



Universidad de León



Escuela Superior y Técnica
de Ingenieros de Minas

GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA

TRABAJO FIN DE GRADO

ESTUDIO DEL POTENCIAL DE ALMACENAMIENTO DE CO₂ EN ROCAS DE FACIES CRETÁICAS DE LA FORMACIÓN BOÑAR A PARTIR DE ENSAYOS DE DENSIDAD, POROSIDAD Y PERMEABILIDAD



León, Julio de 2014

Autor: Adrián Suárez González

Tutor: Fernando Gómez Fernández

El presente proyecto ha sido realizado por D. Adrián Suárez González, alumno de la Escuela Superior y Técnica de Ingenieros de Minas de la Universidad de León, para la obtención del título de Grado en Ingeniería de la Energía.

La tutoría de este proyecto ha sido llevada a cabo por D. Fernando Gómez Fernández, profesor del Grado en Ingeniería de la Energía, en colaboración con Dña. Tímea Kovács, responsable de la Unidad de Geología del Laboratorio CAC del Centro de Desarrollo de Tecnologías de Captura de CO₂ de la Fundación Ciudad de la Energía.

Visto Bueno

Fdo.: D. Adrián Suárez González
El autor del Trabajo Fin de Grado

Fdo.: D. Fernando Gómez Fernández
El Tutor del Trabajo Fin de Grado

RESUMEN

La **Formación Boñar** (Cretácico Superior) es una sucesión carbonatada que aflora al Norte de la provincia de León (España), y cuyo tramo en profundidad ha sido clasificado por diversos estudios a escala regional como posible almacén geológico de CO₂.

El presente Trabajo Fin de Grado pretende, tras una revisión del estado del arte, la ejecución de un conjunto de ensayos de densidad, porosidad y permeabilidad a partir de varias muestras extraídas en superficie de un tramo de la Formación Boñar. De esta forma, se quieren aportar elementos de juicio que apoyen, clarifiquen y concreten –a un nivel de estudio preliminar– la potencialidad de la Formación Boñar como roca almacén.

La determinación de estas propiedades petrofísicas y su interpretación en base a los resultados obtenidos ha permitido conocer que la porosidad de la Formación Boñar es adecuada para el objetivo buscado, si bien los valores de permeabilidad son bastante bajos, lo que reduce las posibilidades de esta formación de convertirse en reservorio de CO₂.

Palabras clave: almacenamiento de CO₂, Cretácico Superior, Formación Boñar, densidad, porosidad, permeabilidad.

ABSTRACT

Boñar Formation (Upper Cretaceous) is a mainly carbonate succession, which crops out in the North of León (Spain). It has been studied previously on a regional scale and it has been acknowledged as a suitable CO₂ reservoir.

This Degree Final Project consists of a state of the art revision and density, porosity and permeability tests conducted on several plugs obtained in the outcrop of this succession near Boñar (León).

The main objective is to find evidences in order to support, clarify and specify –at an initial level– the potential of the Boñar Formation as a geological reservoir.

According to the analysis and interpretation of the mentioned petrophysical properties, the porosity of the Boñar Formation was found to be within the acceptable range for CO₂ geological storage, nevertheless, the permeability values are far too low. This fact minimizes the possibilities of Boñar Formation to become an appropriate CO₂ reservoir.

Keywords: CO₂ storage, Upper Cretaceous, Boñar Formation, density, porosity, permeability.

ÍNDICE

1	Introducción y estado del arte	1
2	Objetivos	17
3	Contenido del estudio	18
3.1	Hipótesis/teoría	18
3.2	Área de estudio	19
3.2.1	Contexto geológico	19
3.2.2	Estratigrafía	20
3.3	Materiales	23
3.3.1	Muestreo en campo	23
3.3.2	Descripción macroscópica	27
3.3.3	Descripción microscópica	34
3.4	Métodos y herramientas	41
3.4.1	Preparación de las muestras	41
3.4.2	Medida de la densidad	44
3.4.3	Medida de la porosidad	48
3.4.4	Medida de la permeabilidad	50
3.5	Resultados y discusión	56
3.5.1	Densidad	56
3.5.2	Porosidad	57
3.5.3	Permeabilidad	60
4	Conclusiones y recomendaciones	63
	Agradecimientos	65
	Lista de referencias	66
	Anexos	69
	Anexo I: medidas del picnómetro	70
	Anexo II: medidas del permeámetro	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Evolución de las emisiones globales de CO ₂ desde el año 1990 (Le Quéré et al. 2013).....	1
Figura 1.2 Crecimiento estimado hasta 2035 en la demanda mundial de energía primaria [Mtep] (International Energy Agency 2013a).....	2
Figura 1.3 El sistema energético global, 2010 [Mtep]' (International Energy Agency 2012).....	3
Figura 1.4 Reducción en emisiones de CO ₂ a nivel mundial estimada para el Escenario 450 relativo al escenario de nuevas políticas (International Energy Agency 2012)	4
Figura 1.5 Diagrama de fases del CO ₂ y condiciones de almacenamiento (Carrera 2013)	5
Figura 1.6 Variación de la densidad del CO ₂ con la profundidad	5
Figura 1.7 Distribución de las cuencas sedimentarias en el mundo (Metz et al. 2005)	6
Figura 1.8 Visión general de las opciones de almacenamiento geológico (Metz et al. 2005).....	7
Figura 1.9 Forma de la pluma de CO ₂ tras 2, 20 y 200 años. Se muestra la saturación del gas en el medio poroso (Metz et al. 2005).....	9
Figura 1.10 Diferentes morfologías de trampas posibles para el almacenamiento geológico de CO ₂ (Valle 2013)....	9
Figura 1.11 Esquema de las proporciones de una pluma de CO ₂ retenida por los mecanismos de entrapamiento residual (Metz et al. 2005)	11
Figura 1.12 Esquema con la evolución temporal de varios mecanismos de almacenamiento de CO ₂ que tienen lugar en formaciones salinas profundas, durante y tras la inyección (Metz et al. 2005).....	11
Figura 1.13 Representación conjunta de los mecanismos de entrapamiento junto con los principales riesgos locales asociados al almacenamiento (Kampman et al. 2014).....	13
Figura 1.14 Costes totales de las tecnologías CAC (Cortés 2013)	13
Figura 1.15 Formaciones almacén seleccionadas en la Cuenca del Duero. Isobatas del techo del Cretácico Superior Carbonatado (Zapatero Rodríguez et al. 2009).....	15
Figura 3.1 Geología regional, Zona Cantábrica (Arbizu et al. 2008). El área de estudio se recuadra en color rojo. .	19
Figura 3.2 Vista panorámica de la Formación Boñar en la localidad de La Ercina (León) (Gómez Fernández et al. 2003) V = Fm. Voznuevo; BM-X = Miembros de la Fm. Boñar; T = Terciario.....	20
Figura 3.3 Formación Boñar. Serie estratigráfica de la cantera de Boñar, con la situación de las muestras tomadas (adaptado de Gómez Fernández et al. 2003)	21

Figura 3.4 Mapa geológico de la Región del Manto del Esla (Alonso 1989). El área de estudio se recuadra en color rojo.....	24
Figura 3.5 Mapa geológico de la Formación Boñar en el área de estudio, con cada uno de sus miembros diferenciados y el emplazamiento de las muestras tomadas (azul) (adaptado de Gómez Fernández et al. 2003) ..	25
Figura 3.6 Ubicación de las muestras tomadas, Miembro Dolomítico de la Formación Boñar (fotografía de satélite, visor SIGPAC Junta de Castilla y León)	26
Figura 3.7 Detalle toma de muestras en emplazamiento original	26
Figura 3.8 <i>Mudstone</i> dolomitizada con dominio de cristales de dolomicrita (dm). Se observa asimismo porosidad secundaria (p) asociada a cristales de doloesparita (Dta), de mayor tamaño. Microfotografía de BM4-1 tomada en microscopio óptico, nícoles cruzados	36
Figura 3.9 <i>Wackestone</i> dolomitizada en la que se observan cristales de dolomita (dm) reemplazando preferentemente la matriz, y dolomicrita (Dta) reemplazando preferentemente estructuras orgánicas (conchas y cavidades de fósiles). Microfotografía de BM4-1 tomada en microscopio óptico, luz natural	36
Figura 3.10 Dolomía <i>mudstone</i> en la que se observan cristales de dolomita (dm), mayoritarios en la lámina, así como varios granos de cuarzo (Qtz) dispersos y algunos poros (p). Microfotografía de BM4-2 tomada en microscopio óptico, nícoles cruzados	37
Figura 3.11 <i>Mudstone</i> dolomitizada con cristales de dolomita (dm) mayoritarios, algunos fantasmas fósiles con su interior cementado por doloesparita (Dta); porosidad (p) más o menos dispersa. Microfotografía de BM4-3 tomada en microscopio óptico, nícoles cruzados	38
Figura 3.12 <i>Mudstone</i> dolomitizada con cristales de dolomicrita (dm) reemplazando a la micrita original; algunas zonas donde el proceso de dolomitización ha avanzado más, con cristales de doloesparita (Dta) y porosidad secundaria abierta (p). Microfotografía de BM4-4 tomada en microscopio óptico, nícoles cruzados	39
Figura 3.13 Doloesparita en la que se pueden observar frecuentes fantasmas fósiles. Microfotografía de BM4-5 tomada en microscopio óptico, luz natural	40
Figura 3.14 Cristales de doloesparita (Dta) epigenética reemplazando cementos previos de estructuras fósiles, tanto de calcita rica en hierro (Cta(Fe)) como de calcita sin hierro (Cta). También se observan cristales pulverulentos de dolomicrita (dm). Microfotografía de BM4-5 tomada en microscopio óptico, luz natural	40
Figura 3.15 Se observan cristales epigenéticos de dolomita pulverulentos y con distribución unimodal. Microfotografía de BM4-5 tomada en microscopio óptico, luz natural.....	41
Figura 3.16 Preparación de las muestras: montaje del taladro vertical (izquierda), detalle fijación de la muestra en la base del taladro (centro) y corte en sierra de disco (derecha)	43
Figura 3.17 <i>Plugs</i> obtenidos tras el proceso de preparación	43

Figura 3.18 Densidades de un sólido poroso: aparente (izquierda), real (centro) y del esqueleto (derecha) (Santiago Buey, Raya García 2008)	45
Figura 3.19 Balanza analítica (izquierda), picnómetro de helio (centro) y probetas (derecha)	47
Figura 3.20 Esquema básico del picnómetro de He utilizado	48
Figura 3.21 Método para la determinación de la permeabilidad equivalente a líquidos (Klinkenberg) por extrapolación a presión infinita de la permeabilidad al N ₂ medida a diferentes presiones promedio	53
Figura 3.22 Equipo utilizado para la determinación de la permeabilidad de las muestras	54
Figura 3.23 Interfaz del software asociado al permeámetro <i>GasPerm</i> mientras se realiza una medida.....	55
Figura 3.24 Densidad de esqueleto media de cada muestra y del Miembro Dolomítico de la Fm. Boñar	57
Figura 3.25 Porosidad abierta media de cada muestra y del Miembro Dolomítico de la Fm. Boñar.....	60
Figura 3.26 Permeabilidad Klinkenberg media de cada muestra y del Miembro Dolomítico de la Fm. Boñar.....	62

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Descripción petrográfica macroscópica: muestra BM4-1.....	28
Tabla 3.2 Descripción petrográfica macroscópica: muestra BM4-2.....	29
Tabla 3.3 Descripción petrográfica macroscópica: muestra BM4-3.....	30
Tabla 3.4 Descripción petrográfica macroscópica: muestra BM4-4.....	31
Tabla 3.5 Descripción petrográfica macroscópica: muestra BM4-5.....	32
Tabla 3.6 Ampliaciones fotográficas con detalles remarcados en la descripción macroscópica	33
Tabla 3.7 Resultados de la tinción selectiva (Alonso 2009)	34
Tabla 3.8 Distribución de <i>plugs</i> por muestras obtenidas en campo	42
Tabla 3.9 Resultados medida de densidad con picnómetro de helio	56
Tabla 3.10 Resumen densidad de esqueleto media para el Miembro Dolomítico de la Fm. Boñar	57
Tabla 3.11 Resultados medida de porosidad con picnómetro de helio	59
Tabla 3.12 Resumen porosidad abierta media para el Miembro Dolomítico de la Fm. Boñar	60
Tabla 3.13 Resultados globales de la medida de la permeabilidad con picnómetro de helio	61
Tabla 3.14 Resumen permeabilidad Klinkenberg media para el Miembro Dolomítico de la Fm. Boñar	62
Tabla 4.1 Indicadores positivos y que deben ser tomados con cautela (Chadwick et al. 2008)	63

1 Introducción y estado del arte

El aumento observado en la concentración de CO₂ en la atmósfera durante las últimas décadas es una de las principales causas a las que apunta la comunidad científica para explicar la actual tendencia de calentamiento global.

En 2012, las emisiones mundiales de CO₂ de origen antropogénico aumentaron en torno a un 2,2% con respecto al año 2011 (International Energy Agency 2013b). La última proyección para el año 2013 es de un incremento del 2,1% con respecto al 2012, lo que supone alcanzar el máximo histórico de emisiones, con 36 Mt de CO₂ y situarse un 61% por encima del total de emisiones de 1990, considerado año base en el protocolo de Kioto (Figura 1.1) (Le Quéré et al. 2013).

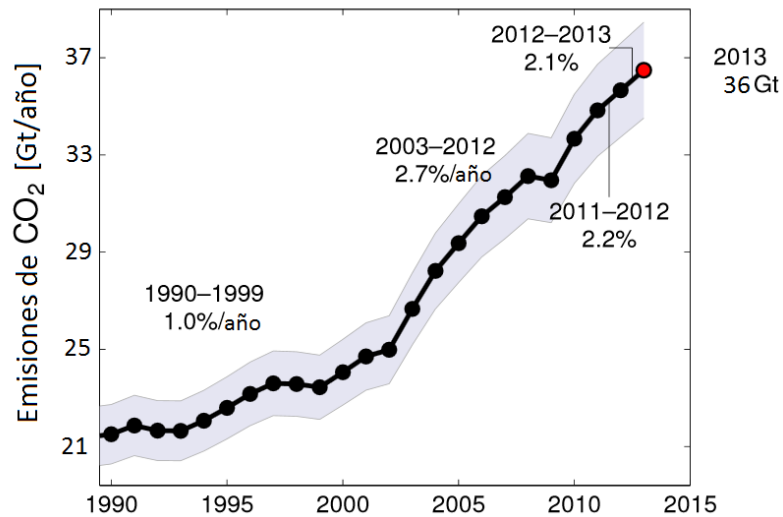


Figura 1.1 Evolución de las emisiones globales de CO₂ desde el año 1990 (Le Quéré et al. 2013)

Ante unas previsiones de demanda de energía primaria alcistas (Figura 1.2) y una gran dependencia de los combustibles fósiles (de hasta un 65% en el año 2050), se estima que la temperatura media del planeta pueda llegar a ascender hasta un máximo de 6°C con respecto a los niveles pre-industriales (año 1750).

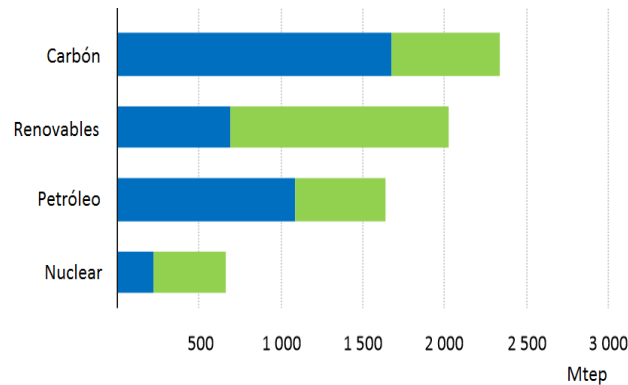


Figura 1.2 Crecimiento estimado hasta 2035 en la demanda mundial de energía primaria [Mtep] (International Energy Agency 2013a)

Entre las consecuencias de este incremento de temperatura se encuentran el aumento del nivel del mar por el deshielo de los polos (lo que producirá el éxodo de millones de personas que actualmente viven en zonas costeras), así como del número de fenómenos meteorológicos extremos (olas de calor, huracanes, cambios en los patrones de precipitación, etc), provocando sequías e inundaciones que afectarán negativamente a la producción de alimentos y aumentarán la incidencia de enfermedades (IPCC 2007).

En este sentido, la Agencia Internacional de la Energía (IEA) considera tres principales escenarios de políticas a implementar por los distintos gobiernos para conseguir reducir la cantidad de Gases de Efecto Invernadero (GEI) emitidos a la atmósfera (International Energy Agency 2012):

- **Escenario de Políticas Actuales** (*Current Policies Scenario*): asume la no implementación de políticas más allá de las adoptadas hasta 2012.
- **Escenario de Nuevas Políticas** (*New Policies Scenario*): Toma en consideración compromisos existentes de políticas a implementar, asumiendo su cumplimiento con un margen de confianza.
- **Escenario 450** (*450 Scenario*): incluye el desarrollo de aquellas políticas que consigan limitar a largo plazo el nivel de emisiones de tal manera que se pueda evitar un aumento de la temperatura media global en 2°C. Este objetivo equivale a limitar las emisiones de CO₂ a 450 ppm.

La demanda de energía primaria utilizada para generar electricidad supuso en el año 2010 un 38% del total (Figura 1.3). En el año 2035, de acuerdo al Escenario de Nuevas Políticas, su participación en el total se estima que aumente hasta el 42%. En efecto, se espera que la demanda de electricidad aumente considerablemente debido al crecimiento de la población y la economía; y por la sustitución gradual en hogares e industrias del uso de biomasa, carbón, carburantes y gas natural por electricidad, debido a razones de comodidad, eficiencia y practicidad (International Energy Agency 2012).

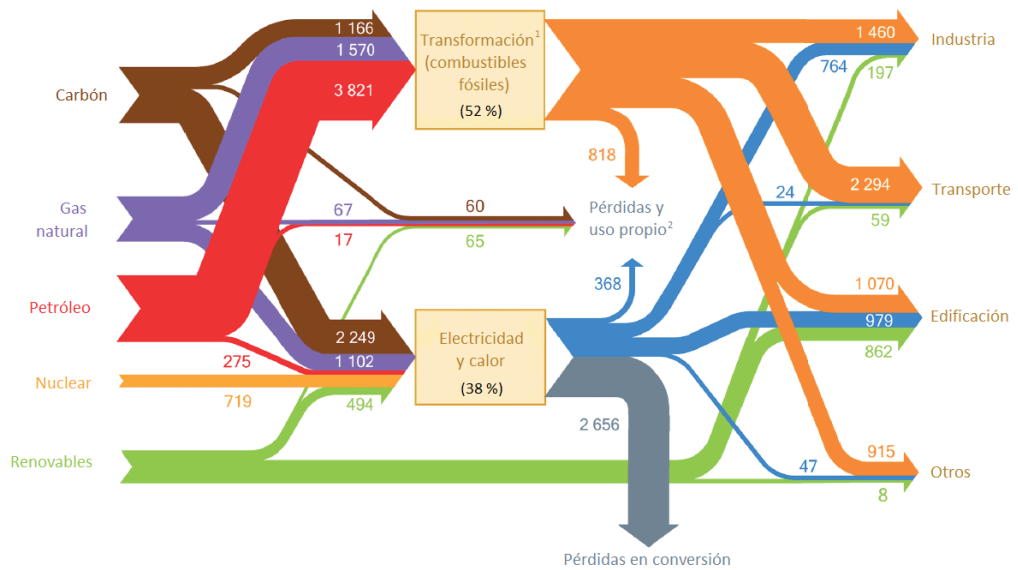


Figura 1.3 El sistema energético global, 2010 [Mtep]^{1,2} (International Energy Agency 2012)

De acuerdo a la misma fuente, los combustibles fósiles participaron en 2010 en el mix energético eléctrico con un 75%, esperándose que en 2035 la dependencia siga siendo todavía especialmente elevada (63%).

En este contexto, se plantea la necesidad de implementar políticas que vayan encaminadas a la reducción del nivel de emisiones en grandes focos puntuales, como son las grandes industrias (cementeras, metalúrgicas, refinerías,...) y las centrales generadoras de energía eléctrica.

La IEA establece varias estrategias para alcanzar este objetivo:

- Implementación de medidas de ahorro y eficiencia energética tanto en generación como en consumo.
- Desarrollo de las energías renovables.
- Desarrollo de técnicas de Captura, Transporte y Almacenamiento Geológico de CO₂ (en adelante, CAC)

¹ Transformación de los combustibles fósiles de energía primaria en una forma que pueda ser empleada en los sectores de consumo final.

² Incluye pérdidas y combustible consumido en la producción de gas natural y combustibles derivados del petróleo, pérdidas en transformación y uso propio, pérdidas en generación o energía consumida en el proceso de generación eléctrica, y pérdidas en transporte y distribución.

En la Figura 1.4 (International Energy Agency 2013c) se aprecia que las técnicas CAC contribuirán con un **17%** al total de reducción de emisiones esperado para el año 2035 (de acuerdo al Escenario 450), lo que supone un porcentaje importante. Por ello, estas tecnologías constituyen una alternativa interesante a considerar en un futuro donde la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero es un objetivo clave.

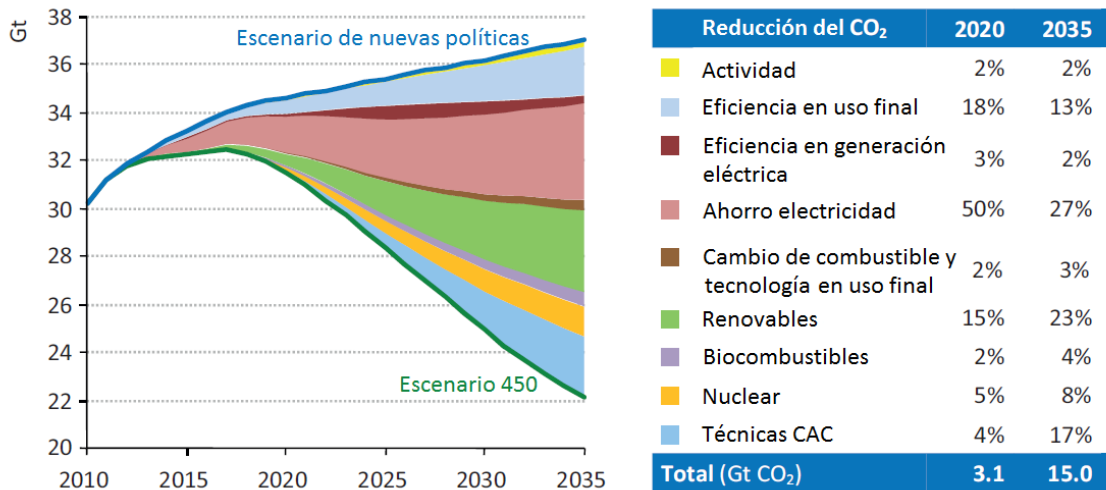


Figura 1.4 Reducción en emisiones de CO₂ a nivel mundial estimada para el Escenario 450 relativo al escenario de nuevas políticas (International Energy Agency 2012)

Las técnicas CAC persiguen tres objetivos fundamentales:

- **Captura:** separación de CO₂ de otros gases emitidos en grandes fuentes puntuales (mayoritariamente sectores industrial y de generación eléctrica).
- **Transporte:** una vez capturado y separado, el CO₂ se comprime en una “fase densa” o próxima a su estado líquido para facilitar su transporte hasta el yacimiento de almacenamiento, normalmente a través de una red de tuberías (ceoductos); o bien por vía marítima, en barcos. Para distancias cortas y pequeñas cantidades de CO₂ puede resultar interesante el transporte por ferrocarril o carretera.
- **Almacenamiento geológico:** el CO₂ es inyectado en una formación geológica profunda con las características adecuadas.

El almacenamiento geológico constituye, por tanto, la etapa final del proceso CAC. Para que la retención del CO₂ capturado sea factible en términos de espacio de almacenamiento, es recomendable que este gas se inyecte en estado supercrítico. Así, el volumen que ocupa es unas 500 veces inferior al que ocuparía en condiciones normales—densidad 1,97 kg/m³— en estado gaseoso (Abós Gracia et al. 2012).

Para lograr el estado supercrítico se debe alcanzar el punto crítico (73,8 bar y 31,1°C). Por encima de estos niveles de presión y temperatura, el fluido se comporta como un gas en términos de viscosidad pero presenta mayor densidad, similar a la de un líquido. (densidad crítica 467 kg/m³) (Figura 1.5).

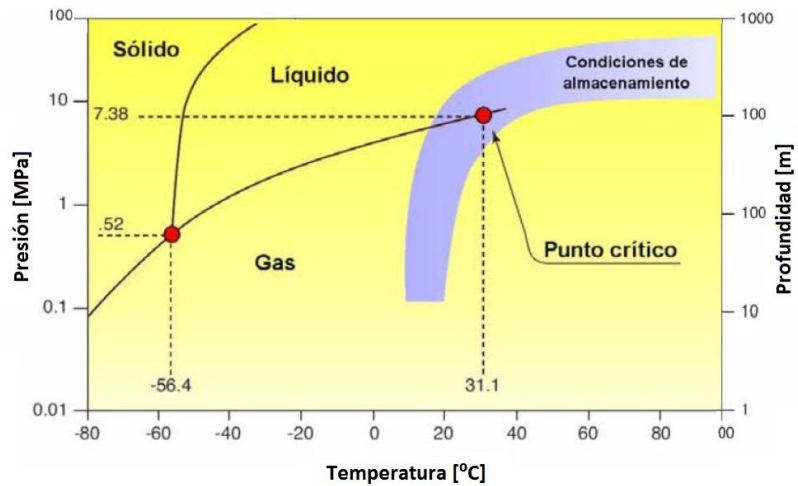


Figura 1.5 Diagrama de fases del CO₂ y condiciones de almacenamiento (Carrera 2013)

Estas condiciones se alcanzan en el subsuelo a partir de los 800 metros de profundidad, si se considera exclusivamente la presión hidrostática. En efecto, en la Figura 1.6 se observa que la densidad del CO₂ aumenta rápidamente hasta ese límite de 800 metros; mientras que el volumen relativo que ocupa (representado mediante los cubos azules) disminuye bruscamente. A profundidades por debajo de los 1500 metros, la densidad y el volumen específico permanecen prácticamente constantes (Metz et al. 2005).

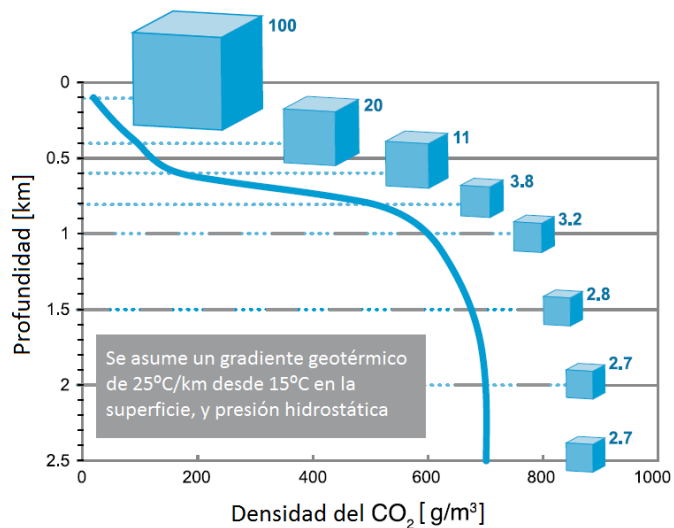


Figura 1.6 Variación de la densidad del CO₂ con la profundidad

La formación geológica elegida para el almacenamiento debe cumplir esencialmente las siguientes condiciones:

- Tener una porosidad y permeabilidad elevada.
- Estar situada a suficiente profundidad (por debajo de 800 metros).
- Estar sellada por una formación rocosa impermeable y con porosidad baja para impedir la fuga de CO₂ a la superficie.
- Tener una capacidad suficiente que permita la viabilidad del almacén.
- Tener una inyectabilidad elevada (capacidad de absorber caudales de inyección altos).
- Estar situada en una zona con una estabilidad geológica (p. ej. sísmica) suficiente para evitar cualquier problema de seguridad.

Por tanto, las formaciones rocosas que pueden cumplir alguna de estas condiciones se encuentran esencialmente en cuencas sedimentarias, con una distribución amplia a lo largo del mundo (Figura 1.7) (Metz et al. 2005).

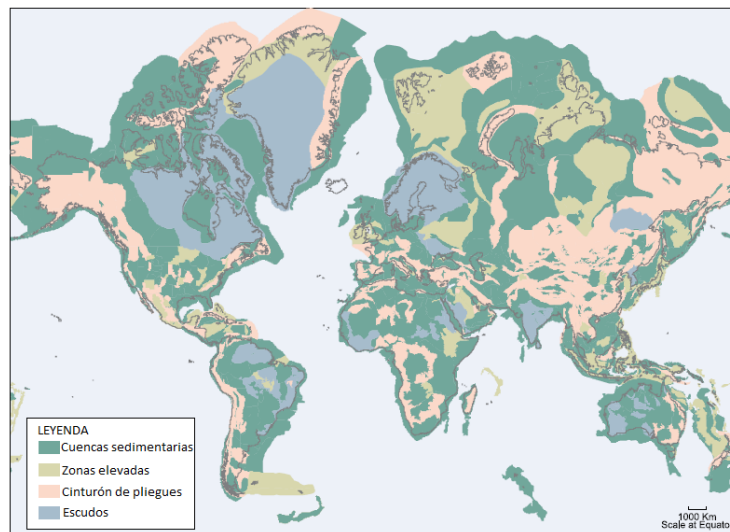


Figura 1.7 Distribución de las cuencas sedimentarias en el mundo (Metz et al. 2005)

Dentro de las cuencas sedimentarias, los emplazamientos más frecuentes, por abundancia y capacidad para almacenar CO₂, son (Figura 1.8):

- **Yacimientos de petróleo y gas:** inyección en yacimientos agotados o en yacimientos próximos a agotarse (combinado con técnica EOR, *Enhanced Oil Recovery*).
- **Capas de carbón no explotables** por métodos tradicionales de laboreo minero, especialmente aquellas con elevados contenidos en metano, donde puede

combinarse el almacenamiento con la recuperación de este gas (técnicas CBM, *Coal Bed Methane*).

- **Formaciones salinas permeables profundas**

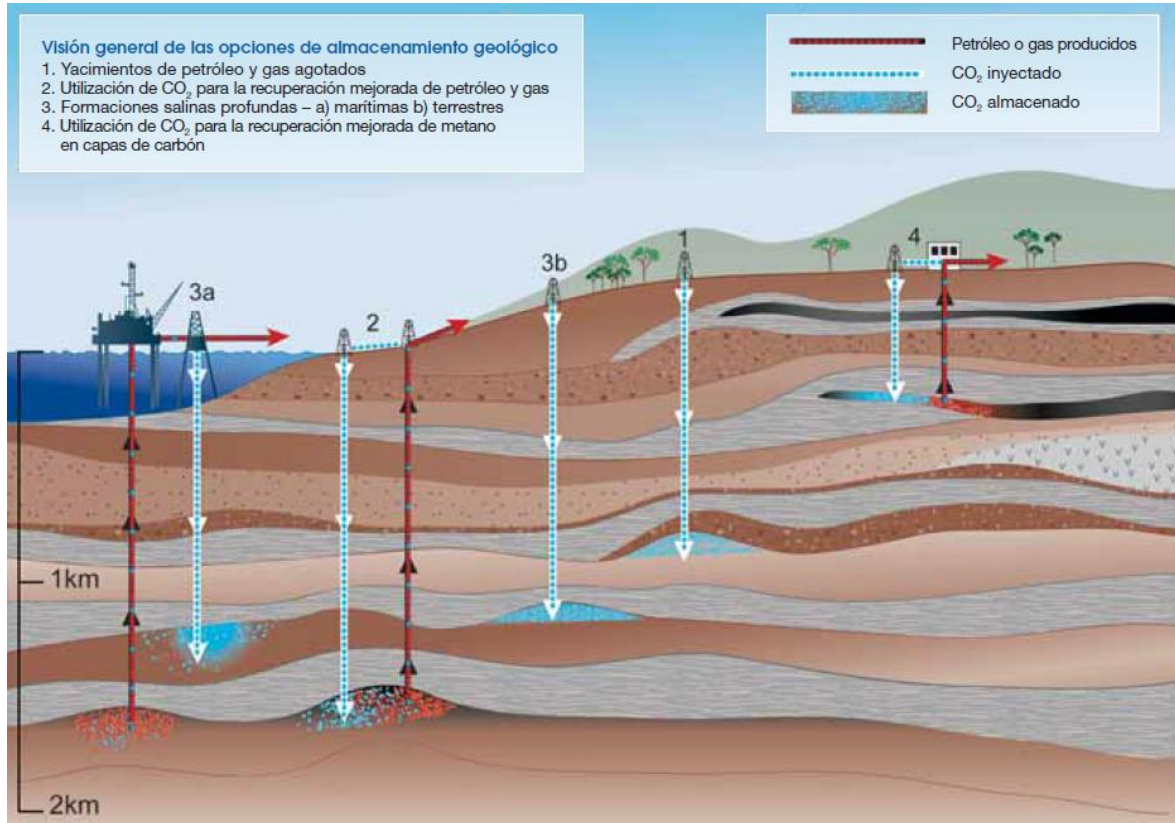


Figura 1.8 Visión general de las opciones de almacenamiento geológico (Metz et al. 2005)

Existen varios ejemplos de instalaciones actualmente operativas en cada una de las tres alternativas citadas anteriormente. Cabe destacar, respectivamente, los proyectos de In Salah (Algeria), Allison (EE.UU.) y Sleipner (Noruega).

Las formaciones permeables profundas son las más extendidas a lo largo del mundo. Se trata de formaciones constituidas por rocas sedimentarias porosas y permeables, saturadas con aguas de formación o salmueras. Contienen grandes cantidades de agua, pero ésta no es apta para agricultura ni consumo humano, siendo su desalinización por lo general inviable económicamente. No obstante, a nivel local, algunas salmueras son utilizadas por la industria química, mientras que las aguas de formación con distintas salinidades pueden usarse en balnearios y para producir energía geotérmica de baja entalpía (Metz et al. 2005).

Las rocas sedimentarias más frecuentes son **areniscas** –donde la salmuera se encuentra en el espacio existente entre sus granos– y los **carbonatos** –en fracturas y cavidades de disolución (Abós Gracia et al. 2012).

La inyección del CO₂ en formaciones geológicas profundas se realiza mediante su compresión e inyección a través de pozos. Una vez realizada la inyección, los fenómenos que controlan su movilidad incluyen, entre otros, los siguientes (Metz et al. 2005):

- Migración del CO₂ en respuesta al gradiente de presión creado en el proceso de inyección.
- Flujo en respuesta a los gradientes hidráulicos naturales.
- Fuerzas de flotabilidad (*buoyancy*) causadas por las diferencias de densidad entre el CO₂ y la salmuera.
- Fenómenos de difusión.
- Dispersión y digitación (*fingering*) –creación de caminos de migración preferente– causados por las heterogeneidades de la formación y el contraste de movilidad entre la salmuera y el CO₂.
- Disolución en la salmuera.
- Mineralización.
- Retención en los espacios intergranulares.
- Adsorción del CO₂ en materia orgánica

El CO₂ supercrítico inyectado es menos viscoso que el agua de formación (en uno o más órdenes de magnitud), por lo que su movilidad es mayor y es capaz de desplazarla, llegando a una saturación media de CO₂ en el rango del 30-60% en volumen (Metz et al. 2005).

Por otro lado, el flujo vertical es controlado por la magnitud de las fuerzas de flotabilidad. La diferencia de densidades entre la salmuera y el CO₂ es grande (entre el 30 y el 50%), por lo que, mientras las dos fases separadas coexistan, el CO₂ migrará hacia el techo de la formación (Figura 1.9). Este ascenso de la “pluma” de CO₂ no será homogéneo, debido a la naturaleza anisotrópica de las rocas. Esto es, pueden existir capas intercaladas con permeabilidades reducidas que actuarán como barreras, de manera que el CO₂ al llegar a ellas se verá inducido a migrar de forma lateral, rellenando cualquier volumen que encuentre en su trayectoria (Abós Gracia et al. 2012).

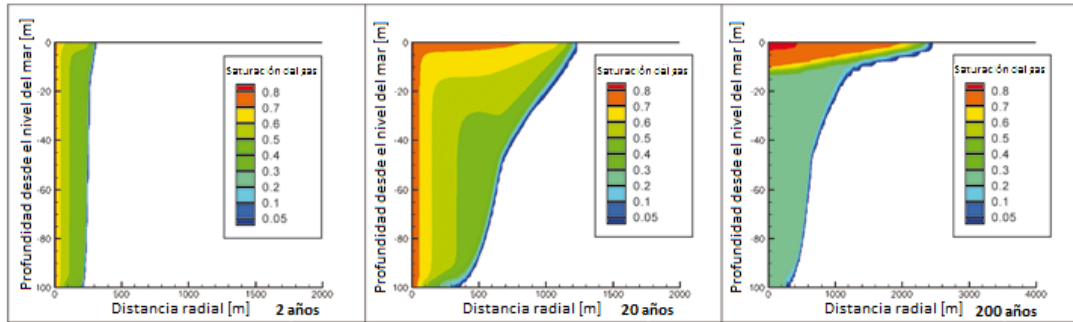


Figura 1.9 Forma de la pluma de CO₂ tras 2, 20 y 200 años. Se muestra la saturación del gas en el medio poroso³ (Metz et al. 2005)

La efectividad del almacenamiento geológico se basa en la combinación de mecanismos de entrapamiento **físicos** y **geoquímicos**. Los principales (Figura 1.11) son los siguientes:

- **Entrampamiento estructural y estratigráfico** (físico)

Estos son los principales mecanismos que garantizan la inmovilización del CO₂ en las formaciones geológicas almacén, y los primeros que aparecen.

- Las **trampas estructurales** se originan por la deformación de los estratos sedimentarios después de su depósito. Se forman en alternancias de formaciones con contrastes de permeabilidad (almacén/sello) que se encuentran plegadas (anticlinales) o fracturadas (fallas⁴).
- Las **trampas estratigráficas** se producen como consecuencia del solape, superposición o acuñaamiento entre otras formaciones de distinta naturaleza y permeabilidad, motivadas por cambios o diferencia en el origen y disposición en que éstas fueron depositadas.

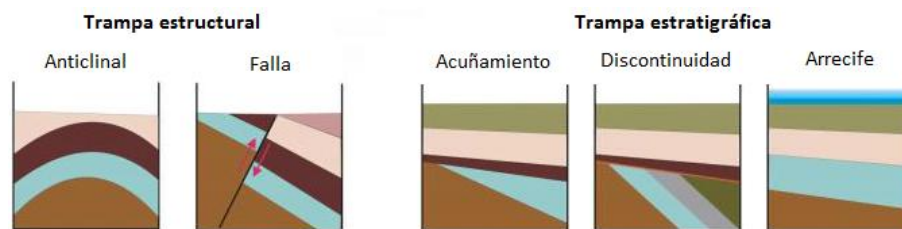


Figura 1.10 Diferentes morfologías de trampas posibles para el almacenamiento geológico de CO₂ (Valle 2013)

³ La simulación se ha hecho con las siguientes condiciones: formación rocosa de 100 metros de espesor, a una profundidad de 1000 metros, donde la presión es de 10 MPa y la temperatura 40°C. La tasa de inyección es de 1MtCO₂/año durante 20 años, la permeabilidad horizontal es 100 mD y la vertical 10 mD. La saturación del CO₂ residual es del 20%.

⁴ Las fallas pueden actuar como barreras de permeabilidad en algunas circunstancias o como caminos preferenciales de migración en otras (Metz et al. 2005)

- **Entrampamiento hidrodinámico** (físico)

Este mecanismo se origina cuando el CO₂ es atrapado por el flujo hidrogeológico natural en los acuíferos salinos, con tiempos de residencia muy elevados (de miles a millones de años).

- **Entrampamiento residual o por capilaridad** (físico)

Este proceso puede llegar a retener grandes cantidades de CO₂ (de un 20% a un 25%) en función del tipo de formación (Metz et al. 2005). Se produce tras el cese en la inyección, cuando éste queda inmovilizado en los poros de la roca almacén por acción de las fuerzas de capilaridad.

- **Entrampamiento por disolución** (geoquímico)

Ocurre cuando el CO₂ se disuelve en el agua de formación. La solubilidad del CO₂ aumenta con la presión y disminuye al aumentar la temperatura y la salinidad del agua. Cuanto menor sea la velocidad de migración de los fluidos y mayores las distancias a recorrer, mayor será la cantidad de CO₂ disuelto, que se desplazará embebido en dicho flujo (Abós Gracia et al. 2012). En este proceso prevalecen los mecanismos de difusión, dispersión y convección; si bien los procesos convectivos pueden dominar sobre los difusivos a medida que se produce la disolución. De esta forma, el agua irá aumentando de densidad al saturarse en CO₂.

La principal ventaja de este proceso es que, una vez disuelto, el CO₂ deja de existir como fase independiente, cesando las fuerzas de flotabilidad que lo dirigen hacia arriba.

Las distintas reacciones químicas que tienen lugar se recogen en las ecuaciones (1.1) a (1.4), que aparecen ordenadas cronológicamente:



- **Entrampamiento mineral (geoquímico)**

La fijación química del CO₂ mediante reacciones con el agua de formación y con la roca almacén se pone de manifiesto en el largo plazo. Es un proceso que se desarrolla tras la disolución, formando especies iónicas a medida que la roca se disuelve, a la vez que se produce un aumento en el pH.

Los tiempos de reacción y la cantidad de CO₂ fijado dependen de la química del agua de los poros, de la mineralogía de la roca, de las impurezas que acompañan al CO₂ y de la longitud de los caminos de migración (Abós Gracia et al. 2012). En general, se trata de un proceso lento, que puede llevar varios miles de años (Figura 1.11 y Figura 1.12). Sin embargo, la permanencia y estabilidad del entrampamiento mineral permite aumentar la fiabilidad y efectividad de la retención del CO₂ en el subsuelo, reduciendo al mínimo el riesgo de fuga.

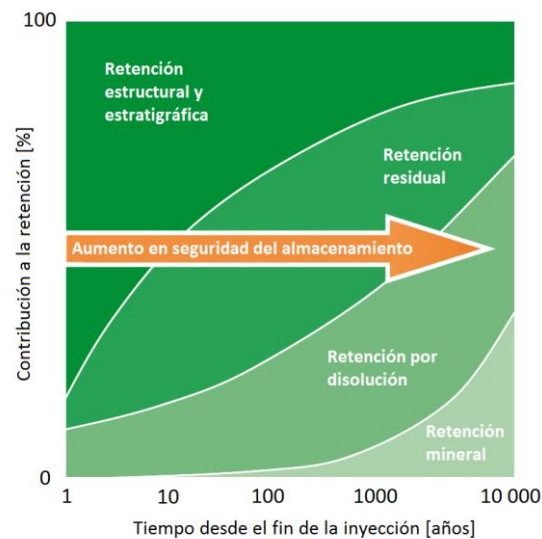


Figura 1.11 Esquema de las proporciones de una pluma de CO₂ retenida por los mecanismos de entrampamiento residual (Metz et al. 2005)

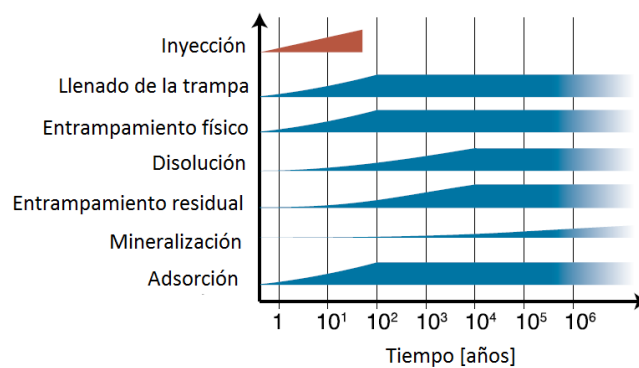
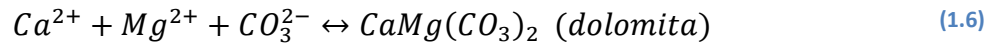


Figura 1.12 Esquema con la evolución temporal de varios mecanismos de almacenamiento de CO₂ que tienen lugar en formaciones salinas profundas, durante y tras la inyección (Metz et al. 2005)

Las reacciones químicas que se pueden dar en el proceso de entrapamiento mineral dependen de la composición de la roca almacén, de tal manera que una vez que se ha alcanzado la reacción representada en la ecuación (1.4), existen varias posibilidades de precipitación de minerales:



Aunque según lo dispuesto hasta el momento la seguridad en el almacenamiento aumenta con el tiempo y a medida que los distintos procesos de entrapamiento se van produciendo, es necesario realizar un **análisis de riesgos** que identifique, entre otros parámetros, las principales vías de escape del CO₂ fuera de del almacenamiento, así como la tipología de peligros que pueden derivarse de los distintos emplazamientos seleccionados.

Los principales riesgos del almacenamiento del CO₂ sobre la salud, la seguridad y el medio ambiente se pueden clasificar en riesgos locales o globales (Abós Gracia et al. 2012).

Entre los **riesgos locales** (Figura 1.13) (Kampman et al. 2014) se encuentran:

- Fugas de CO₂ a la atmósfera y al subsuelo somero.
- Disolución del CO₂ en acuíferos utilizables, reducción del pH y movilización de elementos metálicos en el acuífero.
- Efectos que surgen del desplazamiento de fluidos por la inyección de CO₂.

Los **riesgos globales** se refieren a la efectividad del almacenamiento del CO₂ como tecnología de mitigación del cambio climático. Se pueden destacar:

- Los relacionados con el efecto directo del CO₂ fugado desde el nivel de almacenamiento.
- Los relacionados con impactos indirectos debidos al desplazamiento de los fluidos (salmueras u otros gases como CH₄, NO_x, SO_x y H₂S presentes en la formación almacén) y/o a la propagación del frente de presión originado por la inyección del CO₂.

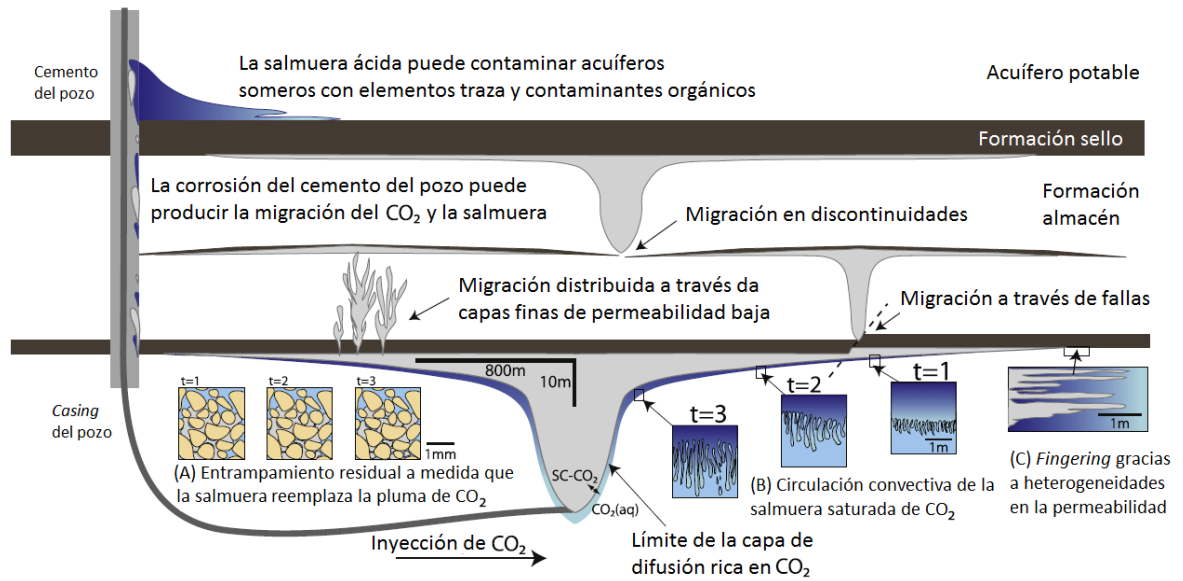


Figura 1.13 Representación conjunta de los mecanismos de entrapamiento junto con los principales riesgos locales asociados al almacenamiento (Kampman et al. 2014)

Otro factor importante a considerar son los **costes globales**, tanto del almacenamiento geológico como de las técnicas CAC en su conjunto. Según Cortés (2013), los costes por tonelada de CO₂ evitado disminuirán desde los 60-90 € en la fase de demostración de la tecnología (2015), hasta los **30-45 €** en una fase comercial madura (horizonte 2030).

Como se puede observar en la Figura 1.14, la técnica más costosa es la captura del CO₂, mientras que los costes de almacenamiento geológico son bastante inferiores (entre los **4 y 12 €** por tonelada de CO₂ evitado).

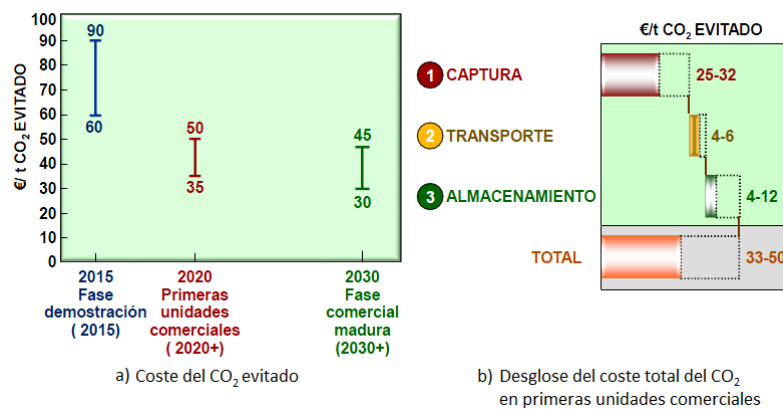


Figura 1.14 Costes totales de las tecnologías CAC (Cortés 2013)

En general, los costes de almacenamiento se pueden estimar con bastante seguridad, al tratarse de tecnologías y equipos ampliamente utilizados en la industria del petróleo y del gas. Sin embargo, los costes se pueden mover en un rango variable debido a las

condiciones específicas del yacimiento: *onshore* frente a *offshore*, profundidad, características geológicas (permeabilidad, porosidad, espesor, etc.).

Según Metz et al. (2005), se estima que los costes para los casos particulares de almacenamiento en acuíferos salinos o en yacimientos agotados de hidrocarburos se sitúan por debajo de los 8 US\$ por tonelada de CO₂.

Las opciones más baratas son la inyección en yacimientos *onshore* profundos con elevada permeabilidad y/o la reutilización de pozos e infraestructuras preexistentes en campos de petróleo y gas agotados.

Por otra parte, uno de los factores esenciales a tener en cuenta en la búsqueda de una formación geológica adecuada para la retención de CO₂ es la **estimación de la capacidad de almacenamiento**.

La metodología a utilizar depende del tipo de yacimiento. En el caso particular de las **formaciones permeables profundas**, se han propuesto diversas expresiones, siendo una de las más aceptadas la ecuación (1.9) (U.S. Department of Energy 2007):

$$G_{CO_2} = A \cdot h_g \cdot \phi \cdot \rho \cdot E \quad (1.9)$$

Donde:

G_{CO_2} : masa de CO₂ almacenada.

A : área definida para la formación salina en estudio.

h_g : espesor o potencia media de la formación salina en el área definida.

ϕ : porosidad media de la formación salina.

ρ : densidad del CO₂ en las condiciones de presión y temperatura previstas en la formación salina y promediadas sobre el espesor identificado.

E : factor de eficiencia del almacenamiento de CO₂, fracción del volumen de poro disponible.

En el caso español, el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) ha realizado, en el marco del proyecto europeo **Geocapacity** (Zapatero Rodríguez et al. 2009) y del estatal **ALGECO2** (García Lobón et al. 2010), un completo estudio para la identificación de almacenes de CO₂ y la estimación de su capacidad. Tras la aplicación de las fórmulas específicas para los diferentes almacenes identificados, haciendo uso para ello de los datos aportados por la sísmica, sondeos, etc., y de los datos generados durante el transcurso de los estudios realizados, el IGME ha obtenido una primera estimación del potencial de almacenamiento geológico español.

Asimismo, se ha identificado que los acuíferos salinos profundos son aquellas formaciones geológicas con mayores posibilidades de almacenamiento en España, dada la gran extensión de cuencas sedimentarias en el país.

En este sentido, cabe destacar como proyecto piloto actualmente en funcionamiento la Planta de Inyección de CO₂ que la Fundación Ciudad de la Energía mantiene en las proximidades de Hontomín (Burgos). El yacimiento utilizado pertenece a la **Cuenca del Duero**.

La Cuenca del Duero, emplazada en el cuadrante Noroeste de la Península Ibérica, dentro del conocido como Macizo Hespérico, se comenzó a definir a finales del Cretácico. El IGME ha identificado como posibles rocas almacén las **formaciones carbonatadas del Cretácico Superior**, las formaciones arenosas del Cretácico Inferior (Utrillas) y localmente, las formaciones carbonatadas del Jurásico (Zapatero Rodríguez et al. 2009).

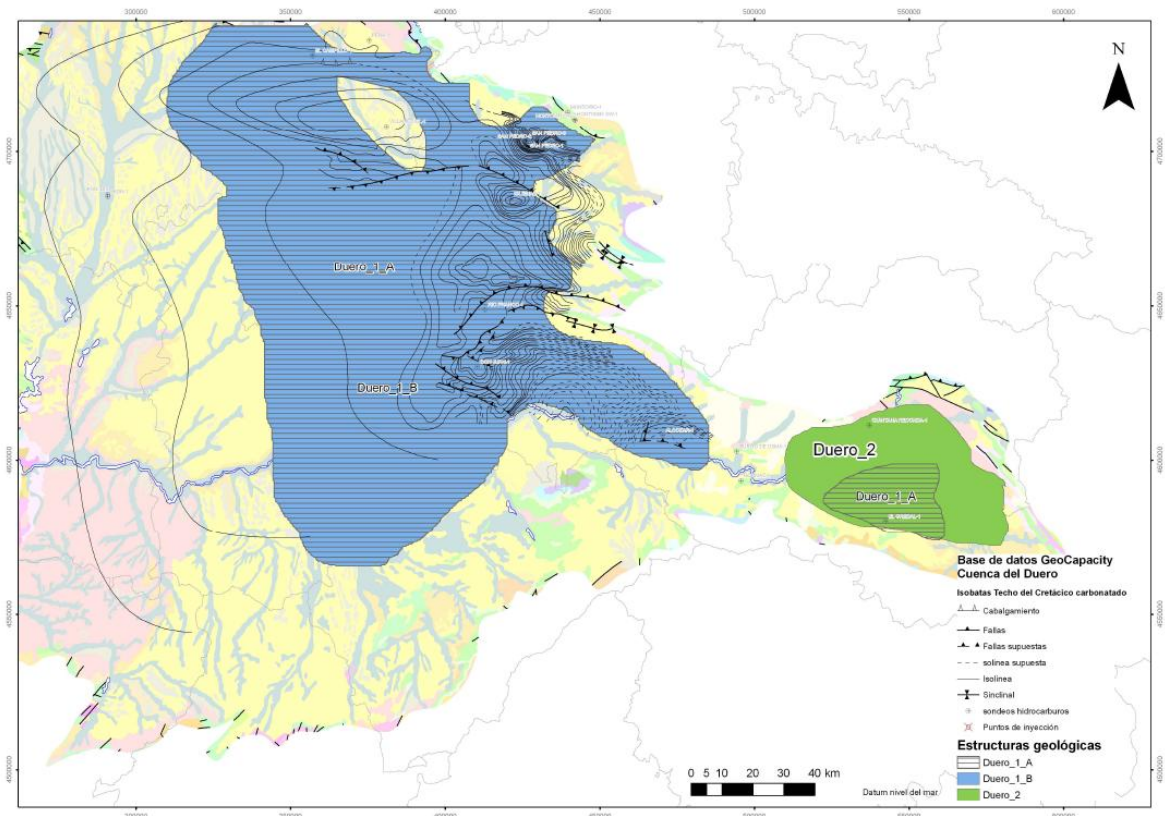


Figura 1.15 Formaciones almacén seleccionadas en la Cuenca del Duero. Isobatas del techo del Cretácico Superior Carbonatado (Zapatero Rodríguez et al. 2009)

Asimismo, Hurtado Bezos (2010) ha realizado una estimación regional de la capacidad de almacenamiento de estas formaciones, señalando también el Cretácico Superior Carbonatado como litología apta para el almacenamiento. Los materiales predominantes son calizas dolomíticas, margas, y en menor medida, arenas.

La **Formación Boñar** –descrita por Gómez Fernández et al. (2003) en base a su potencial productor de roca ornamental, y objeto de estudio en el presente Trabajo Fin de Grado– se adscribe dentro de las facies cretácicas carbonatadas recogidas en los citados estudios de Zapatero Rodríguez et al. (2009), García Lobón et al. (2010) y Hurtado Bezos (2010). *Endesa Generación*, en el marco de sus estudios sobre posibilidades de almacenamiento de CO₂ en la Cuenca del Duero, ha estudiado esta formación en profundidad a través de testigos extraídos de varios sondeos. Sin embargo, los resultados obtenidos no se han hecho públicos.

Por ello, el objetivo fundamental que se pretende en las siguientes líneas es el de añadir una serie de elementos de juicio adicionales que apoyen, clarifiquen y concreten –a un nivel de estudio preliminar– la potencialidad de la Formación Boñar como roca almacén, aportando valores reales de porosidad y permeabilidad a partir de muestras recogidas en afloramientos de superficie.

2 Objetivos

Para determinar la capacidad de almacenamiento de una formación geológica es necesario conocer con un cierto grado de fiabilidad, tal y como se ha indicado en el apartado 1, una gran variedad de parámetros petrofísicos.

Tras la selección de la Formación Boñar como posible reservorio en base a bibliografía existente (Gómez Fernández et al. 2003; Zapatero Rodríguez et al. 2009; Hurtado Bezos 2010; García Lobón et al. 2010), se ha realizado una campaña de muestreo en campo y con las muestras obtenidas, se han efectuado dos grupos de ensayos de laboratorio:

- Ensayos de densidad y porosidad a partir de picnometría de helio.
- Ensayos de permeabilidad con permeámetro de gases.

Con ello se pretende la caracterización de las principales propiedades físicas de las litologías seleccionadas, con el objetivo de determinar en base a los resultados obtenidos si la Formación Boñar puede ser apta para el almacenamiento de CO₂. Este estudio, de carácter preliminar, debe servir de base para la ejecución de trabajos posteriores más completos y ambiciosos.

3 Contenido del estudio

3.1 Hipótesis/teoría

De acuerdo a la tesis de Hurtado Bezos (2010), sólo se dispone de datos cuantitativos de porosidad del Cretácico Superior Carbonatado (que incluye la Formación Boñar) procedentes del sondeo Iglesias 1⁵. Por ello, Hurtado considera en su estimación de la capacidad regional de almacenamiento de CO₂ una clasificación de la porosidad para el Cretácico Superior Carbonatado en términos de porosidad alta (20%), media (10%) y baja (5%). Por su parte, Zapatero Rodríguez et al. (2009) utilizan en sus cálculos un valor de porosidad media del 10%.

Esta gran incertidumbre hace necesario una serie de estudios que confirmen estas suposiciones y que amplíen la información disponible, de manera que se pueda evaluar con más elementos de juicio el potencial de esta formación geológica para el almacenamiento de CO₂.

El método más apropiado para este propósito es la ejecución de sondeos en aquellas zonas donde la formación almacén se encuentra a profundidades suficientes para la retención del CO₂ en estado supercrítico. Estas campañas de exploración implican elevadas y arriesgadas inversiones previas, por lo que se hacen necesarios estudios preliminares que permitan hacer una estimación del potencial de retención de CO₂ con cierto grado de confianza.

En este sentido, las técnicas preliminares más sencillas y viables económicamente consisten en la caracterización petrofísica de muestras obtenidas en afloramientos en superficie de la formación geológica almacén. Este es el caso de la Formación Boñar en las proximidades de la localidad de Boñar (León).

Por ello, en el presente Trabajo Fin de Grado se plantea esta caracterización en base a estudios de densidad, porosidad y permeabilidad; propiedades que a priori pueden dar una visión preliminar efectiva de la idoneidad de la roca considerada para retener el CO₂ inyectado.

De los cuatro miembros en los que se puede dividir la Formación Boñar (consultar apartado 3.2.2) se ha optado por estudiar únicamente el miembro 4 debido a sus buenas condiciones de potencia y continuidad de litologías calcáreo-dolomíticas.

⁵ Localización geográfica (coordenadas UTM): X=421234,1631; Y=4684823,5220 (Huso 30) (Hurtado Bezos 2010)

3.2 Área de estudio

3.2.1 Contexto geológico

El Cretácico aflora al norte de la provincia de León (España) en una estrecha franja en dirección oeste-este, bordeando la Región del Manto del Esla (Zona Cantábrica) por el sur, y descansando discordantemente sobre rocas paleozoicas (Figura 3.1).

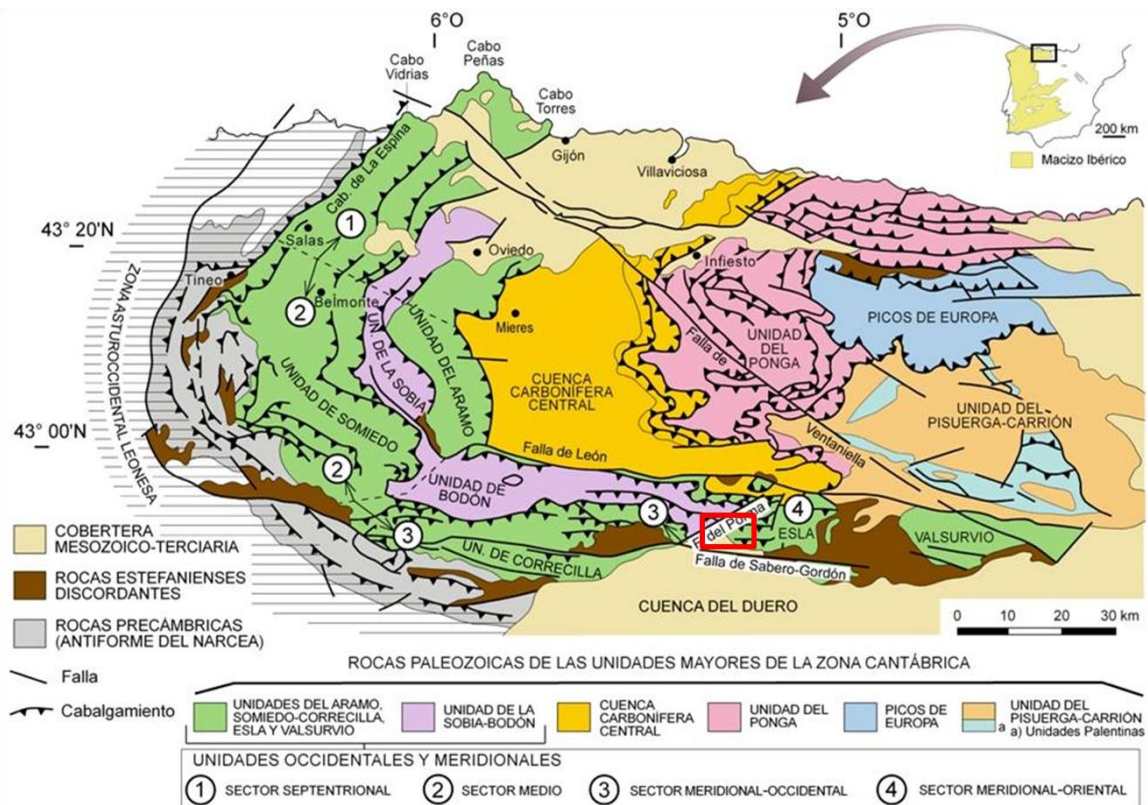


Figura 3.1 Geología regional, Zona Cantábrica (Arbizu et al. 2008). El área de estudio se recuadra en color rojo.

La zona se halla afectada por la orogenia Alpina, de forma que se pueden observar frecuentes cabalgamientos que, en ocasiones, sitúan materiales terciarios de la Cuenca del Duero por debajo de sedimentos paleozoicos y cretácicos (Gómez Fernández et al. 2003).

La parte inferior de la sucesión cretácica consiste en un conjunto esencialmente compuesto por areniscas que recibe el nombre de Formación Voznuevo, y que es equivalente a la facies Utrillas del centro de la Península Ibérica.

La parte superior, de naturaleza carbonatada, recibe el nombre de **Formación Boñar**. Su edad es Cretácico Superior y está formada principalmente por margas y calizas con distinto grado de dolomitización. Es la sucesión geológica objeto de estudio en el presente Trabajo Fin de Grado. Limita a techo con la formación Vegaquemada (Cuenca del Duero), de edad Terciario.

Cabe destacar como estructuras principales en el área de estudio los pliegues del Sinclinal de Las Bodas y el Anticlinal de La Losilla, con dirección NO-SE; y la falla de Sabero-Gordón, con dirección N 105°E (Gómez Fernández et al. 2003).

3.2.2 Estratigrafía

La sedimentación cretácica comienza en el área de estudio con el depósito de la ya citada formación Voznuevo. Los ambientes deposicionales de Voznuevo fueron inundados durante el Cretácico Superior debido al ascenso global del nivel del mar, desencadenando una sedimentación mixta de tipo terrígeno-carbonatada que dio lugar a la Formación Boñar (Evers 1967).

Siguiendo la nomenclatura de Gómez Fernández et al. (2003), la Formación Boñar se puede dividir en cuatro unidades litológicas, que de muro a techo son (Figura 3.2 y Figura 3.3):

- Miembro Calcarenítico (BM1)
- Miembro Arcilloso-Arenoso (BM2)
- Miembro de Alternancias (BM3)
- Miembro Dolomítico (BM4)



Figura 3.2 Vista panorámica de la Formación Boñar en la localidad de La Ercina (León) (Gómez Fernández et al. 2003)

V = Fm. Voznuevo; BM-X = Miembros de la Fm. Boñar; T = Terciario

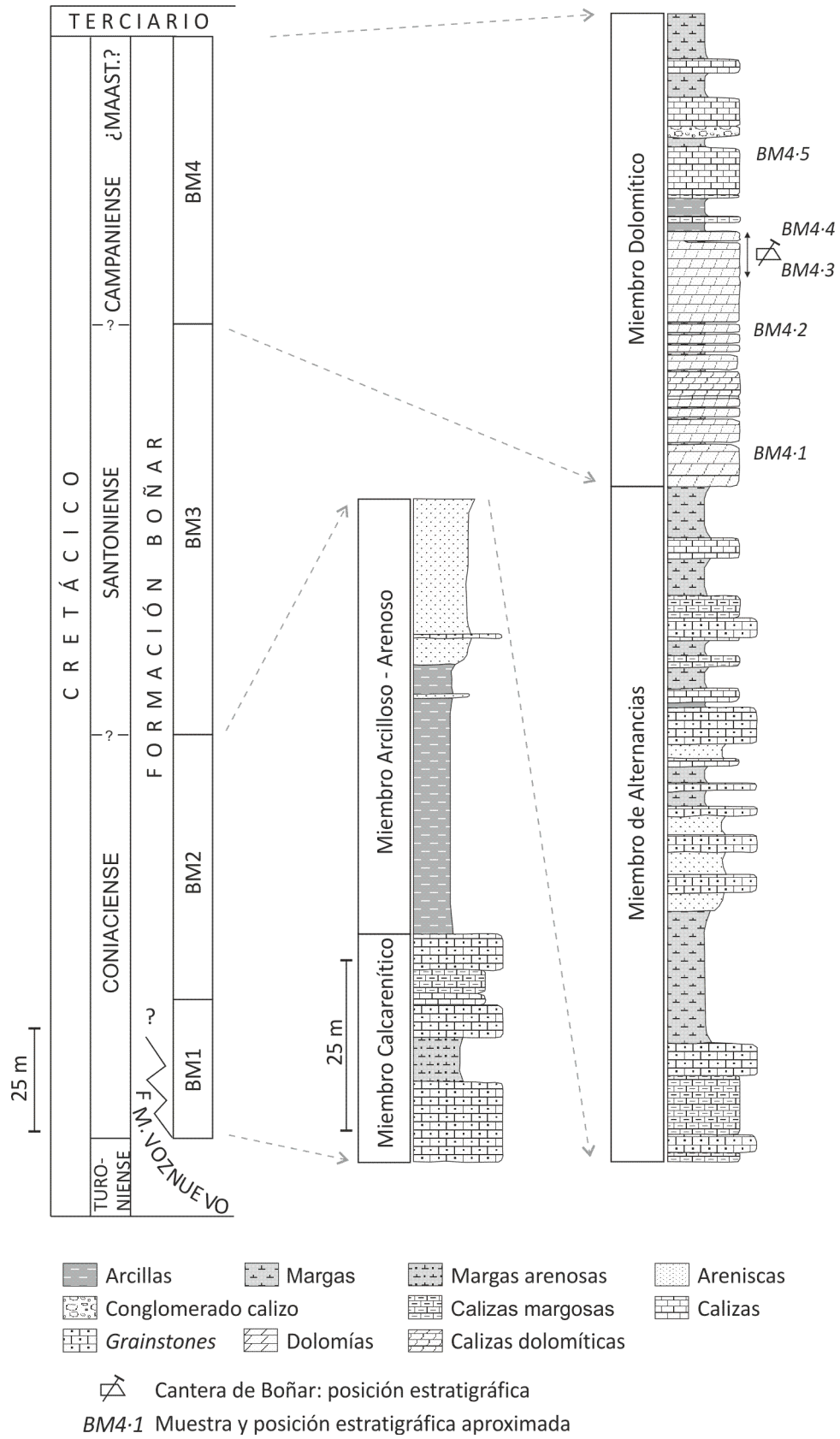


Figura 3.3 Formación Boñar. Serie estratigráfica de la cantera de Boñar, con la situación de las muestras tomadas (adaptado de Gómez Fernández et al. 2003)

A continuación se describe más detalladamente cada uno de ellos (Gómez Fernández et al. 2003):

3.2.2.1 Miembro Calcarenítico (BM1)

La litología dominante son las calcarenitas⁶, de tonos marrones, estratificadas en bancos con potencias variables entre los 0 y los 175 metros. Son frecuentes estructuras sedimentarias como las estratificaciones cruzadas de pequeña y gran escala.

Esta facies calcarenítica está formada por calizas en las que la fracción detrítica (carbonatada y siliciclástica) es significativa, en torno al 50% de la roca. En ocasiones, la granulometría de esta fracción supera el límite superior del tamaño arena, hablándose en este caso de calcirruditas.

Su grado de cementación es elevado, superior al 35% en volumen de la roca.

3.2.2.2 Miembro Arcilloso-Arenoso (BM2)

Las condiciones de afloramiento de esta unidad son, por lo general, malas. La litología dominante es de tipo arcilloso-margosa en la mitad inferior, y de areniscas poco consolidadas en la superior. La potencia observada varía entre los 60 y los 90 metros. También son frecuentes las estratificaciones cruzadas.

3.2.2.3 Miembro de Alternancias (BM3)

La potencia de este tramo varía entre los 0 y los 115 metros. Está formado por la alternancia de margas, calizas micríticas⁷, calcarenitas y areniscas. Son rocas de aspecto similar a las del tramo BM1, de tonos marrones, con alta proporción de granos y de cemento (el grado de cementación es superior al 45% en volumen de la roca).

3.2.2.4 Miembro Dolomítico (BM4)

Está formado por varios bancos de calizas dolomitizadas⁸ de tonos beige-ocre, con algunos parches grises⁹, alternando con margas ocre (más abundantes en la parte media

⁶ El término calcarenita hace referencia a rocas de origen esencialmente detrítico, con predominio del tamaño arena, en las que la fracción carbonatada es importante.

⁷ Según Folk (1962), caliza con tamaño de grano entre 1 y 4 μm .

⁸ Caliza en la que se ha producido un cierto grado de dolomitización, de forma que su composición química está más próxima a una dolomía que a una caliza.

⁹ Gómez Fernández (2003) apunta que los parches de color gris dentro de las masas de rocas con tonalidad beige-ocre no tienen relación con procesos de dolomitización, sino que son producto de la oxidación de las rocas originales (grises) como consecuencia de la circulación de fluidos a través de las distintas grietas y fisuras que las cortan o limitan (concentración de óxidos de hierro).

y superior del tramo); si bien en sus superficies expuestas a la intemperie en campo la coloración es grisácea. También aparecen muy minoritariamente tramos con calcarenitas, calizas margosas o areniscas carbonatadas. Su espesor máximo observado es de 95 metros.

Las dolomías de este miembro, sobre todo las de su parte superior, han sido utilizadas históricamente como piedra ornamental. Conocida tradicionalmente como “Piedra de Boñar”, su escasa abrasividad y característica coloración son muy apreciadas para su uso en labra, escultura, confección de sillares y dovelas. Algunos ejemplos característicos de su empleo son la catedral y el Hostal de San Marcos, ambos en León.

3.3 Materiales

3.3.1 Muestreo en campo

Para la redacción del presente Trabajo Fin de Grado, se ha realizado una campaña de muestreo con el objetivo de conseguir el material necesario para realizar los ensayos planteados en el apartado 2.

Este muestreo se realizó en dos localizaciones próximas:

- Afloramiento de la Formación Boñar a lo largo de los taludes de la carretera CL-626, en su tramo Boñar-Sabero, entre los puntos kilométricos 125 y 126 (proximidades de la localidad de Boñar).
- Cantera “Sierra Redonda”, explotada por Mármoles OASA, S.A., principal productora de “Piedra de Boñar”, actualmente inactiva.

En la Figura 3.4 se incluye un mapa geológico de la Región del Manto del Esla (Alonso 1989), en el que aparecen también los materiales mesozoicos (color verde) correspondientes a la Formación Boñar. El área de estudio se corresponde con la superficie recuadrada en rojo.

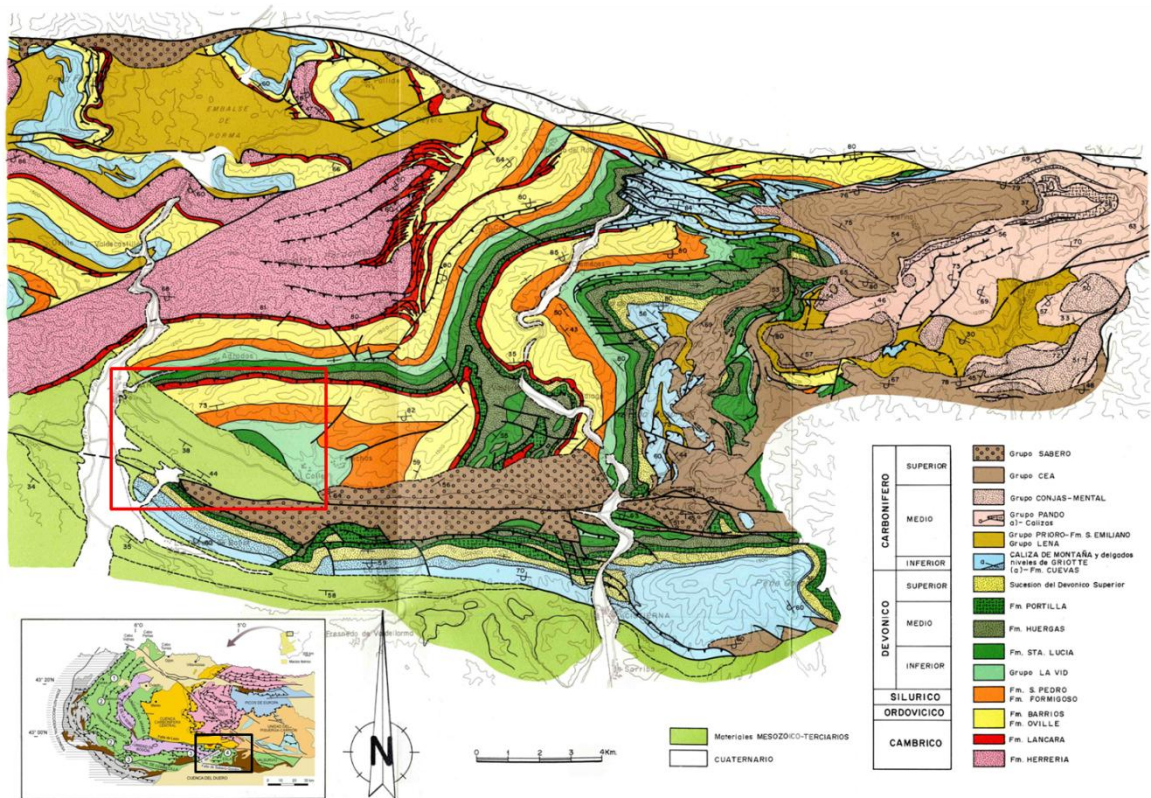


Figura 3.4 Mapa geológico de la Región del Manto del Esla (Alonso 1989). El área de estudio se recuadra en color rojo.

Se han tomado **5 muestras** que corresponden todas ellas al **Miembro Dolomítico (BM4)** y han sido numeradas correlativamente atendiendo a su edad, de forma que BM4·1 se corresponde con la muestra tomada más cercana al Miembro de Alternancias (BM3) y BM4·5 con la más cercana al techo de la Formación Boñar.

El emplazamiento de las muestras tomadas en campo se puede observar con detalle tanto en el mapa geológico del área de estudio de la Figura 3.5 (adaptado de Gómez Fernández et al. 2003) como en la fotografía de satélite de la Figura 3.6.

En la Figura 3.7 se incluyen varias fotografías del momento de toma de muestras en campo.

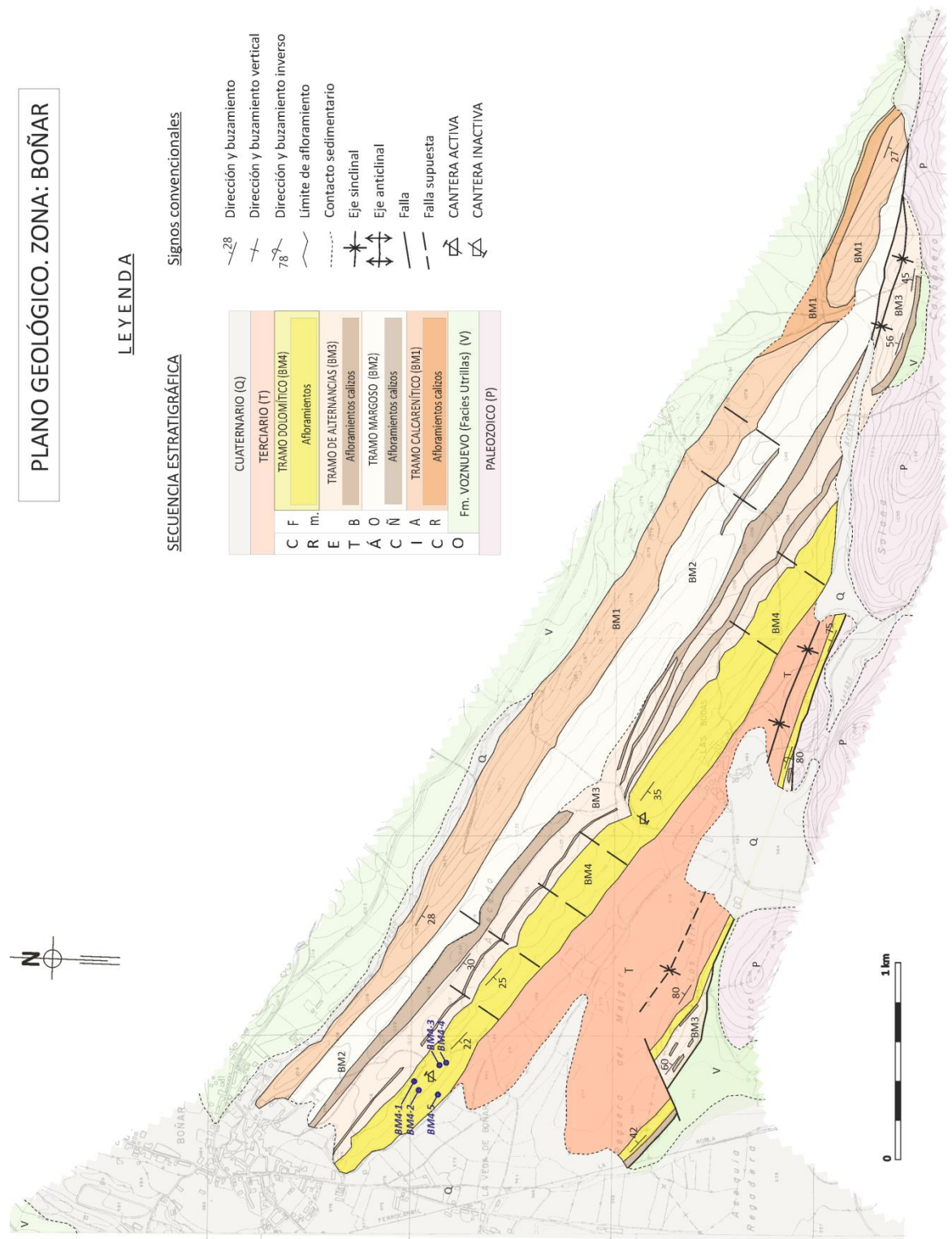


Figura 3.5 Mapa geológico de la Formación Boñar en el área de estudio, con cada uno de sus miembros diferenciados y el emplazamiento de las muestras tomadas (azul) (adaptado de Gómez Fernández et al. 2003)



Figura 3.6 Ubicación de las muestras tomadas, Miembro Dolomítico de la Formación Boñar (fotografía de satélite, visor SIGPAC Junta de Castilla y León)




Figura 3.7 Detalle toma de muestras en emplazamiento original

3.3.2 Descripción macroscópica

En el presente apartado se pretende realizar una descripción macroscópica de cada una de las muestras. Para ello, se emplearán una serie de tablas que contienen un conjunto de parámetros comunes que deben ser analizados.

Asimismo, en la Tabla 3.6 se incluye una serie de figuras con ampliaciones de diferentes zonas de las muestras en las que se pueden observar con detalle distintas apreciaciones realizadas en cuanto a textura y/o fisuración.

Tabla 3.1 Descripción petrográfica macroscópica: muestra BM4-1

	<p style="text-align: center;">MUESTRA BM4-1</p> <p>Localización geográfica: 42° 51' 32,48" N 5° 19' 1,79" W</p> <p>Localización geológica: Formación Boñar, miembro 4</p>
<p><u>Características generales</u></p> <p>Se trata de un bloque con aspecto masivo, bastante homogéneo, de dimensiones aproximadas¹⁰ 30x25x10 cm</p> <p>Su color es ocre – amarillento, grisáceo en sus caras meteorizadas.</p> <p>Sólido coherente.</p>	
<p><u>Composición</u></p> <p>Dolomía. No presenta burbujeo con HCl 10%.</p>	
<p><u>Textura</u></p> <p>Se observa una textura esencialmente micrítica, con manchas de morfología irregular (en ocasiones circulares) de tonos beige más oscuros que el resto de la roca, de diámetros entre 1 y 3 cm, y con tamaño de grano más grueso (se diferencian a simple vista).</p> <p>Posible contenido en hierro oxidado al presentar algunos de sus granos color naranja, se observa alguna posible mica o mineral opaco.</p>	
<p><u>Porosidad y fisuración</u></p> <p>Se trata de un bloque por lo general poco fisurado. No se observa porosidad primaria.</p>	
<p><u>Orientación/anisotropía</u></p> <p>Se observa alguna superficie de estratificación.</p>	
<p><u>Alteración</u></p> <p>Una de sus caras está parcialmente alterada en su superficie expuesta a la intemperie.</p>	

¹⁰Largo x ancho x alto

Tabla 3.2 Descripción petrográfica macroscópica: muestra BM4-2

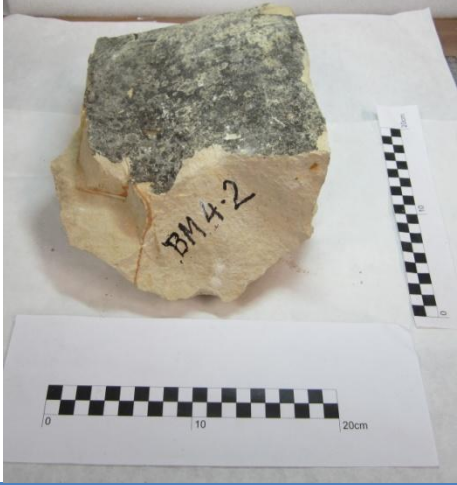
	<h2>MUESTRA BM4-2</h2> <p><u>Localización geográfica:</u> 42° 51' 31,57" N 5° 19' 3,91" W</p> <p><u>Localización geológica:</u> Formación Boñar, miembro 4</p>
<p><u>Características generales</u></p> <p>Se trata de un bloque con aspecto masivo, homogéneo, de dimensiones aproximadas 25x20x14 cm. Muy parecido a BM4-1.</p> <p>Su color es ocre – amarillento, grisáceo en sus caras meteorizadas.</p> <p>Sólido coherente.</p>	
<p><u>Composición</u></p> <p>Dolomía. No presenta burbujeo con HCl 10%.</p>	
<p><u>Textura</u></p> <p>Se observa una textura micrítica. En una de sus caras aparecen cristales de calcita cristalina de tamaño milimétrico (relleno de fisura), que reaccionan ante la presencia de HCl 10 %. Pequeños puntos anaranjados de óxidos de hierro, tamaños milimétricos.</p>	
<p><u>Porosidad y fisuración</u></p> <p>Bloque con algunas fisuras como la comentada en el apartado de la textura. Una de ellas, de 3-4 mm de espesor, se encuentra rellena de un material anaranjado, posiblemente arcillas con cierto nivel de carbonatos (burbujea con HCl 10%). No se observa porosidad primaria.</p>	
<p><u>Alteración</u></p> <p>Dos de sus caras están parcialmente alteradas en su superficie expuesta a la intemperie, con presencia de líquenes característicos.</p>	

Tabla 3.3 Descripción petrográfica macroscópica: muestra BM4-3

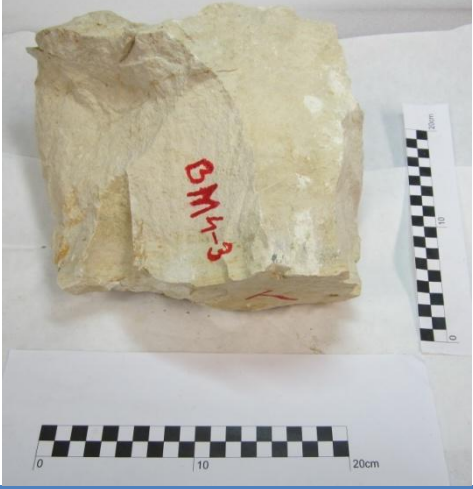
	<p style="text-align: center;">MUESTRA BM4-3</p> <p><u>Localización geográfica:</u> 42° 51' 27,20" N 5° 18' 57,36" W</p> <p><u>Localización geológica:</u> Formación Boñar, miembro 4</p>
<p><u>Características generales</u></p> <p>Se trata de un bloque con aspecto masivo, bastante homogéneo, de dimensiones aproximadas 25x20x15 cm.</p> <p>Su color es ocre – amarillento.</p> <p>Sólido coherente.</p>	
<p><u>Composición</u></p> <p>Dolomía. No presenta burbujeo con HCl 10%.</p>	
<p><u>Textura</u></p> <p>Textura microcristalina. Pequeños puntos anaranjados de óxidos de hierro, tamaños milimétricos (como en BM4-2). Presencia de manchas blancas, algunas circulares (diámetros 1-2 cm), con distribución irregular a lo largo de la roca y sin seguir la dirección de fisuras. Estas manchas burbujean ante HCl 10%, por lo que es posible que se trate de cristales de calcita.</p>	
<p><u>Porosidad y fisuración</u></p> <p>Se observan fisuras abiertas de espesor milimétrico distribuidas por toda la muestra. No se observa porosidad primaria.</p>	
<p><u>Orientación/anisotropía</u></p> <p>Se observan líneas horizontales de color ocre oscuro, siguiendo la dirección de estratificación.</p>	
<p><u>Alteración</u></p> <p>El bloque no presenta meteorización apreciable en ninguna de sus caras (bloque extraído del frente de explotación de una cantera).</p>	

Tabla 3.4 Descripción petrográfica macroscópica: muestra BM4-4

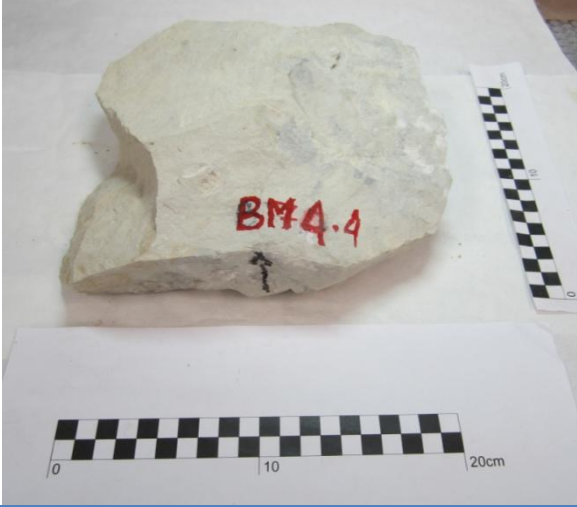
	<p style="text-align: center;">MUESTRA BM4-4</p> <p><u>Localización geográfica:</u> 42° 51' 26,35" N 5° 18' 56,83" W</p> <p><u>Localización geológica:</u> Formación Boñar, miembro 4</p>
<p><u>Características generales</u></p> <p>Se trata de un bloque masivo, de dimensiones aproximadas 25x24x8 cm. Su color es grisáceo. Sólido coherente.</p>	
<p><u>Composición</u></p> <p>Dolomía. No presenta burbujeo con HCl 10%.</p>	
<p><u>Textura</u></p> <p>Textura microcristalina. Aspecto heterogéneo, con presencia de manchas irregulares más o menos oscuras. Asimismo, aparecen manchas blancas –también irregulares– que producen una reacción más fuerte al ácido (HCl 10%), posiblemente calcita (al igual que con BM4-3)</p>	
<p><u>Porosidad y fisuración</u></p> <p>No se observan grietas, fisuras abiertas o porosidad primaria.</p>	
<p><u>Alteración</u></p> <p>El bloque no presenta meteorización apreciable en ninguna de sus caras (bloque extraído del frente de explotación de una cantera).</p>	

Tabla 3.5 Descripción petrográfica macroscópica: muestra BM4-5








	<p style="text-align: center;">MUESTRA BM4-5</p> <p>Localización geográfica: 42° 51' 29,42" N 5° 19' 4,31" W</p> <p>Localización geológica: Formación Boñar, miembro 4</p>
<p><u>Características generales</u></p>	
<p>Se trata de un bloque de dimensiones aproximadas 25x15x8 cm. Su color es ocre – amarillento. Sólido coherente, compacto.</p>	
<p><u>Composición</u></p>	
<p>Caliza cristalina con cierto nivel de dolomitización (<i>grainstone</i>). Reacciona con HCl 10%, aunque no excesivamente.</p>	
<p><u>Textura</u></p>	
<p>Textura cristalina, con cristales de tamaño milimétrico o sub-milimétrico (muy superior a las anteriores muestras). Aspecto bastante homogéneo, con presencia de pequeños puntos de tonos negros-marrones dispersos en toda la roca. Se observan manchas blancas con el mismo comportamiento ante HCl 10% que en el caso de BM4-3 y BM4-4.</p>	
<p><u>Porosidad y fisuración</u></p>	
<p>Presencia microfisuras (espesor < 1 mm) rellenas de material precipitado, posiblemente calcita (burbujeo más fuerte ante HCl 10%). No se observa porosidad primaria.</p>	
<p><u>Alteración</u></p>	
<p>El bloque está meteorizado en tres de sus caras, con presencia de organismos como líquenes y diferentes especies de musgo.</p>	

Tabla 3.6 Ampliaciones fotográficas con detalles remarcados en la descripción macroscópica

	
<p>a. Detalle manchas (BM4·1)</p>	<p>b. Detalle cristales calcita (BM4·2)</p>
	
<p>c. Detalle fisuras rellenas de material carbonatado (BM4·2)</p>	<p>d. Detalle líneas horizontales siguiendo dirección de estratificación (BM4·3)</p>
	
<p>e. Detalle manchas blancas de calcita (BM4·4)</p>	<p>f. Detalle puntos negros-marrones (BM4·5)</p>

3.3.3 Descripción microscópica

Para el estudio microscópico de las muestras tomadas en campo, en primer lugar se prepararon una serie de láminas delgadas cubiertas de 30 micras, extraídas de secciones perpendiculares a la superficie de estratificación.

Teniendo en cuenta la naturaleza carbonatada de la Formación Boñar, para facilitar la distinción al microscopio óptico de los minerales de este tipo presentes en las láminas se ha utilizado el **método de tinción selectiva** (Lindholm, Finkelman 1972).

Este método consiste en la tinción de la lámina delgada con una solución de rojo de alizarina¹¹ + ferricianuro potásico¹², de manera que permite conocer la naturaleza del carbonato (calcita o dolomita), y su contenido en hierro (calcita ferrosa o dolomita ferrosa). Se fundamenta en el diferente comportamiento que presentan los cationes calcio, magnesio y hierro para combinarse con determinados compuestos y colorear la superficie de los carbonatos, de acuerdo con la red cristalina y, por tanto, con el mineral del que forman parte (Alonso 2009).

El rojo de alizarina tiñe de rojo el calcio en la calcita y el ferricianuro potásico tiñe de azul el hierro, tanto en la calcita como en la dolomita. En consecuencia, los diferentes resultados que se pueden obtener se recogen en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Resultados de la tinción selectiva (Alonso 2009)

Tipo de mineral carbonatado	Sin hierro	Hierro bajo	Hierro elevado
Calcita	Rojo	Malva	Púrpura
Dolomita	No se tiñe	Azul claro	Azul oscuro

Los diferentes dominios microtexturales han sido estudiados y fotografiados en luz natural y nícoles cruzados usando un microscopio petrográfico *Olympus BX51* equipado con una cámara *Olympus Camedia C-5050 Zoom*.

En general se puede decir que las muestras estudiadas son dolomías secundarias generadas por dolomitización diagenética de calizas con altos contenidos en fango (*mudstones*¹³ y *wackestones*¹⁴). En el proceso dolomitizador se distinguen dos fases, la

¹¹ El rojo de alizarina o 1,2-dihidroxiantraquinona es un compuesto orgánico con fórmula $C_{14}H_8O_4$.

¹² El ferricianuro potásico o rojo de Prusia es un compuesto orgánico con fórmula $K_3[Fe(CN)_6]$.

¹³ Según la clasificación de las rocas carbonatadas propuesta por Dunham (1962) en base a su textura deposicional, aquella caliza o dolomía matriz-soportada con menos del 10% de granos.

primera y más generalizada con deposición de dolomicrita que reemplaza casi en su totalidad a la caliza original, y la segunda y que posiblemente es un estadio avanzado de la primera fase, con deposición de doloesparita o cementos de dolomita. Solamente la muestra BM4-5 muestra evidencias de procesos dolomitizadores epigenéticos. Los procesos de dolomitización sucesivos llevan consigo la aparición de una porosidad secundaria interpartícula no siempre evidente. Como resultado de los procesos dolomitizadores el contenido en calcita de las muestras pasa a ser testimonial.

3.3.3.1 Muestra BM4-1

Son *mudstones* (Figura 3.8) con alternancias de *wackestones* (Figura 3.9) dolomitizadas. La mayor parte de la roca original fue reemplazada por dolomicrita¹⁵ durante la diagénesis.

Se observa un proceso de disolución y reemplazamiento de restos fósiles, que aparecen como fantasmas en la preparación. Posteriormente el proceso dolomitizador evolucionó, desarrollándose cristales de doloesparita¹⁶ sobre la matriz dolomicrítica, de forma que se fueron cementando huecos preexistentes.

Asimismo algunos huecos de fósiles están cementados por calcita sin hierro cuya precipitación se produjo con carácter previo a la cementación por dolomita.

Se observa una porosidad secundaria remanente, ubicada en relación con los cristales de doloesparita (Figura 3.8).

¹⁴ Según la clasificación de las rocas carbonatadas propuesta por Dunham (1962) en base a su textura deposicional, aquella caliza o dolomía matriz-soportada con más del 10% de granos.

¹⁵ Según la clasificación de rocas carbonatadas propuesta por Folk (1962), dolomía con cristales entre 1 y 4 μm .

¹⁶ Según la clasificación de rocas carbonatadas propuesta por Folk (1962), dolomía con cemento con tamaños de grano superiores a 4 μm .

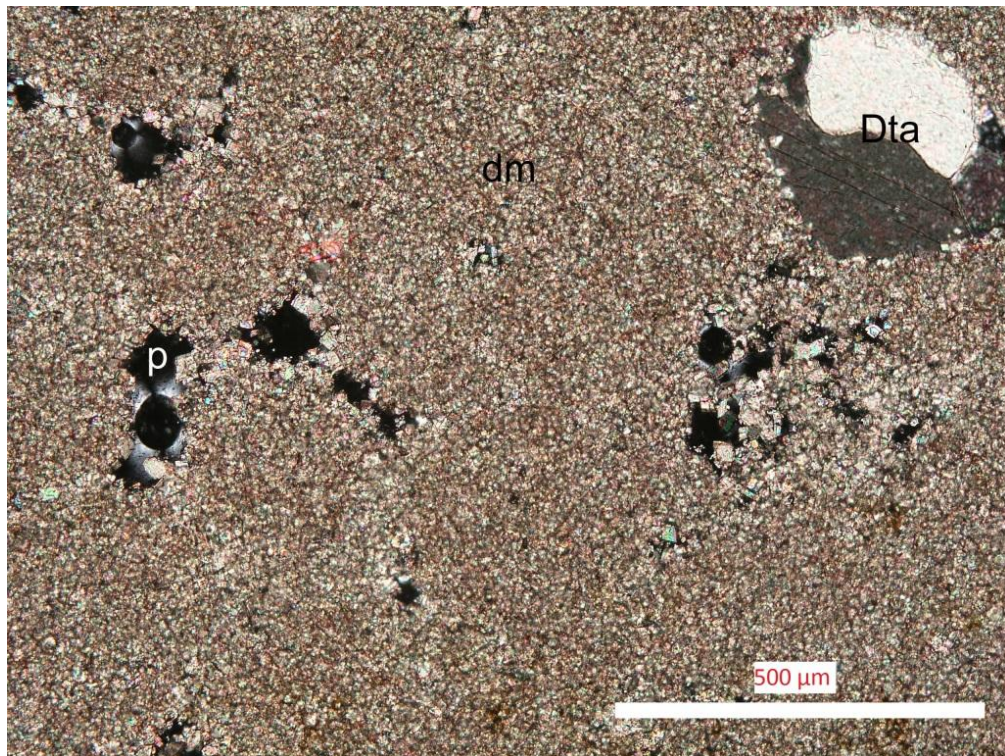


Figura 3.8 *Mudstone* dolomitizada con dominio de cristales de dolomicrita (dm). Se observa asimismo porosidad secundaria (p) asociada a cristales de doloesparita (Dta), de mayor tamaño. Microfotografía de BM4-1 tomada en microscopio óptico, nicoles cruzados

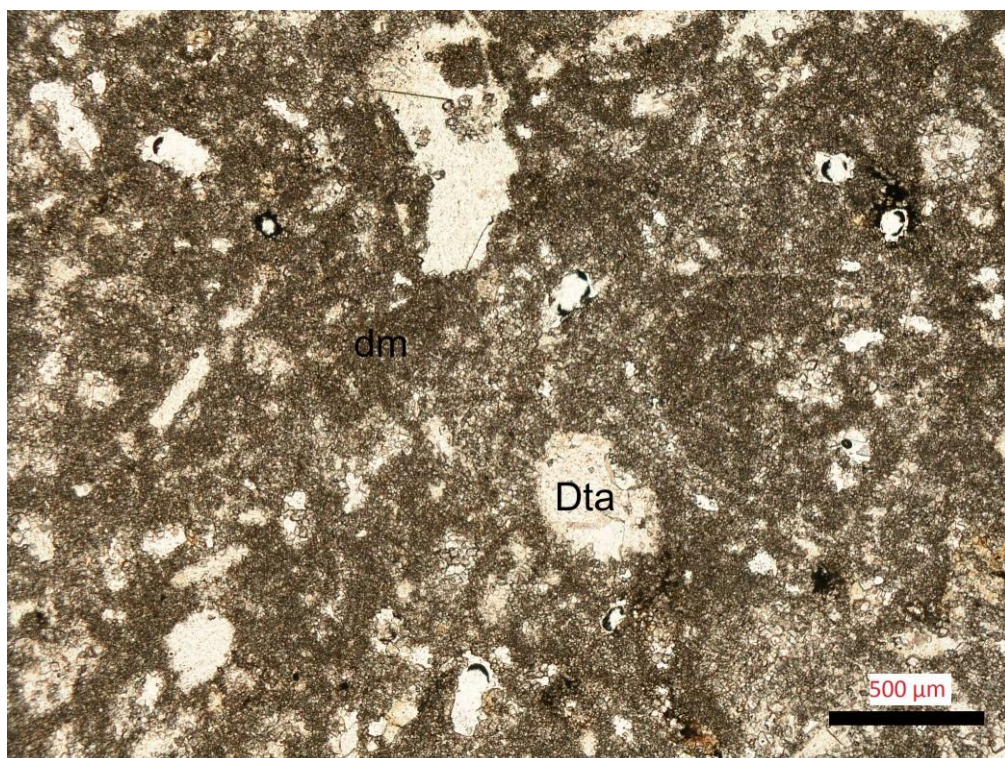


Figura 3.9 *Wackestone* dolomitizada en la que se observan cristales de dolomita (dm) reemplazando preferentemente la matriz, y dolomicrita (Dta) reemplazando preferentemente estructuras orgánicas (conchas y cavidades de fósiles). Microfotografía de BM4-1 tomada en microscopio óptico, luz natural

3.3.3.2 Muestra BM4-2

Se trata de una *mudstone* dolomitizada, concretamente una dolomicrita con algunos fantasmas fósiles (Figura 3.10). Se observan granos dispersos de cuarzo y en menor proporción de feldespato.

Porosidad abierta no muy abundante. Al contrario que en otras muestras de este Miembro Dolomítico de la Formación Boñar, no se aprecia la presencia de cementos doloespáriticos.

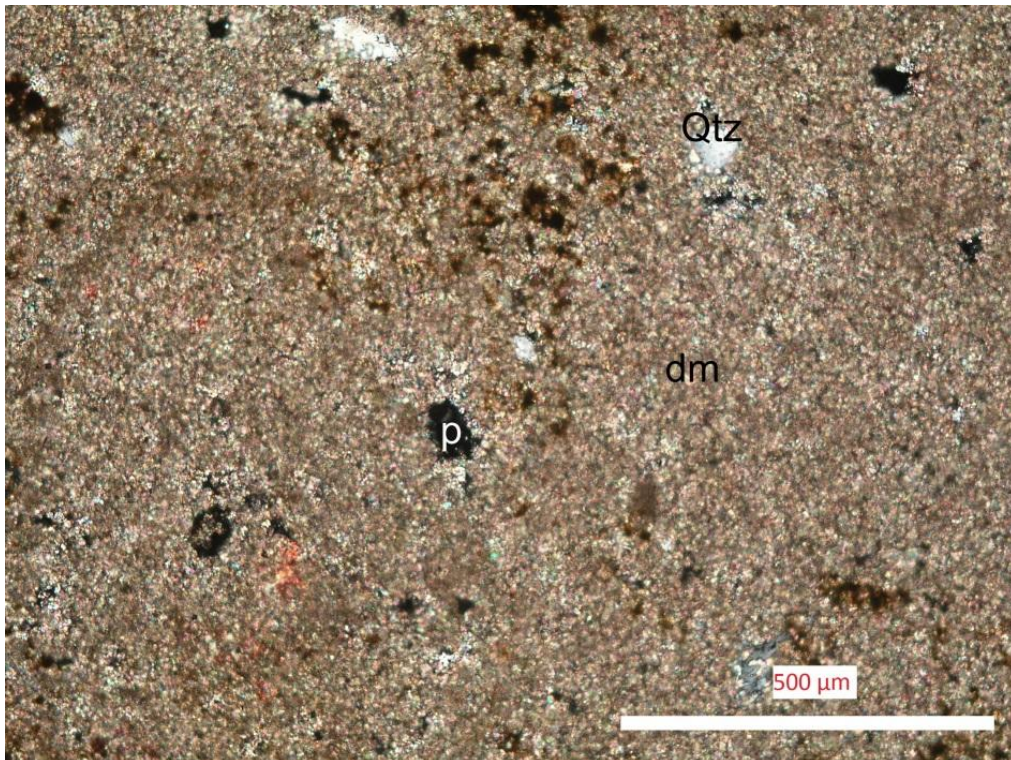


Figura 3.10 Dolomía *mudstone* en la que se observan cristales de dolomita (dm), mayoritarios en la lámina, así como varios granos de cuarzo (Qtz) dispersos y algunos poros (p). Microfotografía de BM4-2 tomada en microscopio óptico, nícoles cruzados

3.3.3.3 Muestra BM4-3

Mudstone dolomitizada, en la que la micrita original de la roca ha sido reemplazada por dolomicrita y en algunas zonas –donde evolucionó más el proceso dolomitizador– por doloespárita. Se observan algunos fantasmas fósiles, en ocasiones con su interior cementado por doloespárita (Figura 3.11). Se aprecian también granos de cuarzo dispersos y algunos poros abiertos (porosidad secundaria).

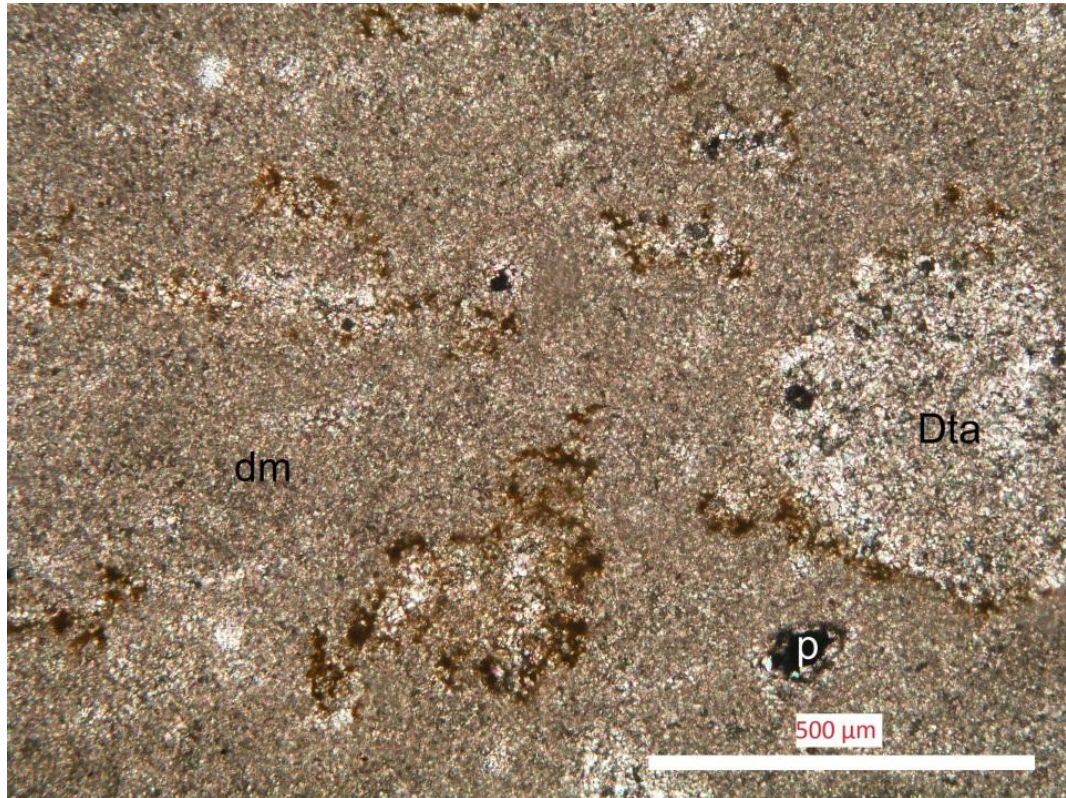


Figura 3.11 *Mudstone* dolomitizada con cristales de dolomita (dm) mayoritarios, algunos fantasmas fósiles con su interior cementado por doloesparita (Dta); porosidad (p) más o menos dispersa. Microfotografía de BM4-3 tomada en microscopio óptico, nícoles cruzados

3.3.3.4 Muestra BM4-4

Mudstone dolomitizada, con pequeños granos de cuarzo dispersos (Figura 3.12).

Tal y como se ha indicado en el apartado 3.3.2, esta muestra macroscópicamente es de color gris. La tinción con ferricianuro potásico + rojo de alizarina (Lindholm, Finkelman 1972) da tonos azules muy pálidos, observables a simple vista, pero no así al microscopio. Lo que podría estar indicando es que el contenido en Fe^{2+} de BM4-4 es superior al de las otras 4 muestras tomadas, que no presentan esta tinción en lámina delgada y que macroscópicamente son de color ocre, tal y como establece Gómez Fernández (2003).

La micrita original de la roca está remplazada por dolomicrita, y en las zonas en las que evolucionó más el proceso dolomitizador, por doloesparita.

Se observan algunos poros abiertos (porosidad secundaria) situados en zonas donde el tamaño de cristal de la dolomita es mayor.

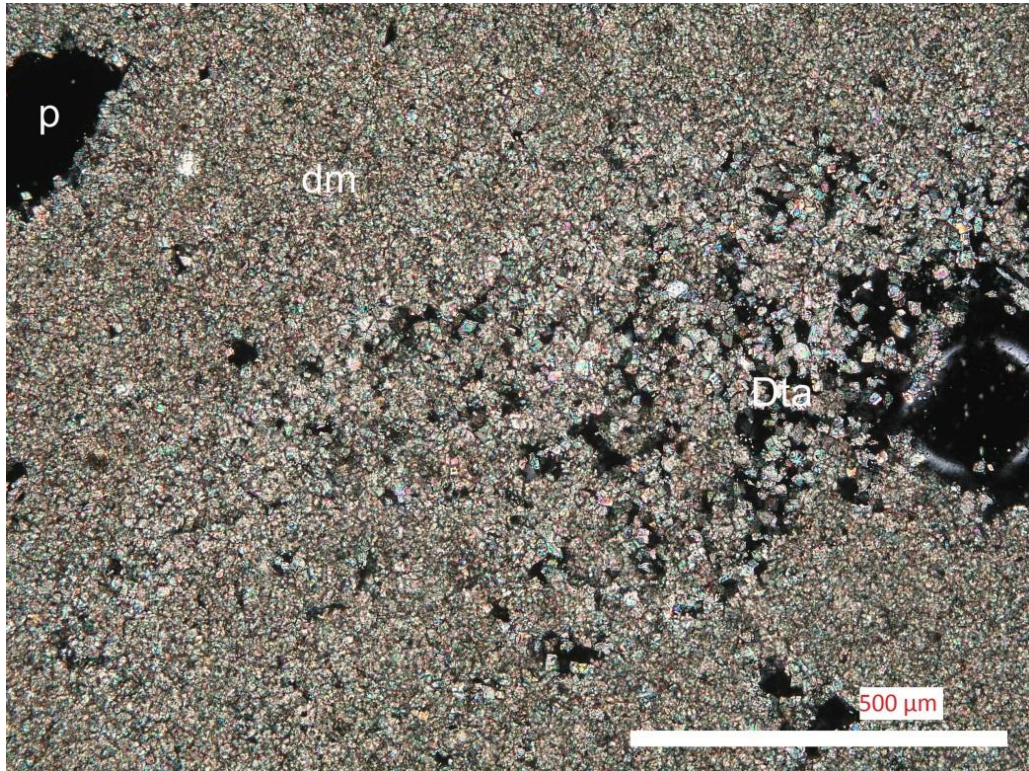


Figura 3.12 *Mudstone* dolomitizada con cristales de dolomicrita (dm) reemplazando a la micrita original; algunas zonas donde el proceso de dolomitización ha avanzado más, con cristales de doloesparita (Dta) y porosidad secundaria abierta (p). Microfotografía de BM4-4 tomada en microscopio óptico, nícoles cruzados

3.3.3.5 Muestra BM4-5

*Packstones*¹⁷ a *wackestones* dolomitizadas.

Se trata de una doloesparita con fantasmas fósiles muy frecuentes (Figura 3.13). Aparentemente no se conserva ninguna de las fases minerales presentes en la caliza original. Se encuentran cementos de estructuras fósiles, tanto de calcita sin hierro como de calcita con hierro (Figura 3.14), reemplazados por cristales epigenéticos de dolomita pulverulentos y con distribución de tamaños unimodal (Figura 3.15). Posteriormente hay una fase de cementación de dolomita límpida, que se adapta a los huecos preexistentes.

¹⁷ Según la clasificación de las rocas carbonatadas propuesta por Dunham (1962) en base a su textura deposicional, aquella caliza o dolomía grano-soportada y con matriz micrítica. El espacio intergranular está ocupado por micrita.



Figura 3.13 Doloesparita en la que se pueden observar frecuentes fantasmas fósiles. Microfotografía de BM4-5 tomada en microscopio óptico, luz natural

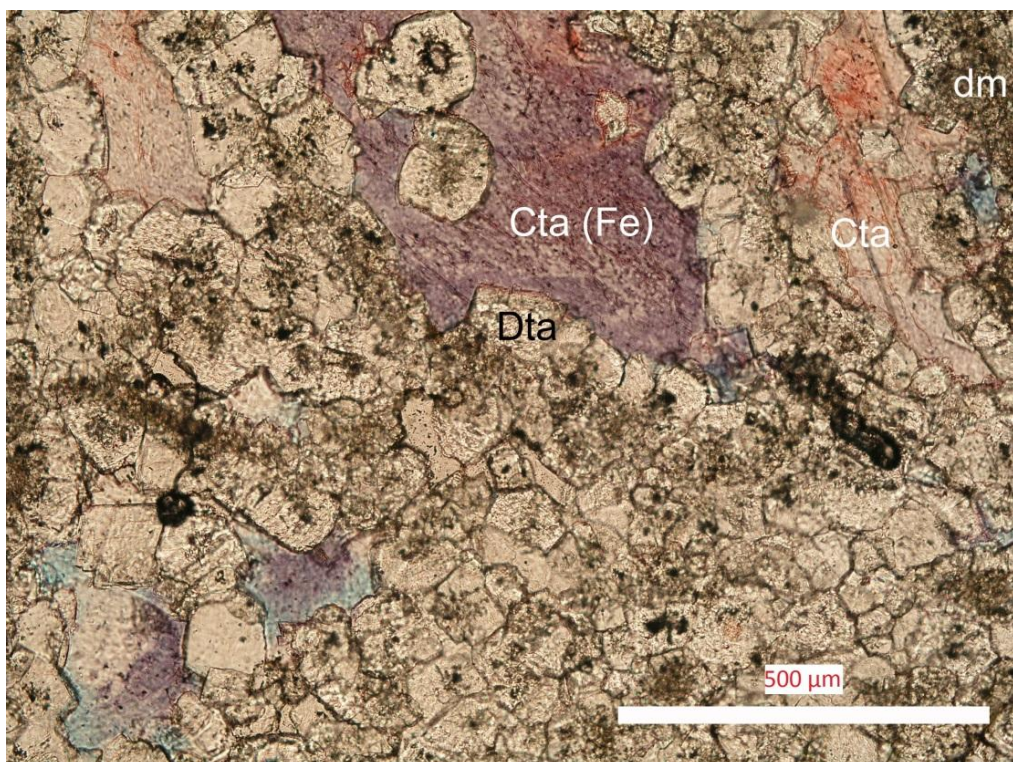


Figura 3.14 Cristales de doloesparita (Dta) epigenética reemplazando cementos previos de estructuras fósiles, tanto de calcita rica en hierro (Cta(Fe)) como de calcita sin hierro (Cta). También se observan cristales pulverulentos de dolomicrita (dm). Microfotografía de BM4-5 tomada en microscopio óptico, luz natural

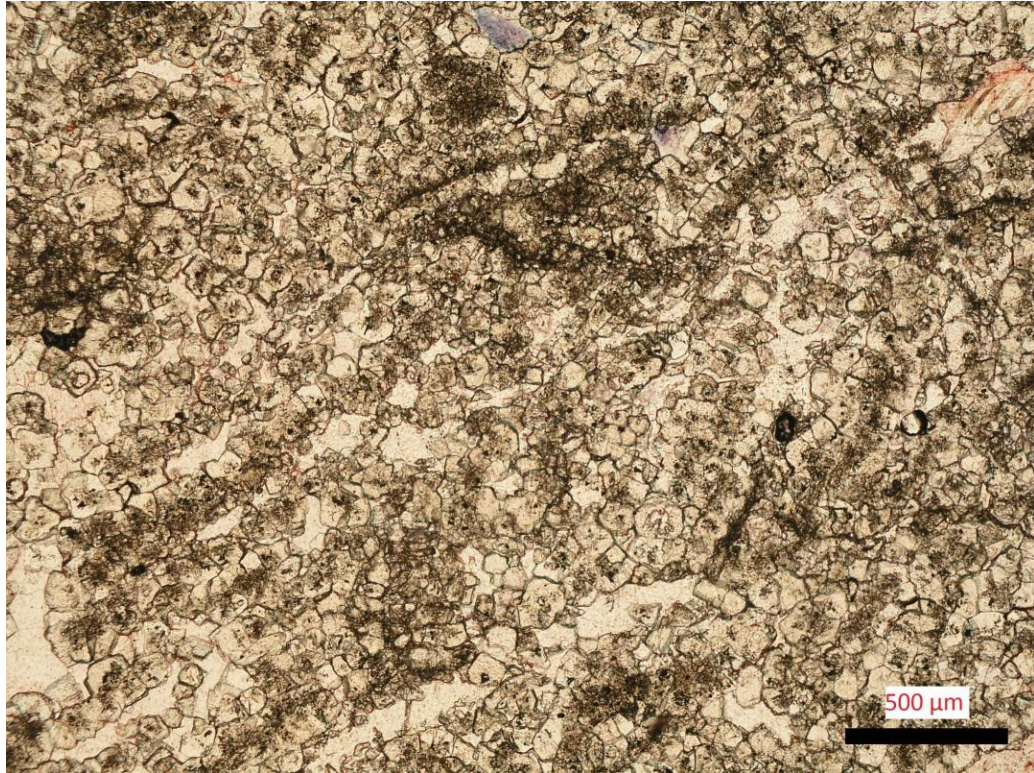


Figura 3.15 Se observan cristales epigenéticos de dolomita pulverulentos y con distribución unimodal. Microfotografía de BM4-5 tomada en microscopio óptico, luz natural

3.4 Métodos y herramientas

3.4.1 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras ha consistido en la obtención de un total de **16 plugs** (probetas cilíndricas) de diámetro **1,5"**. Para las muestras BM4-1, BM4-2, BM4-3 y BM4-5 se han obtenido **3 plugs** sin tener en cuenta orientación/anisotropía de la roca, mientras que en el caso de BM4-4 esta propiedad sí ha sido considerada –tomándose **2 plugs** en los que la dirección de corte es paralela a los niveles de estratificación, y otros **2** en los que es perpendicular (Tabla 3.8).

La principal razón por la que se ha tenido en cuenta este factor en BM4-4 es la comprobación de la posibilidad de existencia de alguna anisotropía en las propiedades petrofísicas de la roca en función de la posible anisotropía textural (estratificación).

Tabla 3.8 Distribución de *plugs* por muestras obtenidas en campo

Miembro Fm. Boñar	Muestra	Nombre de plugs
Dolomítico (BM4)	BM4·1	BM4·1-1 BM4·1-2 BM4·1-3
Dolomítico (BM4)	BM4·2	BM4·2-1 BM4·2-2 BM4·2-3
Dolomítico (BM4)	BM4·3	BM4·3-1 BM4·3-2 BM4·3-3
Dolomítico (BM4)	BM4·4	BM4·4-1 (perpendicular) BM4·4-2 (perpendicular) BM4·4-3 (paralela) BM4·4-4 (paralela)
Dolomítico (BM4)	BM4·5	BM4·5-1 BM4·5-2 BM4·5-3

El proceso a seguir se puede dividir en dos etapas:

- Preparación de los cilindros, mediante la utilización de un taladro fijo¹⁸.
- Corte transversal al eje del cilindro por sus extremos para delimitar sus bases planas, gracias a una sierra de disco¹⁹.

En primer lugar, antes de utilizar el taladro, se debe fijar la muestra en su base para evitar que se mueva durante el proceso de perforación. Para ello, se ha empleado un conjunto de presillas metálicas en combinación con diversos tacos y cuñas de madera.

Una vez fijada la muestra en la base del taladro, puede comenzar la perforación. Gracias a la acción de una palanca –maniobrada por el operador– el equipo desciende lentamente, evitando así el riesgo de fractura de la roca por sus zonas más débiles. Existe un sistema de refrigeración por agua de la broca de corte, que además permite minimizar el polvo generado.

¹⁸ El equipo de taladro fijo utilizado ha sido el modelo A-3301, del fabricante CARAT.

¹⁹ El equipo de sierra de disco utilizado ha sido el modelo T-3510, del fabricante CARAT.

Una vez perforado el *plug*, únicamente queda extraerlo de la roca, rompiéndolo por su base en el caso de que la profundidad de taladrado no haya sido suficiente para traspasar la muestra.

Por las condiciones de operación de los equipos a utilizar para la medida de densidad, porosidad y permeabilidad, se han desechado todas aquellas probetas obtenidas cuya longitud no esté comprendida entre los 3 cm y los 7 cm (una vez delimitadas sus bases).

Posteriormente, como ya se ha indicado, se debe realizar un corte transversal al eje del cilindro para dar una morfología plana a sus bases. Para ello se ha empleado una sierra de disco refrigerada por agua, de manera que fijando el *plug* sobre un carril, éste se acerca progresivamente al disco a una velocidad que debe ser lenta y controlada siempre por el operador, que debe extremar la precaución para evitar cualquier riesgo de corte.

La Figura 3.16 incluye varios instantes del proceso de preparación de muestras, mientras que en la Figura 3.17 se pueden observar los *plugs* finalmente obtenidos.



Figura 3.16 Preparación de las muestras: montaje del taladro vertical (izquierda), detalle fijación de la muestra en la base del taladro (centro) y corte en sierra de disco (derecha)



Figura 3.17 *Plugs* obtenidos tras el proceso de preparación

Finalmente, y con el objeto de que las muestras estén completamente libres de humedad higroscópica en el momento de comenzar los ensayos, se introdujeron en una estufa a

temperatura de 60°C hasta masa constante. Se considera que se ha alcanzado la masa constante cuando la diferencia entre dos pesadas efectuadas en un intervalo de 24 ± 2 horas no es superior al 0,01% de la masa de la probeta, según norma UNE-EN 1936:2007 (AENOR 2007).

3.4.2 Medida de la densidad

3.4.2.1 Fundamentos teóricos

La **densidad** (ρ) es una propiedad de la materia que se define como la masa contenida en una unidad de volumen. La unidad del S.I. es el kilogramo por metro cúbico (kg/m^3); si bien para la ejecución de todos los ensayos realizados en el presente Trabajo Fin de Grado la unidad utilizada ha sido el gramo por centímetro cúbico (g/cm^3).

Esta definición es bastante imprecisa en el caso de materiales porosos, ya que el volumen admite ciertas matizaciones.

En general, los materiales sólidos que componen una roca no se encuentran ocupando todo su volumen, sino que presentan una serie de huecos que pueden estar o no rellenos por materiales en fase líquida o gaseosa. Este hecho es el que da lugar a la porosidad de la roca, propiedad descrita más detalladamente en el apartado 3.4.3.1.

De esta forma, en un sólido poroso se tienen dos tipos de huecos: **abiertos** (accesibles y comunicados con el exterior) y **cerrados** (no accesibles). Estos huecos permiten definir distintos volúmenes: considerando exclusivamente la fase sólida, el esqueleto formado por la fase sólida más los huecos cerrados, el conjunto de huecos abiertos y cerrados o el volumen total de todas las fases existentes en el material (Santiago Buey, Raya García 2008)

En función del volumen considerado, la densidad resultante será muy diferente. Así, se pueden distinguir tres tipos de densidad: densidad aparente, densidad real y densidad del esqueleto (Santiago Buey, Raya García 2008).

- **Densidad aparente** (ρ_{ap}): aquella que viene determinada al considerar el volumen total del material, incluyendo el volumen de la fase sólida y los huecos (abiertos y cerrados). Se determina mediante la expresión:

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V_{ap}} = \frac{m}{V_s + V_{ha} + V_{hc}} \quad (3.1)$$

Donde m es la masa de la muestra rocosa considerada y V_{ap} su volumen aparente, compuesto por la suma del volumen de sólido (V_s), el volumen de huecos abiertos (V_{ha}) y el volumen de huecos cerrados (V_{hc}).

- **Densidad real (ρ):** aquella que viene determinada al considerar el volumen de la fase sólida, excluyendo el volumen de huecos, tanto abiertos como cerrados. Es decir:

$$\rho = \frac{m}{V_s} \quad (3.2)$$

Donde m es la masa de la muestra rocosa considerada y V_s el volumen de la fase sólida o volumen real.

- **Densidad del esqueleto (ρ_{esq}):** aquella que viene determinada considerando el volumen de la fase sólida y los poros cerrados. Esta es la densidad que se determinará en el presente Trabajo de Fin de Grado²⁰. El valor obtenido será muy cercano a la densidad real de la roca. La expresión utilizada es:

$$\rho_{esq} = \frac{m}{V_{esq}} = \frac{m}{V_s + V_{hc}} \quad (3.3)$$

Donde m es la masa de la muestra rocosa considerada y V_{esq} su volumen de esqueleto, compuesto por la suma del volumen de sólido (V_s) y el volumen de huecos cerrados (V_{hc}).

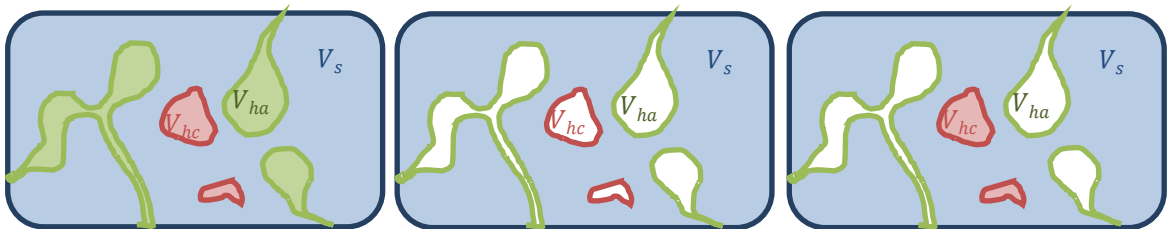


Figura 3.18 Densidades de un sólido poroso: aparente (izquierda), real (centro) y del esqueleto (derecha) (Santiago Buey, Raya García 2008)

3.4.2.2 Metodología utilizada: picnometría de helio

Para la medida de la densidad de cada uno de los *plugs* se ha empleado el procedimiento de la **picnometría de helio**, basado en la utilización de un aparato denominado *picnómetro*²¹.

²⁰En las técnicas de estudio de la densidad que implican la penetración de un fluido en el interior de los poros (como es el caso del presente Trabajo Fin de Grado, consultar apartado 3.4.2.2), esta penetración tiene lugar únicamente en los poros abiertos, dejando vacíos los cerrados.

²¹El picnómetro de He utilizado ha sido el modelo *ULTRAPYC 1200e*, de la casa *Quantachrome Instruments*.

En general, la picnometría de gases es un método basado en el desplazamiento de volúmenes para medir con gran precisión el volumen del esqueleto (V_{esq}) de cualquier tipo de material (principio de Arquímedes).

La utilización del helio como gas de trabajo se fundamenta en su gran estabilidad físico-química (gas noble), de forma que no interacciona con los sólidos estudiados. Además, los átomos de helio, al tener un diámetro pequeño, pueden penetrar en poros de tamaño inferior a los 0,3 nm; y por ello permiten calcular el verdadero volumen del esqueleto de un sólido (Santiago Buey, Raya García 2008). De hecho, en ocasiones este volumen se conoce con el nombre de **volumen de helio** (V_{He}).

El picnómetro utilizado presenta dos cámaras o celdas: una **celda portamuestras** y una **celda de expansión**. Ambas se encuentran separadas por una válvula (ver Figura 3.20).

La rutina a seguir en cada medición es relativamente simple. En primer lugar, las muestras libres de humedad higroscópica (secadas en estufa a 60°C) se pesan en una balanza analítica²² de 200 g de rango y 0,0001 g de precisión.

Una vez anotado el valor obtenido, se introduce la probeta en el interior de la celda portamuestras, y ésta en el interior de la cámara correspondiente. Se cierra la tapa superior y se espera aproximadamente 20 minutos hasta que la temperatura en el interior de la celda se estabiliza²³.

A continuación, se realiza la medida. El picnómetro cierra la válvula que conecta la cámara portamuestras y la de expansión; incrementando la presión de la celda portamuestras con la muestra en su interior hasta un valor conocido (19 psi)²⁴, permitiendo posteriormente que se equilibre el sistema (Santiago Buey, Raya García 2008).

²²La balanza analítica utilizada ha sido el modelo *EXPLORER EX623*, de la casa *O-HAUS*.

²³La temperatura es un parámetro que afecta mucho a la precisión de medida del equipo y a su fiabilidad.

²⁴1 psi = 6894,757 Pa



Figura 3.19 Balanza analítica (izquierda), picnómetro de helio (centro) y probetas (derecha)

La medida del volumen que realiza el picnómetro se fundamenta en la ecuación de los gases ideales. Así, se tiene:

- Antes de realizar la mezcla
 - **Celda portamuestras:**

$$p_1(V_{cel} - V_m) = n_{He_{cel}} \cdot R \cdot T_{atm} \quad (3.4)$$

Donde p_1 es la presión de He a la que se somete la celda portamuestras, V_{cel} es el volumen de la celda portamuestras, V_m el volumen de la muestra (a determinar), $n_{He_{cel}}$ el número de moles de He contenidos en la celda portamuestras, R la constante ideal de los gases y T_{atm} la temperatura atmosférica.

- **Celda de expansión**

$$p_{atm} \cdot V_{exp} = n_{He_{exp}} \cdot R \cdot T_{atm} \quad (3.5)$$

Donde p_{atm} es la presión atmosférica, V_{exp} es el volumen de la celda de expansión, V_{exp} el volumen de la celda de expansión y $n_{He_{exp}}$ el número de moles de He contenidos en la celda de expansión.

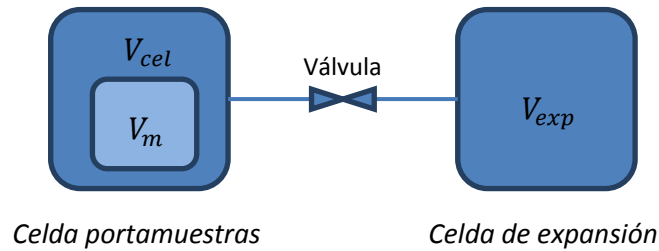


Figura 3.20 Esquema básico del picnómetro de He utilizado

- Tras realizar la mezcla:

$$p_2(V_{cel} - V_m + V_{exp}) = (n_{He_{cel}} + n_{He_{exp}}) \cdot R \cdot T_{atm} \quad (3.6)$$

Donde p_2 es la presión de mezcla final.

Combinando las ecuaciones (3.4), (3.5) y (3.6) se obtiene la conocida como *ecuación fundamental del picnómetro de gas* (Santiago Buey, Raya García 2008), que permite finalmente la determinación del volumen de la probeta:

$$V_m = V_{cel} - \frac{V_{exp}}{\frac{p_{1g}}{p_{2g}} - 1} \quad (3.7)$$

Donde $p_{1g} = P_1 - p_{atm}$ y $p_{2g} = P_2 - p_{atm}$ son las presiones manométricas referidas a la presión atmosférica.

En este momento, conocido el volumen de la probeta y su masa –valor previamente determinado en la balanza e introducido en el picnómetro– la densidad buscada se obtiene simplemente mediante el cociente entre estos dos valores.

El proceso de medida dura aproximadamente 10 minutos. Tras su finalización, se abre la cámara portamuestras, se extrae el *plug* junto con la celda metálica que lo contiene; y se limpia dicha celda con etanol para garantizar que no queda ninguna partícula en su interior que pueda alterar posteriores medidas.

Esta rutina se repite con cada muestra cuyo volumen y densidad se quiera determinar.

3.4.3 Medida de la porosidad

3.4.3.1 Fundamentos teóricos

La **porosidad total o absoluta** (ϕ_{tot}) de una roca se define como la diferencia porcentual entre su volumen aparente y su volumen real; es decir, es la fracción de su volumen que no está ocupada por los granos minerales. Da una idea de la capacidad de

almacenamiento de fluidos que posee una determinada roca. Puede expresarse mediante la ecuación (3.8)

$$\phi_{tot}[\%] = \frac{V_{ap} - V_s}{V_{ap}} \cdot 100 = \frac{V_p}{V_{ap}} \cdot 100 \quad (3.8)$$

Donde:

ϕ : porosidad, en %.

V_{ap} : volumen aparente de la roca.

V_s : volumen de la fase sólida (real)

$V_p = V_{ap} - V_s$: volumen total de poros.

En el presente Trabajo Fin de Grado, debido a que los métodos utilizados no permiten conocer el volumen de poros cerrados (no accesibles) de la roca, se tomará la aproximación $V_s \approx V_{esq}$.

La porosidad de una roca puede clasificarse atendiendo a dos criterios principales: su origen y el grado de comunicación de sus poros.

Según su **origen**, en rocas sedimentarias se puede distinguir:

- **Porosidad primaria o intergranular**: se origina durante el depósito de los materiales que dan lugar a la roca.
- **Porosidad secundaria o inducida**: se origina como consecuencia de procesos naturales o artificiales que se producen con carácter posterior al depósito de los materiales que constituyen la roca. Entre estos procesos, cabe destacar la disolución, la aparición de fisuras o grietas o la dolomitización.

Según la **comunicación de sus poros**, se puede distinguir:

- **Porosidad abierta** (ϕ_a): relación entre el volumen de poros accesibles por un fluido y el volumen aparente de la roca. Incluye todos aquellos poros que se encuentran interconectados entre sí. Dependiendo de la facilidad de esta comunicación, se distinguen dos variantes:
 - **Porosidad efectiva** (ϕ_e): el fluido accede a los poros fácilmente y tiene elevada movilidad a través de los canales de interconexión entre poros.
 - **Porosidad no efectiva o atrapada** (ϕ_{at}): el fluido es capaz de acceder a los poros, pero su movilidad es limitada y tiende a quedar retenido.

- **Porosidad cerrada** (ϕ_c): relación entre el volumen de poros no accesibles por un fluido y el volumen aparente de la roca. Incluye todos los poros no interconectados.

La relación entre todas estas porosidades se puede expresar cuantitativamente mediante la ecuación (3.9):

$$\phi_{tot} = \phi_c + \phi_a = \phi_c + (\phi_e + \phi_{at}) \quad (3.9)$$

3.4.3.2 Metodología utilizada: picnometría de helio

Para la medida de la porosidad de cada una de las muestras se ha utilizado la misma técnica descrita en el apartado 3.4.2.2.

Esta metodología permite conocer los volúmenes reales de cada muestra. Teniendo en cuenta la definición de porosidad –ecuación (3.8)– y que la porosidad accesible al helio en la picnometría es únicamente la abierta, se puede hacer una estimación de ϕ_a a partir del cociente del volumen de huecos abiertos (V_{ha}) entre el volumen aparente (V_{ap}) medido con un calibre o pie de rey²⁵. Este volumen de huecos abiertos es la diferencia entre el volumen aparente y el volumen de esqueleto (V_{esq}) medido con el picnómetro.

3.4.4 Medida de la permeabilidad

3.4.4.1 Fundamentos teóricos

La **permeabilidad** (k) de una roca se define como su capacidad para permitir el paso de fluidos. Esta propiedad depende de su porosidad efectiva, por lo que se ve afectada por parámetros como el tamaño, forma, distribución y empaquetamiento de los granos, así como por el grado de consolidación y cementación (Tiab, Donaldson 2004).

Se pueden distinguir dos tipos de permeabilidad en función de su origen (al igual que con la porosidad):

- **Permeabilidad primaria o de matriz:** originada en los procesos de depósito y litificación de las rocas sedimentarias.

²⁵ Se han realizado dos mediciones de diámetro (D) y longitud (L) de los *plugs* para obtener unos valores medios con los que calcular el volumen aparente (V_{ap}) de las muestras a partir de la fórmula del volumen de un cilindro:

$$V_{ap} = \pi \cdot \frac{D^2}{4} \cdot L$$

- **Permeabilidad secundaria:** resultante de la alteración de la roca matriz por compactación, cementación, fracturación y disolución.

Mientras que procesos como la compactación y la cementación generalmente reducen la permeabilidad, la fracturación y la disolución tienden a incrementarla.

El cálculo de la permeabilidad se deriva de la Ley de Darcy, que para líquidos, bajo condiciones de estado estacionario y flujo laminar, puede expresarse de la forma:

$$k = \frac{\mu \cdot Q \cdot L}{A \cdot \Delta p} \quad (3.10)$$

Donde:

k : permeabilidad, en Darcy [D]²⁶

μ : viscosidad dinámica del líquido saturado, en centipoises [cP]²⁷

Q : caudal de líquido, en centímetros cúbicos por segundo [cm³/s]

L : longitud de la probeta cilíndrica del medio poroso, en centímetros [cm]

A : superficie de la sección transversal del cilindro, en centímetros cuadrados [cm²]

Δp : gradiente de presión en el interior del cilindro, en atmósferas [atm]²⁸

3.4.4.2 Metodología utilizada

Para la determinación de la permeabilidad de las muestras tomadas se ha utilizado el procedimiento de **permeabilidad al nitrógeno**, empleando para ello un aparato denominado *permeámetro*²⁹.

El nitrógeno es un fluido compresible, por lo que la expresión (3.10) cambia ligeramente. Así, la Ley de Darcy para gases como el nitrógeno, en estado estacionario, flujo laminar y bajo condiciones isotérmicas se puede expresar según la ecuación (3.11):

$$k_{N_2} = \frac{\mu_{N_2} \cdot Q_{N_2} \cdot L \cdot p_{atm}}{A \cdot \Delta p \cdot p_m} \quad (3.11)$$

²⁶ 1 D = 9,86923 · 10⁻¹³ m². El Darcy es una unidad relativamente grande, por lo que para expresar la permeabilidad de las formaciones rocosas se suele utilizar con mayor frecuencia su múltiplo el milidarcy (mD).

²⁷ 1 cP = 10⁻³ kg/m · s

²⁸ 1 atm = 101 325 Pa

²⁹ El permeámetro utilizado ha sido el modelo *GasPerm 2 flow series v6.30* de la casa *Vinci Technologies*.

Donde:

k_{N_2} : permeabilidad al N_2 a una p_m determinada, en Darcy [D]

μ_{N_2} : viscosidad dinámica³⁰ del N_2 , en centipoises [cP]

Q_{N_2} : caudal³¹ de N_2 , en centímetros cúbicos por segundo [cm³/s]

L : longitud³² de la probeta cilíndrica, en centímetros [cm]

p_{atm} : presión³³ atmosférica (tomada como base), en atmósferas [atm]

A : superficie³⁴ de la sección transversal del cilindro, en centímetros cuadrados [cm²]

Δp : gradiente de presión³⁵ en el interior del cilindro, en atmósferas [atm]

p_m : presión promedio³⁶ [atm]

Estos valores de permeabilidad al gas obtenidos a distintas presiones medias son mayores que la permeabilidad al líquido de la muestra y disminuyen a medida que se aumenta la presión promedio. Este fenómeno se conoce como **efecto Klinkenberg**, y debe ser corregido para obtener un valor de permeabilidad que se aproxime lo máximo posible al valor de permeabilidad al líquido. Es lo que se conoce como **permeabilidad Klinkenberg** (k_∞).

De esta forma, a través de un método que permite operar en laboratorio de una manera sencilla, se puede obtener una aproximación muy buena de la permeabilidad al líquido de las rocas estudiadas.

Se ha observado experimentalmente que si se representa en un gráfico la permeabilidad medida (k_{N_2}) frente al inverso de la presión promedio a la que se somete a la muestra

³⁰ La viscosidad dinámica del N_2 a cada temperatura es calculada por el software asociado al permeámetro a partir de la *Ley de Sutherland*, que relaciona este parámetro con la temperatura, según la ecuación:

$$\mu_{N_2} = \mu_0 \frac{T_0 + C_s}{T + C_s} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Donde μ_{N_2} es la viscosidad dinámica buscada, μ_0 la viscosidad de referencia a la temperatura absoluta de referencia T_0 , T la temperatura absoluta en cada momento y C_s la temperatura absoluta de Sutherland.

³¹ Medido por el permeámetro a través de medidores de caudal incorporados.

³² Se introducen en el software.

³³ Valor obtenido a partir del manómetro incluido en el porosímetro de mercurio presente en el laboratorio e introducido en el software del permeámetro.

³⁴ Se introducen en el software.

³⁵ $\Delta p = p_1 - p_2$, donde p_1 es la presión relativa a la entrada del gas al *plug* y p_2 la presión relativa a la salida. En este caso se ha dejado la salida abierta a presión atmosférica, por lo que $p_2 = 0$ y $\Delta p = p_1$

³⁶ $p_m = \frac{p_1 + p_2}{2}$, como en este caso se ha fijado $p_2 = 0$, entonces $p_m = \frac{p_1}{2}$

($1/p_m$), se obtiene una recta de regresión cuya ordenada en el origen (k_∞), obtenida por extrapolación, es el valor equivalente a la permeabilidad obtenida utilizando un líquido (Figura 3.21)

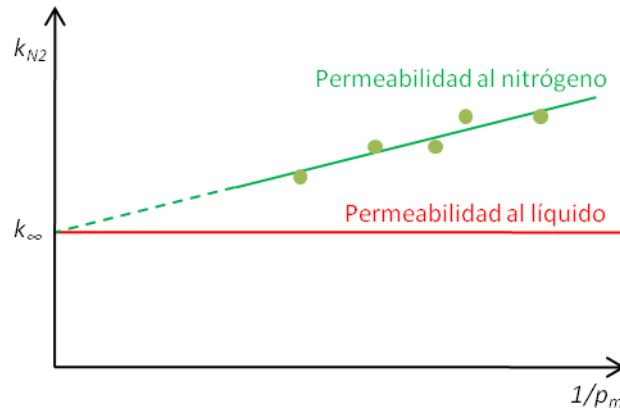


Figura 3.21 Método para la determinación de la permeabilidad equivalente a líquidos (Klinkenberg) por extrapolación a presión infinita de la permeabilidad al N_2 medida a diferentes presiones promedio

Esta recta de regresión, representada en la Figura 3.21, se puede expresar cuantitativamente mediante la expresión:

$$k_{N_2} = k_\infty \left(1 + \frac{b}{p_m} \right) \quad (3.12)$$

Donde:

k_{N_2} : permeabilidad al N_2

k_∞ : permeabilidad Klinkenberg

b : factor de corrección de Klinkenberg. Depende del tamaño de las aberturas y del tamaño de los capilares. Es mayor cuanto menor es la permeabilidad.

p_m : presión promedio

La rutina a seguir en cada medición es sencilla. En primer lugar, las muestras libres de humedad higroscópica (secadas en estufa a 60°C) se introducen en la cámara portamuestras por su parte inferior.



Figura 3.22 Equipo utilizado para la determinación de la permeabilidad de las muestras

Esta cámara tiene capacidad para albergar muestras de 1,5'' de diámetro y entre 1'' y 3'' de longitud. Para aquellas menores de 2'' es necesario colocar un espaciador metálico para que el cierre de la cápsula sea estanco.

A la cámara llegan 3 conductos:

- **Presión de entrada (p_1):** este valor se va variando para obtener distintos puntos de la ecuación (3.12).
- **Presión de salida (p_2):** este valor se puede variar en función de la elección de la estrategia de operación del equipo. En este caso, se ha optado por trabajar con $p_2 = 0$, por lo que $\Delta p = p_1$ y $p_m = \frac{p_1}{2}$.
- **Presión de confinamiento:** es la presión lateral a la que se somete la muestra para garantizar que el flujo de nitrógeno durante el ensayo se establezca en la dirección axial de la probeta cilíndrica, evitando así que haya fugas laterales que darían lugar a errores en las medidas. El equipo trabaja con una presión de confinamiento de 400 psi.

Una vez introducida la muestra, se abre la válvula de entrada de nitrógeno y se actúa sobre el regulador de presión para valores inferiores a los 10 psi. Se va buscando un valor de presión para el cual se establezca un flujo constante que se va controlando en la interfaz del equipo.

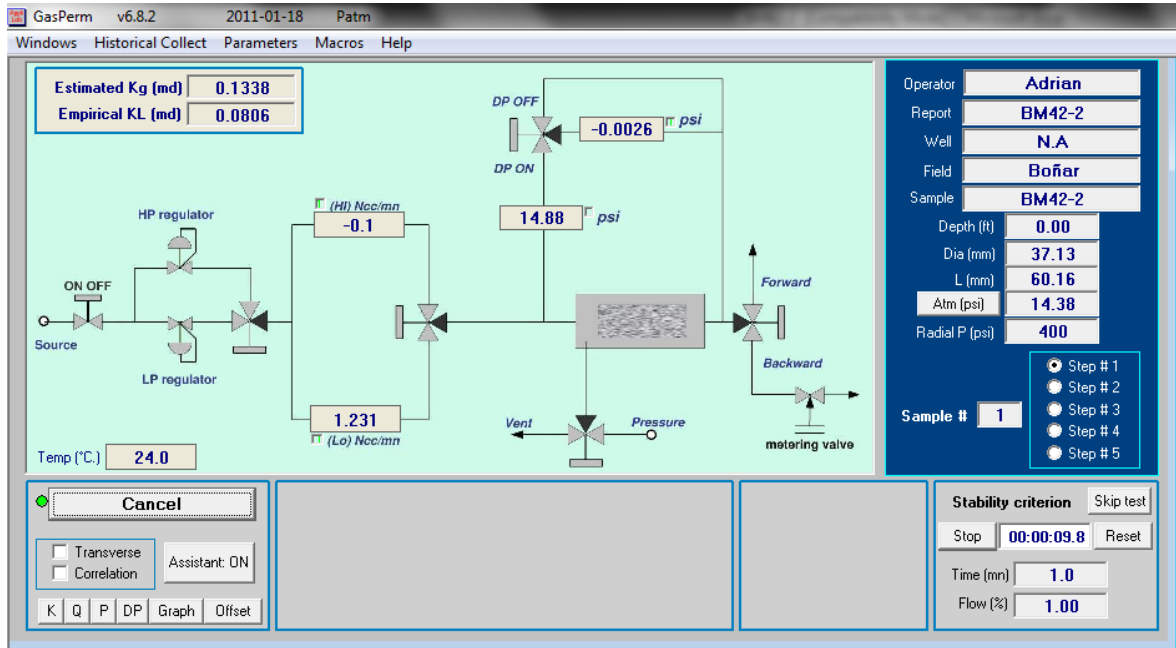


Figura 3.23 Interfaz del software asociado al permeámetro GasPerm mientras se realiza una medida

Una vez estabilizado el flujo para una presión dada, comienza la medida.

El software solamente da como válidos los valores obtenidos si se ha cumplido un criterio de estabilidad tal que durante al menos 1 minuto el flujo de nitrógeno haya variado como máximo un 1%.

Una vez realizada la medida a esa presión, se debe actuar sobre el regulador de presión para tomar una nueva medida. En el momento que se alcanza el límite de 10 psi del regulador de baja presión, se pasa a trabajar con el regulador de alta presión, capaz de funcionar hasta un máximo de 100 psi.

Para cada *plug* es necesario tomar 5 medidas, obteniéndose 5 puntos que permiten determinar la recta de regresión verde representada en la Figura 3.21 y conocer, por tanto, la permeabilidad Klinkenberg buscada. Se debe tratar que estas medidas se tomen a intervalos de presión similares para garantizar la bondad de los valores obtenidos.

Esta rutina deberá repetirse con cada muestra cuya permeabilidad se quiera determinar.

3.5 Resultados y discusión

3.5.1 Densidad

La **densidad de esqueleto** (ρ_{esq} o ρ_{He}) de cada una de las probetas extraídas de las muestras tomadas del Miembro Dolomítico de la Formación Boñar se recoge en la Tabla 3.9. Se observa que todas ellas se encuentran en torno a $2,8 \text{ g/cm}^3$, valor próximo a la densidad del mineral dolomita, constituyente principal de las dolomías o calizas con cierto grado de dolomitización. Como este es el caso de las muestras consideradas, este hecho apoya la validez de los resultados obtenidos.

Los documentos generados por el software asociado al picnómetro con las condiciones particulares para cada medida realizada, se recogen en una serie de figuras en el apartado “Anexo I: medidas del picnómetro” del presente Trabajo Fin de Grado.

Tabla 3.9 Resultados medida de densidad con picnómetro de helio

Muestra	Masa (m) [g]	Volumen de helio o de esqueleto (V_{He}) [cm ³]	Densidad de helio o de esqueleto (ρ_{He}) [g/cm ³]
BM4-1-1	115,32	40,53	2,84
BM4-1-2	141,51	49,74	2,85
BM4-1-3	107,47	37,79	2,84
BM4-2-1	128,74	45,50	2,83
BM4-2-2	151,13	53,44	2,83
BM4-2-3	138,68	49,03	2,83
BM4-3-1	150,15	52,89	2,84
BM4-3-2	129,25	45,40	2,85
BM4-3-3	130,17	45,94	2,83
BM4-4-1	103,46	36,93	2,80
BM4-4-2	126,33	44,91	2,81
BM4-4-3	95,47	34,28	2,79
BM4-4-4	87,44	31,21	2,80
BM4-5-1	86,05	30,73	2,80
BM4-5-2	122,89	43,80	2,81
BM4-5-3	129,21	45,90	2,81

Asimismo, en la Tabla 3.10 y en la Figura 3.24 se indican los valores medios de densidades de esqueleto de cada una de las muestras y la densidad media del Miembro 4.

Con ello, se tiene que el Miembro Dolomítico de la Formación Boñar tiene una densidad media de **$2,82 \text{ g/cm}^3$** , con una desviación estándar de 0,02.

Tabla 3.10 Resumen densidad de esqueleto media para el Miembro Dolomítico de la Fm. Boñar

Muestra	ρ_{He} muestra [g/cm ³]	Desviación estándar muestra	ρ_{He} miembro 4 [g/cm ³]	Desviación estándar miembro 4
BM4-1	2,85	0,0008	2,82	0,02
BM4-2	2,83	0,0009		
BM4-3	2,84	0,0070		
BM4-4	2,80	0,0114		
BM4-5	2,81	0,0072		

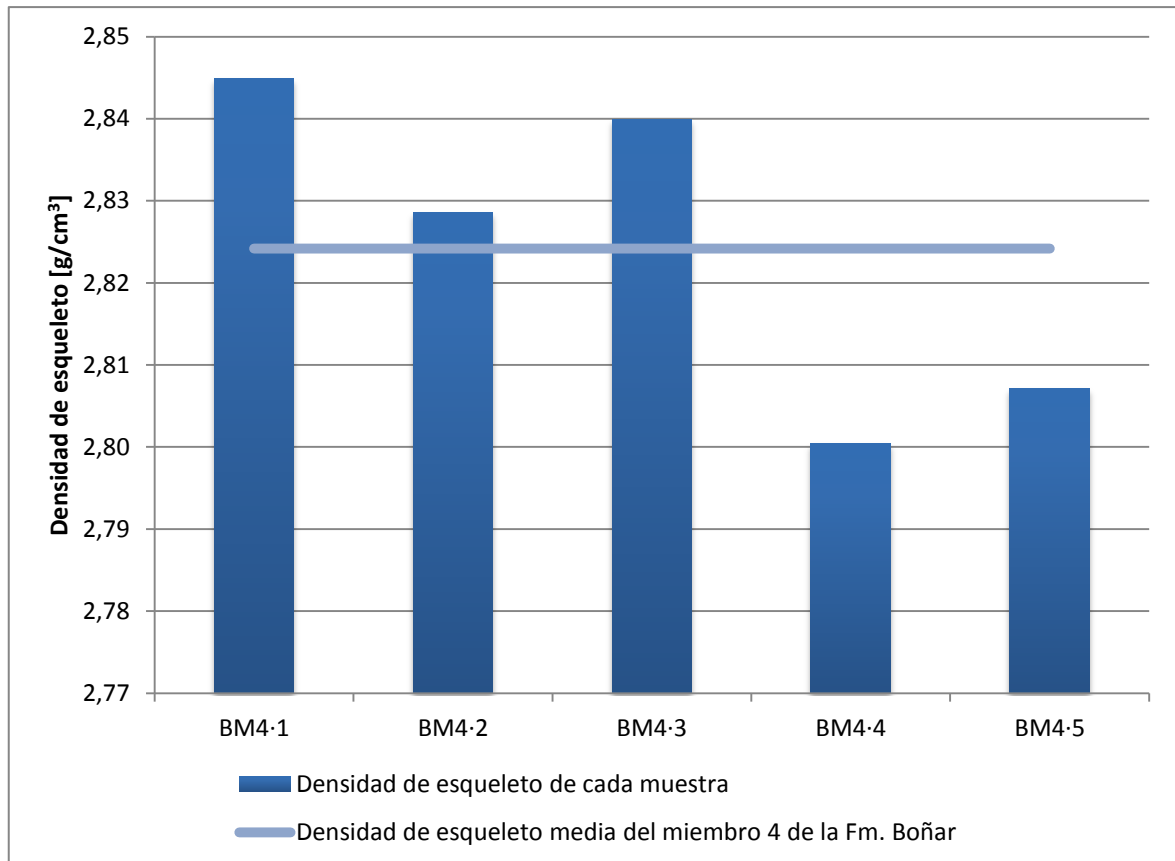


Figura 3.24 Densidad de esqueleto media de cada muestra y del Miembro Dolomítico de la Fm. Boñar

3.5.2 Porosidad

La **porosidad abierta** (ϕ_a) de cada una de las probetas extraídas de las muestras tomadas del Miembro Dolomítico de la Formación Boñar se recoge en la Tabla 3.11. Se observan valores que oscilan entre un mínimo de un 8% hasta un máximo de un 20 %, apreciándose una tendencia decreciente de muro a techo del miembro.

Asimismo, se observa una cierta heterogeneidad en la porosidad de los distintos *plugs* de la muestra BM4-4, de forma que:

- BM4-4-1 y BM4-4-2 presentan una porosidad abierta del entorno del 13%.

- BM4·4-3 y BM4·4-4 presentan una porosidad abierta del entorno del 11%.

Esta variación puede explicarse por el hecho de que cada par de probetas cilíndricas se han extraído de un bloque distinto. Por otra parte, la diferencia existente (2%) no es significativa.

Asimismo, se observa en la muestra BM4·5 una diferencia notable de porosidad abierta entre los *plugs* BM4·5-1 y BM4·5-2 ($8\% < \phi_a < 9\%$) y BM4·5-3 ($\phi_a \approx 12\%$). Este hecho se puede explicar por la existencia de fisuraciones y de una mayor porosidad apreciable a simple vista en esta probeta. Consecuentemente, cabe destacar la heterogeneidad observada en la litología predominante en este nivel del miembro 4, con valores de porosidad variables.

Tabla 3.11 Resultados medida de porosidad con picnómetro de helio

Muestra	D_1 [mm]	D_2 [mm]	L_1 [mm]	L_2 [mm]	D [mm]	L [mm]	m [g]	V_{ap} [cm ³]	V_{He} [cm ³]	ρ_{He} [$\frac{g}{cm^3}$]	V_p [cm ³]	ϕ_a [%]
BM4-1-1	37,15	37,13	46,88	46,86	37,14	46,87	115,32	50,78	40,53	2,85	10,25	20,18
BM4-1-2	37,25	37,20	57,80	57,88	37,23	57,84	141,51	62,95	49,74	2,85	13,21	20,99
BM4-1-3	37,12	37,17	43,99	43,96	37,15	43,98	107,47	47,65	37,79	2,84	9,86	20,70
BM4-2-1	37,12	37,18	51,35	51,36	37,15	51,36	128,74	55,67	45,50	2,83	10,17	18,27
BM4-2-2	37,10	37,15	60,12	60,19	37,13	60,16	151,13	65,12	53,44	2,83	11,67	17,93
BM4-2-3	37,06	37,04	55,65	55,40	37,05	55,53	138,68	59,86	49,03	2,83	10,83	18,09
BM4-3-1	37,15	37,18	59,22	59,09	37,17	59,16	150,15	64,17	52,89	2,84	11,29	17,59
BM4-3-2	37,10	37,13	51,50	51,32	37,12	51,41	129,25	55,62	45,40	2,85	10,23	18,38
BM4-3-3	36,99	37,06	51,84	51,79	37,03	51,82	130,17	55,79	45,94	2,83	9,84	17,65
BM4-4-1	37,15	37,16	39,05	39,47	37,16	39,26	103,46	42,57	36,93	2,80	5,64	13,25
BM4-4-2	37,10	37,24	47,78	47,94	37,17	47,86	126,33	51,93	44,91	2,81	7,03	13,53
BM4-4-3	37,23	37,15	35,62	35,55	37,19	35,59	95,47	38,66	34,28	2,79	4,38	11,33
BM4-4-4	37,28	37,18	32,51	32,58	37,23	32,55	87,44	35,43	31,21	2,80	4,22	11,90
BM4-5-1	37,14	37,16	30,86	30,95	37,15	30,91	86,05	33,50	30,73	2,80	2,77	8,28
BM4-5-2	37,18	37,32	44,59	44,60	37,25	44,60	122,88	48,60	43,80	2,81	4,80	9,88
BM4-5-3	37,19	37,22	48,55	48,47	37,21	48,51	129,21	52,74	45,90	2,81	6,83	12,96

Asimismo, en la Tabla 3.12 y en la Figura 3.25 se indican los valores medios de porosidad de cada una de las muestras y la porosidad media del Miembro 4.

Con ello, se tiene que el Miembro Dolomítico de la Formación Boñar tiene una porosidad abierta media del **16,10%**, con una desviación estándar de 4,09.

Tabla 3.12 Resumen porosidad abierta media para el Miembro Dolomítico de la Fm. Boñar

Muestra	ϕ_a muestra [%]	Desviación estándar muestra	ϕ_a miembro 4 [%]	Desviación estándar miembro 4
BM4-1	20,62	0,41	16,10	4,09
BM4-2	18,10	0,17		
BM4-3	17,87	0,44		
BM4-4	13,53	1,06		
BM4-5	10,38	2,38		

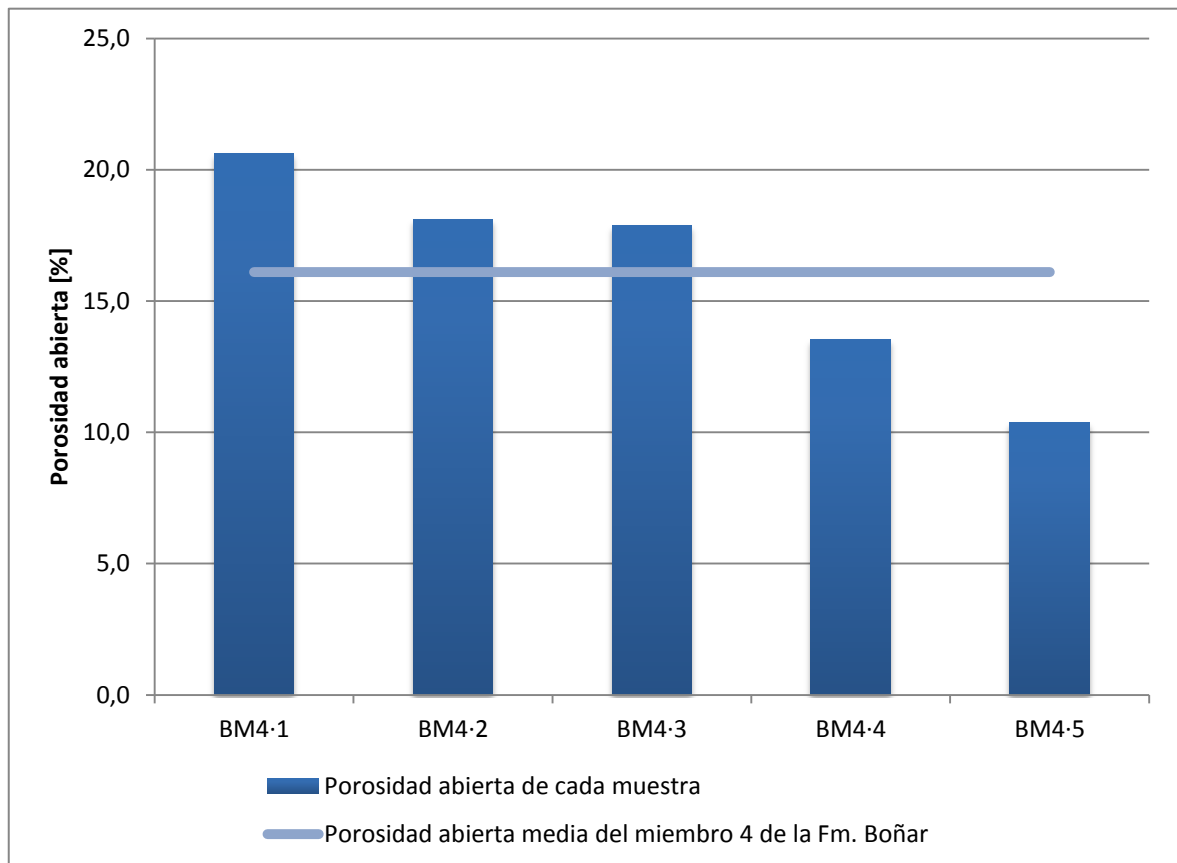


Figura 3.25 Porosidad abierta media de cada muestra y del Miembro Dolomítico de la Fm. Boñar

3.5.3 Permeabilidad

La **permeabilidad Klinkenberg** (k_{∞}) de cada una de las probetas extraídas de las muestras tomadas del Miembro Dolomítico de la Formación Boñar se recoge en la Tabla 3.13. Para un mayor detalle, en el apartado “Anexo II: medidas del permeámetro” se indican los valores obtenidos en cada una de las cinco medidas a distintas presiones promedio

realizadas en el permeámetro para determinar el valor de permeabilidad Klinkenberg buscado. En este apartado se adjuntan también las gráficas X-Y (inverso de la presión promedio–permeabilidad medida) para cada uno de los *plugs*.

Se observan valores por lo general bajos, variando entre 0,01 mD y 0,5 mD. En el caso de la muestra BM4-5, con permeabilidades del entorno de los 0,03 mD para los *plugs* BM4-5-1 y BM4-5-2, se tiene una permeabilidad un orden de magnitud superior para BM4-5-3 (0,35 mD). Este hecho puede deberse a la existencia de una pequeña fisura apreciable a simple vista, y a una textura más porosa. Por otra parte, también indica la gran variabilidad de la litología predominante en este nivel dentro del Miembro Dolomítico de la Formación Boñar, donde aparecen combinadas zonas con permeabilidad baja con regiones en las que grietas y fisuras han aumentado la permeabilidad primaria.

Tabla 3.13 Resultados globales de la medida de la permeabilidad con picnómetro de helio

Muestra	Permeabilidad Klinkenberg (k_{∞}) [mD]
BM4-1-1	0,51
BM4-1-2	0,52
BM4-1-3	0,52
BM4-2-1	0,11
BM4-2-2	0,10
BM4-2-3	0,09
BM4-3-1	0,12
BM4-3-2	0,13
BM4-3-3	0,20
BM4-4-1	0,02
BM4-4-2	0,02
BM4-4-3	0,01
BM4-4-4	0,01
BM4-5-1	0,03
BM4-5-2	0,03
BM4-5-3	0,35

Asimismo, en la Tabla 3.14 y en la Figura 3.26 se indican los valores medios de permeabilidad Klinkenberg de cada una de las muestras y la permeabilidad Klinkenberg media del Miembro 4.

Con ello, se tiene que el Miembro Dolomítico de la Formación Boñar tiene una permeabilidad Klinkenberg media de **0,20 mD**, con una desviación estándar de 0,19.

Tabla 3.14 Resumen permeabilidad Klinkenberg media para el Miembro Dolomítico de la Fm. Boñar

Muestra	k_{∞} muestra [mD]	Desviación estándar muestra	k_{∞} miembro 4 [mD]	Desviación estándar miembro 4
BM4-1	0,52	0,0088	0,20	0,19
BM4-2	0,10	0,0072		
BM4-3	0,17	0,0027		
BM4-4	0,01	0,0027		
BM4-5	0,13	0,1847		

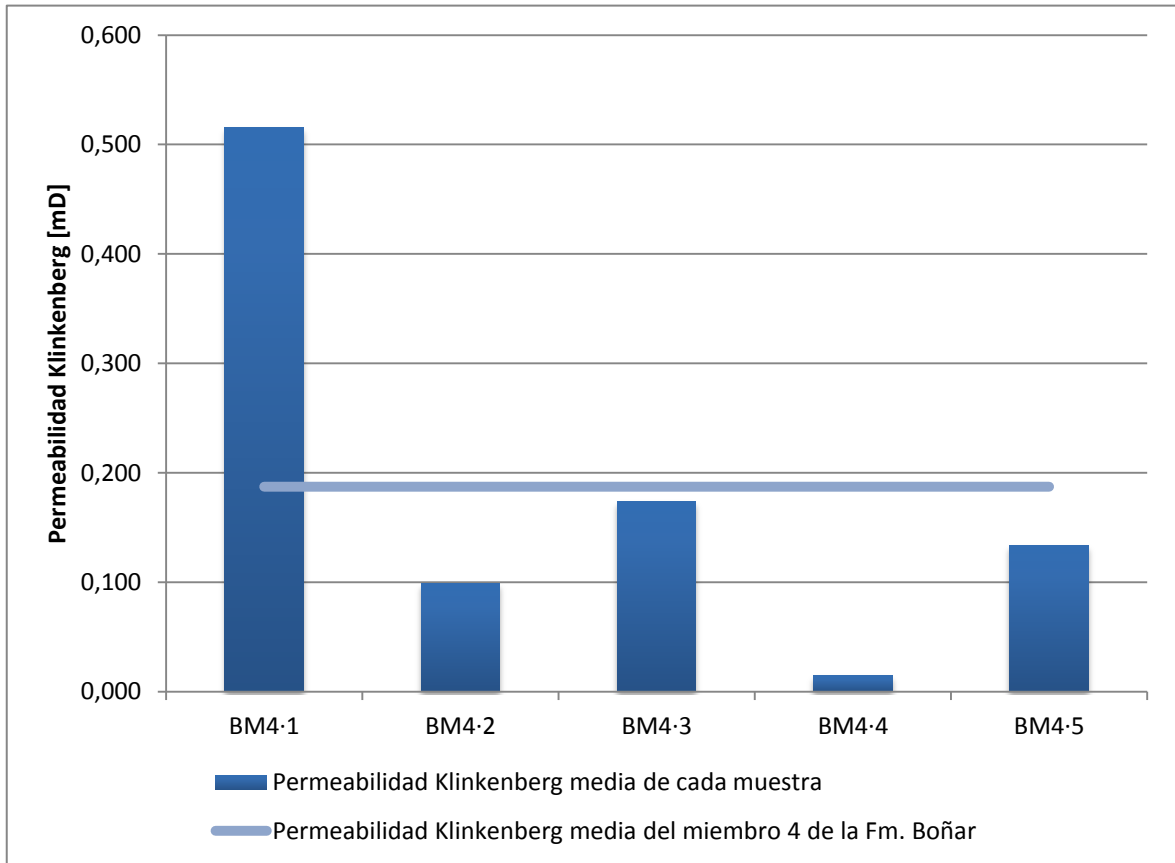


Figura 3.26 Permeabilidad Klinkenberg media de cada muestra y del Miembro Dolomítico de la Fm. Boñar

4 Conclusiones y recomendaciones

A continuación se exponen las principales conclusiones que se pueden extraer en relación tanto a la metodología utilizada como a los resultados obtenidos.

En primer lugar, se puede afirmar que cada una de las subunidades en las que se ha dividido el Miembro 4 de la Formación Boñar para su estudio son homogéneas. En efecto, salvo en la muestra BM4·5, que representa las litologías más cercanas al techo de la formación, los valores de densidad, porosidad y permeabilidad se repiten en cada uno de los *plugs* procedentes del mismo nivel estratigráfico. Por ello, se puede concluir que el número de *plugs* obtenidos por muestra ha sido el adecuado.

Sin embargo, si bien existe homogeneidad en cada subunidad considerada, el Miembro 4 en su conjunto es un miembro heterogéneo, con porosidades que varían entre el 8% y el 20% y permeabilidades desiguales entre los 0,01 mD y los 0,5 mD. Este hecho valida la decisión de muestrear distintas litologías que en campo se apreciaron distintas –por distintos motivos como su coloración o fracturación observada– confirmándose la traducción de estas diferencias en heterogeneidades en sus propiedades petrofísicas. A pesar de la heterogeneidad general del Miembro 4, la porosidad y permeabilidad de BM4·2 y BM4·3 son prácticamente idénticas (Tabla 3.11 y Tabla 3.13), por lo que en estudios posteriores podrían considerarse una sola unidad litológica.

El estudio realizado del Miembro 4 puede dar una idea de la potencialidad de la Formación Boñar en su conjunto para el almacenamiento de CO₂, ya que de acuerdo a la descripción litológica realizada por Gómez Fernández et al. (2003) este es el tramo en el que a priori las características de la roca podrían ser más favorables para este fin.

En cuanto a los resultados obtenidos, el proyecto europeo CO2Store (Chadwick et al. 2008) ha establecido, en un informe elaborado a partir de los datos recopilados en diversos proyectos de almacenamiento geológico en acuíferos salinos profundos, una serie de indicadores positivos e indicadores que deben ser tomados con cautela en cuanto a distintos parámetros de un reservorio (Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Indicadores positivos y que deben ser tomados con cautela (Chadwick et al. 2008)

Parámetro	Indicadores positivos	Indicadores tomados con cautela
Profundidad	>1000 m < 2500 m	< 800 m > 2500 m
Potencia	> 50 m	< 20 m
Porosidad	> 20%	< 10%
Permeabilidad	> 500 mD	< 200 mD
Estratigrafía	Uniforme	Heterogeneidades

La profundidad de la Formación Boñar se estima suficiente, al encontrarse en diversos sondeos realizados siempre por debajo de los 1000 m y por encima de los 2000 m (Hurtado Bezos 2010).

En cuanto a la potencia, de acuerdo a Gómez Fernández et al. (2003), la Formación Boñar alcanza en algunos tramos un espesor máximo de 300 m; por su parte, el Miembro 4 alcanza un espesor máximo de 95 m, siendo el tramo muestreado superior a los 50 m. Por tanto, este parámetro se sitúa dentro de los indicadores positivos de la Tabla 4.1.

Los valores de porosidad medidos son, por lo general, bastante buenos (entre 8% y 20%), manteniéndose dentro de un rango aceptable como posible reservorio.

A la vista de la Tabla 4.1, la permeabilidad es el principal factor limitante del Miembro 4 de la Formación Boñar como roca almacén. Los valores máximos de 0,5 mD obtenidos se sitúan muy lejos de los 200 mD que como mínimo se requieren para considerar la formación adecuada con cierta cautela.

Teniendo en cuenta lo anterior, se puede concluir que para la determinación de la capacidad de almacenamiento de una formación geológica en general –y de un acuífero salino en particular– la ecuación (1.9) puede dar una idea errónea, al solo considerar la porosidad y no la permeabilidad.

En este sentido, en el caso estudiado en el presente Trabajo Fin de Grado se ha observado una relación entre los valores obtenidos de porosidad y permeabilidad, de manera que aquellos *plugs* con una porosidad más alta presentan también una permeabilidad más elevada; si bien valores altos de porosidad no vienen asociados necesariamente con valores elevados de permeabilidad, por lo que una formación geológica que de acuerdo a la ecuación (1.9) sería adecuada, en realidad no lo es tanto.

En definitiva, los resultados obtenidos se consideran lo suficientemente representativos como para afirmar que la Formación Boñar no es adecuada como reservorio de CO₂, si bien cualquier estimación para establecer proyectos a escala industrial debería incluir estudios del resto de los miembros de la formación que en el presente Trabajo Fin de Grado no han sido considerados.

Agradecimientos

El presente trabajo Fin de Grado se ha desarrollado gracias a una estancia práctica en el Centro de Desarrollo de Tecnologías de Captura de CO₂ (Fundación Ciudad de la Energía) financiada por una beca del Instituto CIUDEN-ULE.

Quiero agradecer toda la ayuda recibida por parte de la Universidad de León, en especial de los profesores del Departamento de Tecnología Minera, Topográfica y de Estructuras; de la Fundación Ciudad de la Energía y de todas las personas que de una u otra manera han contribuido a la conclusión satisfactoria este proyecto: a Fernando Gómez, mi tutor académico; Timea Kovács, mi cotutora en CIUDEN y Antonio Herrero, que colaboró activamente en la campaña de muestreo realizada.

Muchas gracias a todos.

Lista de referencias

ABÓS GRACIA, H.L., et al., 2012. *Almacenamiento de CO₂: tecnologías, oportunidades y expectativas*. 1ª ed. Madrid: Plataforma Tecnológica Española del CO₂.

AENOR., 2007. *Norma UNE-EN 1936:2007. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total*.

ALONSO, F.J., 2009. *Técnicas de estudio de rocas carbonatadas*. Departamento de Geología. Universidad de Oviedo.

ALONSO, J.L., 1989. Síntesis cartográfica de la región del Manto del Esla. *Trabajos de geología*, vol. 18, pp. 155-163 ISSN 0474-9588.

ARBIZU, M., FARIAS, P., MÉNDEZ-BEDIA, I. y VALDERRÁBANO, J., 2008. *La región del Cabo de Peñas*. Consejería de Educación y Ciencia del Principado de Asturias ed., ISBN 978-84-691-2368-3.

CARRERA, J., 2013. *Caracterización de reservorios (geoquímica y geohidráulica). Almacenamiento Geológico de CO₂*. Curso en tecnologías CAC, Universidad de León y CIUDEN ed.

CHADWICK, A., et al., 2008. Best practice for the storage of CO₂ in saline aquifers - observations and guidelines from the SACS and CO₂STORE projects. *British geological survey occasional publication*, vol. 14, pp. 267.

CORTÉS, V.J., 2013. *Captura, transporte y almacenamiento de CO₂: retos, coyuntura y panorama internacionales*. Curso en tecnologías CAC, Universidad de León y CIUDEN ed.

DUNHAM, R.J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional textures. *Classification of carbonate rocks, A symposium*, pp. 108-121.

EVERS, H.J., 1967. *Geology of the Leonides Between the Bernesga and Porma Rivers, Cantabrian Mountams, NW Spain*. Leidse Geologische Mededelingen ed., Drukkerij J. J. Groen.

FOLK, R.L., 1962. Spectral subdivision of limestone types. En: W.E. HAM ed., *Classification of carbonate rocks*.AAPG Special Volumes, pp. 62-84.

GARCÍA LOBÓN, J.L., et al., 2010. *Plan de selección y caracterización de áreas y estructuras favorables para el almacenamiento geológico de CO₂ en España: Resumen Ejecutivo*. Madrid: IGME.

GÓMEZ FERNÁNDEZ, F., BAHAMONDE RIONDA, J.R. y MÉNDEZ CECILIA, A., 2003. La Formación Boñar (Cretácico Superior, Norte de León): estratigrafía, geoquímica y potencial productor de roca ornamental. *Revista de la sociedad geológica de españa*, vol. 16, n. 1, pp. 61-71.

HURTADO BEZOS, A., 2010. *Metodología para la estimación regional de la capacidad de almacenamiento de CO₂ en formaciones permeables profundas y sus incertidumbres*. Universidad de León, Cátedra Hunosa.

International Energy Agency., 2012. *World Energy Outlook 2012*. ISBN 978-92-64-18084-0.

International Energy Agency., 2013a. *Slide 1 - 131112_WEO2013_Presentation.pdf*. [Consulta: 5/9/2014].

International Energy Agency., 2013b. *Slide 2 - eco_co2_mme_levina.pdf*. [Consulta: 5/9/2014].

International Energy Agency., 2013c. *Technology Roadmap: Carbon capture and storage*.

IPCC., 2007. *Fourth Assessment Report of the IPCC*. Cambridge, UK.: Cambridge University Press.

KAMPMAN, N., BICKLE, M., WIGLEY, M. y DUBACQ, B., 2014. Fluid flow and CO₂ fluid mineral interactions during CO₂ storage in sedimentary basins. *Chemical geology*, 3/13, vol. 369, n. 0, pp. 22-50. ISSN 0009-2541.

LE QUÉRÉ, C., et al., 2013. Global carbon budget 2013. *Earth syst.sci.data discuss.*, 11/19, vol. 6, n. 2, pp. 689-760 ISSN 1866-3591. DOI 10.5194/essdd-6-689-2013.

LINDHOLM, R.C. y FINKELMAN, R.B., 1972. Calcite staining: semi-quantitative determination of ferrous iron. *Journal of sedimentary petrology*, vol. 42, pp. 239-242.

METZ, B., et al., 2005. *Carbon Dioxide Capture and Storage: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Canada: Cambridge University Press.

SANTIAGO BUEY, C.d. y RAYA GARCÍA, M., 2008. Análisis del peso específico y porosidad de materiales porosos mediante picnometría de helio. *Ingeniería civil*, n. 151, pp. 95-103. ISSN 0213-8468.

TIAB, D. y DONALDSON, E.C., 2004. Chapter 3 - Porosity and Permeability. En: D. TIAB y E.C. DONALDSON eds., *Petrophysics (Second Edition)*. Burlington: Gulf Professional Publishing, pp. 87-202. ISBN 9780750677110.

U.S. Department of Energy., 2007. *Carbon Sequestration Atlas of the United States and Canada*. Capacity and Fairways Subgroup of the Geologic Working Group of the DOE Regional Carbon Sequestration Partnerships ed.

VALLE, L.M., 2013. *Mecanismos trampa del CO₂ en almacenes subterráneos*. Curso en tecnologías CAC, Universidad de León y CIUDEN ed.

ZAPATERO RODRÍGUEZ, M.Á, et al., 2009. *Proyecto Geocapacity. Estimación de la capacidad europea para el almacenamiento de CO₂. Caso español*. Madrid: IGME.

Anexos

Anexo I: medidas del picnómetro



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Wed May 28 10:56:04 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: EM41-1
 Weight: 115.3236 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.2 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.1161 %
 Average Volume: 40.5309 cc
 Volume Std. Dev.: 0.0527 cc
 Average Density: 2.8453 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0037 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.1301 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	40.4603	2.8503
2	40.5453	2.8443
3	40.5871	2.8414



QUANTACHROME CORPORATION
Ultracyc 1200e V4.02
Analysis Report

Wed May 28 11:40:33 2014
User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: EM41-2
Weight: 141.5143 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
V Added - Large: 80.8521 cc
V Cell: 150.8287 cc
Analysis Temperature: 20.4 C
Target Pressure: 19.0 psig
Type of gas used: HELIUM
Equilibration Time: Auto
Flow Purge: 1.0 min.
Maximum Runs: 3
Number Of Runs Averaged: 3
Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.1807 %
Average Volume: 49.7531 cc
Volume Std. Dev.: 0.1001 cc
Average Density: 2.8443 g/cc
Density Std. Dev.: 0.0057 g/cc
Coefficient of Variation: 0.2012 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	49.6182	2.8521
2	49.7832	2.8426
3	49.8578	2.8384



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Wed May 28 12:22:10 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: EM41-3
 Weight: 107.4696 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.4 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.0844 %
 Average Volume: 37.7893 cc
 Volume Std. Dev.: 0.0358 cc
 Average Density: 2.8439 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0027 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.0948 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	37.7415	2.8475
2	37.7987	2.8432
3	37.8277	2.8410



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Wed May 28 12:56:47 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: EM42-1
 Weight: 128.7387 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.4 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.1681 %
 Average Volume: 45.4964 cc
 Volume Std. Dev.: 0.0844 cc
 Average Density: 2.8296 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0053 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.1855 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	45.3817	2.8368
2	45.5251	2.8279
3	45.5823	2.8243



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Wed May 28 13:34:00 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: EM42-2
 Weight: 151.1274 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.5 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.3014 %
 Average Volume: 53.4422 cc
 Volume Std. Dev.: 0.1741 cc
 Average Density: 2.8279 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0092 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.3258 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	53.2006	2.8407
2	53.5216	2.8237
3	53.6042	2.8193



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Wed May 28 14:26:09 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: BM42-3
 Weight: 138.6849 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.5 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.2803 %
 Average Volume: 49.0334 cc
 Volume Std. Dev.: 0.1546 cc
 Average Density: 2.8284 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0089 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.3153 %

 Run Data

RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	48.8273	2.8403
2	49.0734	2.8261
3	49.1996	2.8188



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Wed May 28 15:09:25 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: EM43-1
 Weight: 150.1492 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.5 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.0966 %
 Average Volume: 52.8852 cc
 Volume Std. Dev.: 0.0561 cc
 Average Density: 2.8392 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0030 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.1060 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	52.8086	2.8433
2	52.9061	2.8380
3	52.9411	2.8362



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Wed May 28 15:43:29 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: EM43-2
 Weight: 129.2533 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.4 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.1843 %
 Average Volume: 45.3952 cc
 Volume Std. Dev.: 0.0911 cc
 Average Density: 2.8473 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0057 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.2006 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	45.2697	2.8552
2	45.4329	2.8449
3	45.4829	2.8418



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Wed May 28 16:20:14 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: EM43-3
 Weight: 130.1730 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.4 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.3484 %
 Average Volume: 45.9430 cc
 Volume Std. Dev.: 0.1832 cc
 Average Density: 2.8334 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0113 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.3988 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	45.7387	2.8460
2	46.1832	2.8186
3	45.9072	2.8356



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Wed May 28 17:02:07 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: EM44-1
 Weight: 103.4552 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.5 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.0366 %
 Average Volume: 36.9291 cc
 Volume Std. Dev.: 0.0150 cc
 Average Density: 2.8015 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0011 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.0405 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	36.9138	2.8026
2	36.9243	2.8018
3	36.9494	2.7999



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Wed May 28 17:38:45 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: BM44-2
 Weight: 126.3284 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.5 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.4681 %
 Average Volume: 44.9068 cc
 Volume Std. Dev.: 0.2378 cc
 Average Density: 2.8131 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0149 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.5296 %

 Run Data

RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	44.6478	2.8294
2	45.2221	2.7935
3	44.8504	2.8167



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Wed May 28 18:12:29 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: EM44-3
 Weight: 95.4740 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.4 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.7910 %
 Average Volume: 34.2755 cc
 Volume Std. Dev.: 0.3200 cc
 Average Density: 2.7855 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0260 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.9337 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	33.9002	2.8163
2	34.6822	2.7528
3	34.2441	2.7880



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Wed May 28 18:48:13 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: EM44-4
 Weight: 87.4411 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.5 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.2954 %
 Average Volume: 31.2012 cc
 Volume Std. Dev.: 0.1015 cc
 Average Density: 2.8025 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0091 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.3253 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	31.3394	2.7901
2	31.0987	2.8117
3	31.1654	2.8057



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Thu May 29 10:21:06 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: EM45-1
 Weight: 86.0504 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.1 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.0497 %
 Average Volume: 30.7250 cc
 Volume Std. Dev.: 0.0162 cc
 Average Density: 2.8007 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0015 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.0528 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	30.7373	2.7995
2	30.7021	2.8028
3	30.7356	2.7997



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Thu May 29 11:12:18 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: EM45-2
 Weight: 122.8788 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.2 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.0462 %
 Average Volume: 43.7957 cc
 Volume Std. Dev.: 0.0230 cc
 Average Density: 2.8057 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0015 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.0525 %

Run Data		
RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	43.8261	2.8038
2	43.7908	2.8060
3	43.7704	2.8074



QUANTACHROME CORPORATION
 Ultrapyc 1200e V4.02
 Analysis Report

Thu May 29 13:04:27 2014
 User ID: 1274

Sample Parameters

Sample ID: BM45-3
 Weight: 129.2116 g

Analysis Parameters

Cell Size - Large
 V Added - Large: 80.8521 cc
 V Cell: 150.8287 cc
 Analysis Temperature: 20.3 C
 Target Pressure: 19.0 psig
 Type of gas used: HELIUM
 Equilibration Time: Auto
 Flow Purge: 1.0 min.
 Maximum Runs: 3
 Number Of Runs Averaged: 3
 Deviation Requested: 0.0050 %

Analysis Results

Deviation Achieved: 0.0670 %
 Average Volume: 45.9040 cc
 Volume Std. Dev.: 0.0328 cc
 Average Density: 2.8148 g/cc
 Density Std. Dev.: 0.0020 g/cc
 Coefficient of Variation: 0.0715 %

 Run Data

RUN	VOLUME (cc)	DENSITY (g/cc)
1	45.8765	2.8165
2	45.8855	2.8160
3	45.9502	2.8120

Anexo I - P Medida densidad de esqueleto muestra BM4-5-3 con picnómetro de helio

Anexo II: medidas del permeámetro

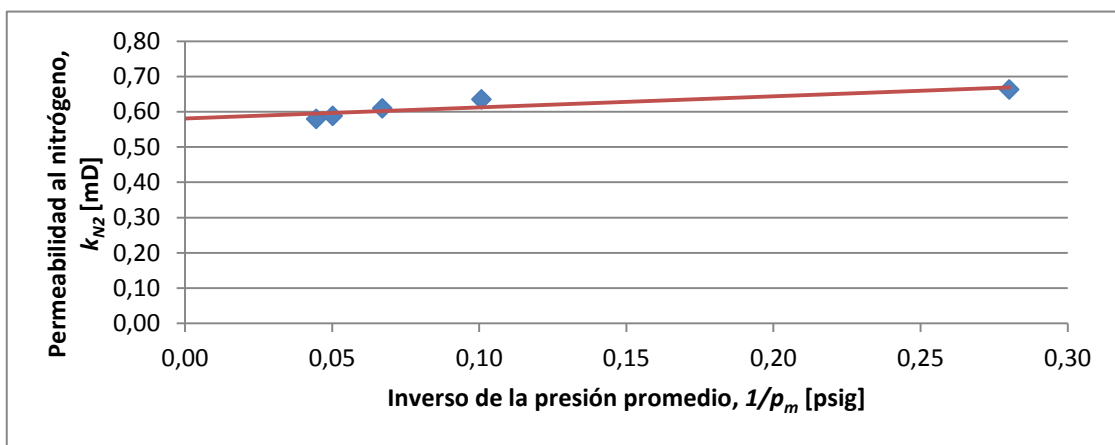
Anexo II - A Resultados de cada medida de permeabilidad con picnómetro de helio

Muestra	Diámetro [mm]	Longitud [mm]	Presión atmosférica [psi]	Presión radial de confinamiento [psig] ³⁷	Presión a la entrada (p_1) [psig]	Flujo de N ₂ [$\frac{Ncm^3}{min}$] ³⁸	Permeabilidad al nitrógeno (k_{N_2}) [mD]	Permeabilidad Klinkenberg (k_{∞}) [mD]
BM41-1	37,14	46,87	14,38	400	7,14	2,861	0,6632	0,506
BM41-1	37,14	46,87	14,38	400	19,86	10,321	0,6351	
BM41-1	37,14	46,87	14,38	400	29,85	17,953	0,6097	
BM41-1	37,14	46,87	14,38	400	39,89	27,115	0,5883	
BM41-1	37,14	46,87	14,38	400	44,91	32,281	0,5797	
BM41-2	37,23	57,84	14,38	400	7,98	2,647	0,6583	0,517
BM41-2	37,23	57,84	14,38	400	14,76	5,696	0,6466	
BM41-2	37,23	57,84	14,38	400	24,92	11,432	0,6234	
BM41-2	37,23	57,84	14,38	400	34,94	18,387	0,6028	
BM41-2	37,23	57,84	14,38	400	45,06	26,649	0,5846	
BM41-3	37,15	43,98	14,31	400	20,33	12,442	0,7030	0,523
BM41-3	37,15	43,98	14,31	400	25,15	16,566	0,6896	
BM41-3	37,15	43,98	14,31	400	35,11	26,296	0,6616	
BM41-3	37,15	43,98	14,31	400	39,92	31,720	0,6524	
BM41-3	37,15	43,98	14,31	400	43,07	35,510	0,6466	
BM42-1	37,15	51,36	14,38	400	14,82	1,609	0,1625	0,105
BM42-1	37,15	51,36	14,38	400	24,93	3,166	0,1543	
BM42-1	37,15	51,36	14,38	400	39,94	6,071	0,1446	
BM42-1	37,15	51,36	14,38	400	49,83	8,238	0,1376	
BM42-1	37,15	51,36	14,38	400	60,00	10,772	0,1324	
BM42-2	37,13	60,16	14,38	400	14,88	1,235	0,1461	0,100
BM42-2	37,13	60,16	14,38	400	24,93	2,442	0,1403	
BM42-2	37,13	60,16	14,38	400	34,95	3,866	0,1337	
BM42-2	37,13	60,16	14,38	400	44,96	5,531	0,1286	
BM42-2	37,13	60,16	14,38	400	55,00	7,323	0,1227	
BM42-3	37,05	55,53	14,38	400	14,97	1,248	0,1364	0,091
BM42-3	37,05	55,53	14,38	400	25,09	2,482	0,1314	
BM42-3	37,05	55,53	14,38	400	34,96	3,884	0,1247	
BM42-3	37,05	55,53	14,38	400	45,00	5,514	0,1189	
BM42-3	37,05	55,53	14,38	400	55,04	7,348	0,1140	
BM43-1	37,17	59,16	14,29	400	14,64	1,325	0,1571	0,120
BM43-1	37,17	59,16	14,29	400	25,03	2,736	0,1530	
BM43-1	37,17	59,16	14,29	400	34,99	4,376	0,1478	
BM43-1	37,17	59,16	14,29	400	44,92	6,285	0,1432	

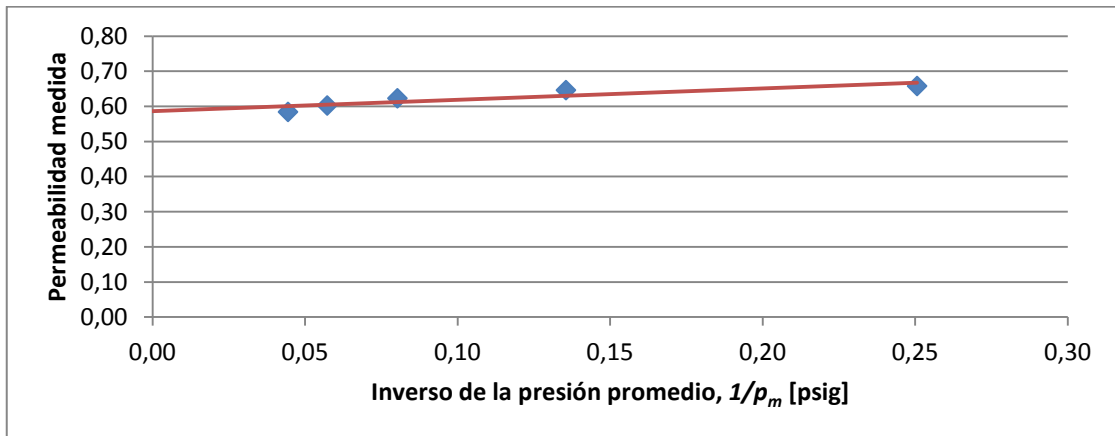
³⁷ Presión relativa.³⁸ Flujo en condiciones normales de presión y temperatura.

Muestra	Diámetro [mm]	Longitud [mm]	Presión atmosférica [psi]	Presión radial de confinamiento [psig] ³⁷	Presión a la entrada (p_1) [psig]	Flujo de N ₂ [$\frac{Ncm^3}{min}$] ³⁸	Permeabilidad al nitrógeno (k_{N_2}) [mD]	Permeabilidad Klinkenberg (k_{∞}) [mD]
BM43-1	37,17	59,16	14,29	400	55,05	8,420	0,1377	
BM43-2	37,12	51,41	14,29	400	14,89	2,613	0,2650	0,197
BM43-2	37,12	51,41	14,29	400	25,02	5,281	0,2589	
BM43-2	37,12	51,41	14,29	400	34,97	8,366	0,2478	
BM43-2	37,12	51,41	14,29	400	45,01	11,984	0,2384	
BM43-2	37,12	51,41	14,29	400	54,92	16,095	0,2313	
BM43-3	37,03	51,82	14,29	400	14,80	2,639	0,2748	0,204
BM43-3	37,03	51,82	14,29	400	25,00	5,348	0,2669	
BM43-3	37,03	51,82	14,29	400	35,02	8,512	0,2557	
BM43-3	37,03	51,82	14,29	400	45,02	12,241	0,2472	
BM43-3	37,03	51,82	14,29	400	55,12	16,533	0,2398	
BM44-1	37,16	39,26	14,38	400	31,10	0,858	0,0231	0,015
BM44-1	37,16	39,26	14,38	400	44,82	1,456	0,0221	
BM44-1	37,16	39,26	14,38	400	59,86	2,215	0,0209	
BM44-1	37,16	39,26	14,38	400	75,01	3,045	0,0196	
BM44-1	37,16	39,26	14,38	400	89,92	3,991	0,0188	
BM44-2	37,17	47,86	14,29	400	29,91	0,759	0,0266	0,018
BM44-2	37,17	47,86	14,29	400	39,99	1,132	0,0254	
BM44-2	37,17	47,86	14,29	400	49,97	1,559	0,0244	
BM44-2	37,17	47,86	14,29	400	60,04	2,064	0,0238	
BM44-2	37,17	47,86	14,29	400	70,51	2,591	0,0228	
BM44-3	37,19	35,59	14,43	400	40,38	1,01	0,0163	0,011
BM44-3	37,19	35,59	14,43	400	45,06	1,163	0,0157	
BM44-3	37,19	35,59	14,43	400	55,11	1,594	0,0155	
BM44-3	37,19	35,59	14,43	400	65,09	2,024	0,0149	
BM44-3	37,19	35,59	14,43	400	74,98	2,508	0,0145	
BM44-4	37,23	32,55	14,38	400	24,79	0,697	0,0215	0,014
BM44-4	37,23	32,55	14,38	400	39,92	1,386	0,0207	
BM44-4	37,23	32,55	14,38	400	54,88	2,163	0,0193	
BM44-4	37,23	32,55	14,38	400	70,00	3,089	0,0183	
BM44-4	37,23	32,55	14,38	400	84,92	4,104	0,0174	
BM45-1	37,15	30,91	14,31	400	25,04	1,249	0,0367	0,028
BM45-1	37,15	30,91	14,31	400	45,08	2,919	0,0346	
BM45-1	37,15	30,91	14,31	400	49,93	3,393	0,0341	
BM45-1	37,15	30,91	14,31	400	54,98	3,926	0,0336	
BM45-1	37,15	30,91	14,31	400	60,00	4,508	0,0334	
BM45-2	37,25	44,60	14,38	400	29,76	1,162	0,0375	0,026
BM45-2	37,25	44,60	14,38	400	44,96	2,113	0,0358	
BM45-2	37,25	44,60	14,38	400	59,81	3,181	0,0337	

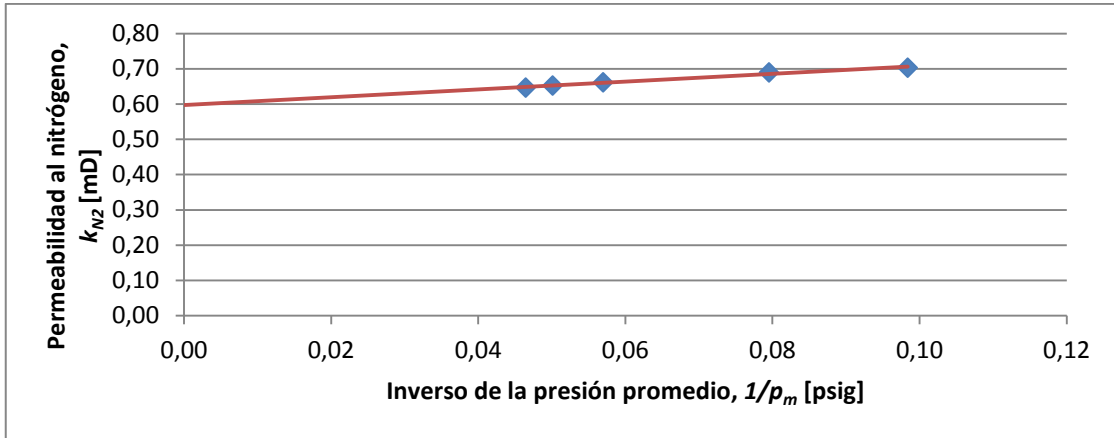
Muestra	Diámetro [mm]	Longitud [mm]	Presión atmosférica [psi]	Presión radial de confinamiento [psig] ³⁷	Presión a la entrada (p_1) [psig]	Flujo de N ₂ [$\frac{Ncm^3}{min}$] ³⁸	Permeabilidad al nitrógeno (k_{N_2}) [mD]	Permeabilidad Klinkenberg (k_{∞}) [mD]
BM45-2	37,25	44,60	14,38	400	74,80	4,503	0,0327	
BM45-2	37,25	44,60	14,38	400	89,84	5,989	0,0316	
BM45-3	37,21	48,51	14,29	400	14,88	5,035	0,4831	0,347
BM45-3	37,21	48,51	14,29	400	25,05	10,008	0,4622	
BM45-3	37,21	48,51	14,29	400	35,01	15,879	0,4431	
BM45-3	37,21	48,51	14,29	400	45,01	22,890	0,4293	
BM45-3	37,21	48,51	14,29	400	55,04	30,855	0,4165	



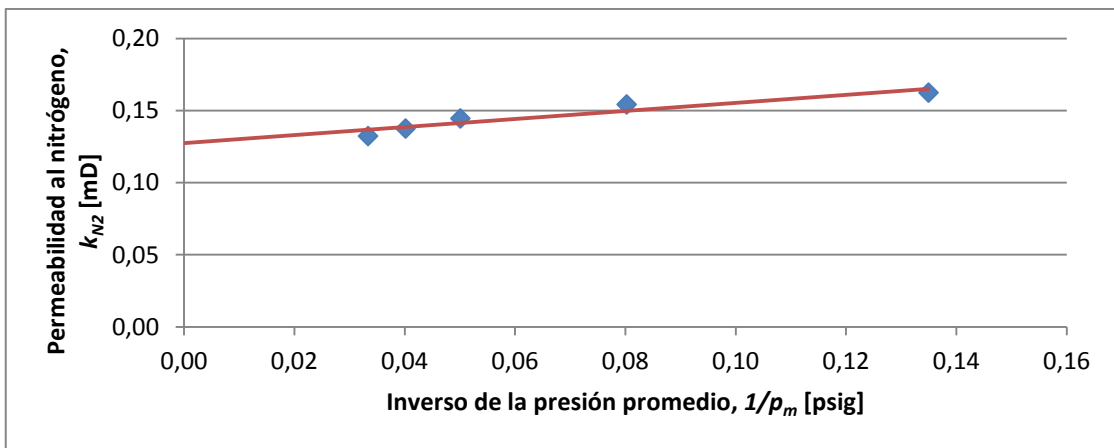
Anexo II - B Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-1-1



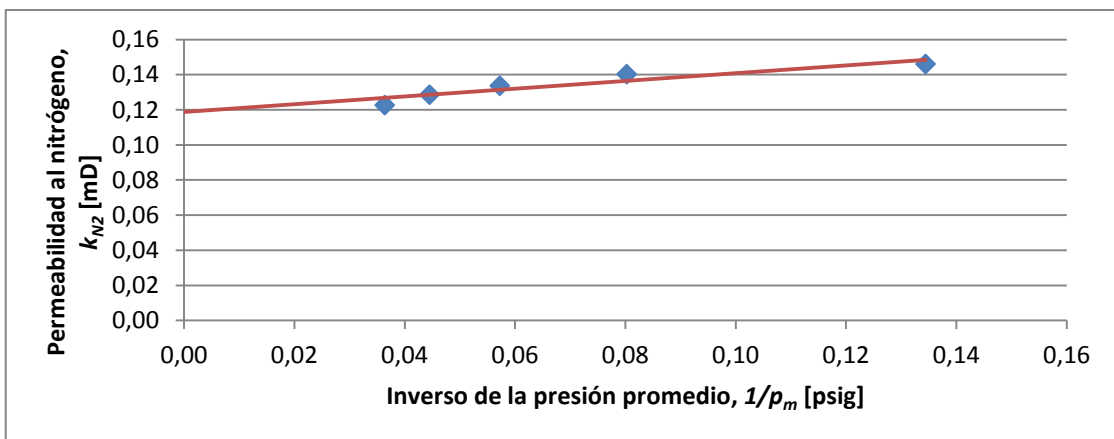
Anexo II - C Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-1-2



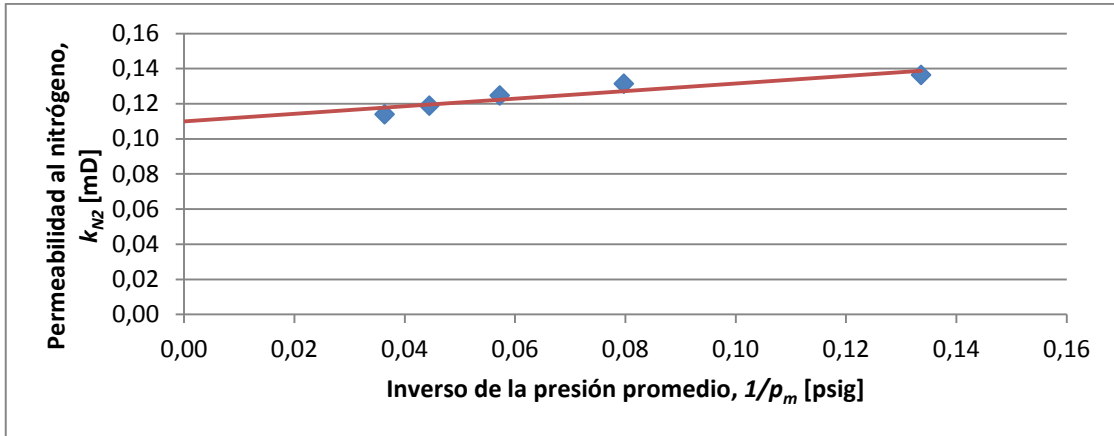
Anexo II - D Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-1-3



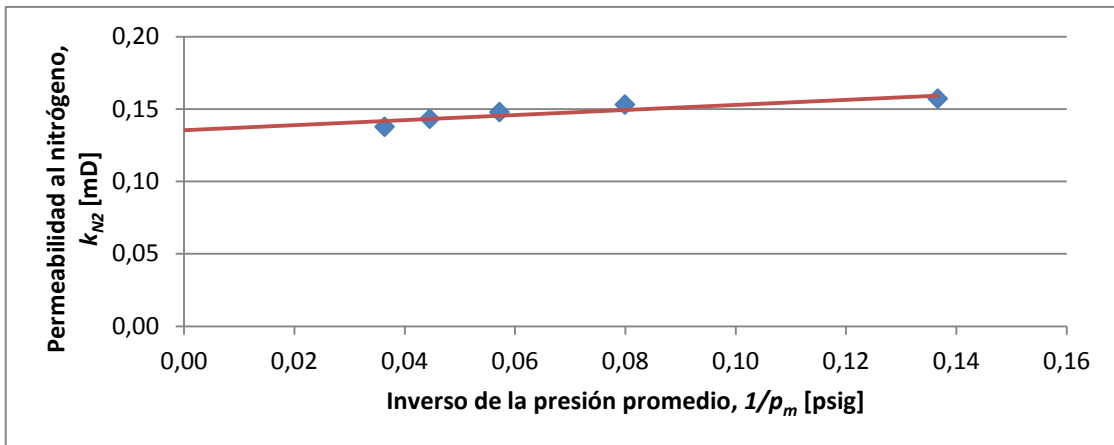
Anexo II - E Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-2-1



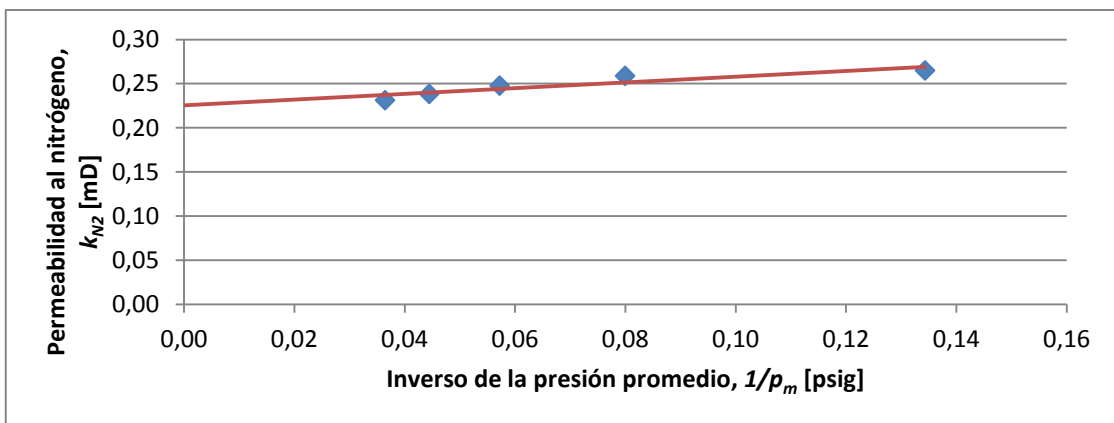
Anexo II - F Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-2-2



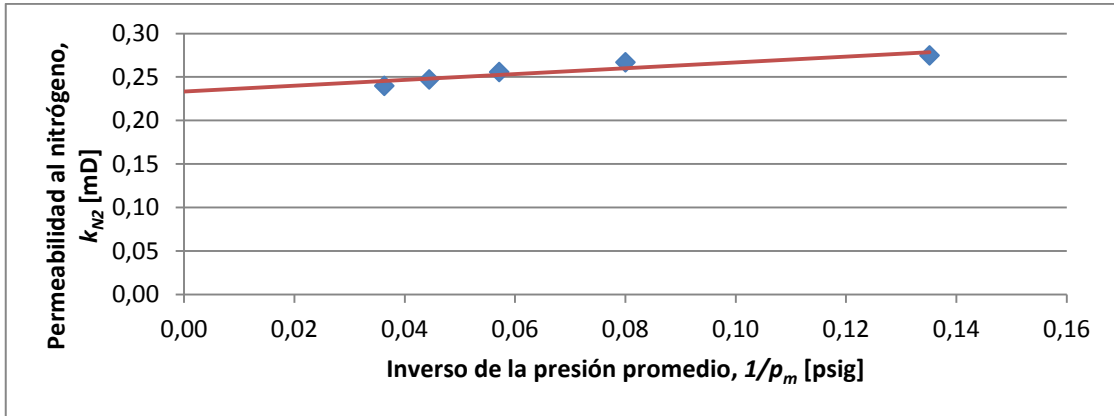
Anexo II - G Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-2-3



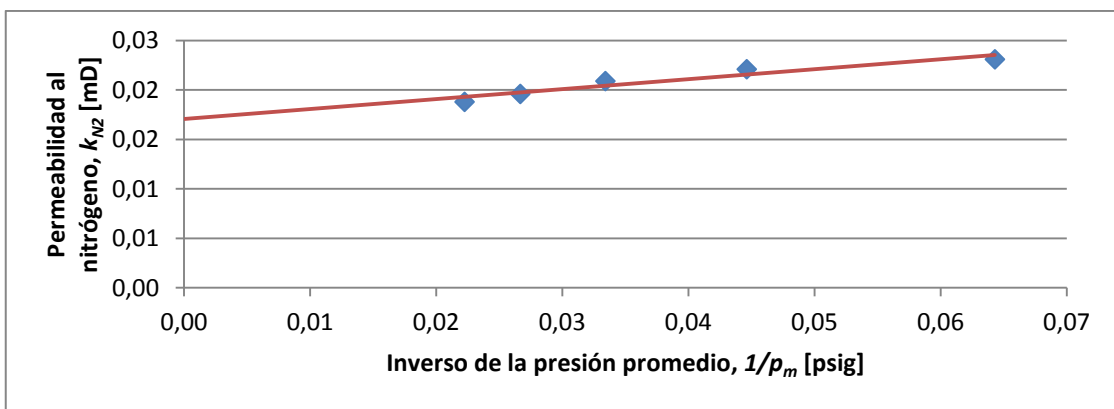
Anexo II - H Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-3-1



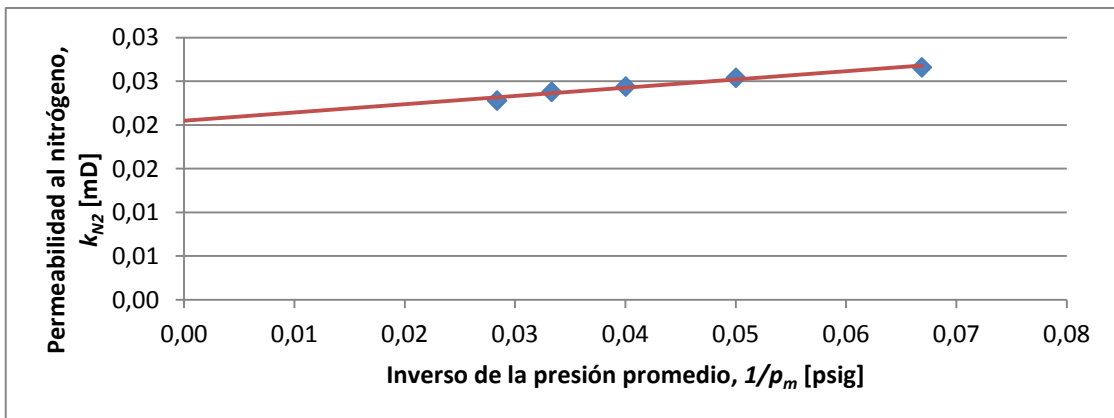
Anexo II - I Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-3-2



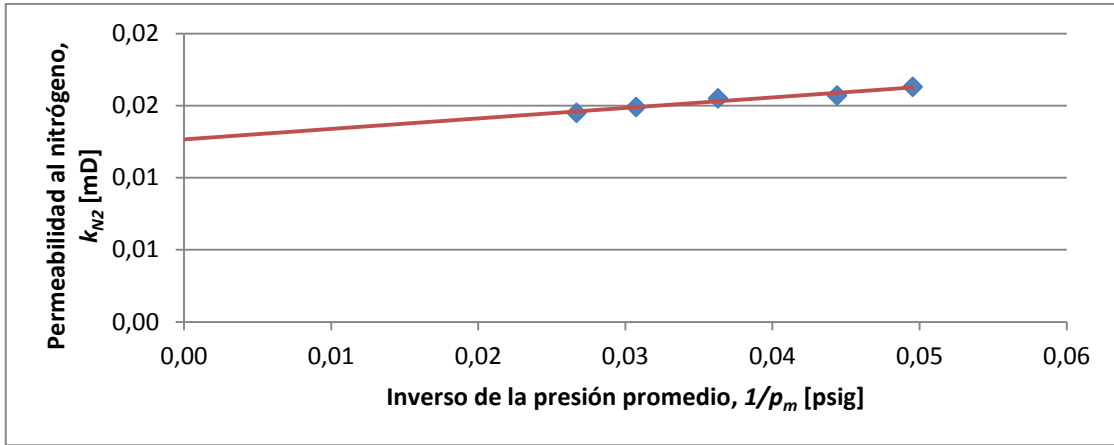
Anexo II - J Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-3-3



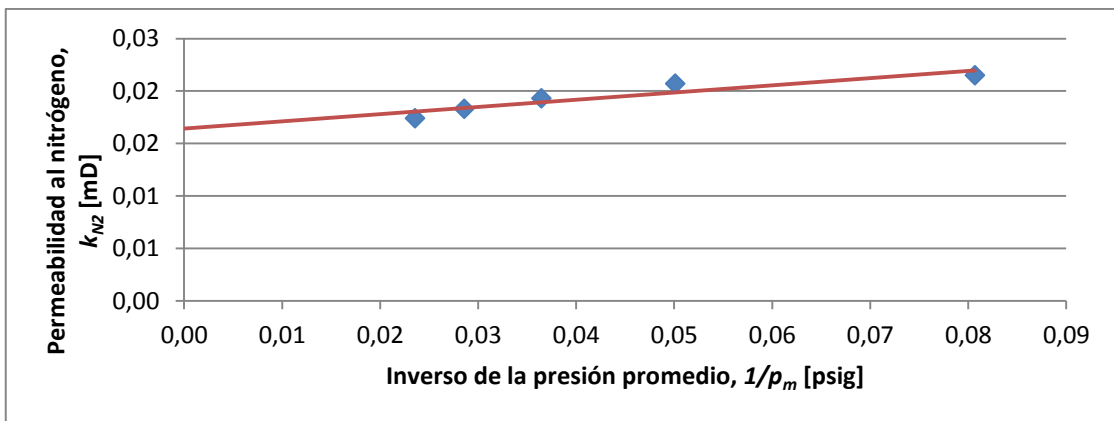
Anexo II - K Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-4-1



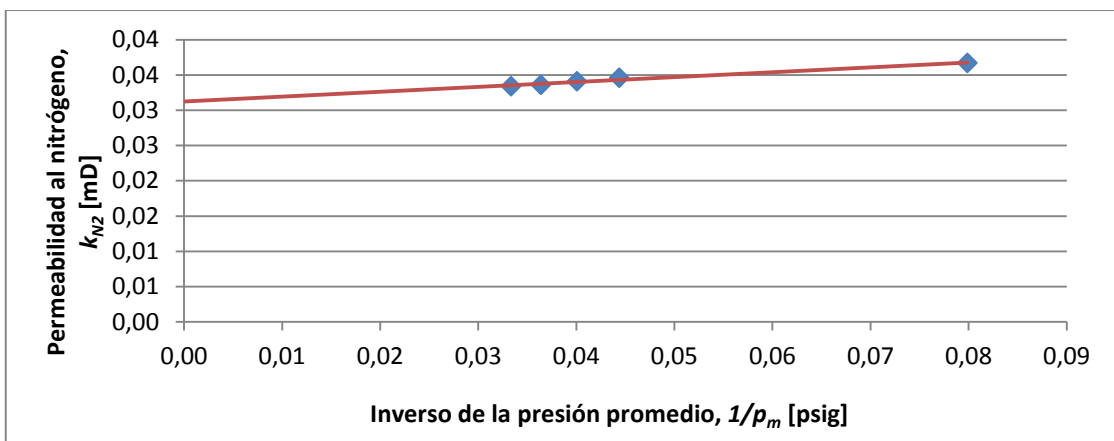
Anexo II - L Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-4-2



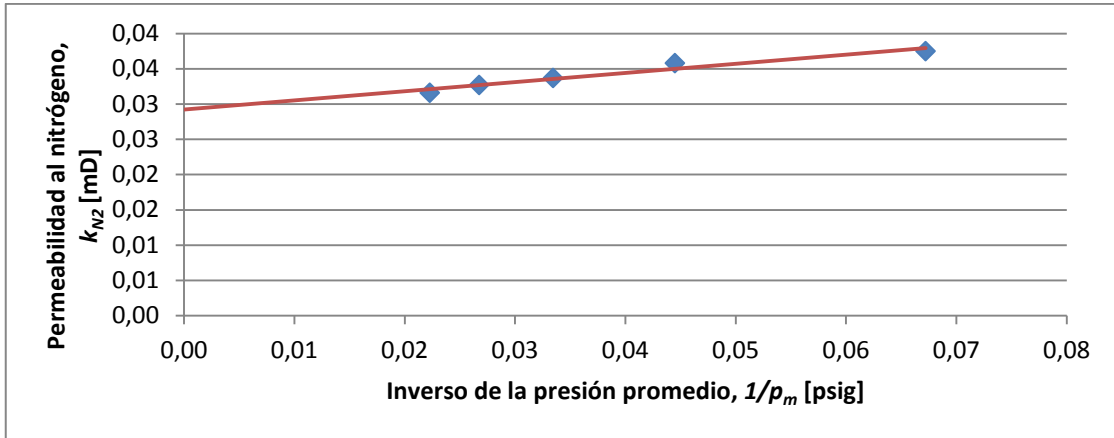
Anexo II - M Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-4-3



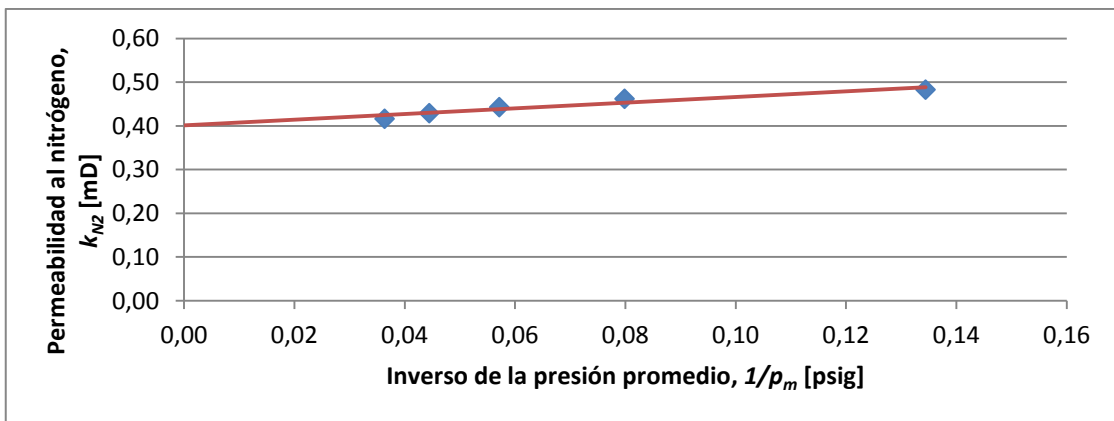
Anexo II - N Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-4-4



Anexo II - O Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-5-1



Anexo II - P Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-5-2



Anexo II - Q Determinación de la permeabilidad Klinkenberg para la muestra BM4-5-3