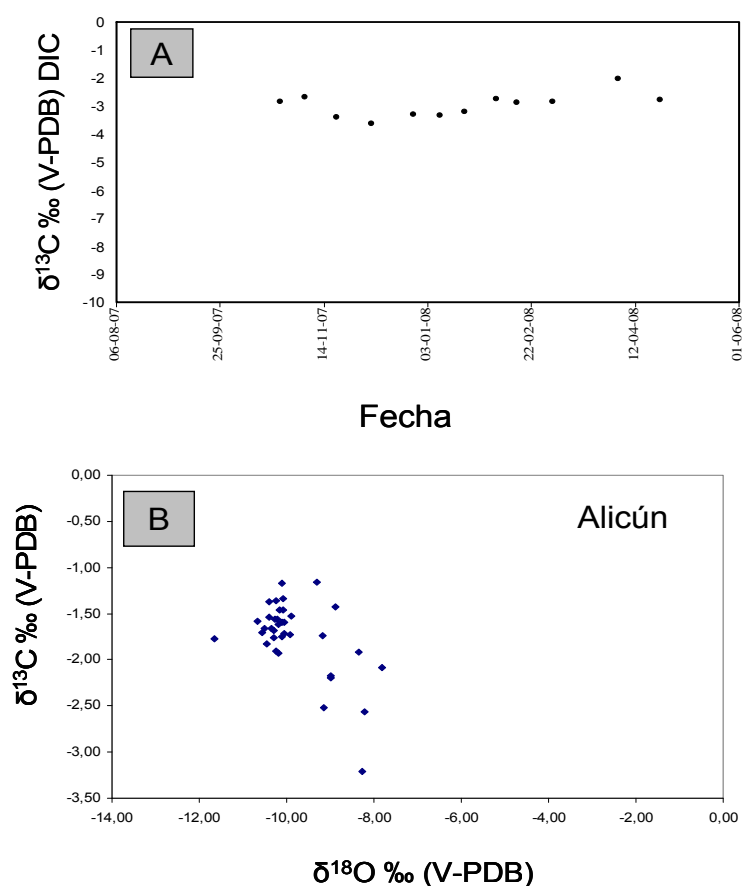


**Fig. 8.** Evolución temporal de la composición isotópica de las aguas en el Balneario de Alicún (Granada)

El origen del CO<sub>2</sub> podría estar relacionado con la actividad volcánica asociada a un periodo importante distensivo que ocurrió al final del Mioceno, hace 27 y 18 Ma (Platt et al., 1998; Alvarez-Valero et al., 2008) y, en especial, al pulso volcánico más reciente (9,1 Ma) de Mazarrón (Cesare et al., 2003)

Como ya se ha mencionado, en la cuenca del Guadalentín existe una mini-cuenca que cuenta con dos puntos productivos de CO<sub>2</sub>, denominados El Saladillo y El Reventón (Fig. 10), con 530 y 710 m de profundidad, respectivamente. Ambos sondeos están alineados en dirección N-S y distan entre si 1 km. El burbujeo gaseoso está constituido fundamentalmente por CO<sub>2</sub> (70-90%), N<sub>2</sub> y trazas de CH<sub>4</sub> y He. Las aguas son relativamente reductoras con un Eh de unos -54 mv, ligeramente ácidas, con pH alrededor de 6,6 y temperaturas que oscilan entre 46 y 47,8 °C. Se trata de aguas muy salinas, con altos contenidos en SO<sub>4</sub><sup>=</sup> (3155 ppm), CO<sub>3</sub><sup>-</sup> (2030 ppm) y Cl<sup>-</sup> (1261 ppm) Los cationes más abundantes son Na<sup>+</sup> (2105 ppm), Ca<sup>2+</sup> (720 ppm), Mg<sup>2+</sup> (168 ppm) y K<sup>+</sup> (95 ppm). Estos valores son mucho más altos (doble o triple) que los más altos encontrados en las aguas más salinas de la cuenca de Guadalentín por Cerón et al. (2000 a, b) La presencia de C muerto impide su datación con <sup>14</sup>C. Sin embargo, la ausencia de <sup>3</sup>H indica tiempos de residencia superiores a los 30 años, lo que unido a la alta salinidad de las aguas parece indicar que se trata de aguas fósiles. Los valores de δ<sup>18</sup>O y δD son también muy constantes a lo largo del tiempo y relativamente similares en ambos sondeos (Fig. 12)

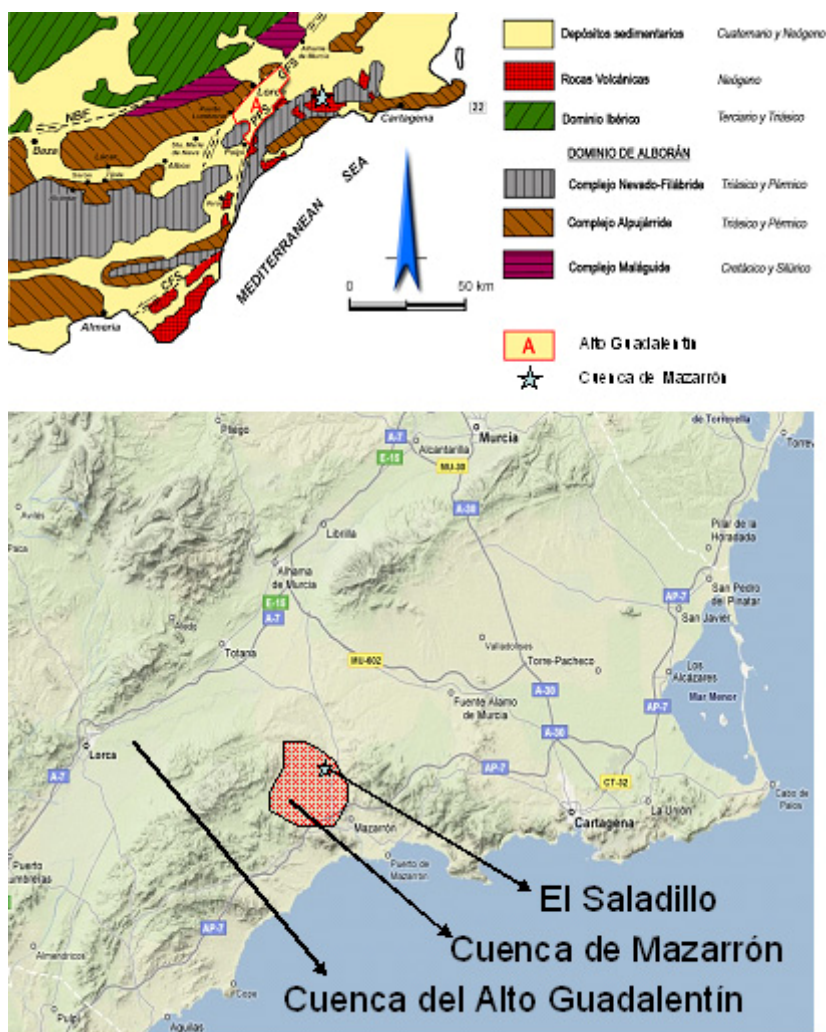




**Fig. 9.** Composición isotópica del DIC de aguas actuales (A) y travertinos actuales (B) depositados en el canal de desagüe del Balneario de Alicún (Granada)

Estos valores están próximos a los encontrados por otros autores en aguas continentales del área de Almería-Murcia (Cerón et al., 1998; Delgado, 1994; Delgado y Reyes, 2006) Sin embargo, estas muestras se sitúan a la izquierda de la MWL (Craig, 1961), lo que indica un exceso en <sup>2</sup>H, lo que puede relacionarse con precipitaciones con una componente mayor de masas húmedas mediterráneas o de áreas continentales (Gat y Garmi, 1970)

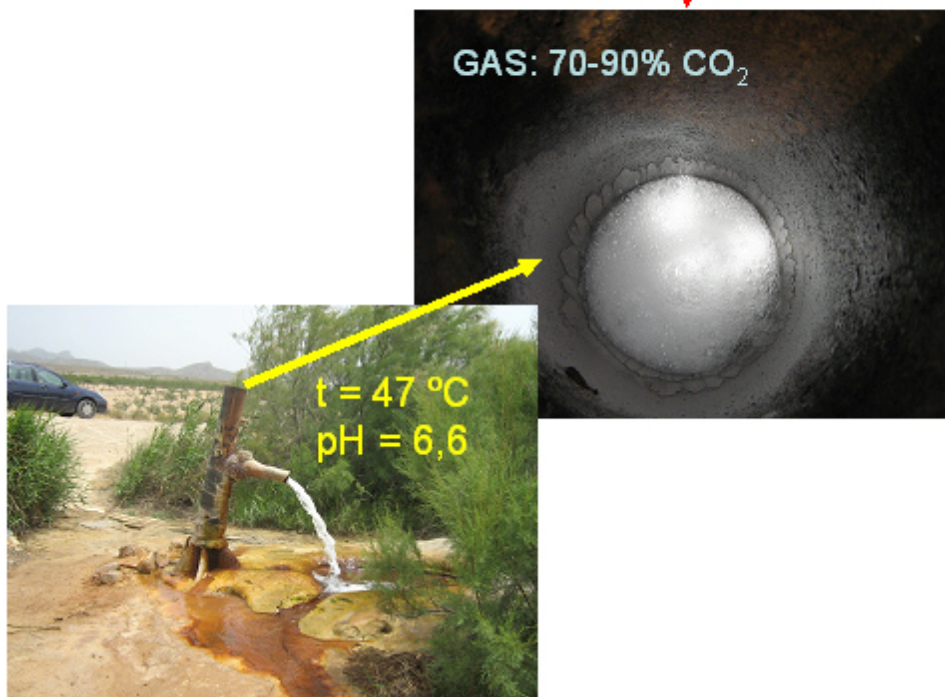
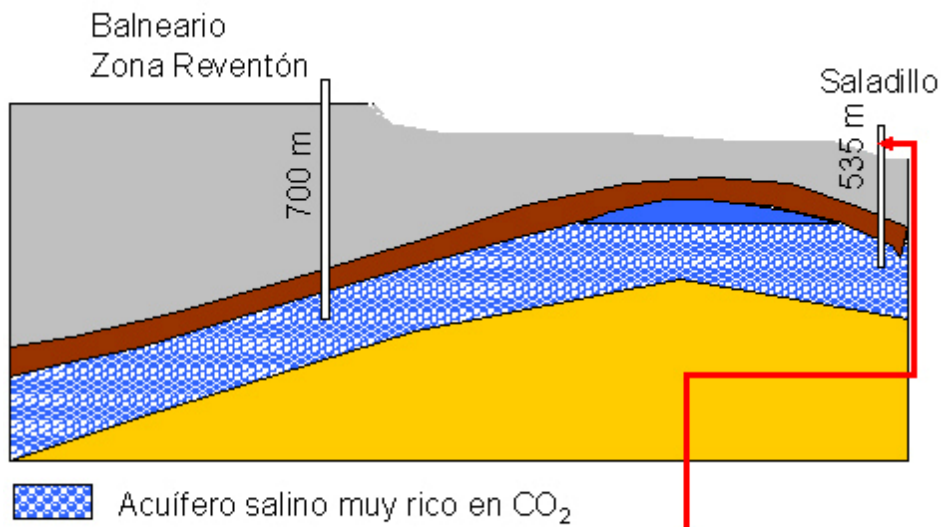
Otra explicación posible sería considerar un empobrecimiento en <sup>18</sup>O del oxígeno del agua por el intercambio isotópico entre el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O, proceso raro ya que un líquido es aproximadamente mil veces más denso que un gas. Sin embargo, en casos en que la cantidad de CO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



**Fig. 10.** Situación geológica del Valle del Alto Guadalentín y la cuenca de Mazarrón

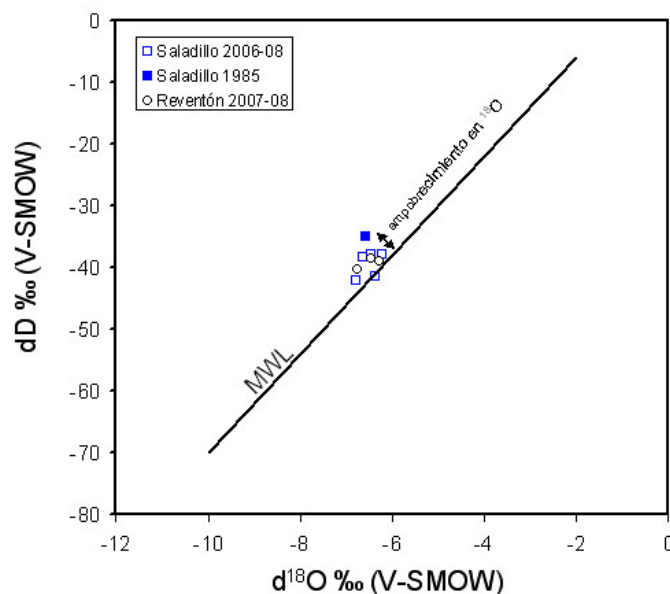
Los valores  $\delta^{13}\text{C}$  del  $\text{CO}_2$  gaseoso están comprendidos entre  $-9,7\text{‰}$  y  $-12,6\text{‰}$  (V-PDB) y los del DIC entre  $-5,4$  y  $-5,8$  (V-PDB) Estos valores pueden justificarse tanto por un aporte profundo de  $\text{CO}_2$  como por la alteración de roca y materia orgánica en profundidad. Otros datos isotópicos de gases nobles parecen estar de acuerdo con un componente mantélico importante (Cerón et al., 2000 a, b)

Los sulfatos disueltos presentan valores  $\delta^{18}\text{O}$  entre  $+12,7\text{‰}$  y  $+17,8\text{‰}$  (V-SMOW) y valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de  $+17,6\text{‰}$  (CDT) Para el caso del S, estos valores entran en el rango de los yesos evaporíticos del Mesiniense, muy abundantes en las zonas de Almería-Murcia. Sin embargo, los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  son algo más bajos, estando más en consonancia con los sulfatos hidrotermales de esta misma área o con los cristales gigantes de yeso del Pulpí (Almería) (García-Guinea et al., 2002)



Las aguas con CO<sub>2</sub> tienen concentraciones elevadas en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y alta pCO<sub>2</sub>. En  
**Fig. 11.** Esquema de los sondeos de El Saladillo y El Reventón (cuenca de Mazarrón, Murcia)

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



**Fig. 12.** Composición isotópica de las aguas de los sondeos El Saladillo y El Reventón (Cuenca de Mazarrón, Murcia)

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

En el área del borde SO de la Sierra Nevada, si bien existen gran cantidad de afloramientos interesantes, la complejidad geológica añade demasiadas variables que hacen muy compleja la obtención de datos y conclusiones válidos de estos análogos de escape y de sumideros de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, sólo se comentará que el estudio de las aguas del entorno de Lanjarón puede aportar enseñanzas interesantes para definir las estrategias de monitorización de los escapes de CO<sub>2</sub>; ya que en un espacio reducido existen aguas carbónicas con fuentes de carbono muy diversas.

### 5. 1. 4. Conclusiones Preliminares

Los datos geológicos, hidroquímicos e isotópicos hasta el momento obtenidos permiten sacar las siguientes conclusiones:

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

La existencia de los sondeos El Saladillo y El Reventón en la cuenca de Mazarrón, con aguas artesianas de elevada salinidad, pH ligeramente ácido, altas concentraciones de CO<sub>2</sub> y profundidades entorno a los 800 metros, hacen que la zona cumpla todos los requisitos para constituir un buen análogo de almacenamiento, perturbado artificialmente por sondeos de reconocimiento.

La fuente termal de Alicún y los travertinos asociados constituyen un buen análogo de escape que permite, además, el estudio de la evolución geoquímica de la emisión a lo largo del tiempo, aproximadamente 200.000 años, tal y como se ha hecho en otros



análogos americanos y europeos. Por otra parte, su disposición cuenta con una geología privilegiada para dichos estudios, ya que se encuentra en la base de un potente paquete arcilloso que sella un acuífero profundo de la cuenca de Guadix-Baza. Además, existen sondeos de más de 800m de profundidad, a pocos km de la citada fuente termal, que atraviesan toda la formación arcillosa y que alcanzan el citado acuífero. Todos estos factores condicionan que este afloramiento sea especialmente interesante para el estudio de un análogo de escape, así como de sumidero de CO<sub>2</sub> en forma de travertinos.

2.-Los estudios isotópicos del carbono, no sólo en las formas de CO<sub>2</sub> gaseoso sino también como carbono inorgánico y orgánico disueltos (DIC y DOC) en el agua, o en las fases carbonatadas en las que precipite, es esencial para el seguimiento de los diferentes procesos, tanto actuales como fósiles, que han estado implicados en los diferentes A. N. que se estudien. Por otra parte, los valores isotópicos del oxígeno del CO<sub>2</sub> y del O e H de agua aportan información, no sólo sobre las razones CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, sino también sobre las temperaturas de equilibrio en profundidad, velocidad de ascenso del CO<sub>2</sub>, etc. Finalmente, es importante señalar que el CO<sub>2</sub> procedente de las centrales térmicas (≈ -30 ‰ V-PDB) tiene una señal isotópica muy diferente al que se encuentra de forma natural en la mayoría de las formaciones geológicas, por lo que los estudios isotópicos antes y después del almacenamiento del CO<sub>2</sub> artificial son indispensables para la correcta monitorización geoquímica.

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

El objetivo principal de esta primera fase de estudio ha sido comprobar que las emisiones naturales de CO<sub>2</sub> de la zona de La Selva-Gavarres (Cataluña) constituyen análogos naturales de escape, y que pueden aportar información sobre tres aspectos fundamentales relacionados con el almacenamiento geológico profundo de CO<sub>2</sub>. Estos son: i) los procesos geoquímicos y de transporte asociados al flujo de aguas con CO<sub>2</sub> que se producen en el análogo de La Selva; ii) las metodologías de estudio de los procesos aplicables a la selección de zonas de almacenamiento, específicamente las metodologías de identificación de estas zonas; y iii) el establecimiento de las medidas de control del almacenamiento artificial y la identificación de las posibles fugas, lo que permitirá contribuir a diseñar los sistemas de alerta.

Para alcanzar los objetivos mencionados se han realizado las siguientes tareas: i) la recopilación de información sobre el medio geológico e hidrogeológico de la Cuenca de La Selva; y ii) el establecimiento de medidas de control de la seguridad del almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>.

Desde el punto de vista geológico, todos los escapes de CO<sub>2</sub> estudiados están localizados al NE de Cataluña, en la provincia de Girona, concretamente en los alrededores de la depresión de la Selva. Ésta es una cuenca neógena con numerosos manantiales de aguas con CO<sub>2</sub> disuelto y con emisiones más o menos difusas de CO<sub>2</sub>, los cuales han sido explotados desde la antigüedad.

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



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

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

Algunos de los manantiales carbónicos de la Selva (Caldes de Malavella, Santa Coloma, Sarrià de Ter) presentan temperaturas moderadamente elevadas, hasta 60°C. Por sus características geoquímicas, es probable que otros manantiales carbónicos sean también termales a cierta profundidad, pero que sus aguas hayan perdido calor al final del ascenso, principalmente por mezcla con acuíferos más superficiales.

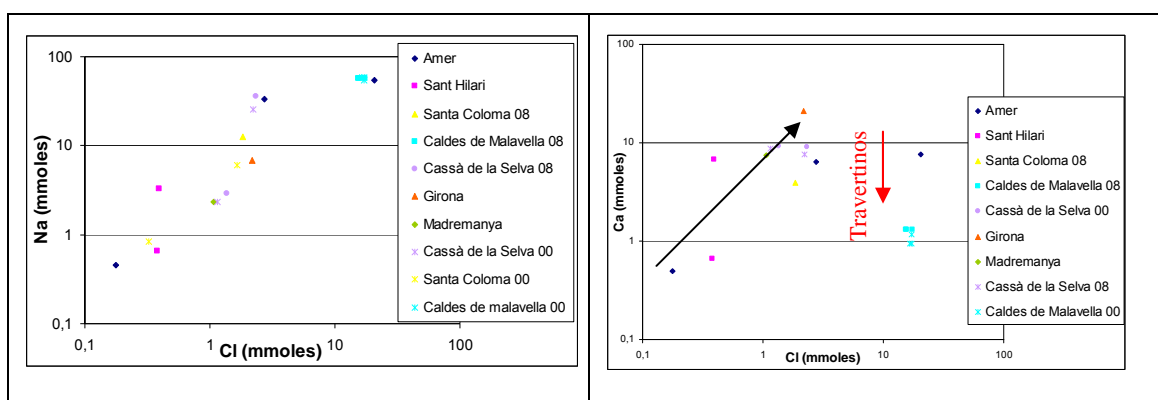
Por lo que se refiere a las características hidroquímicas, las aguas presentan una composición Na-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Cl o Ca-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, con pH ligeramente ácido, comprendido entre 5 y 7, debido a la presencia de CO<sub>2</sub> (aq). Este carácter ácido y, probablemente, termal, implica que estas aguas tengan una notable capacidad de disolución de las rocas encajantes, lo que explicaría su elevado grado de mineralización, hasta unos 4,5 g/L. Son significativas las concentraciones en F (hasta 10 mg/L), B (1,8 mg/L) y Li (2,9 mg/L), que tradicionalmente se han utilizado como trazadores de actividad termal. El caudal de estas fuentes es prácticamente constante a lo largo del año y su respuesta a las precipitaciones locales es del orden de meses (Vilanova, 2004)

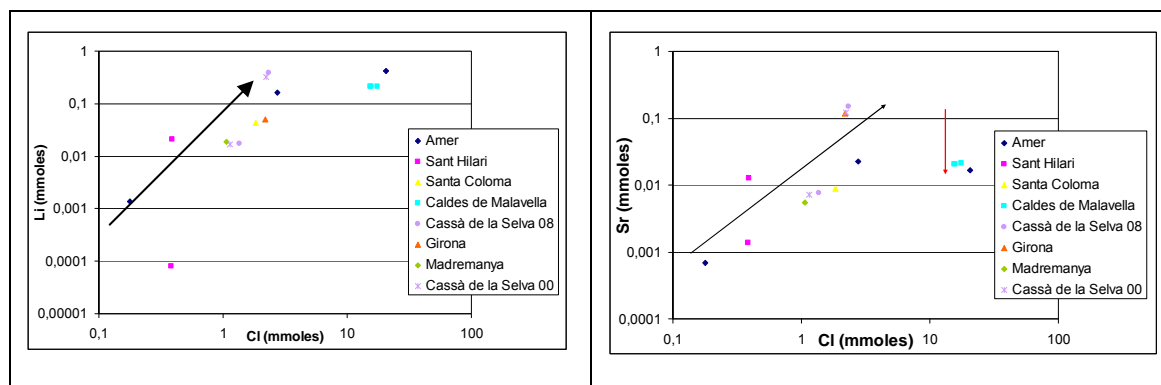
El hecho que las elevadas temperaturas y la presencia de CO<sub>2</sub> aumenten la capacidad de disolución de las rocas encajantes no permite discernir entre las características hidroquímicas relacionadas con el termalismo y las relacionadas con la presencia de CO<sub>2</sub> disuelto en el agua. La solubilidad de la mayoría de minerales es menor a bajas temperaturas, mientras que la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el agua aumenta cuando disminuye la temperatura, contribuyendo entonces a la acidificación de la misma y favoreciendo los procesos de interacción con la roca encajante. Como consecuencia, en los sistemas dominados por el CO<sub>2</sub>, la interacción agua-roca se ve favorecida a bajas temperaturas. En este sentido, en el caso de los manantiales no termales de *la Vall d'Aro* se ha supuesto un control del sistema por parte de la calcedonia, obteniéndose, si se aplica este geotermómetro (Fournier, 1977), una temperatura de 40 a 85 °C, según el manantial (Vilanova, 2004). Hay que tener en cuenta que estos resultados pueden estar sobreestimados ya que no se ha considerado la incorporación de SiO<sub>2</sub> durante el ascenso del agua, producida por procesos de disolución a baja temperatura (Foulliac, 1983) Este mismo geotermómetro se ha aplicado, además de a los manantiales, al pozo de Mas Reixach en *la Vall d'Aro*, de 100 m de profundidad, obteniéndose una temperatura de 67°C y, por lo tanto, coherente con el valor calculado para los manantiales.

Las aguas carbónicas son las que presentan los valores de pH más ácidos de todo el sistema hidrogeológico, por lo que debe ser uno de los primeros factores a tener cuenta cuando se estudien las afectaciones superficiales del medio. Normalmente se registran valores de pH comprendidos entre 6 y 6,5 (Vilanova, 2004) Este agua presenta una mineralización elevada, con valores de TDS (total de sales disueltas) entre 2300 y 5500  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en la zona de las Gavarres. También se observan en estas aguas carbónicas frías de *la Vall d'Aro* relaciones molares muy variables. La relación  $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  varía entre 2,8 y 8 y la relación  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  entre 1,2 y 11. Se trata de aguas sobresaturadas en calcedonia y ligeramente subsaturadas en calcita (Vilanova, 2004)

No se han observado diferencias hidroquímicas importantes entre las aguas carbónicas de los diferentes sectores de la cuenca, pero ciertas particularidades permiten establecer grupos diferentes. Los manantiales del NO (Amer y Sant Hilari) presentan hidrofacies bicarbonatadas cloruradas sódicas y con una mineralización mucho más elevada que las del resto de manantiales. En el sector más oriental, en *la Vall d'Aro* (Cassà de la Selva), las hidrofacies son más bicarbonatadas sódicas y menos mineralizadas. En Caldes de Malavella, en el sector central de la cuenca, se observa la misma hidrofacies que en *la Vall d'Aro*, pero el contenido aniónico y catiónico es más elevado. En el sector de Girona las hidrofacies son más variables, pero el contenido en Ca es generalmente más elevado que en Na. De los elementos mayoritarios, el que fundamentalmente define las características hidroquímicas de un grupo de manantiales es el ión  $\text{Cl}^-$ . En la Fig. 13 se muestran las relaciones entre diferentes elementos y el ión  $\text{Cl}^-$  en los diferentes manantiales y en dos periodos de toma de muestras, en los años 2000 y 2008, respectivamente, las cuales demuestran que las características hidroquímicas de estas fuentes son constantes en el tiempo. Además, las correlaciones permiten identificar procesos de interacción con la roca y precipitación de nuevos minerales, como los carbonatos.

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





**Fig. 13.** Relación entre las concentraciones de Cl y Sr, Li, Ca y Na

Se observa que las concentraciones de Cl y Na están correlacionadas positivamente en las fuentes carbónicas frías. Al observar las concentraciones en Ca se aprecia claramente el efecto de su captura por los travertinos de Caldes y Amer. El hecho de que las concentraciones de Ca sean menores en Caldes que en Amer se relaciona con la presencia de F. La correlación entre el Li y Cl es positiva. El Li es indicativo de la interacción con la roca y no se incorpora en la precipitación de los travertinos. Es, por lo tanto, un buen trazador para identificar los procesos de interacción agua-roca. Se presenta en unas concentraciones muy superiores a las de las aguas subterráneas de la zona, concretamente entre 1 y 2 órdenes de magnitud más elevadas. El Sr también presenta una correlación positiva con el Cl en los manantiales donde no precipita travertino, indicando también una mayor interacción con la roca encajante.

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

Con respecto a la relación entre la estructura de la zona, las características químicas de las aguas y el origen del CO<sub>2</sub>, se puede decir que no está muy bien determinada, aunque los datos existentes apuntan a que parte del CO<sub>2</sub> es de origen mantélico (Pérez *et al.* 1996; Redondo y Yélamos, 2000; Vilanova, 2004)

Los flujos de CO<sub>2</sub> de origen endógeno pueden relacionarse con la historia tectónica de la zona, al igual que ocurre en la zona mediterránea del Languedoc (Francia), la cual presenta características tectónicas similares a la zona de estudio, relacionándose las fugas de CO<sub>2</sub> con la geotectónica pliocuaternaria y las intrusiones alcalinas del cuaternario (Arthaud *et al.*, 1994)

El sistema hidrogeológico regional de la cuenca de la Selva es complejo. En él se ha reconocido un sistema de flujo local relacionado con la recarga en los relieves colindantes, y otro, a escala regional (Tóth, 1995), relacionado con las grandes estructuras de distensión que formaron la cuenca y en las que se localizan las fuentes carbónicas (Vilanova, 2004) Este sistema regional se caracteriza por tiempos de residencia altos y puede alcanzar profundidades importantes. El CO<sub>2</sub> de origen profundo se mezclaría con las aguas de este sistema, favoreciendo así su ascenso y los procesos de interacción con la roca.

Referente a los mecanismos de secuestro mineral del CO<sub>2</sub>, en la zona se han distinguido dos procesos: i) la precipitación de travertinos en las proximidades de las fuentes





carbónicas; y ii) la precipitación de dawsonita. El primero se produce por la pérdida de  $\text{CO}_2$  de las aguas carbónicas durante su ascenso, precipitando carbonatos que forman masas de travertinos. En el análogo de La Selva-Gavarres, los ejemplos más representativos son los localizados en el campo geotérmico de baja entalpía de Caldes de Malavella (Piqué *et al.*, 2005), donde forman túmulos de algunos metros de espesor y centenares de metros cuadrados de superficie. El segundo, la precipitación de dawsonita ( $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ ), mineral que ha sido considerado en numerosas ocasiones como sumidero de  $\text{CO}_2$  en ciertos acuíferos (Czernichowski-Lauriol *et al.*, 2006) Sin embargo, la estabilidad termodinámica de este mineral ha sido recientemente objeto de revisión ya que se ha cuestionado su capacidad de secuestrar permanente el  $\text{CO}_2$  por su posterior transformación en otros minerales, como puede ser la caolinita. En el análogo de La Selva-Gavarres existen las condiciones geológicas e hidrogeoquímicas para que *a priori* se pueda formar este mineral. Estas son: i) aguas con presiones parciales relativamente altas de  $\text{CO}_2$ ; y ii) altas concentraciones de Na y Al. En esta zona, el mejor afloramiento para estudiar las condiciones de formación de este mineral es el campo geotérmico de Caldes de Malavella. No obstante, los estudios realizados en la zona no han detectado dicho mineral a pesar de que las formaciones superficiales, de edad plio-cuaternaria, muestran evidencias de interacción con aguas altamente mineralizadas y posiblemente con  $\text{CO}_2$  (Piqué *et al.*, *in prep.*) Por ello, se ha realizado un estudio termodinámico de los equilibrios de las aguas de este campo para determinar su saturación en dawsonita, utilizando el código PHREEQC v. 2.13 (Parkhurst y Appelo, 1999). Los resultados muestran que las aguas termales estudiadas están subsaturadas en dawsonita, siendo la razón fundamental sus altas concentraciones en F ( $> 8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), lo que implica la formación de complejos fluorados de Al ( $\text{AlF}_3(\text{aq})$ ) y, por lo tanto, concentraciones muy bajas de Al libre. La formación de estos complejos fluorados de Al es ampliamente conocido (Tagirov y Schott, 2001), habiéndose descrito aguas termales con características hidrogeoquímicas semejantes (Michard *et al.*, 1979) Sin tener en cuenta la influencia del F, los cálculos termodinámicos indican que la precipitación de la dawsonita sería posible.

### **5. 2. 1. Conclusiones Preliminares**

El trabajo hasta el momento realizado en el análogo de escape de la Selva-Gavarres ha permitido identificar y caracterizar un conjunto de manantiales de agua con  $\text{CO}_2$  disuelto, asociado a una red de fracturas a escala regional. Geoquímicamente, las aguas están variablemente mineralizadas, lo que indica distintos grados de interacción agua-roca. Algunas de ellas presentan contenidos notables en Li que son indicativos de tiempos de residencia relativamente largos. El origen del  $\text{CO}_2$  es incierto, pero los datos isotópicos existentes apuntan a una fuente mantélica. Se han evaluado las condiciones de formación de la dawsonita y otros carbonatos como sumideros de  $\text{CO}_2$ . Las aguas más favorables para la precipitación de la dawsonita por su contenido en Na,  $\text{HCO}_3^-$  y Al están subsaturadas en dicho mineral por la elevada concentración de F, la cual reduce significativamente la concentración de Al libre. En el segundo caso, la hidroquímica de algunas aguas estudiadas indica un déficit de Ca causado por la precipitación de travertinos, en zonas superficiales, por la desgasificación de  $\text{CO}_2$ . En algunos manantiales se han reconocido *in situ* estos travertinos.

Todos los procesos caracterizados en el análogo de la Selva-Gavarres y la información obtenida de su estudio pueden ser extrapolados a un futuro almacenamiento artificial de  $\text{CO}_2$ .



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

El trabajo realizado hasta el momento en estos sistemas análogos ha tenido un doble objetivo: i) estudiar algunos de los procesos esperables en un almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> por aproximación analógica con el sistema geotérmico de Alhama de Aragón-Jaraba y ii) la recopilación de datos experimentales, termodinámicos, cinéticos y de modelización geoquímica en otros sistemas para su aplicación en las próximas fases de estudio.

Los manantiales de Jaraba y Alhama de Aragón son conocidos desde la época romana. El sistema de Jaraba está constituido por 14 fuentes que manan a una cota de 737 m sobre el nivel del mar, con caudales de aproximadamente 1000 L/s (IGME, 1980a; De Toledo y Arqued, 1990) En los márgenes del río Jalón se localiza el sistema de Alhama de Aragón, emergente a una cota de 660 m y constituido por más de una docena de manantiales. El caudal estimado para este sistema es de aproximadamente 550 L/s.

Desde el punto de vista geológico, estas manifestaciones termales se sitúan en el borde oeste de la Rama Castellana de la Cordillera Ibérica, en el contacto con la cuenca de Almazán. Están asociadas a los materiales carbonatados del Cretácico superior. La disposición de los manantiales evidencia un control estructural de dirección NO-SE, concretamente con la denominada "Falla de Soria" (IGME, 1982) Las formaciones encajantes de los principales acuíferos de la zona corresponden a los materiales carbonatados del Jurásico y Cretácico. Los materiales del Cretácico yacen discordantemente sobre el Triásico o Jurásico, y ocupan una extensa plataforma en la Sierra del Solorio, al SO de la zona estudiada. Gran parte de esta zona está cubierta por los materiales terciarios de las cuencas de Calatayud y Almazán. Los materiales cuaternarios están representados fundamentalmente por terrazas fluviales, depósitos aluviales, eluviales y travertinos. Como ocurre generalmente en la Cordillera Ibérica, la estructura de la zona estudiada es el resultado de la superposición de las orogénias Hercínica y Alpina, con un estilo tectónico de zócalo-cobertera. Las fallas tardihercínicas compartimentaron el zócalo y controlaron la sedimentación alpina. Estas fallas, generalmente de desgarre, se activaron como normales durante la etapa de distensión Alpina.

De acuerdo con el IGME (1980a; 1987); Sánchez Navarro *et al.* (1987); De Toledo y Arqued (1990), las fuentes de la zona están asociadas a dos niveles acuíferos diferentes:

1º Al acuífero del Solorio, constituido, en su mayor parte, por materiales jurásicos y, en menor proporción, por materiales cretácicos, y que forman las plataformas carbonatadas de la Sierra del Solorio.

2º Al acuífero de Alhama de Aragón, constituido por materiales del Cretácico Superior que se sitúan en el flanco SO de la estructura anticlinal del Umbral de Ateca, entre éste y los materiales terciarios de la Depresión de Almazán.

Existe un acuerdo general en situar el área de recarga principal del sistema en los materiales carbonatados de la Sierra del Solorio, con lo que los manantiales de Mochales y/o Cimballa pueden considerarse como representativos de las aguas de recarga o de unas soluciones menos evolucionadas, que darían lugar posteriormente a los manantiales termales. Tomando en consideración esta hipótesis, debe existir un tiempo de residencia creciente entre las soluciones de Mochales o Cimballa, Jaraba y Alhama de Aragón, que debe materializarse en las características geoquímicas de las aguas de cada fuente.



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

La caracterización hidrogeoquímica inicial se ha realizado en las fuentes termales de Jaraba y Alhama de Aragón y en otras frías que incluyen, a su vez, fuentes representativas de las posibles zonas de recarga del sistema hidrotermal, como los manantiales de Mochales y Cimballa. Estos últimos para ser utilizados como términos de comparación a los que referir las características geoquímicas de los manantiales termales. En cada manantial se midieron *in situ* los parámetros físico-químicos siguientes: temperatura, pH, Eh y conductividad eléctrica; y se recogieron distintas muestras para la determinación de la alcalinidad total, aniones, cationes mayores, menores y traza (Auqué et al., 2008) La representación de los resultados en un diagrama de Piper-Hill (Fig. 14) revela una gran variabilidad en la composición química de las fuentes. No obstante, todas ellas se disponen siguiendo una tendencia química bien definida a lo largo de las probables líneas de flujo, que van desde las áreas de recarga (Mochales y Cimballa) hasta los manantiales de Jaraba y, finalmente, Alhama de Aragón. La evolución de los cationes se inscribe en el dominio cálcico-magnésico, con una relación  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  al principio ascendente para luego mantenerse prácticamente constante, a la vez que se hace más importante la tendencia a enriquecerse en  $\text{Na}^+$ . La evolución espacial de las concentraciones de aniones se resuelve en un predominio inicial del bicarbonato para pasar progresivamente hacia términos más sulfatados y relativamente más clorurados. En conjunto, esta tendencia química sigue la pauta inicial de la conocida secuencia evolutiva general de iones mayores en aguas subterráneas, definida por Chebotarev (1955) y observada en otros sistemas naturales (Freeze y Cherry, 1979; Plummer *et al.*, 1990) La variabilidad en la composición química de las aguas en Alhama de Aragón es menor, lo que sugiere que la influencia de procesos secundarios durante el ascenso de las soluciones es menor que en los manantiales de Jaraba. El tipo de variaciones observado en esta última localidad, que incluye variaciones en la temperatura y en la química del agua, hace pensar, en principio, en la participación efectiva de procesos de mezcla de aguas y, posiblemente, de reacciones heterogéneas concomitantes.

La caracterización físico-química de las soluciones en condiciones superficiales se ha realizado mediante el análisis de especiación-solubilidad, considerando particularmente el sistema carbonato-sulfato. Para ello se ha utilizado el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) y los datos termodinámicos de las bases de datos WATEQ4f (Ball y Nordstrom, 1991) y LLNL (Delany y Lundeen, 1990)

En los dos conjuntos de manantiales, los índices de saturación (I.S.) del yeso, la anhidrita y/o celestina; y la halita y fluorita indican que las soluciones están subsaturadas en estos minerales. La subsaturación en yeso, anhidrita y halita está más acentuada en los manantiales de Jaraba que en los de Alhama de Aragón. Respecto a los carbonatos, las aguas estudiadas están próximas al equilibrio con respecto a la calcita y dolomita. La estroncianita presenta estados de subsaturación en todos los manantiales.

Respecto a los procesos de pérdida de  $\text{CO}_2$ , la presión parcial del mismo, calculada para todos los manantiales estudiados, es más alta y se encuentra en total desequilibrio respecto a la atmosférica ( $\log. p\text{CO}_2 = -3,5$ ), lo que sugiere la existencia de pérdidas de gas en los manantiales.

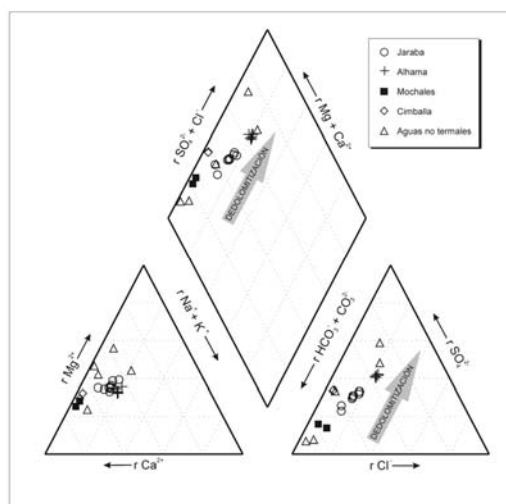
De los manantiales de Alhama de Aragón, aquellos que están sobresaturados en calcita y dolomita son los que tienen valores de pH más elevados. La relación entre los parámetros pH e I.S. con respecto a la calcita y dolomita resulta clara, incluso en los

manantiales que se encuentran en estado de equilibrio. Para comprobar si esta situación puede ser atribuida a procesos de pérdida de  $\text{CO}_2$  en superficie, se han simulado, mediante el código PHREEQC, los efectos de un proceso de desgasificación sobre el pH. Ello ha permitido constatar que la pauta obtenida para la evolución del  $\Delta\text{pH}$  vs.  $\Delta\text{I.S.}$  para la calcita y dolomita se corresponde con bastante exactitud con los valores reales para las distintas fuentes de Alhama de Aragón, lo que confirma la existencia de procesos de pérdida de  $\text{CO}_2$  durante los tramos finales del ascenso de las aguas termales estudiadas. En el caso de los manantiales de Jaraba, un cálculo teórico similar proporciona una dispersión considerable con respecto a la curva teórica de I.S. vs pH, tanto para la calcita como para la dolomita, lo que sugiere la existencia de otros procesos secundarios, como pudieran ser los de mezcla con aguas más superficiales.

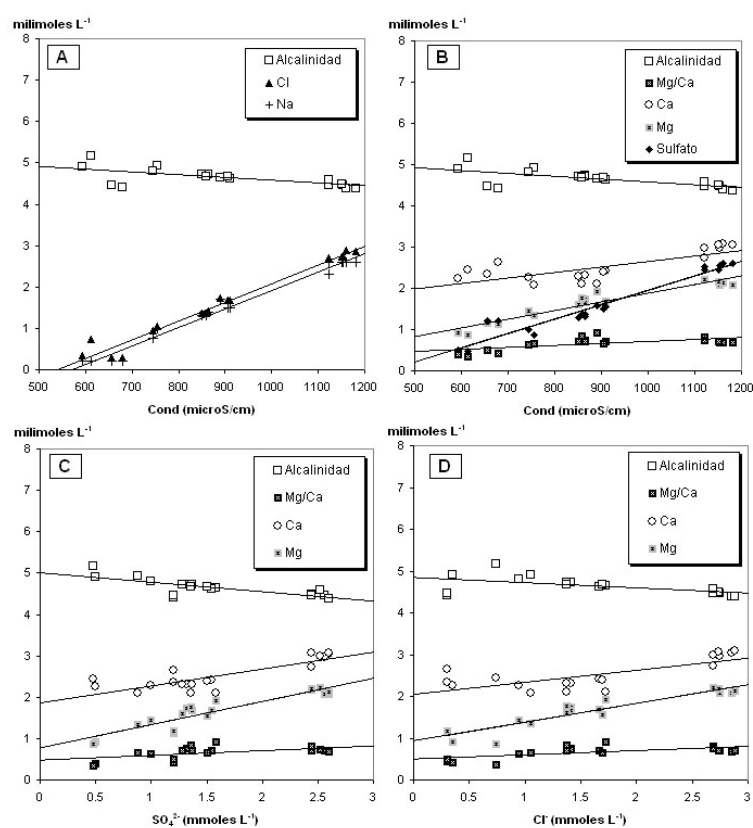
Por lo que se refiere a los procesos de disolución/precipitación, las pautas generales de evolución de los elementos mayores (Fig.15) y los resultados de los cálculos de especiación-solubilidad indican que el comportamiento de dichos elementos está inicialmente determinado por la interacción con la calcita y dolomita, haciéndose progresivamente más importante la disolución del sulfato cálcico y de la halita. Por lo tanto, las variables más adecuadas para caracterizar el sentido evolutivo de estas aguas son los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  y la conductividad eléctrica de las soluciones, por estar ésta relacionada con el aumento de los sólidos disueltos totales a medida que aumenta la evolución geoquímica de las aguas.

El  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  respecto al  $\text{SO}_4^{2-}$  presentan coeficientes de correlación positivos de 0,9, manteniendo una pauta creciente prácticamente paralela (Fig. 15) Sin embargo, al contrario de lo que se podría esperar en un proceso de disolución de yeso o anhidrita, el aumento del  $\text{SO}_4^{2-}$  es progresivamente mayor que el del  $\text{Ca}^{2+}$  en solución (Fig. 15) Esta evolución indica la existencia de un proceso selectivo y más importante de extracción selectiva de este último elemento conforme avanza el proceso evolutivo y representado por el aumento de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Además, la alcalinidad presenta una tendencia decreciente frente al propio avance de las variables de progreso elegidas (Figs. 15 B, C y D) y, por lo tanto, también con respecto a las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (Figs. 15 B y C) Esta evolución indica que los procesos de interacción agua-carbonatos están parcialmente controlados por la precipitación de alguna fase carbonatada que extrae  $\text{Ca}^{2+}$  de la solución, aportado por la disolución del yeso



**Fig. 14.** Representación de la composición química del agua (elementos mayores) de los manantiales estudiados en un diagrama de Piper-Hill. Las aguas frías procedentes de acuíferos más superficiales de la zona (ZA-32, 35, 37, 38 y 42) y consideradas como términos comparativos en este estudio, se disponen en posiciones poco evolucionadas (salvo las muestras ZA-38 y ZA-42), coincidentes, en muchos casos, con las aguas de recarga (Mochales y Cimballa)



**Fig. 15.** Representación de la evolución de los principales parámetros químicos frente a la conductividad, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, y Cl para las soluciones de Mochales, Cimballa, Jaraba y Alhama. A.- Tendencias de cloro, sodio y alcalinidad total (≈ alcalinidad carbonatada) frente a la conductividad. B.- Tendencias de calcio, magnesio, sulfato, alcalinidad y relación Mg/Ca frente a la conductividad. C.- Pautas de la alcalinidad, calcio, magnesio y relación Mg/Ca frente a las concentraciones de sulfato. D.- Idénticas pautas que en C, pero respecto a las concentraciones de Cl.

y/o la anhidrita, provocando la disminución neta del HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y la menor tasa de crecimiento del Ca<sup>2+</sup> frente al avance del proceso global de evolución.

Por otra parte, como ya se ha comentado, la concentración de Mg<sup>2+</sup> disuelto aumenta progresivamente frente a las variables de progreso elegidas. La principal fase mineral capaz de aportar Mg<sup>2+</sup> a las aguas es la dolomita. No obstante, el incremento de este elemento por la disolución de dicho carbonato contrasta con la pendiente negativa que presenta en relación con el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Además, un proceso continuado de disolución de la dolomita debe considerarse restringido por las situaciones de equilibrio/"cuasi"-equilibrio respecto a este mineral, definidas para la mayoría de las soluciones analizadas.



La explicación más plausible para justificar simultáneamente todas las observaciones descritas es la existencia de un proceso de desdolomitización (Auqué et al. 2008), por el que la disolución de la dolomita es concomitante con la precipitación de la calcita, proceso que estaría justificado por el estado de equilibrio de los manantiales respecto a la calcita y la evolución observada del par  $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$  (Fig.15)

Para el análisis y la modelización geotermométrica se han elegido como muestras de referencia aquéllas que, por sus características químicas, mayor temperatura y pH más bajo, parecen haber estado menos afectadas por procesos secundarios de mezcla o de disolución-precipitación. Al objeto de determinar de la manera más precisa y fiable la posible temperatura en profundidad de las aguas, se han combinado los resultados obtenidos mediante varias técnicas geotermométricas con los resultados de modelización geoquímica. Las principales conclusiones derivadas son que: i) el rango de temperaturas más probable para el reservorio en profundidad estaría comprendido entre 40 y 50°C; ii) estas temperaturas permiten estimar que el reservorio está situado 750 y 1100 m de profundidad, considerando una temperatura en superficie de 15°C y un gradiente geotérmico unos 33 °C/km. Esta profundidad coincide con el espesor del relleno terciario estimado para el sector NE de la cuenca de Almazán, por donde se considera que circulan las aguas estudiadas.

### **5. 3. 1. Conclusiones preliminares**

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

- La temperatura, entre 40 y 50°C (estimada por geotermometría y modelización geoquímica) y la profundidad máxima del reservorio del que proceden las aguas de los manantiales de Alhama de Aragón-Jaraba, entre 750 y 1100 m, son muy similares a las consideradas para el almacenamiento geológico de  $\text{CO}_2$  en acuíferos profundos.
- Las características de las aguas de estas fuentes termales están muy influenciadas por procesos de pérdida de  $\text{CO}_2$  en los tramos finales de su ascenso, procesos de desgasificación que son también esperables desde el almacenamiento artificial de  $\text{CO}_2$  hasta la superficie.
- El principal proceso geoquímico que condiciona las características y evolución del sistema termal de Alhama de Aragón-Jaraba parece ser la desdolomitización, que resulta del acoplamiento dinámico entre reacciones de disolución de fases sulfatadas cálcicas y de dolomita, y de precipitación de calcita. Todas estas reacciones son de esperar en el caso que el almacenamiento geológico artificial de  $\text{CO}_2$  se lleve a cabo en acuíferos carbonatados.
- Las variaciones de porosidad asociadas al proceso de desdolomitización y la probable coexistencia en el sistema de zonas en las que se produce cierre neto de porosidad, por predominio de la precipitación de la calcita, y de otras zonas en las que se produce apertura neta de porosidad, por predominio de la disolución de  $\text{CaSO}_4$  y dolomita, son características de gran relevancia para la efectividad y seguridad del almacenamiento artificial de  $\text{CO}_2$ .

Todas estas características convierten al sistema termal de Alhama de Aragón-Jaraba en un buen sistema natural para estudiar procesos relevantes que pueden ocurrir en un almacenamiento geológico de  $\text{CO}_2$ , y en el que verificar la aplicabilidad de los códigos geoquímicos y bases de datos termodinámicos utilizados en la modelización de estos sistemas.



## 6. CONCLUSIONES GENERALES

Para finalizar, y a modo de conclusiones generales, se puede afirmar que el estudio de los análogos naturales suelen y pueden dar información sobre los aspectos analógicos siguientes: i) el tiempo geológico requerido para la generación, migración y el almacenamiento natural de CO<sub>2</sub>; ii) las estructuras y formaciones geológicas favorables para su almacenamiento; iii) los efectos geoquímicos y mineralógicos del CO<sub>2</sub> sobre la roca almacén y de sellado; iv) los procesos naturales de secuestro del CO<sub>2</sub>; v) los mecanismos de migración hacia la superficie y sus efectos sobre las aguas subterráneas; vi) los efectos del escape del CO<sub>2</sub> sobre el medio geológico superficial, los suelos y la actividad humana en regiones densamente pobladas; vii) las técnicas de campo, toma de muestras y monitorización que pueden adoptarse para vigilar dichos escapes naturales; viii) la metodología de estudio de formaciones favorables para almacenar CO<sub>2</sub> de origen industrial.

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

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

### Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto Singular Estratégico (PSE) "Procesos Avanzados de Generación, Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub>" (Subproyecto 3: Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>), subvencionado por el Ministerio de Educación y Ciencia, actualmente de Ciencia e Innovación.

## 7. REFERENCIAS

**Albert, J. F.; Corominas, J.; París, C.; 1979.** Estudio hidrogeológico de los manantiales y su aplicación geológica; caso de las aguas termales, carbónicas y sulfhídricas de Cataluña. *Acta Geológica Hispánica*, 14, 391-394.

**Álvarez-Valero A. M. ; Kriegsman L. M.; 2007.** Crustal thinning and mafic underplating beneath the Neogene Volcanic Province (Betic Cordillera, SE Spain): evidence from crustal xenoliths. *Terra Nova*, 19, 266–271.

**Arthaud, F.; Dazy, J.; Grillot, J.C.; 1994.** Distribution of deep carbon dioxide in relation to the structure and tectonic evolution of south-east France. *Geodinamica Acta* 7(2):86-102.

**Auqué, L. F.; Gimeno, M. J.; Gómez, J. B.; Acero, P.; 2008.** Aspectos Geoquímicos del Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>: Síntesis Bibliográfica y Aproximación desde el estudio de Análogos Naturales. Informe Interno del Grupo de Modelización Geoquímica del Dpto. de Geología de la Universidad de Zaragoza, 138 pp.

**Ball, J.W.; Nordstrom, D.K.; 1991.** User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey, Open-File Report 91-183, 189 pp.



- Cerón, J. C.; 1997.** Hidrogeología del Acuífero del Alto Guadalentín (Murcia) Tesis doctoral Universidad de Granada. Consejería de Medio Ambiente, Agricultura y Agua de la región de Murcia. 276 pp. y Anexos
- Cerón, J.C.; Pulido-Bosch, A.; Sanz de Galdeano, C.; 1998.** Isotopic identification of CO<sub>2</sub> from a deep origin in thermomineral waters of southeastern Spain. *Chem. Geol.* 149: 251-258.
- Cerón, J.C; Martín-Vallejo, M.; García-Rosell, L.; 2000 a.** CO<sub>2</sub>-rich thermomineral groundwater in the Betic Cordilleras, southeastern Spain: Genesis and tectonic implications. *Hydrogeology Journal*, 8, 209-217.
- Cerón, J.C.; Jiménez-Espinosa, R.; Pulido-Bosch, A.; 2000 b.** Numerical analysis of hydrogeochemical data: a case study (Alto Guadalentín, southeast Spain). *Applied Geochemistry* 15, 1053-1067.
- Cesare, B.; Gomez-Pugnaire, M.T.; Rubatto D.; 2003.** Residence time of S-type anatectic magmas beneath the Neogene Volcanic Province of SE Spain: a zircon and monazite SHRIMP study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 146, 28–43.
- Chapman, N. A.; McKinley, I. G.; Smellie, J. A. T.; 1984.** The potential of natural analogues in assessing systems for deep disposal of high-level radioactive waste. SKB Technical Report, TR 84-16, SKB, Stockholm, Sweden; Nagra Technical Report, NTB 84-41, Nagra, Wetingen, Switzerland; EIR Technical report, N° 545.
- Chebotarev, I. I.; 1955.** Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8, 137-170.
- Cook, P. J.; Rigg, A.; Bradshaw, J.; 2000.** Putting it back where it came from: Is geological disposal of carbon dioxide an option for Australia. *APPEA Jour.*, 40 (1), 654-666.
- Craig, H.; 1961.** Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703.
- Crossey, L. J.; Frost, B. R.; Surdam, R. C.; 1984.** Secondary porosity in laumontite-bearing sandstones. In: McDonald, D. A. and Surdam, R.C. Eds. *Clastic Diagenesis*. AAPG, Memoir 37, 225-238.
- Czernichowski-Lauriol, I.; Sanjuan, B.; Rochelle, C.; Bateman, K.; Pearce, J.; Blackwell, P.; 1996.** Inorganic Geochemistry. In: S. Holloway (ed.) *The underground disposal of carbon dioxide*. Final Report of Joule II Project. N° CT92-0031.
- Delgado, A; 1994.** Estudio isotópico de los procesos diagenéticos e hidrotermales relacionados con la génesis de bentonitas (Cabo de Gata, Almería). Tesis Doctoral Univ. Granada. 413 pp.
- Delgado, A.; Reyes, E.; 1996.** Oxygen and hydrogen isotope composition in clay minerals: a potential single-mineral geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60, 4285-4294.
- Delgado, A.; Reyes, E.; Guardiola. J. L.; García-Rosell, L.; Granados, A.; Rodríguez, A.; 2008.** Escenarios de escape de CO<sub>2</sub>: análogos naturales del SE de la Península Ibérica. Informe Interno CSIC. Grupo de Biogeoquímica de Isótopos Estables (EEZ, Granada) 33 pp.
- De Toledo, F. O.; Arqued, V.; 1990.** Estudio de los recursos hidráulicos subterráneos de los acuíferos relacionados con la provincia de Zaragoza. *Unidad Hidrogeológica* 43, "Sierra del Solorio. MOPU, 09.803.183/0411, 224 pp.
- Delany, J.; Lundeen, S.; 1990.** The LLNL Thermodynamic Database. Lawrence Livermore National Laboratory.
- Díaz-Hernández, J.L.; Juliá, R.; 2006.** Geochronological position of badlands and geomorphological patterns in the Guadix–Baza basin (SE Spain). *Quaternary Research*, 65:467-477





- Fournier, R.O.; 1977.** A review of chemical and isotopic geothermometers for geothermal systems. Proceedings of the Symp. on Geothermal Energy. Cento Scientific Programm, Ankara, pp. 133-143.
- Fouillac, C.; 1983.** Chemical geothermometry in CO<sub>2</sub>-rich thermal waters. Example of the French Massif Central. *Geothermics* 12, No. 2/3: 149-160.
- Freeze, R.A.; Cherry, J.A.; 1979.** Groundwater. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 604 pp.
- Friedman, I; O'Neil, J.R.; 1977.** Compilation of stable isotope fractionation of geochemical interest. Data of geochemistry, 6th edn. US Geological Survey Profesional Paper 440-KK.
- García-Guinea, J.; Morales, S.; Delgado, A.; Recio, C.; Calaforra, J.M.; 2002.** Formation of gygantic gypsum crystals. *J. of the Geol. Soc. Lond.* 159:347-350.
- Garfield, E.; 1989.** Creativity and science. Part 2. The process of scienfic discovery. *Curr. Cont.* 45, 3-9.
- Gat, J. R.; Carmi, I.; 1970.** Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. *Journal of Geophysical Research* 64:2928-2937.
- Hutcheon, I.; Oldershaw, A.; Ghent, E. D.; 1980.** Diagenesis of Cretaceous sandstones of the Kootenay Formation at Elk Valley (Southern British Columbia) an Mt Allen (Southwestern Alberta). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, (1), 629-645.
- IGME; 1971 a.** Mapa Geológico de España. E. 1:200.00. Síntesis de la cartografía existente. Hoja nº 31 (Soria)
- IGME; 1971 b.** Mapa Geológico de España. E. 1:200.00. Síntesis de la cartografía existente. Hoja nº 39 (Sigüenza)
- IGME; 1971 c.** Mapa Geológico de España. E. 1:200.00. Síntesis de la cartografía existente. Hoja nº 40 (Daroca)
- IGME; 1980 a.** Informe hidrogeológico del subsistema acuífero Sierra del Solorio (Sistema acuífero 57)
- IGME; 1980 b.** Mapa Geológico de España. E. 1:200.000. Síntesis de la cartografía existente. Hoja nº 32 (Zaragoza)
- IGME; 1982.** Estudio de las manifestaciones termales de Extremadura, Salamanca, Aragón y Rioja, orientados a su posible explotación como recursos geotérmicos. Memoria. Tomo II.
- IGME; 1987.** Estudio de detalle del borde septentrional de la Sierra del Solorio (Sistema acuífero 57)Kharaka, Y. K.;
- López-Ruiz, J.; Cebriá, J. M.; Doblas, M.; 2002.** Cenozoic vulcanism. I. The Iberian Peninsula. In: Gibbons, W. y Moreno, T. Eds. *The Geology of Spain.* The Geological Society, London, 417-438.
- Magoon, L. B.; Dow, W. G.; 1994.** The petroleum system. The petroleum system; from source to trap. AAPG Memoir 60, 3-24.
- Michard, G. ; Ouzounian, G. ; Fouillac, C.; Sarazin, G. ; 1979.** Còntrol des concentrations d'aluminium dissous dans les eaux des sources thermales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 147-155.
- 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.
- Ortíz, J.E.; Torres, T.; Delgado, A.; Reyes, E.; Llamas, J. F.; Soler, V.; Raya, J.; 2006.** Pleistocene paleoenvironmental evolution at continental middle latitudes inferred from carbon and oxygen stable isotope analysis of ostracodes from the Guadix-Baza Basin (Granada, SE Spain). *Palaeoecology, Palaeogeography, Palaeontology*, 240:536-561



- París, C.; Albert-Beltran, J. F.; 1976.** Sobre la génesis de las aguas carbónicas de la provincia de Gerona. *Acta Geológica Hispánica*, XI, 5, 124-128.
- Parkhurst, D. L.; Appelo, C.A.J.; 1999.** User's Guide to PHREEQC (Version 2), a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water Resources Research Investigations Report 99-4259*, 312 pp.
- Pearce, J. M.; Rochelle, C.; 1999.** CO<sub>2</sub> storage : mineral reactions and their influences on reservoir permeability. A comparison of laboratory and field studies. In: Riemer, P., Eliasson, B., and Wokaun, A., eds. *Greenhouse Gas Control Technologies*, Elsevier, 1087 pp.
- Pearce, J. M.; Holloway, S.; Wacker, H.; Nelis, M.K.; Rochelle, C.; Bateman, K.; 1996.** Natural occurrences as analogues for the geological disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 37, 6-8.
- Pérez, N.M.; Nakai, S.; Wakita, H.; Albert-Bertrán, J. F., Redondo, R.; 1996.** Preliminary results on <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He isotopic ratios in terrestrial fluids from Iberian Peninsula: seismotectonic and neotectonic implications. *Geogaceta* 20-4, 830-833.
- Pérez del Villar, L.; Pelayo, M.; Recreo, F.; 2007 a.** Análogos naturales del Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>: (Fundamentos, Ejemplos y Aplicaciones para la predicción de Riesgos y la Evaluación del Comportamiento a Largo Plazo) Informes técnicos Ciemat, 1120, 84 pp.
- Pérez del Villar, L.; Pelayo, M.; Recreo, F.; 2007 b.** Análogos naturales del Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>: (Fundamentos, Ejemplos y Aplicaciones para la predicción de Riesgos y la Evaluación del Comportamiento a Largo Plazo) XII Congreso Internacional de Energía y Recursos Minerales. Área 1-Energía. Sección 1. 5. Captación y Almacenamiento de gases de Efecto Invernadero, 18 pp.
- Petit, J. C.; 1992.** Reasoning by analogy : rational foundation of natural analogue studies. *Appl. Geochem. Supplementary Issue*, 1, 9-12.
- Piqué, À.; Canals, À.; Grandia, F ; 2005.** Geología y geoquímica del área geotérmica de Caldes de Malavella (Girona): hidrotermalismo del Neógeno a la actualidad. *Macla* 3, 159-160.
- Piqué, À.; Grandia, F.; Canals, À.; (in prep.)** Geology and geochemistry of the low enthalpy geothermal field of Caldes de Malavella (NE Spain).
- Platt, J.P.; Soto, J.I.; Whitehouse, M.J.; Hurford, A.J.; Kelley, S.P.; 1998.** Thermal evolution, rate of exhumation, and tectonic significance of metamorphic rocks from the floor of the Alboran Extensional Basin, Western Mediterranean. *Tectonics* 17, 671-689.
- Plummer, L.N.; Busby, J.F.; Lee, R.W.; Hanshaw, B.B.; 1990.** Geochemical modeling of the Madison Aquifer in Parts of Montana, Wyoming and South Dakota. *Water Resources Res.*, 26, 1981-2014
- Redondo, R.; Yelámos, J. G.; 2000.** Hidrogeoquímica convencional e isotópica de las aguas carbónicas de Cataluña. *Geogaceta*, 28, 121-124.
- Sánchez Navarro, J. A.; De Leiva, J; Martínez Gil, F. J.; 1987.** Hidroquímica de las manifestaciones termales en la Provincia de Zaragoza: consideraciones genéticas. III reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del territorio. Valencia, Febrero, 1987.
- Solé-Sabarís, L.I.; 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.; Pearce, J. M.; Rigg, A. J.; 2001.** Natural analogs for geological storage of CO<sub>2</sub>: 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.
- Tagirov, B.; Schott, J.; 2001.** Aluminum speciation in crustal fluids revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65-21, 3965-3992.
- Tóth, J.; 1995.** Hydraulic continuity in large sedimentary basins. *Hydrogeology Journal* 3-4, 4-16.
- Vehí, M.; 2001.** Geologia ambiental de la depressió de la Selva. Tesis doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, 274 pp.
- Vilanova, E.; 2001.** Dinàmica del sistema hidrogeològic del massís de les Gavarres i àrees adjacents. Universitat de Barcelona. Tesis de llicenciatura. 193 pp.
- Vilanova, E.; 2004.** Anàlisi del sistema de flux a l'àrea Gavarres-Selva-Baix Empordà. Proposta de model hidrodinàmic regional. Universitat Autònoma de Barcelona. PhD dissertation, 334 pp.
- Vilanova, E.; Grandia, F.; Domènech, C.; Martell, M.; Duro, L.; 2008.** Metodologies de estudio de análogos naturales de escape de CO<sub>2</sub> en la cuenca neógena de La Selva (Girona). Informes Internos AMPHOS21 77 pp.
- Zhang, Y.; Oldenburg, C.M.; Benson, S. M.; 2004.** Vadose Zone Remediation of Carbon Dioxide Leakage from Geologic Carbon Dioxide Sequestration Sites. *Vadose Zone Journal* 3:858-866.