

Estudio preliminar *sobre el potencial de recuperación de* **GAS NATURAL** *y almacenamiento geológico de CO₂ en rocas*

Se presenta un estudio de cuatro rocas sedimentarias detríticas de grano fino (lutitas) de la cuenca cantábrica, a partir de 57 muestras tomadas en siete secciones. El interés en su estudio radica en que podrían albergar cantidades apreciables de gas natural y/o configurar un almacén adecuado de CO₂. Tras su caracterización mediante técnicas mineralógicas y geoquímicas e integrando los resultados obtenidos, la roca más adecuada en cuanto a su potencial contenido en gas natural es el Paquete Fresnedo, que aparece en el límite oriental de la Cuenca Carbonífera Central. Aunque no se descarta el uso de estas rocas como almacén de CO₂, los acuíferos salinos serían, en principio, una opción más atractiva.

Por **R. ÁLVAREZ**. Dr. Ingeniero de Minas, Profesor Titular de la Universidad de Oviedo. [alvarezrodrigo@uniovi.es] **R. MENÉNDEZ**. Ingeniero Técnico de Minas. **A. ORDOÑEZ**. Dr. Ingeniero de Minas, Profesor Titular de la Universidad de Oviedo. **P. CIENFUEGOS**. Dr. en Ciencias Geológicas, Profesor Titular de la Universidad de Oviedo.

No se pretende en este trabajo realizar un análisis exhaustivo de las tendencias en el corto y medio plazo del abastecimiento energético a nivel global, ya que existe abundante y pormenorizada bibliografía al respecto que, en la mayor parte de los casos, confirma una importante participación futura de los combustibles fósiles. Sintéticamente se podría considerar que, por término medio, la subida en la demanda de energía eléctrica entre 2007 y 2030 se estima en un 44%. Fundamentalmente, esta subida se asumirá aumentando la producción de petróleo, carbón –en ma-



por medida— y gas natural. De esta forma, las emisiones de CO₂ a la atmósfera, a nivel global, aumentarán de los 31.000 Mt actuales a 40.400 Mt en 2030.

Con respecto al carbón, las reservas mundiales se encuentran mejor repartidas geográficamente, mientras el 65% de las reservas de gas natural las poseen Rusia y los países de Oriente Medio (Irán, Emiratos Árabes, Qatar y Arabia Saudí). La Unión Europea solamente cuenta con el 2,7%.

Se estima que España crecerá siguiendo las tendencias globales que se acaban de apuntar. Nuestro país se caracteriza por una dependencia drástica, en generación eléctrica, del suministro de gas natural (solamente produce un 0,25% del gas natural que consume) y, en menor medida, del suministro de carbón. El lector interesado puede consultar la viabilidad y aplicabilidad de otras fuentes alternativas de energía en [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2011\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2011).pdf) (pág. 86-91).

Las rocas objeto de estudio son de origen sedimentario y grano fino, formadas principalmente por cuarzo y filosilicatos. En EE UU se beneficia el gas natural que contiene este tipo de rocas desde hace más de un siglo

En Estados Unidos se beneficia, desde hace más de un siglo, el gas natural contenido en determinados niveles de lutitas (o, de forma informal, «pizarras sedimentarias»), rocas comunes en cuencas sedimentarias. Este tipo de acumulaciones, entre otros, se conoce con la denominación de «recursos no convencionales de gas» (RNCG), en contraste con los yacimientos generalmente explotados (convencionales), que incluyen una



roca madre del hidrocarburo, una roca almacén y una roca sello. Las rocas lutíticas se caracterizan por un valor muy bajo de la permeabilidad, lo que las descarta como una buena roca almacén, aunque configuran, en muchos casos, una buena roca sello. Entre los RNCG se encuentran las «lutitas gasíferas» (o *shale gas*), que juegan el papel de roca madre, almacén y sello simultáneamente.

Por otro lado, el almacenamiento geológico de CO₂ surge como alternativa de solución parcial en la reducción de emisiones y consiste en la utilización del subsuelo como almacén de CO₂, tras un proceso de captura e inyección: el CO₂ libre estaría en fase supercrítica, a profundi-

dades de al menos 800 metros, de manera que permanezca allí almacenado de una manera segura durante un largo periodo de tiempo (cientos a miles de años).

El origen de la idea de la captura de CO₂ y su confinamiento en el subsuelo surgió en Estados Unidos y Canadá, donde desde hace décadas estudian e implementan la inyección profunda de residuos líquidos peligrosos y el almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos. Ya se ha llevado a cabo la primera operación industrial de secuestro geológico de CO₂ en Sleipner (Mar del Norte, Noruega), donde desde entonces la compañía Statoil inyecta 1 Mt/año en un acuífero arenoso (Fm Utsira) a 1.000



Las previsiones indican que el auge de la demanda de energía eléctrica entre los años 2007 y 2030 (hasta un 44%) se asumirá aumentando la producción de petróleo, carbón –en mayor medida– y gas natural.

metros de profundidad. En la actualidad, según el NETLs (National Energy Technology Laboratory, del DOE, Department of Energy, CCS Worldwide Database (ver www.netl.doe.gov/), hay en marcha 254 operaciones de captura y/o almacenamiento geológico de CO₂, repartidas en más de veinte países. En los proyectos que se acaban de citar, y en la vasta documentación disponible sobre este tema, se han venido considerando cuatro opciones de almacenamiento geológico de CO₂, en función del tipo de almacén. Por orden de importancia, son los siguientes:

- Formaciones porosas y permeables profundas (o «acuíferos salinos»).
- Yacimientos agotados de petróleo y/o gas natural.
- Capas de carbón profundas y no económicas.
- Rocas sedimentarias de grano fino (pizarras sedimentarias o lutitas) ricas en materia orgánica dispersa.

La gran mayoría de los proyectos actuales de demostración se realizan en acuíferos salinos, siendo su principal ventaja la enorme capacidad de almacenamiento y una buena inyectividad. En la bibliografía especializada única-

mente se citan estudios en desarrollo sobre el almacenamiento geológico de CO₂ en pizarras o lutitas, la mayoría de ellos en estado embrionario en Estados Unidos ^[1,2].

Teniendo en cuenta todo lo anterior, el presente trabajo se ha realizado persiguiendo dos objetivos fundamentales:

- Determinar las posibilidades que presentan las rocas objeto de estudio de contener cantidades interesantes de gas natural potencialmente recuperable.
- Estimar en qué casos y emplazamientos estas formaciones podrían configurar sistemas aptos para el almacenamiento geológico de CO₂.

Localización y caracterización de las rocas objeto de estudio

En el presente estudio se han elegido cuatro niveles de rocas lutíticas para intentar determinar el interés potencial que tienen como generadoras de gas y como almacén de CO₂. En la figura 1 se presenta esquemáticamente la división clásica, desde un punto de vista geológico,

de la Zona Cantábrica en diferentes unidades, que de oeste a este son: Unidad de Somiedo, Unidad de La Sobia-Bodón, Unidad del Aramo, Unidad de la Cuenca Carbonífera Central (en adelante, CCC), Cobertera Mesozoico-Terciaria, Unidad del Ponga y Unidad de Picos de Europa. Un trabajo interesante en el que se discute esta división y se propone un nuevo esquema es el de Alonso *et al.* (2009) ^[3].

En la Unidad de Somiedo se ha elegido para su estudio la formación (Fm) Formigoso (70 a 200 metros de espesor), formada por pizarras negras y grises, con intercalaciones delgadas de limolitas bioturbadas y areniscas (cuarzoarenitas) progresivamente más abundantes hacia la parte superior, siendo frecuentes las capas gradadas de lutitas. Para un mayor detalle se pueden consultar trabajos específicos sobre esta roca ^[5,6].

En la Unidad de La Sobia-Bodón, en concreto en el manto de Bodón, se ha muestreado y estudiado la Fm San Emilianiano, sucesión predominantemente terrígena, de hasta 2.000 metros de espesor máximo y de edad Carbonífera (Namuriense-Westfaliense). Cuenta con delgados niveles de calizas en la parte

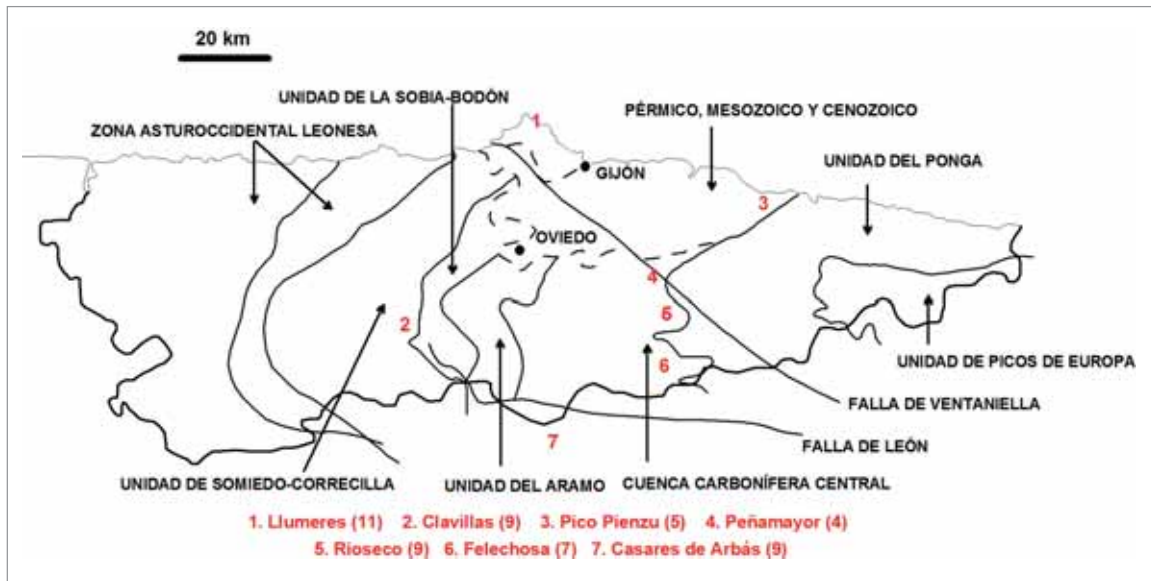


Figura 1. División en unidades de la Zona Cantábrica. Se indican las localidades de toma de muestras, con cita entre paréntesis del número de muestras tomadas en cada emplazamiento.

media y algunas capas de carbón en la parte alta ^[7,8].

En la Unidad de la CCC se han escogido para su estudio dos rocas:

- El Paquete Fresnedo, unidad predominantemente lutítica, con intercalaciones menores de areniscas (sobre un 7% del total ^[9]) de hasta 470 metros de espesor que contiene algunas intercalaciones turbidíticas y de brechas y olistolitos calcáreos, que queda individualizado, donde está presente, entre dos niveles importantes de caliza: la caliza de montaña (Fms Barcaliente y Valdeteja) y la caliza masiva. El Paquete Fresnedo tiene una edad Carbonífera (Westfaliense A) y se dispone lateralmente a la Fm Valdeteja ^[10], llegando a acunarse donde esta formación existe.

- La Fm Pizarras del Suevo, que aflora sólo en una estrecha banda, entre Rioseco y la sierra del Suevo, limítrofes entre las unidades de la CCC por el oeste y la región del Ponga por el este. Aunque predominan las pizarras y lutitas, en la parte inferior a media de la sucesión se intercalan capas de limolitas y areniscas. Su potencia es variable, entre 50 y 100 me-

tros, aceptándose 60 metros como media. El estudio de más detalle sobre este nivel es el de Gutiérrez-Marco *et al.* (1996) ^[11].

En la figura 1 se indica la localización de las secciones muestreadas ^[7], que proporcionaron un total de 57 muestras. La Fm Formigoso se muestreó en la ensenada de Llumeres (punto 1, fig. 1) y en la localidad de Clavillas (punto 2, fig. 1). La Fm Pizarras del Suevo fue muestrea-

da en la localidad tipo (sección del Pico Pienzu, punto 3, fig. 1, ver ^[10]) y en el collado de Peñamayor (punto 4, fig. 1). El Paquete Fresnedo fue reconocido igualmente en dos secciones (Rioseco y Felechosa, puntos 5 y 6, fig. 1), y la Fm San Emiliano, en la sección de Casares de Arbás (provincia de León, punto 7, fig. 1).

En la figura 2 se pueden observar los aspectos que presentan en campo las rocas muestreadas.



En el valle de Somiedo se sitúa una de las unidades de las que se han tomado muestras de rocas para el estudio.

Materiales y metodología

Se describen los materiales empleados y metodologías seguidas en cada uno de los estudios de diferente índole que ha sido necesario realizar:

■ A) Microscopía óptica de polarización (MOP). Con las muestras tomadas, y en aquellos casos que fue posible (51), se elaboraron láminas delgadas, que fueron estudiadas con un microscopio petrográfico de polarización DMLP de Leica, en modo transmisión, para determinar la mineralogía y la textura, y proceder a la clasificación de cada una de las muestras. Se realizaron también algunas secciones pulidas, que fueron analizadas con el mismo equipo, en modo reflexión.

■ B) Difracción de rayos X (DRX). Esta técnica se utilizó como complemento a la microscopía óptica, en la identificación de fases minerales que, por su pequeño tamaño de grano (inferior a 2 µm), no era posible identificar por aquel procedimiento. Para ello se utilizó en todos los casos (18 muestras) el método del polvo cristalino y un difractómetro de polvo Philips X' Pert Pro equipado con un tubo de ánodo de cobre.

■ C) Microscopía electrónica de barrido (MEB). Debido a su poder de resolución óptica y a que la formación de la imagen es por procedimientos electrónicos, esta técnica resultó adecuada para el estudio de texturas y fases minerales de tamaño de grano muy pequeño, especialmente inclusiones minerales. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM 5600, con modos de imagen por electrones secundarios y por electrones retrodispersados, y con una resolución en imagen de electrones secundarios, en modo «High-Vac» de hasta 3,5 nm (300.000 aumentos).

■ D) Fluorescencia de rayos X (FRX). El análisis geoquímico de la fracción inorgánica de las muestras se llevó a cabo



Figura 2. Diferentes aspectos de campo de las rocas muestreadas. (a) Fm Formigoso en la ensenada de Llumeres; (b) Fm Formigoso en la localidad de Clavillas; (c) Fm Pizarras del Sueve en el entorno del Pico Pienzu; (d) Fm Pizarras del Sueve en el collado de Peñamayor; (e) Paquete Fresnedo, a la entrada de la localidad de Rioseco; (f) Fm San Emiliano en la proximidades del embalse de Casares de Arbás.

mediante fluorescencia de rayos X (FRX) sobre una cantidad de sub-muestra variable (en torno a 10-20 gramos, previamente secada y molida en un molino de aros) sobre el total de las 57 muestras. Para ello se hizo uso de dos analizadores por FRX, modelos Xlt3 de

la casa Niton y X-MET 3000 TXS+ de la casa Oxford. Ambos equipo son de tubo de rayos X con ánodo de Cu (tensiones máximas de funcionamiento de 50 y 40 kV, respectivamente). El tiempo aproximado de medida, en todos los casos, fue de 180 segundos.

- E) Contenido en carbono orgánico total (TOC). Se realizó sobre una submuestra (~ 1 g) de cada una de las 57 muestras originales, determinando el contenido en carbono total (CT) y en carbono inorgánico (CIT) de la muestra, y obteniendo la diferencia entre ambos valores. Las determinaciones se realizaron con ayuda de un analizador de carbono orgánico total modelo TOC-V SSM-5000A, de la marca Shimadzu.
- F) Reflectancia de la vitrinita. La medida de la reflectancia de la vitrinita, uno de los macerales del carbón, es uno de los procedimientos más utilizados para la determinación del rango de los carbones. Es un parámetro relacionado con el grado de aromaticidad de los componentes y, por consiguiente, con su evolución. Estos análisis fueron llevados cabo en las dependencias de Weatherford Labs en Houston (Texas, EE UU), siguiendo lo detallado en la norma ASTM D2798-09a (equivalente a la ISO 7404).
- G) Pirólisis de la roca total (ensayo Rock-Eval). Este test, que consiste en el calentamiento controlado (pirólisis de la roca total) en atmósfera inerte (habitualmente de helio, hasta 550 ° C), es

Los valores de contenido en carbono orgánico de las formaciones Formigoso, San Emiliano y Paquete Fresnedo las hacen, a priori, atractivas de cara a albergar concentraciones interesantes de gas natural

rutinario en el ámbito de la prospección de petróleo y gas, ya que proporciona información sobre el potencial como roca madre de hidrocarburos de la muestra ensayada (~ 100 mg). Estas determinaciones se realizaron en el mismo laboratorio que la prueba de la reflectancia de la vitrinita.

- Las técnicas instrumentales detalladas en los puntos A, B y C se aplican con objeto de conocer las propiedades mineralógicas, texturales y el espectro de poros de las muestras. Esto resulta de especial importancia en su comportamiento como almacén, ya sea para valorar en qué medida sería recuperable el gas que puedan contener^[12] o bien conocer su potencial de almacenamiento de CO₂. Por su parte, la

técnica D permite conocer la geoquímica inorgánica de las muestras, a partir de la cual se puede estimar la calidad de la materia orgánica para producir hidrocarburos (en particular, las relaciones Fe/SyNi/Ni+V). Finalmente, el empleo de las técnicas E, F y G guarda relación principalmente con el primero de los objetivos propuestos, ya que permiten conocer la cantidad de materia orgánica, su grado de maduración y la cantidad y tipo de hidrocarburo que podrían generar.

Resultados

En la tabla 1 se sintetizan los resultados de los ensayos a los que fueron sometidas las muestras tomadas en campo. La leyenda de la fila «Mineralogía» es la siguiente: Q (cuarzo), Mos (moscovita), FR (fragmentos de roca), Op (opacos), Cli (clinocloro), Ill (illita), Dick (dickita), Pir (pirofilita) y kaol (caolinita). S1 y S2 están expresados en mg de hidrocarburo por gramo de roca, S3 en mg CO₂/g de roca y T_{máx} en °C.

En las figuras 3 y 4 se muestran algunas imágenes representativas de la minera-

Tabla 1. Resumen de resultados de los diferentes estudios realizados sobre las muestras.

Roca		Fm Formigoso	Fm Sueve	Fm Fresnedo	Fm San Emiliano
Clasificación		Lutita	Lutita	Lutita	Arcillita
Mineralogía		Q, Op, Mos, FR, Ill, Dick, Cli, Pir	Q, Op, Mos, Ill, Cli	Q, Op, Mos, FR, Cli	Q, Op, Mos, FR, Cli, Kad
Espacios vacíos (% visibles) (media)		0-4,5 (2,39)	1-26 (7,66)	0-5 (2,09)	1-4 (2,06)
Geoquímica inorgánica	Elementos mayores	Si, O, Fe, K	Si, O, Fe, K	Si, O, Fe, K	Si, O, Fe, ¿K?
	Elementos menores	Ti, S (Zr)	Ti, Mn, Ca	Ti, S (Mn)	Ti, Ca (Mn)
	TOC (o)	Máx. 1,23 Mín. 0,15 Media 0,576	0,75 0,1 0,31	2,08 0,07 0,67	5,71 0,19 1,01
	R _o (%)	Máx. 1,31 Mín. 0,89 Media 1,09	1,79 1,60 1,69	1,31 0,90 1,07	0,83 0,50 0,66
	Kerógeno	MO Amorfa	Liptinita	Liptinita	Vitrinita
	Rock-Eval	S1 0,03 S2 0,06 S3 1,35 T _{máx} 489	0,04 0,05 0,54 433	0,01 0,07 0,78 506	0,02 0,54 0,98 459

La porosidad (espacios vacíos) de este tipo de rocas está íntimamente relacionada con microfracturas abiertas: las que tienen tamaños superiores a $1\ \mu\text{m}$ suman aproximadamente un 2% del volumen total de roca

logía y textura de las muestras, las primeras tomadas con microscopía óptica de polarización y las segundas, con microscopía electrónica de barrido.

Los resultados obtenidos por técnicas microscópicas (MOP y MEB) no están sujetos a discusión: confirman que las rocas muestreadas son predominantemente lutitas (*sensu stricto*), que no hay síntomas claros de metamorfismo en ninguno de los casos y que la mineralogía fundamental es cuarzo y moscovita, además de algunos otros filosilicatos en cantidades moderadas.

Las técnicas de rayos X revelan la presencia de de clinocloro en la matriz (capacidad de intercambio catiónico moderada para un filosilicato, 10-40 meq/100 g); además, como elementos menores asociados aparece siempre el titanio y, en algunos casos, azufre, manganeso, calcio y zirconio. En cualquier caso, ninguno de los aspectos que se acaban de detallar supone algo fuera de lo común para rocas lutíticas. Los valores de azufre, níquel y vanadio se encuentran a menudo por debajo del límite de detección o en pocas decenas de mg/kg, por lo que no resultaría fiable realizar interpretaciones sobre las relaciones Fe/S o Ni/(Ni+V).

Los análisis de contenido en carbono orgánico (TOC) se realizaron para el total de las 57 muestras tomadas, variando los valores entre el 0,1% y el 5,71% en peso, siendo lo más común el intervalo 0,5-1%. Según los datos presentados en la tabla 1, la Fm Pizarras del Suevo es la única roca que, como valor medio, no alcanza el um-

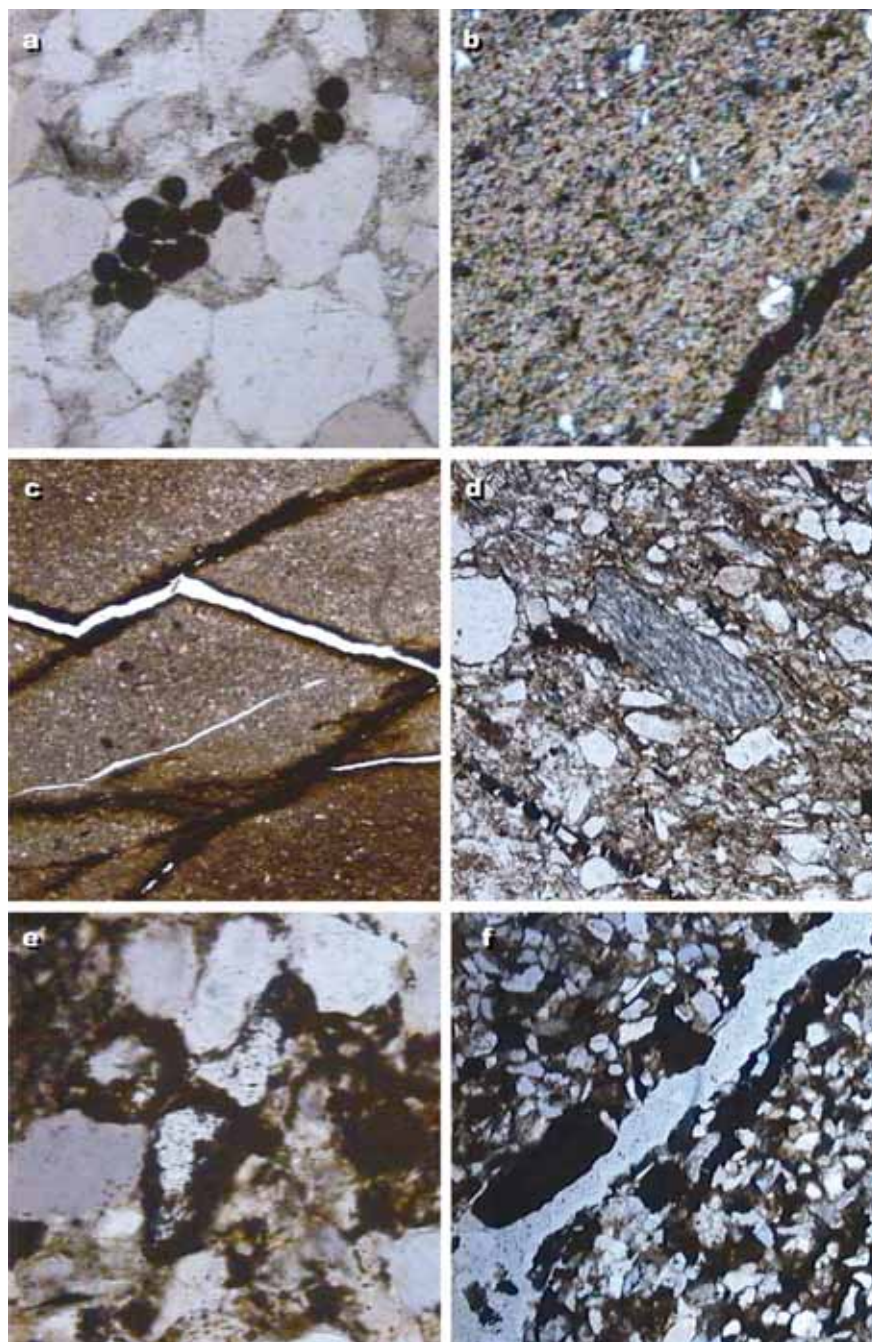


Figura 3. Algunas imágenes representativas de la textura y mineralogía de las rocas estudiadas. Clave: LPNA: luz polarizada y no analizada; LPA: luz polarizada y analizada. (a) Granos redondeados de opacos (probablemente materia orgánica) acompañado al cuarzo, con escasa matriz (Fm Formigoso, sección de Llumeres, LPNA, encuadre 0,45 mm); (b) Detalle de los filosilicatos de la matriz, con algún grano de cuarzo (Fm Formigoso, sección de Calvillas, LPA, encuadre 0,9 mm); (c) Sistema conjugado de fracturas abiertas (Fm Pizarras del Suevo, sección del Pico Pienzu, LPNA, encuadre 1,8 mm); (d) Tipos de granos: fragmento de roca (centro), cuarzo y opacos, con moderada matriz (Paquete Fresnedo, sección de Rioseco, LPNA, encuadre 0,9 mm); (e) Opacos (¿materia orgánica?) relleno parcialmente porosidad intergranular, con abundante cuarzo (Paquete Fresnedo, sección de Felechosa, LPNA, encuadre 0,45 mm); (f) Fractura abierta, parcialmente sellada con opacos (¿materia orgánica?) y textura arenosa de la roca (Fm San Emiliano, sección de Casares, LPNA, encuadre 1,8 mm)..

bral mínimo que con respecto a este parámetro se establece para que la roca pueda tener interés potencial como generadora de hidrocarburos (0,5% en peso de carbono orgánico ⁽¹⁴⁾). El potencial generador de hidrocarburos de la Fm Formigoso y del Paquete Fresnedo sería moderado (0,5-0,7%), mientras que el de la Fm

San Emiliano se encontraría en el límite moderado-bueno (1%).

El resto de análisis específicos sobre la caracterización de la materia orgánica se llevó a cabo sobre cuatro muestras, las que para cada una de las rocas objeto de estudio presentaban un valor más elevado del TOC. La determinación del

rango se realizó, como se ha explicado con anterioridad, mediante la valoración de la reflectancia de la vitrinita. Se comentan a continuación los valores obtenidos, para cada roca, y la relación con los constituyentes del kerógeno:

Fm Formigoso. La materia orgánica dominante, escasa en cualquier caso, es del tipo amorfo no fluorescente (amorfinita). Las partículas del tipo de la vitrinita («pseudo-vitrinita», dado que se trata de una roca de edad silúrica, por lo que no puede contener vitrinita) son muy pequeñas. Basándose en siete medidas sobre las partículas de mayor tamaño, la reflectancia media de la pseudo-vitrinita es 1,09%. Con luz transmitida, predomina la materia orgánica amorfa, de color marrón, indicando un TAI (*Thermal Alteration Index*) de 3. También de tonos marrones se muestran el polen y las esporas, y su color concuerda con una reflectancia de la vitrinita de ~1,1%. Los valores de la reflectancia y el color de los palinomorfos indican que la materia orgánica está dentro de la ventana del gas húmedo.

Fm Pizarras del Sueve. El kerógeno está dominado por materia amorfa de baja calidad que no fluoresce. También es-

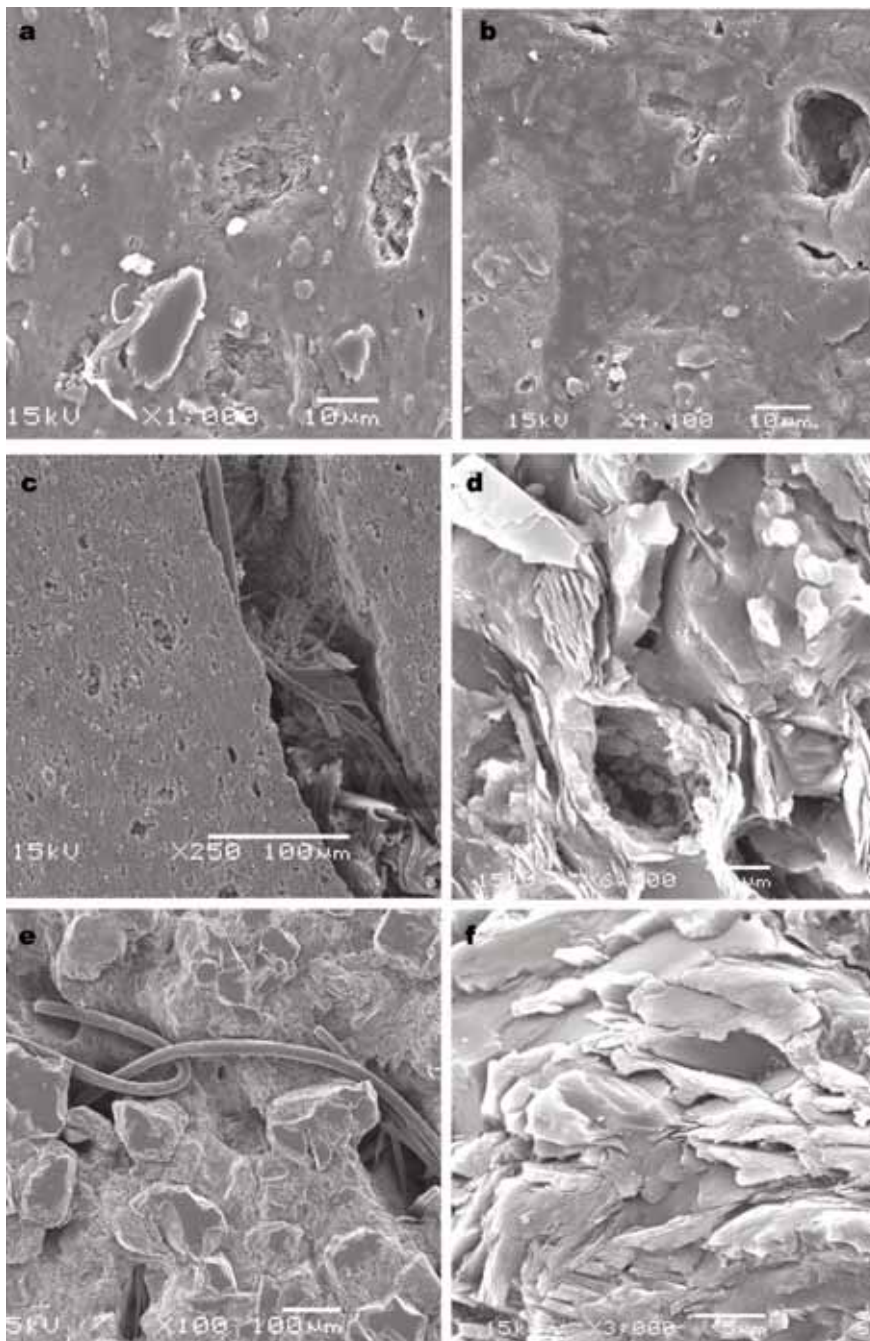


Figura 4. Diferentes aspectos de las rocas muestreadas con microscopio electrónico de barrido. (a) Cuarzo (pulido) y espacios vacíos en la Fm Formigoso (sección de Clavillas); (b) Textura arcillosa, con desarrollo de espacios vacíos intergranulares (Fm Pizarras del Sueve, sección del Pico Pienzu); (c) Fractura abierta, parcialmente rellena de materia vegetal (Paquete Fresnedo, sección de Felechosa); (d) Textura arcillosa de la matriz, definiendo una gran superficie específica (Paquete Fresnedo, sección de Felechosa); (e) Cuarzo (pulido) y aspecto rugoso y oqueroso (Fm San Emiliano, sección de Casares de Arbás); (f) Textura «hojaldrada» característica de rocas arcillosas (Fm San Emiliano, sección de Casares de Arbás).

El grado de maduración de la materia orgánica contenida en las rocas indica que las formaciones Formigoso, Pizarras del Sueve y Paquete Fresnedo podrían generar gas natural, mientras que la formación San Emiliano tendría potencial para petróleo

tán presentes partículas carbonosas y materia algal (post madura) en cantidades moderadas. Se deduce un TAI cercano a 4, basado en esporas monolíticas de color marrónceo. El kerógeno se clasifica como de tipo II, con un potencial medio-bajo de generación de hidrocarburos gaseosos. La reflectancia de la vitrinita indica que el kerógeno está actualmente maduro y en la ventana de gas húmedo.

Paquete Fresnedo. La vitrinita es el tipo de materia orgánica predominante. La inertinita es también frecuente y está representada por inertodetrinita. La materia orgánica amorfa es granular y, en ocasiones, débilmente fluorescente. Basada en 50 medidas, la reflectancia media de la vitrinita es 1,07%. La materia orgánica amorfa es marrón, sugiriendo TAI de 3. El polen y las esporas son también marrones y su color encaja con una reflectancia de la vitrinita de ~1,1%, próxima al valor medido. Los valores de reflectancia de la vitrinita y el color de los palinomorfos indican que la materia orgánica está dentro de la ventana del gas húmedo.

Fm San Emiliano. La vitrinita es el tipo de materia orgánica dominante. La inertinita es menos frecuente y está representada por inertodetrinita. La materia orgánica amorfa es granular y con fluorescencia en tonos marrón claro. Basada en 50 medidas, la reflectancia media de la vitrinita es 0,66%. La materia orgánica amorfa es de color marrón amarillento, indicando un TAI de 2,5. El polen y las esporas son de color ámbar, correspondiendo a una reflectancia de la vitrinita de ~0,65%, similar al valor medido. Los valores de reflectancia de la vitrinita y el color de los palinomorfos indican que la materia orgánica está en un

estado temprano de madurez dentro de la ventana de generación de petróleo.

Finalmente, mediante el ensayo de pirólisis de la roca total es posible conocer, además del tipo de kerógeno, el potencial generador de hidrocarburos y la madurez, a partir básicamente de la determinación de cuatro parámetros: S1, S2, S3 y $T_{m\acute{a}x}$ (ver tabla 1). Al igual que para el caso del contenido en TOC, es posible realizar una estimación directa del potencial generador de hidrocarburos a partir del valor de S1 y S2, según se muestra en la tabla 2.

El tipo de hidrocarburo generado se puede estimar a partir del valor del índice de hidrógeno (HI), que se define como $HI = (S2 \cdot 100) / TOC$, y los valores de referencia son los que se muestran en la tabla 3.

A continuación se discuten, para cada una de las rocas, los resultados del test Rock-Eval:

Fm Formigoso. Los valores de S1 y S2 son muy bajos, no llegando a sumar 0,1 entre ambos, por lo que el potencial como roca madre de la Fm Formigoso sería

dudoso. Sin embargo, se debe tener en cuenta que se trata de muestras de afloramiento, con lo que la representatividad de este dato a la escala de macizo rocoso debería ser verificada con muestras inalteradas. El valor del HI (5) corrobora que el hidrocarburo generado sería gas natural (ver tabla 3). La $T_{m\acute{a}x}$ no es válida, dado que el valor de S2 es inferior a 0,2. El tipo de kerógeno, por análisis visual, es predominantemente materia orgánica amorfa, más habitual en rocas madre de petróleo.

Fm Pizarras del Sueve. Los valores de S1 y S2 son muy similares a los de la Fm Formigoso y, por lo tanto, cabrían las mismas consideraciones al respecto. De igual forma, el valor de HI (7) confirma que el potencial hidrocarburo generado sería gas natural. La $T_{m\acute{a}x}$ tampoco es válida para establecer el rango.

Paquete Fresnedo. El valor de S2, aunque algo más elevado que para las Fms Formigoso y Pizarras del Sueve, es también demasiado bajo para validar el dato calculado para $T_{m\acute{a}x}$. La suma de S1 y S2 no permite calificar al Paquete Fresnedo como roca madre (ver comentarios similares para la Fm Formigoso). Una vez más, el valor de HI (3) confirma que el potencial hidrocarburo generado sería gas natural.

Fm San Emiliano. La vitrinita, como se ha apuntado, presenta una reflectan-

Tabla 2. Potencial como roca madre, en función del valor de S1 y S2 ^[13].

S1 (mg HC/g roca)	S2 (mg HC/g roca)	Potencial de generación de HCs
<0,5	<2,5	Pobre
0,5-1	2,5-5	Moderado
1-2	5-10	Bueno
>2	>10	Muy bueno

Tabla 3. Tipo de hidrocarburo generado, en función del valor de HI y S2/S3 ^[13].

HI (mg HC/g C _{org})	S2/S3	Tipo de hidrocarburo generado
0-150	0-3	Gas
150-300	3-5	Petróleo y gas
>300	>5	Petróleo



Valles de Casares de Arbás (León), donde se sitúa una de las formaciones (San Emiliano) que integran el estudio.

cia correspondiente a la ventana de generación de petróleo (0,66%), en un estado temprano. S2, en este caso, presenta un valor que valida la $T_{m\acute{a}x}$ calculada y es el más alto de todos, aunque la suma de S1 y S2 no permite, a priori, pensar en una adecuada roca madre (ver comentarios al respecto para la Fm Formigoso). Sin embargo, el valor de HI (9) no indica potencial generación de petróleo, sino de gas natural.

Conclusiones

Para proceder con las conclusiones del trabajo, se comenzará con las consideraciones relativas al potencial de cada una de las rocas estudiadas para configurar yacimientos interesantes de gas natural no convencional:

- La mineralogía fundamental de estas rocas es muy similar en todos los casos: cuarzo, moscovita y opacos como granos (en menor medida, circón y fragmentos de roca), y como matriz, de nuevo el cuarzo (a veces chert), clinocloro.
- Desde la óptica de la geoquímica orgánica también resultan relativamente similares, con hierro (3-5%), potasio (2-3%), silicio y oxígeno como elementos mayores (quizá también aluminio y magnesio, que no se han podido determinar por limitaciones de la técnica empleada). Como elemento menor aparece siempre el titanio (0,5-1%) y, en

ocasiones, algunos otros (S>Ca>Mn>Zr).

- Los contenidos medios en carbono orgánico total van del 0,31% de la Fm Pizarras del Suevo al 1,01% de la Fm San Emiliano, con valores intermedios para la Fm Formigoso y el Paquete Fresnedo (0,57% y 0,67%, respectivamente). Atendiendo a este parámetro exclusivamente, las expectativas para configurar rocas madre de hidrocarburos serían buenas o moderadas para la Fm San Emiliano, moderadas para el Paquete Fresnedo y la Fm Formigoso y pobres para la Fm Pizarras del Suevo.
- En los cuatro casos, el potencial como roca madre es limitado, y siempre para gas natural, excepto en el caso de la Fm San Emiliano. No se alcanza en ningún caso el umbral habitual establecido para rocas madre de hidrocarburos en la pirólisis Rock-Eval ($S1+S2>0,2$). En todos los casos, tanto S1 como S2 son menores de 0,1, a excepción de la S2 en la Fm San Emiliano (0,54). La representatividad de los valores de S1 y S2 debe ser, cuando menos, discutible, al tratarse de muestras de afloramiento.
- Los parámetros de rango que se han calculado y estimado (reflectancia de la vitrinita, TAI) sitúan a la Fm Formi-

goso y al Paquete Fresnedo en los primeros estados de la ventana de gas húmedo, a la Fm Pizarras del Suevo en plena ventana del gas húmedo y a la Fm San Emiliano en la ventana de generación de petróleo.

- Priorizando para investigaciones futuras en busca de acumulaciones de gas natural, se desecharía la Fm San Emiliano, por no presentar la madurez adecuada. De las tres restantes, que sí están en ventana de gas húmedo, la que tiene mayores posibilidades es el Paquete Fresnedo, principalmente por tres razones: a) es la más potente de las tres, luego podría albergar mayores reservas; b) el TOC es sensiblemente mejor que en las Fms Formigoso y Pizarras del Suevo; y c) el valor de S2 es significativamente más elevado que el de las otras rocas.

Por lo que respecta a su aptitud para constituir potenciales almacenes geológicos de CO₂, se debe tener en cuenta que:

- Los porcentajes de espacios vacíos de tamaño superior a 1 μm (intergranulares y por fracturación abierta, mucho más comunes) se sitúan en valores similares (2-2,5%) para las Fms Formigoso, San Emiliano y Paquete Fresnedo. La Fm Pizarras del Suevo presenta valores mucho más elevados, de un 7,66% como media. Las imágenes obtenidas con MEB evidencian rocas muy rugosas en la escala de observación micrométrica, y con muchos vacíos no identificables con microscopía óptica y, por lo tanto, no cuantificados en los datos anteriores.
- Mediante consideraciones geométricas simples, resulta evidente que todas ellas alcanzarán en zonas relativamente próximas a sus respectivas

Teniendo en cuenta los datos obtenidos, los trabajos futuros deberían centrarse sobre el Paquete Fresnedo, sucesión de casi 500 m de potencia que aparece en el borde oriental de la cuenca central asturiana

áreas de afloramiento las profundidades adecuadas (más de 800 metros).

- Con respecto a las Fms Formigoso, Pizarras del Sueve y Paquete Fresnedo, el origen del CO₂ que en ellas se podría almacenar sería fundamentalmente la parte central de la región, donde existen varias centrales térmicas y dos plantas cementeras. Teniendo en cuenta los espesores de cada una, su proximidad a los focos emisores y que la materia orgánica jugaría el papel de adsorbente, de nuevo resulta el Paquete Fresnedo la opción más atractiva.
- Para el Paquete Fresnedo, al área más adecuada sería la situada entre la sierra de Peñamayor y la localidad de El Condado (Laviana), donde presenta un buzamiento medio hacia el oeste. Según los datos estructurales, el Paquete Fresnedo alcanzaría la profundidad de 800 a 900 metros al oeste de la traza del contacto con la roca que tiene a techo (Fm Caliza de Peñarredonda).
- La Fm San Emiliano, en el mismo sentido del párrafo anterior, sería una posible candidata a almacenar las emisiones de la central térmica de La Robla, situada a 15 kilómetros (distancia

mínima) del afloramiento más próximo. Es la roca más potente, de textura más arcillosa y más rica en materia orgánica de todas, luego sería la mejor opción, al margen de las consideraciones del transporte, aunque en la zona estudiada se dispone vertical, lo cual podría ser un hándicap. ♦

AGRADECIMIENTOS

La parte de muestreo y análisis del presente trabajo ha sido financiada exclusivamente por FUNDACIÓN MAPFRE, a través de su programa de Ayudas a la Investigación. Este trabajo nace de una idea original del Dr. Fernando Pendás (ETS de Ingenieros de Minas de Oviedo). El trabajo que se presenta se ha enriquecido con aportaciones puntuales de los Drs. Julio Riba (Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica) y Carlos Aramburu (Dpto. de Geología), ambos de la Universidad de Oviedo. A todos ellos, nuestro más sincero agradecimiento.

A MODO DE GLOSARIO

Almacenamiento geológico de CO₂. Operación que consiste en inyectar desde un sondeo CO₂ en estado supercrítico (de forma que se comporte como un líquido) en el espectro de poros y fracturas de una roca, de forma que quede almacenado allí en condiciones seguras por un largo periodo de tiempo.

Gas «shale». Roca sedimentaria de grano muy fino, constituida por cuarzo y minerales arcillosos, que presenta cierto contenido en materia orgánica con una maduración adecuada para que ésta

haya generado gas natural, que habría quedado contenido en la roca y podría ser recuperado.

Inertinita. Uno de los componentes (constituyente orgánico) de la materia carbonosa formado por restos de tejidos vegetales, previamente oxidados y/o alterados.

Kerógeno. Fracción de materia orgánica insoluble en benceno y otros disolventes orgánicos comunes.

Lutita. Roca sedimentaria detrítica de grano fino a muy fino, en la que más del 75% de sus constituyentes presentan un tamaño de grano inferior a 30 micras.

Palinomorfos. Los palinomorfos continentales, que son los que presentan interés en la prospectión de hidrocarburos, son pólenes, esporas y restos de algas de agua dulce.

Reflectancia (o reflectividad). Fracción de luz (polarizada o no) reflejada por un mineral o un maceral, respecto a un patrón conocido y bajo condiciones de iluminación normalizadas. Se expresa en %.

TAI (Thermal Alteration Index). Escala numérica de 1 a 5 en la que es posible estimar el rango (grado de maduración) de la materia orgánica según el color de los restos de polen y esporas, por comparación con una carta patrón. Se correlaciona con la reflectancia de la vitrinita.

«Ventana del gas». Intervalo de valores de la reflectancia de la vitrinita que se corresponden con los estados de maduración de la materia orgánica en los que ésta es capaz de generar gas natural. Su representación más habitual es el diagrama de Dow.

«Ventana del petróleo». Ver definición anterior, cambiando «gas natural» por «petróleo».

Vitrinita. Otro de los componentes (constituyente orgánico) de la materia carbonosa formado por restos de tejidos vegetales, sepultados en estado fresco o poco alterado. Es el componente predominante en la mayor parte de los carbones húmicos.

PARA SABER MÁS

- | | |
|---|--|
| <p>[1] EIA. Annual Energy Outlook 2009 with projections to 2030. Energy Information Administration, Office of Integrated Analysis and Forecasting, U.S. Department of Energy. Washington, 2009; 230 p. Disponible en http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/pdf/0383(2009).pdf.</p> <p>[2] US Department of Energy. Carbon sequestration atlas of the United States and Canada, 3rd ed. National Energy Technology Laboratory, 2010; 162 p. Disponible en http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/refshelf/atlasIII/2010atlasIII.pdf.</p> <p>[3] Alonso, JL; Marcos, A; Suárez, A. Paleogeographic inversion resulting from large out of sequence breaching thrusts: The León Fault (Cantabrian Zone, NW Iberia). A new picture of the external Variscan Thrust Belt in the Ibero-Armorican Arc. <i>Geologica acta</i>, 2009; 7(4): 451-473.</p> | <p>[4] Aramburu, C (Coord.); Arbizu, M; Bernárdez, E; Gozalo, R; Gutiérrez-Marco, JC; Liñán, E. Paleontología y estratigrafía del Paleozoico Inferior en Los Barrios de Luna. XXII Jornadas de la Sociedad Española de Paleontología, Excursión B. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de León, 2006: 75 p.</p> <p>[5] Aramburu, C; Truyols, J; Arbizu, M; Méndez-Bedia, I; Zamarreño, I; García-Ramos, JC; Suárez de Centi, C; Valenzuela, M. El Paleozoico Inferior de la Zona Cantábrica. En: Gutiérrez-Marco, JC, Saavedra, J, Rábano, I (Eds). Paleozoico Inferior de Iberoamérica. Universidad de Extremadura, 1992: 397-421.</p> <p>[6] Brime, C; Pérez-Estaún, A. La transición diagénesis-metamorfismo en la región del Cabo Peñas. Cuadernos del Laboratorio Xeológico de Laxe, 1980; (1): 85-97.</p> <p>[7] Fernández, LP. Estratigrafía, sedimentología y paleogeografía de la</p> |
|---|--|

región de Riosa, Quirós y Teverga-San Emiliano. Tesis doctoral inédita, Universidad de Oviedo, 1990; 322 p.

[8] Fernández, LP. La Formación San Emiliano (Carbonífero de la Zona Cantábrica, NO de España): Estratigrafía y extensión lateral. Algunas implicaciones paleogeográficas. *Trabajos de Geología*, 1993; (19): 97-122.

[9] García-Loygorri, A; Ortuño, G; Caride, C; Gervilla, M; Greber, Ch; Feys, R. El Carbonífero de la Cuenca Central Asturiana. *Trabajos de Geología*, 1971; (3): 101-150.

[10] Salvador, CI. La sedimentación durante el Westfaliense en una cuenca de antepaís (Cuenca Carbonífera Central de Asturias, N de España). *Trabajos de Geología*, 1993; (19): 195-264.

[11] Gutiérrez-Marco, JC; Albani, R; Aramburu, C; Arbizu, M; Babin, C; García-Ramos, JC; Méndez-Bedia,

I; Rábano, I; Truyols, J; Vanhier, J; Villa, E. Bioestratigrafía de la Formación Pizarras del Sueve (Ordovícico Medio) en el sector septentrional de la escama de Laviana-Sueve (Zona Cantábrica, Norte de España). *Revista Española de Paleontología*, 1996; 11(1): 48-74.

[12] Jarvie, RM; Hill, RJ; Ruble, TE; Pollastro, RM. Unconventional shale-gas systems: the Mississippian Barnett shale of north-central Texas as a model for thermogenic shale-gas assessment. *AAPG Bulletin*, 2007; 91(4): 475-499.

[13] Peters, KE. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin*, 1996; 70(3): 318-329.

[14] Dembicki, H Jr. Three common source rock evaluation errors made by geologists during prospect or play appraisals. *AAPG Bulletin*, 2009; 93(3): 341-356.