

# **PROPUESTA DE SECUESTRO DE CO<sub>2</sub> ATMOSFÉRICO MEDIANTE LA CARBONATACIÓN DE SERPENTINITAS**

LIDIA BARBERO BLANCO

2012

Tutora: M<sup>a</sup> Dolores Pereira Gómez

**UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA**

**INGENIERÍA GEOLÓGICA**



**TRABAJO FIN DE CARRERA**

**PROPUESTA DE SECUESTRO DE CO<sub>2</sub>**

**ATMOSFÉRICO**

**MEDIANTE LA CARBONATACIÓN DE**

**SERPENTINITAS**

**Por:**

**LIDIA BARBERO BLANCO**

**Para la obtención del título de Ingeniería Geológica**

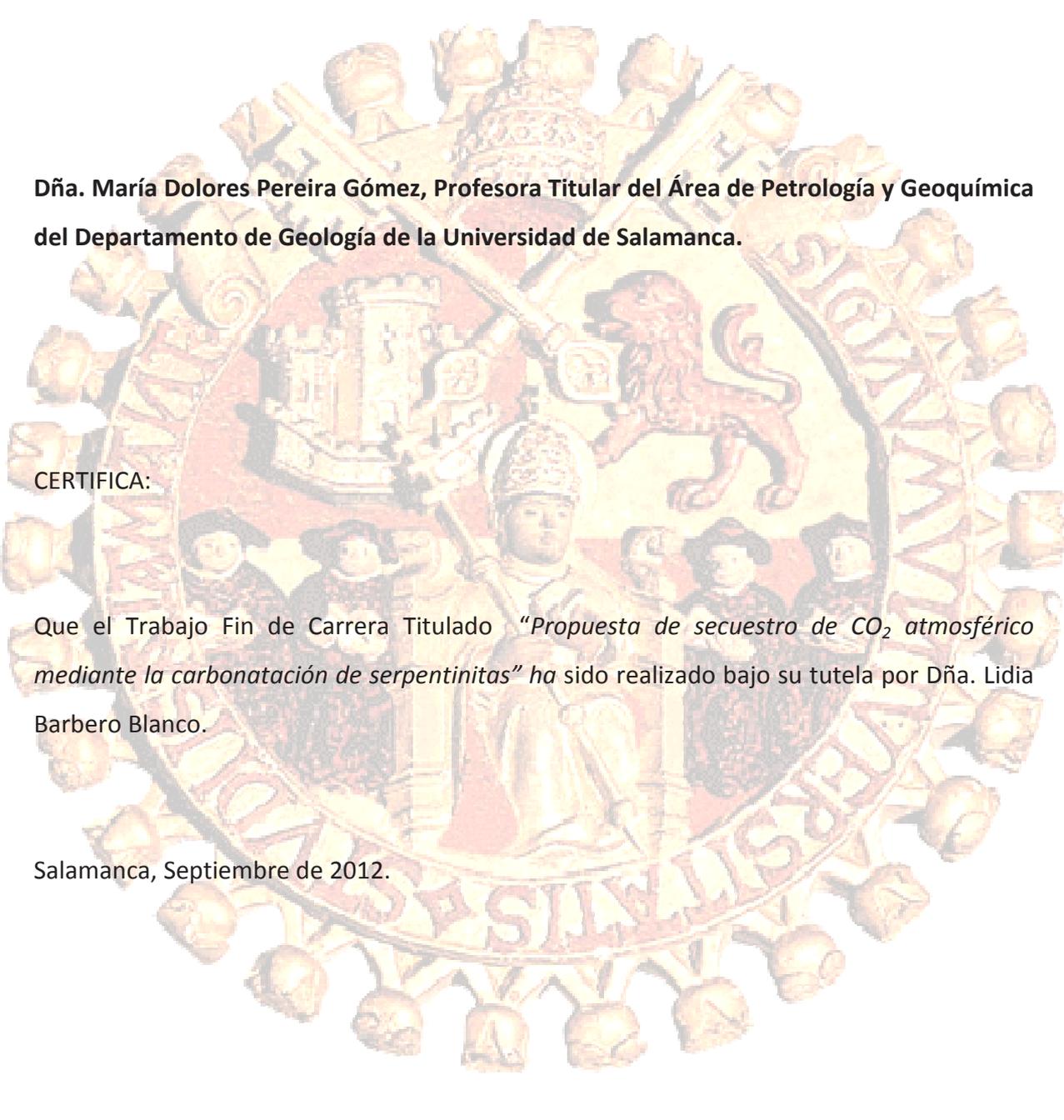
**Tutora del Proyecto:**

**MARÍA DOLORES PEREIRA GÓMEZ**

**2012**

*“Sin esfuerzo es imposible”*

***Estrella Morente***

The seal of the University of Salamanca is a large, circular emblem. It features a central figure of a seated man in a mitre, holding a staff. To his right is a rampant lion. The seal is surrounded by a decorative border with the Latin motto "ALMA MATER UNIVERSITATIS SALAMANTINAE" and is flanked by two crossed keys. The entire seal is rendered in a light, golden-brown color.

**Dña. María Dolores Pereira Gómez, Profesora Titular del Área de Petrología y Geoquímica del Departamento de Geología de la Universidad de Salamanca.**

**CERTIFICA:**

Que el Trabajo Fin de Carrera Titulado *“Propuesta de secuestro de CO<sub>2</sub> atmosférico mediante la carbonatación de serpentinitas”* ha sido realizado bajo su tutela por Dña. Lidia Barbero Blanco.

Salamanca, Septiembre de 2012.

Dra. Dña. María Dolores Pereira Gómez



VNiVERSiDAD  
D SALAMANCA

Este trabajo se ha realizado en el marco de trabajo del Grupo de Investigación Reconocido "Caracterización de Geomateriales", de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca.

## AGRADECIMIENTOS

---

*En primer lugar me gustaría agradecer a Dra. Dña. María Dolores Pereira por su ayuda y esfuerzo desde el primer día y por transmitirme todos sus conocimientos, gracias a los cuales pude realizar este proyecto.*

*A los profesores Ildefonso Armenteros y Mercedes Peinado que compartieron conmigo su sabiduría en el área de la catodoluminiscencia.*

*A los miembros del Grupo de Investigación de Caracterización de Geomateriales de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca por facilitarme todo el material utilizado en el proyecto.*

*A mis amigos de Salamanca de los cuales una gran mayoría han sufrido esta carrera igual o más que yo y en especial a mis dos hijas, María e Irene con las que sin lugar a dudas he vivido los mejores 7 años de carrera. Anita, siempre serás la mejor compañera de clase que se puede tener.*

*A mis amigos del pueblo con los que he vivido siempre los últimos días del verano antes de volver a los exámenes de Septiembre.*

*A mis amigos de Miranda de Ebro que al igual que yo estaban haciendo sus respectivas carreras y que aunque estaríamos lejos, nos apoyábamos los unos a los otros en los momentos más duros “Mal de muchos consuelo de tontos”.*

*A mis hermanas y a mi hermano los cuales siempre que he tenido dudas en algún momento de mi vida me han dado sus consejos y sus apoyos incondicionales.*

*A un amigo que murió el año pasado que aunque se que hay mucha gente que no lo entiende era bastante importante en mi vida y al cual echo de menos cada día.*

*A mi amor, que ha sufrido más que nadie mis últimos años de carrera y que me ha apoyado incluso en momentos difíciles en los cuales me encontraba en el otro lado de la Península.*

*Y principalmente y por encima de todo a mí madre ya que sin ella y sin los esfuerzos que ha realizado durante toda mi vida para que nunca me faltase de nada, todo esto no podría haberse hecho realidad.*

*Antes de concluir, debo agradecer todas las Becas que se me han concedido a lo largo de mi carrera gracias a las cuales he podido realizar mis estudios y sin las cuales muchas personas en la actualidad no podrán realizar los suyos...*

# ÍNDICE

---

<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	<b>10</b>
<b>1.1 CAPTACIÓN DEL CO<sub>2</sub>.</b>	<b>12</b>
<b>1.2 TRANSPORTE DE CO<sub>2</sub>.</b>	<b>14</b>
<i>4.2.1 Gaseoductos.</i>	14
<i>4.2.2 Buques.</i>	14
<i>4.2.3. Camiones y vagones cisterna.</i>	15
<b>1.3 LEGISLACIÓN.</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS.</b>	<b>18</b>
<b>3. ANTECEDENTES.</b>	<b>19</b>
<b>4. LAS SERPENTINITAS COMO PROPUESTA DE CAPTURA.</b>	<b>24</b>
<b>4.1 LAS SERPENTINITAS.</b>	<b>24</b>
<b>4.2 SITUACIÓN GEOGRÁFICA DE LAS SERPENTINITAS DEL ESTUDIO.</b>	<b>25</b>
<i>4.2.1. Serpentinias de Moeche.</i>	25
<i>4.2.2. Serpentinias de Macael.</i>	26
<b>4.3 MARCO GEOLÓGICO.</b>	<b>29</b>
<i>4.3.1. Zona de Galicia-Tras-Os-Montes.</i>	29
<i>4.3.2. Zona de la Cordillera Bética.</i>	32
<b>4.4 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LAS SERPENTINITAS DEL ESTUDIO.</b>	<b>36</b>



## 1. INTRODUCCIÓN

---

El secuestro de CO<sub>2</sub> a través de la carbonatación de los recursos naturales es una alternativa potencial de almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Actualmente, es una de las opciones tecnológicas más estudiadas. Su utilización no está implementada a gran escala para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera porque aún presenta una serie de inconvenientes, sobre todo de tipo económico.

Este método se basa en la recuperación del CO<sub>2</sub> emitido por los grandes productores a nivel industrial (centrales térmicas, cementeras, etc.) y, posteriormente, su aislamiento en formaciones geológicas profundas.

Un emplazamiento es óptimo para el confinamiento de CO<sub>2</sub> cuando la roca almacén posee capacidad suficiente para albergar las emisiones que se pretenden almacenar, además de unas condiciones adecuadas de estabilidad (tectónica) que permitan garantizar la retención del CO<sub>2</sub> en el subsuelo durante miles de años. Para poder llevar esto a cabo, es necesaria la aplicación de uno o varios mecanismos de atrapamiento del CO<sub>2</sub>, los cuales se enumeran a continuación:

- Atrapamiento hidrodinámico. (Rubin et al., 2005)
- Atrapamiento estratigráfico/estructural. (Rubin et al., 2005)
- Atrapamiento por absorción. (Pashin et al., 2003)
- Atrapamiento por solubilidad. (Bachu y Carrol, 2004)
- Atrapamiento residual. (Kali & Gibson Poole, 2008)
- Atrapamiento por precipitación mineral. (Flett et al., 2004)

Por otro lado, se establecen diferentes métodos de selección para poder almacenar volúmenes importantes de CO<sub>2</sub>. Estos criterios nos van a permitir valorar la idoneidad de las zonas a distintas escalas y desde distintos puntos de vista: geológico, de recursos, industriales, medioambientales, etc. A su vez, podremos identificar formaciones, áreas y estructuras favorables para almacenar CO<sub>2</sub> en el territorio nacional.

Desde hace algunos años se llevan realizando numerosos estudios con diferentes tipos de rocas con el fin de seleccionar las más eficientes para este objetivo (*Pérez del Villar et al. 2008*). De todos ellos, se ha deducido que las rocas ultramáficas asociadas con depósitos de magnesita son las que ofrecen las posibilidades menos costosas puesto que existen numerosos depósitos por todo el mundo.

En este proyecto se revisarán los procesos a través de los cuales se podría inducir la carbonatación de las rocas silicatadas de forma natural, logrando así una trampa de CO<sub>2</sub> segura. Estas rocas deben contener elementos como el Ca y Mg (por ejemplo, wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>), olivino (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), serpentina (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)) con el fin de conseguir que el CO<sub>2</sub> se una a sus cationes para formar carbonatos. Para ello utilizamos los materiales que afloran en dos zonas de la Península Ibérica donde están documentados afloramientos importantes de rocas ultramáficas: el Noroeste (Complejo ultramáfico de Cabo Ortegal) y el Sureste (Complejo Nevado – Filábride). En este último caso, y más concretamente, utilizamos los materiales de la zona de Macael, en Almería, puesto que son los estudiados dentro de los proyectos de investigación en los que se enmarca este trabajo.

Para introducir este trabajo es preciso definir tres conceptos importantes que van a ser relevantes en el desarrollo de la disminución del CO<sub>2</sub> atmosférico.

- Captación.
- Transporte.
- Legislación.

## 1.1 CAPTACIÓN DEL CO<sub>2</sub>

La captación de CO<sub>2</sub> es un proceso consistente en la separación del CO<sub>2</sub> emitido por la industria para su posterior transporte y almacenamiento.

El objetivo final de este proceso es el de producir un flujo concentrado de CO<sub>2</sub> a alta presión que se pueda transportar fácilmente al lugar de almacenamiento.

Los diferentes métodos de captación son:

- Captación posterior a la combustión: Se basa en separar el CO<sub>2</sub> de los gases de combustión. Normalmente, estos sistemas utilizan un solvente líquido para captar la pequeña fracción de CO<sub>2</sub>.
- Captación previa a la combustión: Se procesa el combustible primario en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir una mezcla que consiste, en la mayoría de los casos, en monóxido de carbono e hidrógeno. En un segundo reactor se produce hidrógeno adicional y CO<sub>2</sub>.

Los actuales sistemas de captación posterior y previa a la combustión para las centrales eléctricas **podrían captar entre el 85 y el 95 por ciento del CO<sub>2</sub> que se produce**. Es posible lograr una mayor eficiencia de captación si los dispositivos de separación fuesen de un tamaño considerablemente mayor, pero utilizarían más energía y resultarían más pesados. Debido a las emisiones de CO<sub>2</sub> paralelas que se producen, **la cantidad neta de CO<sub>2</sub> captado alcanza entre el 80 y el 90 por ciento**.

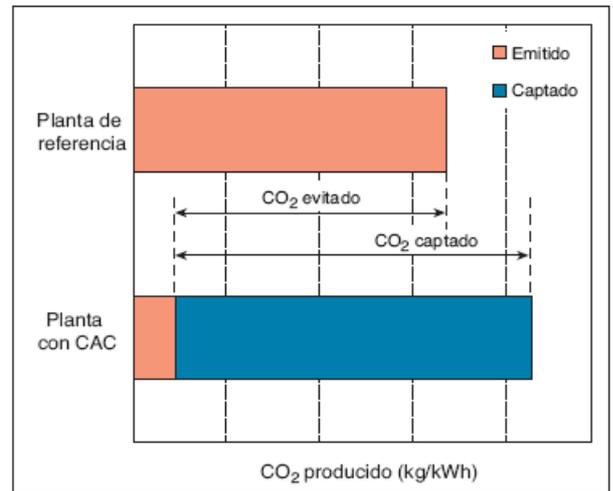


Fig. 1: Diferencia entre una planta eléctrica sin captación y otra con captación (Rubin et al.2005)

En el siguiente diagrama podemos ver los principales procesos y sistemas de captación.

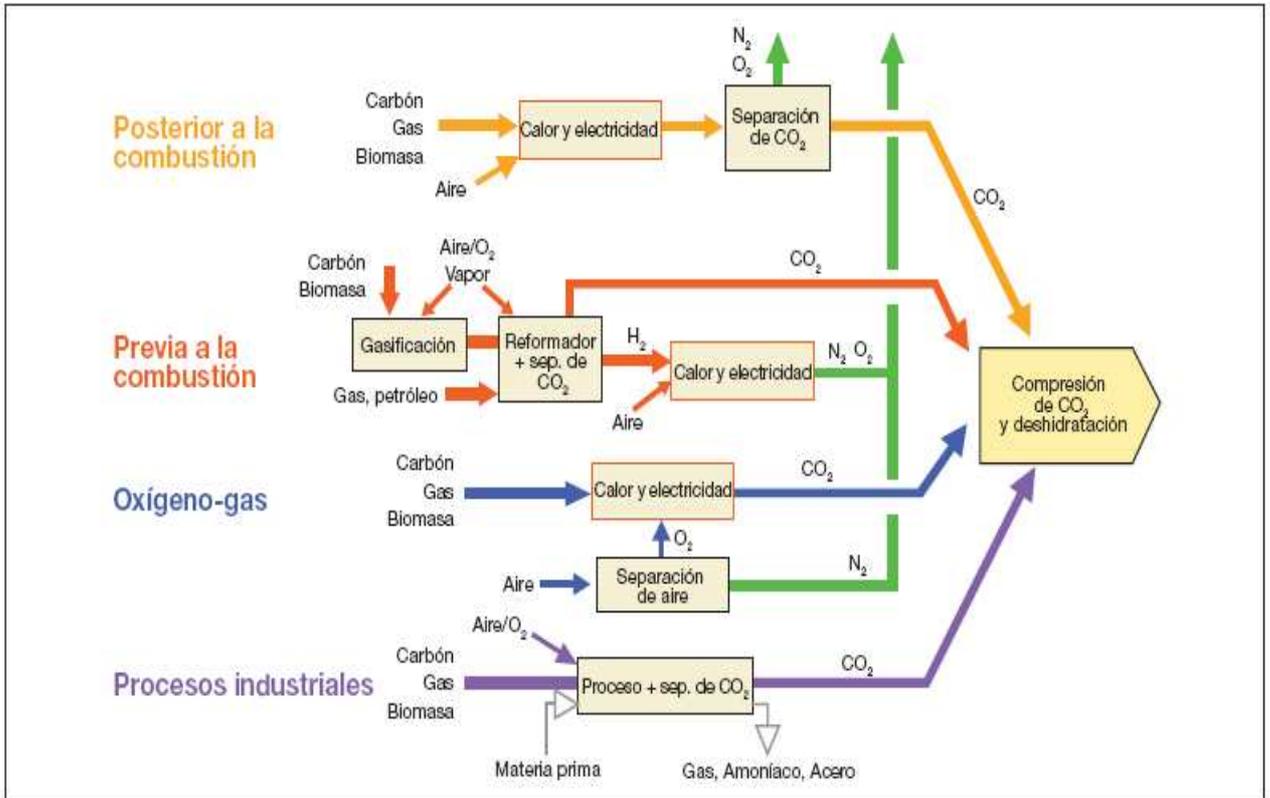


Fig. 2: Diagrama de Procesos y Sistemas de Captación (Rubin et al. 2005)

## 1.2 TRANSPORTE DE CO<sub>2</sub>

Salvo en el caso de que las plantas estén ubicadas directamente sobre un lugar de almacenamiento geológico, el CO<sub>2</sub> captado debe ser transportado desde el punto de captación hasta un lugar de almacenamiento.

### 1.2.1 Gaseoductos

En la actualidad, los gaseoductos son el método más común de transporte de CO<sub>2</sub>. Por lo general, el CO<sub>2</sub> gaseoso es comprimido a una presión superior a 8 MPa con el fin de evitar regímenes de flujo de dos fases y aumentar la densidad del CO<sub>2</sub>, facilitando y abaratando así su transporte.

### 1.2.2 Buques

En ciertas situaciones el transporte de CO<sub>2</sub> (en forma líquida) puede resultar más atractivo por buque desde el punto de vista económico, especialmente si el CO<sub>2</sub> tiene que ser transportado a largas distancias.

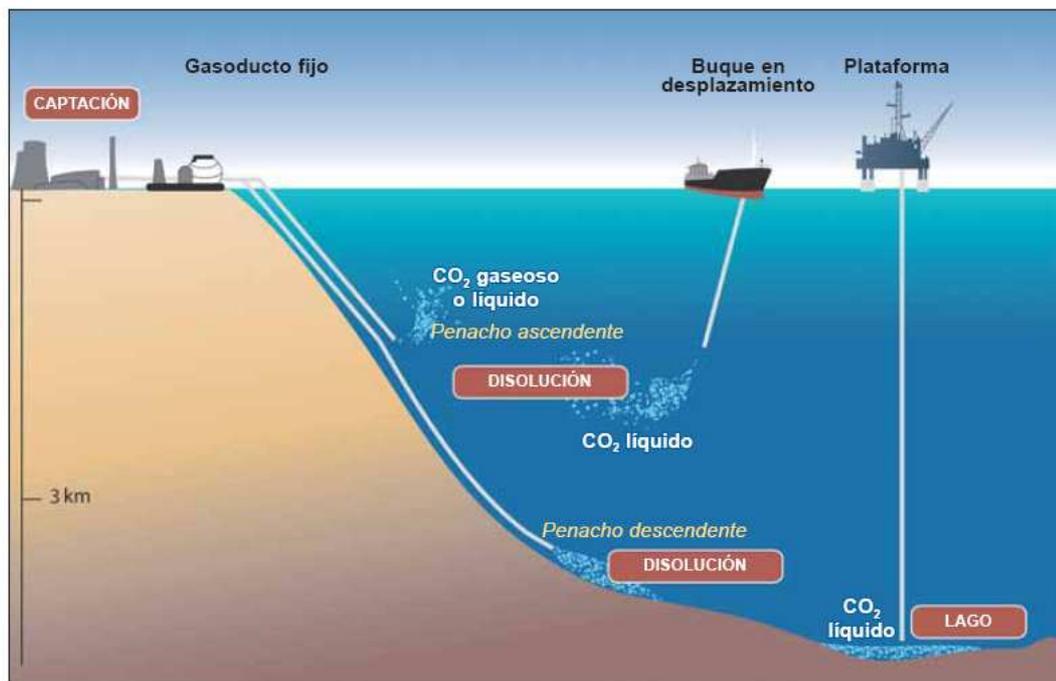


Fig.3: Esquema de "La captación y almacenamiento de CO<sub>2</sub>" (Rubin et al. 2005)

### *1.2.3. Camiones y vagones cisterna*

Los camiones y los vagones cisterna transportan CO<sub>2</sub> a una temperatura muy inferior a la temperatura ambiente y a una presión mucho más baja. Estos sistemas transportan CO<sub>2</sub> a una temperatura de -20°C y a una presión de 2 MPa. Sin embargo, son costosos en comparación con los gaseoductos y los buques.

### 1.3 LEGISLACIÓN

En este momento, pocos países han desarrollado marcos jurídicos y normativos específicos para el almacenamiento terrestre de CO<sub>2</sub>.

La legislación pertinente incluye leyes relativas al petróleo y al agua potable, así como reglamentos sobre la explotación minera. En muchos casos, hay leyes que se aplican a las cuestiones relacionadas con el almacenamiento de CO<sub>2</sub>. En concreto, las cuestiones de responsabilidad a largo plazo, como pueden ser las relacionadas con las fugas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera o las preocupaciones a nivel local sobre el impacto ambiental debido a que éstas aún no han sido abordadas.

Los regímenes de vigilancia, verificación y los riesgos de fuga, pueden desempeñar un papel importante para determinar la responsabilidad, y viceversa. También hay aspectos que han de considerarse como la vigilancia continua y la transferibilidad de la información entre instituciones.

La perspectiva a largo plazo es esencial para un marco jurídico en la CAC<sup>1</sup>, ya que los períodos de almacenamiento se extienden a lo largo de muchas generaciones.

De acuerdo con los principios generales del derecho internacional consuetudinario, *“los Estados pueden ejercer su soberanía en sus territorios y, por tanto, podrían emprender actividades como el almacenamiento de CO<sub>2</sub> en las zonas que se encuentren dentro de su jurisdicción”*. No obstante, si el almacenamiento tiene un efecto transfronterizo, los Estados tienen la responsabilidad de asegurarse de que las actividades realizadas dentro de su jurisdicción o bajo su control no causen daños al medio ambiente de otros Estados o zonas que se encuentren fuera de los límites de la jurisdicción nacional.

---

<sup>1</sup> Captación y almacenamiento de Dióxido de Carbono

En la actualidad, existen diversos tratados (en particular, *la Convención de las Naciones Unidas sobre el Derecho del Mar*, *la Convención de Londres*<sup>11</sup> y *el Convenio OSPAR*<sup>12</sup>) que podrían aplicarse a la inyección de CO<sub>2</sub> en medios marinos. Todos estos tratados han sido redactados sin consideración específica del almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Por esta razón, expertos jurídicos han llegado a la conclusión en sus documentos, de que el CO<sub>2</sub> captado procedente de los procesos llevados a cabo en las centrales térmicas y el almacenado en una formación geológica marina no se consideraría vertido en virtud de la Convención de Londres y, por tanto, *“no estaría prohibido con arreglo a la misma.”*

Por lo tanto, debido a la falta de normativa específica para el CO<sub>2</sub>, se hace uso de aquella que más conviene en cada momento. Como consecuencia, existen vacíos legales que pueden provocar daños a terceros.

## 2. OBJETIVOS

---

Los objetivos de este proyecto son:

- 1) Explicar los procesos con los que se puede conseguir la carbonatación de una roca ultramáfica (en nuestro caso utilizar el análogo natural de carbonatación de serpentinitas) haciendo que este proceso sirva para almacenar el CO<sub>2</sub> atmosférico procedente de las industrias, es decir, conseguir la reducción del Dióxido de Carbono que se encuentra en exceso de una forma casi natural.
- 2) Seleccionar rocas que cumpla las características idóneas para desempeñar este trabajo, ya que sólo las rocas que contengan estas especificaciones podrán lograr el objetivo de transformación del CO<sub>2</sub> que nos hemos fijado.
- 3) Proponer aplicaciones secundarias del uso de las rocas una vez obtenido el primer propósito de captación de CO<sub>2</sub>.

### 3. ANTECEDENTES

En la actualidad, el proceso mediante el cual se realiza la captación de CO<sub>2</sub> a través de la carbonatación se encuentra en vías de investigación. Como consecuencia de esto, no existen muchos estudios completos al respecto. Si, además, queremos concretar en el ámbito de la serpentinita, la información de la se dispone se reduce bastante, tanto a nivel nacional como a nivel mundial.

Por esta razón, en primer lugar, se hace mención a publicaciones referentes al almacenamiento y captación del CO<sub>2</sub> en general y, seguidamente, comentamos aquellas que se centran en la carbonatación de las serpentinitas como análogo natural del almacenamiento del CO<sub>2</sub>.

#### 3.1 ALMACENAMIENTO Y CAPTACIÓN DEL CO<sub>2</sub>

*Rubin et al., (2005)* desarrollaron un informe mediante el cual se quería evaluar los conocimientos actuales sobre los aspectos técnicos, científicos, ambientales, económicos y sociales de la CAC para lo cual hicieron una evaluación de los sistemas de CAC, una descripción de las principales fuentes de CO<sub>2</sub> (recogidas en la Fig.4), un examen de las opciones tecnológicas para la captación de CO<sub>2</sub> y del transporte del mismo, haciendo referencia a los distintas zonas de almacenamiento tanto geológicas como oceánicas.

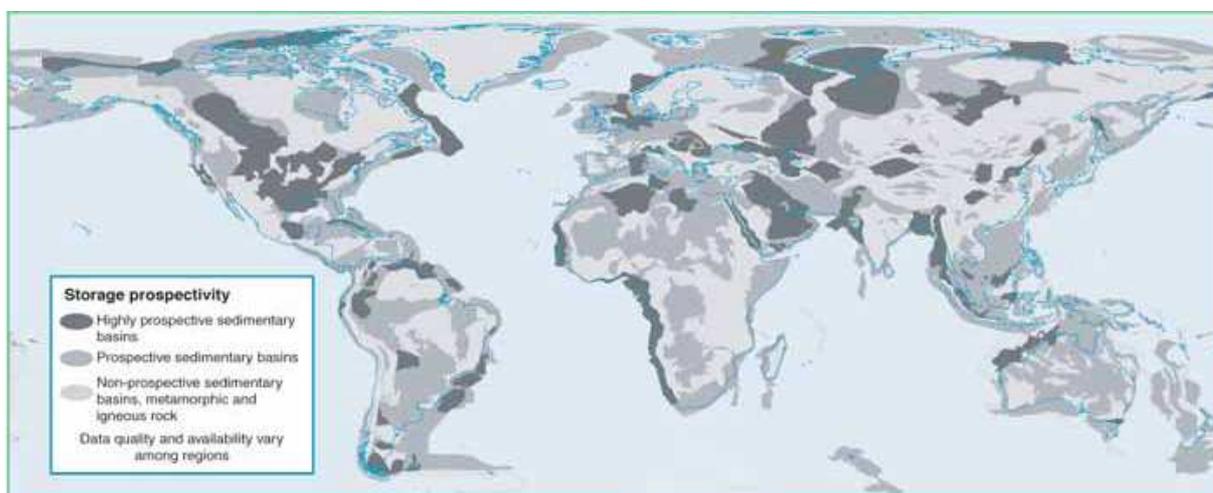


Fig.4 Zonas prospectivas de cuencas sedimentarias en las que pueden encontrarse formaciones salinas, yacimientos de petróleo o gas, o capas de carbón apropiados. (Rubin et al., 2005)

Concluyen su estudio, con un análisis de los costes y de las repercusiones de la CAC.

La principal conclusión de este informe fue que existen numerosas lagunas en los conocimientos que abarcan los aspectos del CAC, las cuales crean incertidumbres que impiden la adopción de decisiones sobre el despliegue del CAC a gran escala.

*Pérez del Villar et al., (2008)* presentaron un estudio basado en un análisis de los análogos naturales de las zonas del SE y NE de la Península Ibérica, concretamente en Alicún de las torres y en el Alto de Guadalentín (Provincias de Granada y Murcia), en la Cuenca de la Selva (Provincia de Girona) y en el sistema geotérmico de Jaraba-Alhama de Aragón (Provincia de Zaragoza) para poder evaluar las tasas de fugas en dichos lugares.

Se realizaron diferentes sondeos en las cuencas de estas zonas para poder obtener datos geológicos, hidroquímicos e isotópicos con el fin de evaluar las diferentes analogías existentes entre los diferentes sistemas termales.

Se llegó a la conclusión de que era necesario realizar una serie de estudios previos a la utilización de la formación geológica, los cuales nos permitiesen garantizar que esa zona era segura y que, por tanto, estaba libre de fugas. Dichos estudios eran sobre:

- 1- El tiempo geológico necesario para la generación, migración y el almacenamiento natural de CO<sub>2</sub>
- 2- Las estructuras y formaciones geológicas favorables para su almacenamiento.
- 3- Los efectos geoquímicos y mineralógicos del CO<sub>2</sub> sobre la roca almacén y de sellado.
- 4- Los procesos naturales del secuestro del CO<sub>2</sub>, los mecanismos de migración hacia la superficie y sus efectos sobre las aguas subterráneas.
- 5- Los efectos del escape del CO<sub>2</sub> sobre el medio geológico superficial, los suelos y la actividad humana en regiones densamente pobladas.

- 6- Las técnicas de campo, toma de muestras y monitorización que pueden adoptarse para vigilar dichos escapes naturales.
- 7- La metodología de estudio de formaciones favorables para almacenar el CO<sub>2</sub> que proviene de la industria.

*Ribeiro da Costa et al., (2008)* publicaron un estudio que se basaba en saber si los carbonatos recogidos durante una misión oceanográfica en los complejos ultramáficos de Rainbow y Saldanha (situados en el sector de las Azores) tenían un origen hidrotermal similar a las chimeneas de carbonato en el Campo de la Ciudad Perdida (Kelley et al., 2001; Frühgreen et al., 2003; Ludwig et al., 2006) o por el contrario si se trata de una bajada de la temperatura del agua del mar de origen, como se propone para la vena de relleno de aragonito en serpentinitas de varias zonas de fractura (Bonatti et al., 1980).

Para poder solventar esta cuestión se realizaron 733 análisis de microsonda de electrones con minerales estándar, determinaron la cantidad de oxígeno y los isótopos de carbono que contenían y obtuvieron los coeficientes  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la fracción de carbonato de estas serpentinitas mediante ionización térmica espectrométrica de masas.

De todo ello dedujeron que el origen de los carbonatos no se debe a las chimeneas de Ciudad Pérdida sino que se asemeja más a las venas de relleno que se producen en las fracturas.

### **3.2 CARBONATACIÓN DE LAS SERPENTINITAS.**

*Klein et al., (2011)* publicaron un trabajo basado en los cambios térmicos producidos en las serpentinitas. Este estudio hace un análisis de modelos numéricos, los cuales se van a utilizar para la investigación de las fases heterogéneas y los fluidos intergranulares durante la carbonatación mineral de la serpentinita /dunita a 100, 200, 300 y 400 °C.

A partir de estos análisis se concluye que a menores temperaturas ( $\leq 200$  °C) es cuando se produce una completa carbonatación de la serpentinita.

*Boschi et al., (2009)* a través de su estudio querían conseguir un mayor secuestro de CO<sub>2</sub> a partir de la fracturación hidráulica cíclica y de los fluidos de infiltración ricos en SiO<sub>2</sub> que se encontraban dentro de las serpentinitas de Malestrana (Toscana, Italia).

La investigación se basó en las observaciones directas de campo y las muestras obtenidas a partir de él. Las observaciones petrográficas (Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido con energía dispersa de rayos X ) fueron utilizadas para establecer relaciones transversales de texturas y venas, y para identificar las fases preliminares del mineral. Debido a ello, cuando la serpentinita coexistía con fluidos ricos en CO<sub>2</sub>, por encima de los 300 °C, se transformaba en talco + magnesita, y por debajo de los 300 °C, en magnesita + cuarzo. También se observó que cuando aumentaban la solubilidad, el pH y la T<sup>a</sup> en las asociaciones de minerales, dominaba el Cuarzo, mientras que si estos factores disminuían, se producía una precipitación de la magnesita y la inhibición del cuarzo produciendo la pérdida del CO<sub>2</sub>.

La conclusión de todo esto fue que estos depósitos son ejemplos naturales del secuestro de CO<sub>2</sub> y representan un claro ejemplo de interacción entre los factores físicos y los químicos con una alta eficiencia en el proceso.

*Pereira et al., (2005)* es un estudio en el que se hace una comparación entre las serpentinitas Verde Macael (Almería) y Verde Pirineos (Cabo Ortegal). Su objetivo principal es obtener las características físico- químicas necesarias de cada una para así poder evitar un uso inadecuado como rocas de construcción.

En este artículo nos apoyamos al final del proyecto para poder solventar el tercer objetivo que tiene nuestro estudio: **comercialización** de las rocas utilizadas para la transformación del CO<sub>2</sub>

*Pereira et al., (2008)* presentan una caracterización de las serpentinitas de la zona de Cabo Ortegal (Galicia).

Su investigación se basó en un estudio de muestras de las tres unidades de la zona (Herbeira, Limo y Uzal) la cuales manifestaban una serpentinización muy severa. Las muestras pertenecían a las cotas topográficas más altas del Macizo de Cabo Ortegá que presentaban modificaciones geoquímicas más importantes.

Se registró un incremento en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  en algunas de las muestras, el cual sugería que el fluido que dominaba en la serpentinización era el agua del mar (Mével, 2003).

Con estas investigaciones se llegó a la conclusión de: que las transformaciones que se muestran en Limo y Uzal derivan de los fluidos ígneos generados en procesos de subducción mientras que en la zona de Herbeira se produce una serpentinización meteórica a causa de las lixiviaciones y movilizaciones producidas en la zona.

## 4. LAS SERPENTINITAS COMO PROPUESTA DE CAPTURA

---

### 4.1 LAS SERPENTINITAS



Fig. 5: Cantera abandonada de serpentinita en Moeche, A Coruña (Pereira et al 2010))

A esta roca se le denomina serpentinita (derivado del latín *serpens* = serpiente) debido a la semejanza que existe entre algunos ejemplares y el dibujo de la piel de serpiente.

La generación de una serpentinita consiste en la transformación de rocas ultrabásicas mediante procesos que permiten la incorporación de una fase hidratada en contacto con las rocas

ultramáficas (Fig. 5). La asociación mineral y las texturas que resultan del proceso de serpentización de rocas ultramáficas dependen tanto del protolito original, ya que la serpentización es más acusada en una dunita que una hazburgita y más acusada en una hazburgita que en una lherzolita, como del régimen de presión y temperatura del sistema.

Las serpentinitas se generan en contextos tectónicos asociadas a complejos ultramáficos. Debido a esto se conocen serpentinitas relacionadas con la fracturación de las dorsales oceánicas que incorporan agua a zonas profundas y/o igualmente asociadas a sistemas de fallas transformantes que también permiten la infiltración de agua a zonas profundas de la corteza oceánica dando lugar a las denominadas serpentinitas de fondo oceánico. Del mismo modo, la serpentización puede tener lugar en contextos tectónicos en ambientes de subducción y obducción.

## 4.2 SITUACIÓN GEOGRÁFICA DE LAS SERPENTINITAS DE NUESTRO ESTUDIO

Para poder conseguir nuestros objetivos se planteó la idea de estudiar serpentinitas cuyos ambientes de formación fueran diferentes y comparar los resultados de los procesos de transformación mineral que las afectan.

Por ello, las dos regiones elegidas son: serpentinitas encontradas en Moeche (A Coruña) y las que se encontraron en las explotaciones de Macael (Almería). Son ambientes muy diferentes dentro de la Península Ibérica a través de los cuales haremos el estudio de los procesos de carbonatación que se producen en la roca.

### 4.2.1. Serpentinitas de Moeche.

La localidad de Moeche (Fig. 6) se encuentra en el interior de las denominadas Rías Altas, en el Valle Alto del río Xubia. Pertenece a la comarca de Ferrol y se localiza en el extremo norte de la provincia de A Coruña, a setenta kilómetros de la capital de la provincia. Tiene una extensión de 48,5 km<sup>2</sup> limitando con Cerdido (Norte), Somoza (Este), San Sadurniño (Sur) y Valdoviño (Oeste).

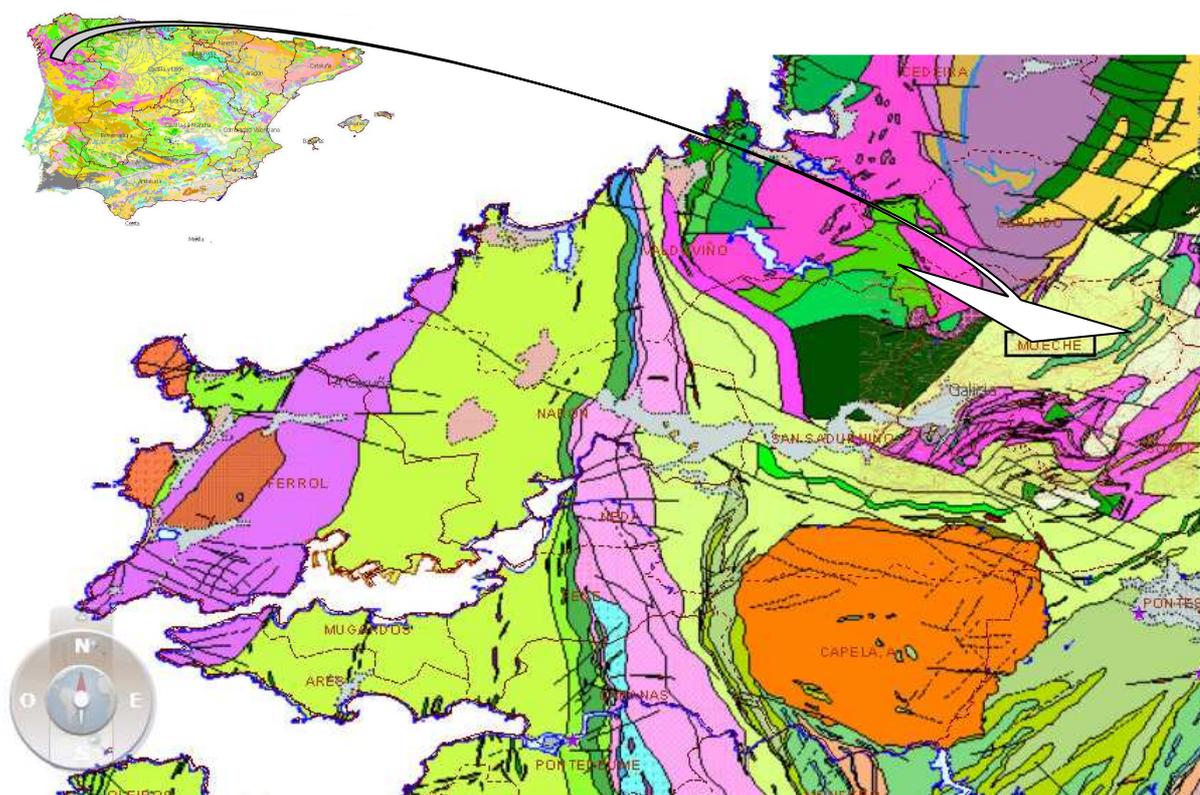


Fig. 6: Situación geográfica de Moeche (Fuente: Navegador de Información Geográfica del IGME.)

Geográficamente, las mayores alturas se encuentran en Roca de Cabra (368 m.), Monte Agudo (371m) y el Alto Cadabal (383 m.).

Moeche tiene un clima oceánico con temperaturas suaves que rondan los 12,5 °C.

El estudio se centró en tres unidades: Herbeira, Limo y Uzal (*Pereira et al. (2008)*). Herbeira, Limo y Uzal poseen rocas ultramáficas caracterizadas por un alto grado de serpentización. Uzal, es estructuralmente la zona más baja. Sus rocas se transforman totalmente a bajas temperaturas produciendo minerales metamórficos (serpentina, carbonatos, talco, clorita y magnetita). Limo forma la unidad intermedia mientras que Herbeira es la unidad más alta. Esta última unidad, en un primer momento estaba formada por facies metamórficas de eclogita, mostrando una hidratación parcial en sus capas sucesivas debido a bajas condiciones de presión y temperatura.

A diferencia de las de Almería, las canteras de serpentinita de Galicia se han ido abandonando a causa de una mala utilización de sus materiales y el mal comportamiento físico- mecánico de las rocas.

#### 4.2.2. Serpentinitas de Macael

La región de Macael (Fig. 7) se encuentra en la provincia de Almería, en la parte nororiental de la sierra de los Filabres y está atravesada por el río Almanzora. Las ciudades más cercanas a este territorio son Almería, Granada y Murcia.

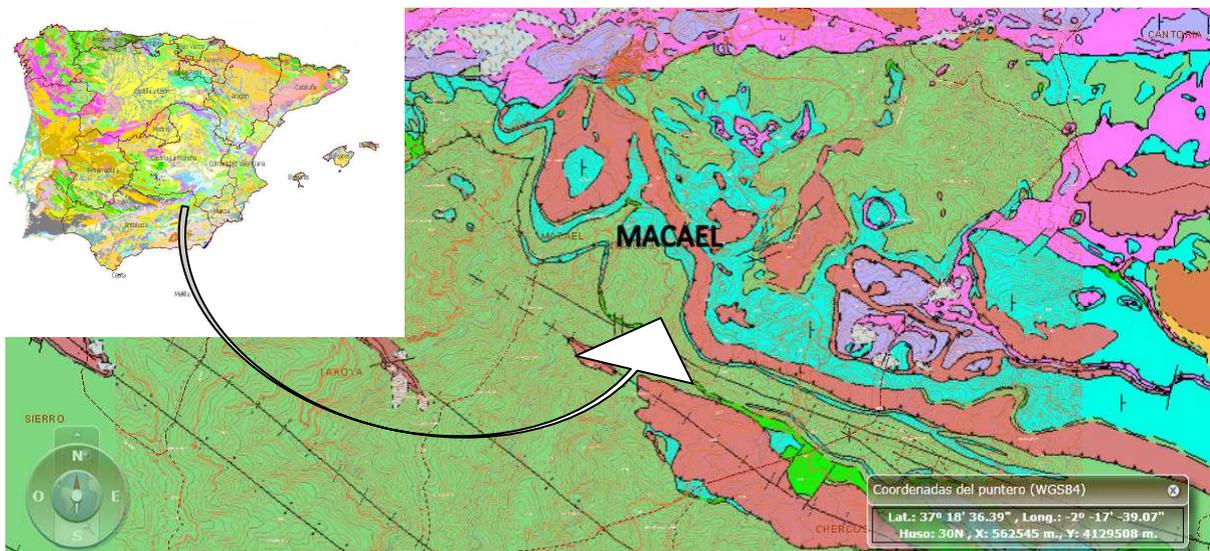


Fig. 7: Situación geográfica de Macael (Fuente: Navegador de Información Geográfica del IGME.)

La sierra de los Filabres se sitúa en la parte centro-oriental de las Cordilleras Béticas, en la denominada zona Bética.

Esta zona de la Península Ibérica es el resultado de diversos cabalgamientos que han dado lugar a cuatro complejos montañosos, uno de los cuales se denomina complejo Nevado-Filábride. En este complejo se encuentran diferentes formaciones rocosas. En una de ellas, denominada “Las Casas”, se sitúan las canteras de Macael, que explotan toda una serie de rocas carbonatadas.

La estructura de los yacimientos es bastante compleja (venas de distintos materiales mezclados); por ello, en los últimos años se han realizado más de 4500 metros de sondeos para poder estudiar y localizar las zonas canterables.



Fig. 8: Cantera de Macael. (Pereira et al. 2008)

Las investigaciones han permitido localizar dos unidades tectónicas: la inferior y la superior. La unidad tectónica inferior está constituida por una capa de mármoles blancos y dolomíticos cuya potencia varía entre los 20 y los 40 m. Está situada en las zonas Río-Macael, Espejo y Australia (así es como las denominan dentro de la cantera). Esta unidad es la más profunda, por lo que se está estudiando la viabilidad de desarrollar explotaciones subterráneas para minimizar el impacto ambiental. En la unidad tectónica superior la potencia media es de 10 a 25 m, pudiéndose distinguir varias zonas como las denominadas Puntillas o Gran Parada. La estructura es mucho más compleja distinguiéndose zonas en las

LAS SERPENTINITAS COMO PROPUESTA DE CAPTURA

cuales se sitúan la mayoría de las canteras de los mármoles de Macael. De la zona de extracción reciben el nombre comercial muchos de los mármoles de Macael como: Blanco Macael Río, Amarillo Macael Río, Verde Macael Filabres, etc.

Las rocas ornamentales extraídas en Macael se clasifican en 8 grupos: Mármoles blancos, Mármoles grises, Mármoles amarillos, Mármoles verdes, Mármoles cremas o marrones, Travertinos, Piedras rústicas y Variedades tradicionales.

En la Fig. 8 se aprecia claramente como en la Cantera de Macael se encuentran las rocas Verde Macael acuñados entre los mármoles amarillos y los blancos. Estos nos van a proporcionar los carbonatos necesarios para la transformación de las serpentinitas.

### 4.3 MARCO GEOLÓGICO

A continuación se describe el marco geológico en el que se encuentran las rocas estudiadas:

#### 4.3.1. Serpentinitas de Moeche: Zona de Galicia-Tras-Os-Montes

La zona de Galicia –Tras - Os – Montes se encuentra situada en el NO de la Península Ibérica.

Consta de Complejos formados por la superposición de unidades y/o cabalgamientos, los cuales han producido desplazamientos y apilamientos de las estructuras. (Ries y Shackleton,1971). Esto provocó que muchas de las unidades sufriesen adelgazamientos y desmembramientos muy intensos.

En el NO del Macizo Ibérico existen cuatro complejos ultramáficos (Fig. 9) dos en la región portuguesa de Tras-Os-Montes (complejos de Bragança y de Morais) y otros dos en Galicia (complejos de Órdenes y de Cabo Ortegal). A lo largo de la siguiente descripción nos centraremos principalmente en el complejo de Cabo Ortegal, ya que es el lugar donde se encuentra la roca de estudio. (Fig. 9)

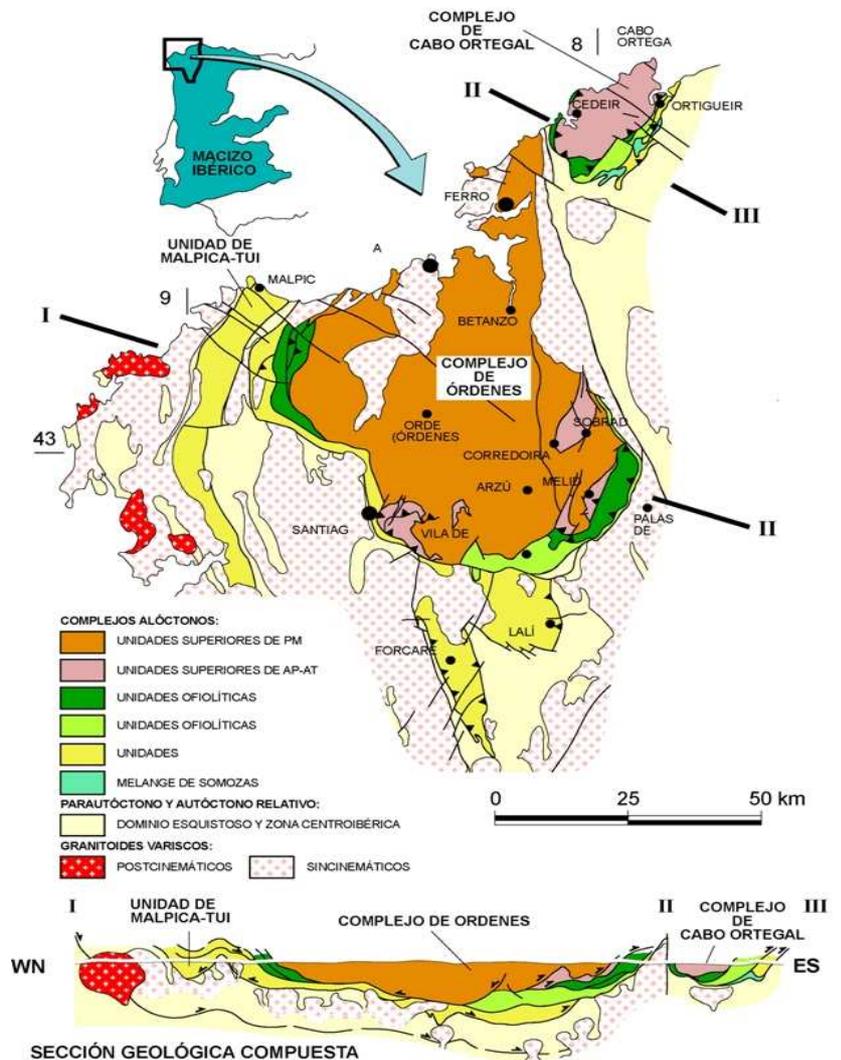
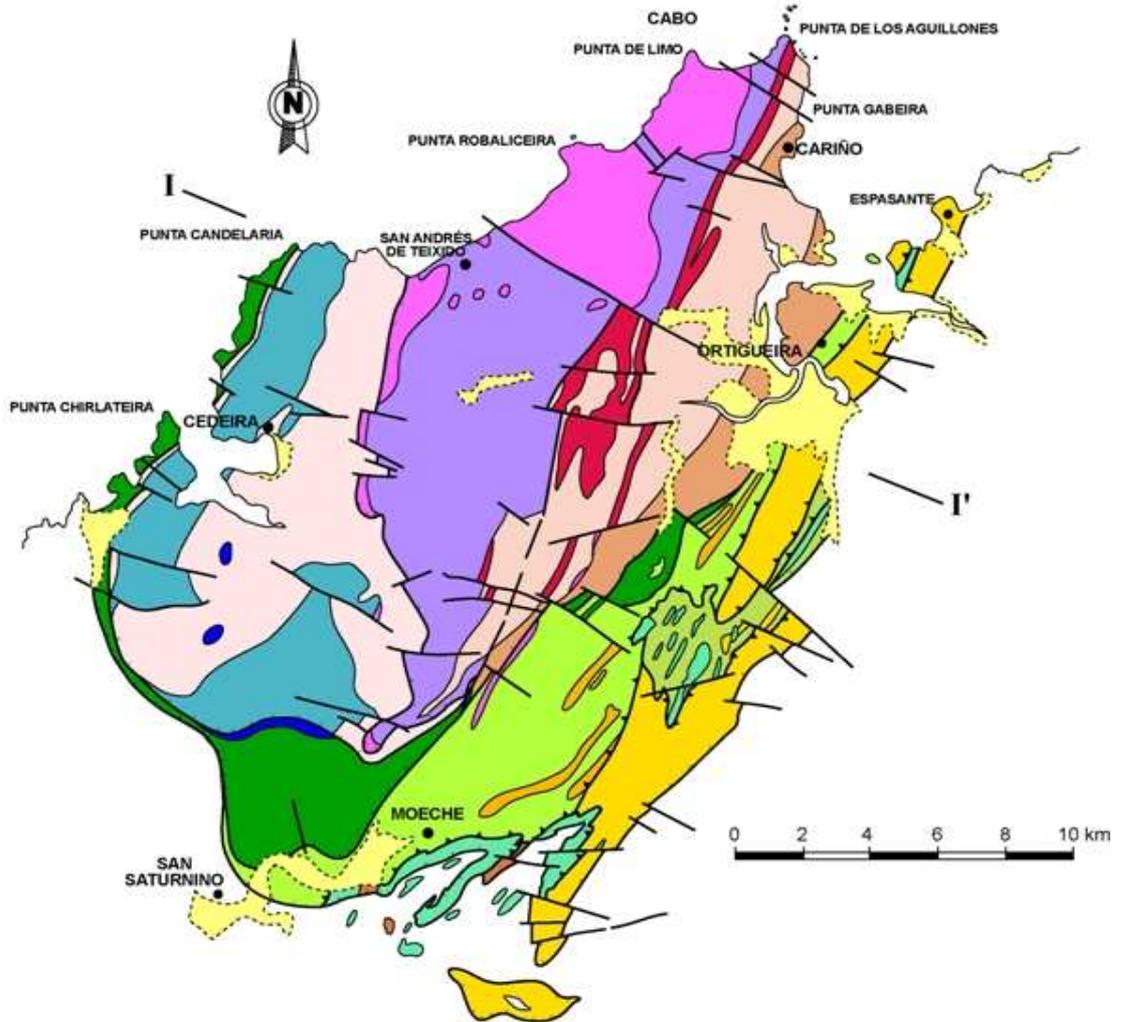


Fig.9: Macizo Ibérico (Martinez Catalan et al. 2004)

LAS SERPENTINITAS COMO PROPUESTA DE CAPTURA

Este Complejo posee una forma semielíptica y un tamaño bastante reducido (30 X 20 km.). Su cartografía esta caracterizada por rasgos muy significativos los cuales fueron descritos por Marcos et al. 1984.



COMPLEJO DE CABO ORTEGAL

UNIDADES SUPERIORES DE PM

UNIDAD DE CARIÑO  
Paragneises con inclusiones máficas en facies de las anfibolitas (Gneises de Cariño)

UNIDADES SUPERIORES DE AP-AT

UNIDAD DE LA CAPELADA  
Paragneises con inclusiones máficas en facies de las eclogitas (Gneises Bandedados)  
Eclogitas masivas  
Granulitas máficas de alta presión variablemente retrogradadas (Formación Bacariza)  
Rocas ultramáficas (Macizos de Limo, Herbeira y Uzal)

UNIDAD DE CEIDEIRA  
Paragneises con inclusiones máficas en facies de las granulitas (Gneises de Chimparra)  
Anfibolitas de alta temperatura, granulitas y metagabros coroníticos (Formación Candelaria)  
Metagabros

UNIDADES OFIOLÍTICAS

UNIDAD DE PURRIDO  
Anfibolitas masivas

UNIDAD DE MOECHE  
Metabasitas en facies de los esquistos verdes  
Filitas y esquistos

UNIDADES BASALES

UNIDAD DE ESPASANTE  
Ortogneises féisicos, esquistos con granate, anfibolitas y retroeclogitas

UNIDAD DE MELANGE

MELANGE DE SOMOZAS  
Serpentinitas, metabasaltos, metadiabasas, metagabros y plagiogranitos  
Filitas, metaareniscas, metaconglomerados y mármoles  
Bloques tectónicos de alta temperatura: ortogneises y metabasitas

Fig. 10: Complejo Cabo Ortegal (Bastida et al. 1984)

Las unidades que forman parte de estos Complejos pueden agruparse en tres conjuntos principales, de muro a techo: unidades basales, unidades ofiolíticas y unidades superiores.

Éstas macizos fueron afectados por la infiltración de fluidos y una serie de fundidos que transformaron a la región de manto litosférico a la que representaban, cuya situación original se encontraba sobre una zona de subducción (Bridges et al. 1995; Moreno et al 2001; Santos Zalduegui et al. 2002). Todo esto desembocó en una evolución tecto - termal compleja de las rocas ultramáficas similar a la que se había producido en otras unidades del complejo (Eclogitas masivas y Granulitas máficas), (Girardeau y Gil Ibarguchi, 1991; Abalos et al. 1996, 2000).

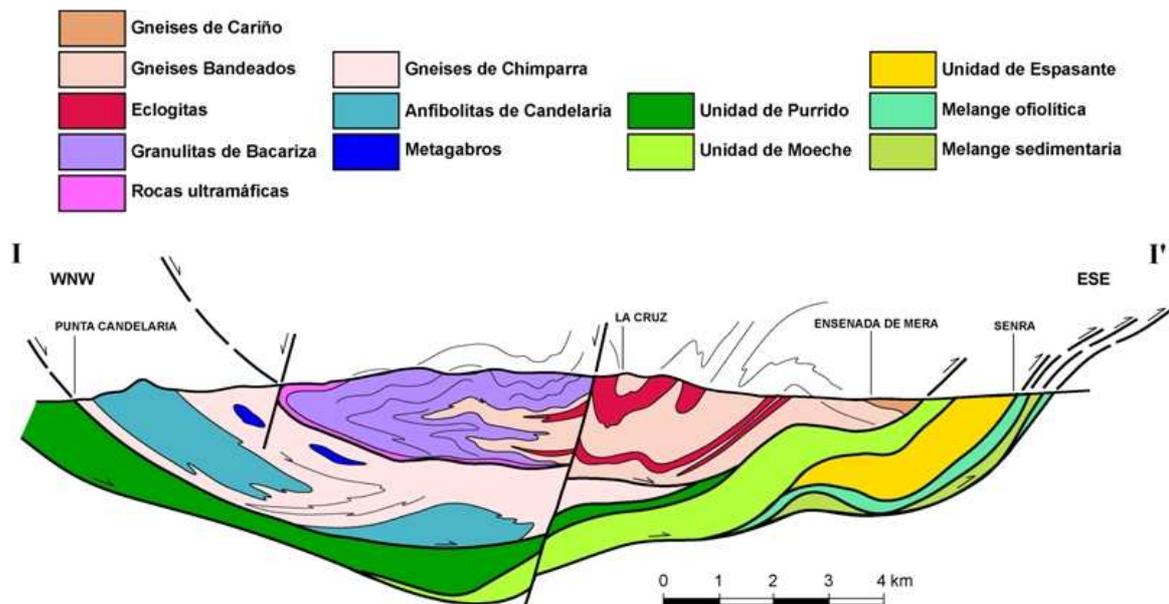


Fig. 11: Corte Geológico representativo de la zona (Marcos et al.1984)

Se detectaron deformaciones por cizalla en las peridotitas producidas a altas temperaturas (> 1000 °C) y esfuerzos desviatorios (300-600 bar). Los investigadores dedujeron que este episodio podía estar relacionado con la formación de los protolitos hace unos 500 Ma. en la parte inferior de un arco magmático.

Además, hace 385-395 Ma. se produjo un enfriamiento (800 °C) con un aumento de presión (16,5 kbar) ocasionando deformaciones y recristalizaciones, y también originándose un gran desarrollo de granate tardío a partir de las espinelas.

Finalmente, todos estos procesos generaron en las rocas ultramáficas grandes estructuras de deformación dúctiles y pliegues a diferentes escalas. (Girardeau y Gil Iburguchi, 1991; Abalos et al., 2003). (Fig. 11). Las rocas de nuestro estudio corresponden a las Unidades Superiores del Complejo Ultramáfico de Cabo Ortegal.

4.3.2. Serpentininas de Macael : Zona de la Cordillera Bética

La Cordillera Bética es una unidad orográfica que se encuentra al S - SE de la Península Ibérica. Los relieves montañosos situados al S del río Guadalquivir y los que continúan hacia el E - NE por la provincia de Albacete (Castilla – La Mancha) incluyendo Murcia, conforman esta Cordillera. Los límites al SO, S y SE coinciden con el océano atlántico y el mar mediterráneo. Sin embargo, la cordillera se prolonga bajo los mares adyacentes para conectar con otros dominios alpinos: el Rift norteafricano y las Baleares.

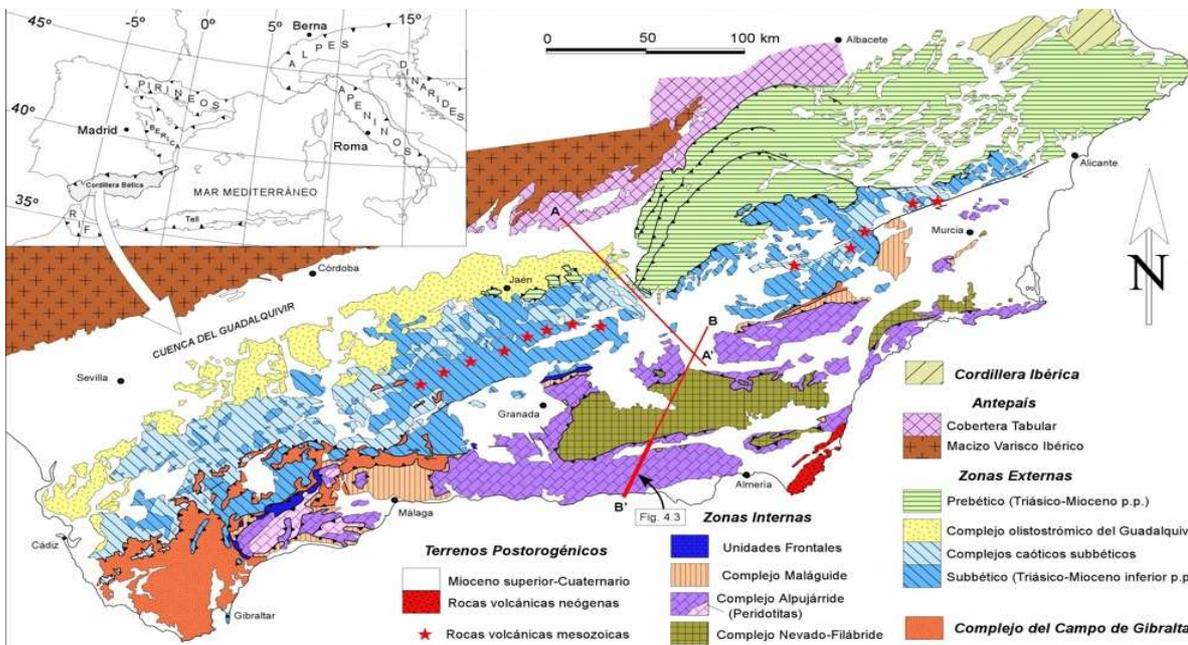


Fig.12: Cordillera Bética. (Vera et al. 1986)

Las Cordilleras Béticas, como se indica en la Fig. 12, se dividen en zonas Externas y zonas Internas. Dentro de las zonas Internas encontramos las Unidades Ligurides y los Complejos Maláguide, Alpujárride y Nevado – Filábride. Los dos últimos preservan localmente restos importantes de magmatismo y metamorfismo. Asimismo, el Complejo Nevado –Filábride posee afloramientos importantes de metabasitas y rocas ultramáficas. (Balanyá,1991; Fernández - Fernández et al., 1992; García-Dueñas et al., 1992; Alonso – Chaves et al.,1993; Balanyá et al 1993; Vissers et al., 1995; Orozco et al., 1998; Cuevas et al.,2001; Orozco y Alonso- Chaves 2002; Booth – Rea et al., 2003).

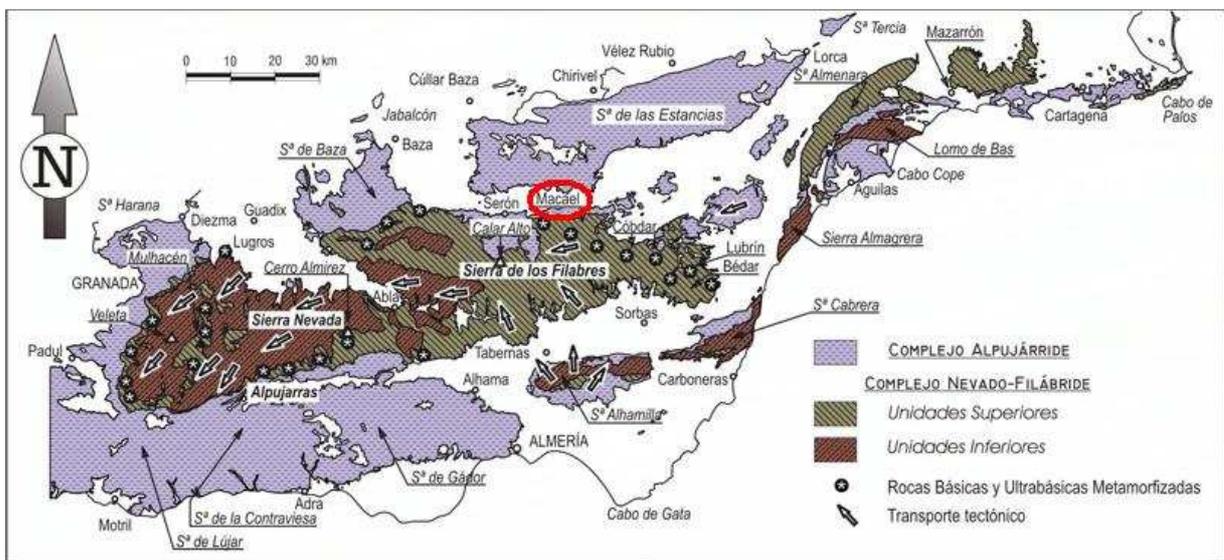


Fig. 13: Afloramientos principales Unidades Inferiores y Superiores del Complejo Nevalofilábride (Aldaya et al.1979)

Las muestras extraídas de Macael se ubican en el Complejo Nevado–Filábride (Fig. 13).

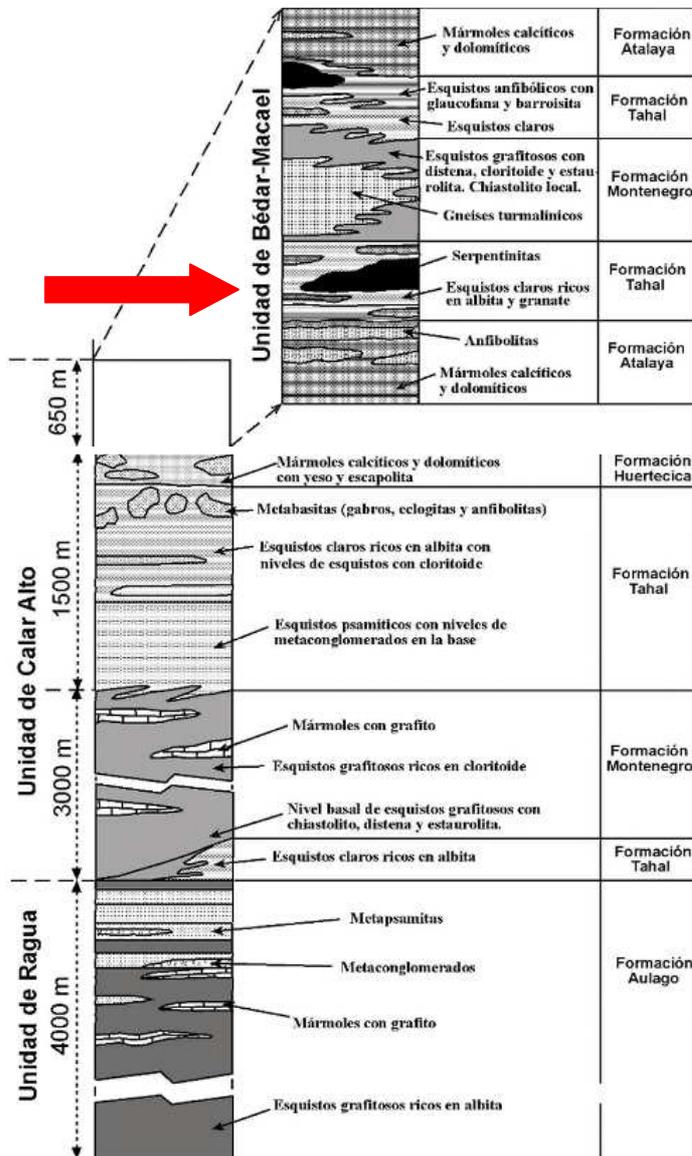
Petrologicamente hablando se pueden distinguir:

- 1- Asociaciones metamórficas prealpinas, con dos etapas principales: una primera evolución de alta presión y otra posterior con presiones de intermedias a bajas.
- 2- Una estructuración alpina post-metamórfica.

Debido a esto, el complejo Nevado-Filábride está formado por:

LAS SERPENTINITAS COMO PROPUESTA DE CAPTURA

- Unidades Inferiores formadas por esquistos grafitosos con intercalaciones de cuarcitas y algunos niveles de mármoles y anfibolitas (Puga 1971; Martínez-Martínez 1986; Puga et al. 2002), predominando los esquistos oscuros, con intercalaciones de cuarcitas, areniscas y gneises.
- Unidades Superiores constituidas por esquistos de colores claros con intercalaciones de cuarcitas (esquistos de Tahal), gneises y mármoles con intercalaciones metapelíticas (de la Yedra) que son más abundantes y puros en la parte más alta de la sucesión (mármoles de Sabinas, de Macael, de las Casas).



Este Complejo está caracterizado fundamentalmente por la abundancia de rocas básicas y ultrabásicas asociadas a micaesquistos anfibolíticos, cuarcitas, calcoesquistos y mármoles de color claro (Nijhuis 1964; Puga 1971; Díaz de Federico 1980; Gómez Pugnaire 1981; Martínez-Martínez 1986; Puga et al 2002, entre otros muchos).

Las rocas ultramáficas están compuestas por serpentinitas y hazburgitas secundarias (rocas metamórficas formadas por agregados de olivino y enstatita) (Burgos et al 1980; Puga et al 1997; Trommsdorff et al 1998).

Todo esto se produce en un ambiente con gran cantidad de

Fig. 14: Columna litoestratigráfica sintética de la pila de unidades del Complejo Nevado - Filábride (García-Dueñas et al. 1988)

fluido acuoso liberado por deshidratación de la serpentina y clorita. Finalmente, las zonas que parcialmente han sido serpentinizadas, sufren una transformación debido a un metamorfismo de alta presión. Se origina olivino y enstatita de hasta varios decímetros de longitud los cuales originan las texturas de las hazburgitas secundarias (Bodinier et al., 1993; Puga et al., 1993; Ruiz Cruz et al., 1999).

La composición original de estas rocas va a ser la responsable de la composición final de las serpentinitas que se originen y en cierto modo del proceso de carbonatación.

#### 4.4 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LAS SERPENTINITAS DEL ESTUDIO

A través del muestreo de las zonas de Herbeira, Limo y Uzal para los trabajos del grupo de investigación “Caracterización de Geomateriales” (Fig. 15) de la Universidad de Salamanca se realizan una serie de estudios a partir de los cuales se extraen las siguientes observaciones.

En estas rocas se aprecia una textura en forma de malla en la serpentina derivada de la alteración del olivino. (Wicks & Whittaker, 1977). Además, se puede distinguir una correlación entre la litología original y la serpentinización; las dunitas (olivino > 90%) aparecen totalmente serpentinizadas mientras que la hazburgita (olivino 60%, piroxeno 40%) posee una serpentinización mucho más leve. Esta diferencia ya fue descrita por D’ Antonio & Kristensen 2004.



Fig.15: Zonas afectadas por la serpentinita, en la cual la serpentinita se encuentra de forma fibrosa (Pereira et al. 2008)

Las rocas que poseen grano fino se encuentran afectadas por fluidos muy penetrantes, lo que produce una severa serpentinización. Por el contrario, las de grano grueso se presentan mucho menos serpentinizadas. Los minerales accesorios que se presentaban son espinelas verdes.

En el análisis de las muestras de campo obtenidas, se observó un cambio en los procesos de serpentinización (Pereira et al., 2008). Para poder explicar esta situación, se hizo una evaluación del contenido en H<sub>2</sub>O que poseían. A partir de los resultados obtenidos se pudieron distinguir únicamente dos muestras completamente serpentinizadas (Ort-C y O-718), mientras que el resto de las muestras sólo se presentaban algo de serpentinización (Limo-1, Ort-A, Ort-B, Ort-D, Ort-S, O-25, O-724 y O-730). Otras dos (O-26 y O-29) pertenecían a rocas relativamente frescas.

En la tabla 1, se recoge la composición de elementos mayores de las muestras de peridotitas serpentinizadas de la zona de Cabo Ortegal.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
ORT-A wt%	41.73	0.04	2.48	8.41	0.10	38.31	2.05	0.06	0.00
ORT-B	41.33	0.09	2.46	8.12	0.09	37.50	2.51	0.06	0.00
ORT-C	38.99	0.00	1.06	8.06	0.05	38.09	0.11	0.06	0.00
ORT-D	40.35	0.04	2.19	8.63	0.08	39.03	1.04	0.07	0.00
ORT-S	40.63	0.03	1.11	9.37	0.11	41.38	0.69	0.07	0.01
O-25	40.54	0.07	2.52	8.70	0.12	37.49	1.97	0.06	0.00
O-26	42.99	0.13	3.57	7.96	0.08	34.23	5.01	0.04	0.06
O-29	42.78	0.07	3.21	8.22	0.10	37.26	2.93	0.06	0.00
O-724	34.83	0.01	0.19	11.37	0.18	40.09	0.02	0.07	0.01
O-730	43.71	0.08	2.67	8.27	0.10	35.60	2.23	0.04	0.07
O-718	43.75	0.08	3.44	7.78	0.09	33.83	3.37	0.05	0.03
Limo-1	42.02	0.07	3.07	8.15	0.10	34.90	2.49	0.05	0.02

Tabla 1: Porcentaje de elementos mayores en cada una de las muestras de campo analizadas. (Pereira et al. 2008)

Existen diferencias composicionales relacionadas con estos elementos pudiendo estar asociadas tanto con el proceso de serpentinización como con el proceso de carbonatación.

Las muestras estudiadas de la zona de Macael también corresponden a los trabajos del mismo equipo de investigación. A diferencia de las muestras de Moeche, las muestras obtenidas en la zona de Macael son serpentinitas que presentan un elevado grado de carbonatación. Por eso se plantea la confusión de denominar a estas rocas mármoles, como veremos más adelante.

Al ser rocas constituidas principalmente por cristales de calcita, su composición se basa esencialmente en carbonato cálcico pudiendo llegar hasta el 99% de la composición del mismo.

Sin embargo, tras un estudio petrográfico detallado de las muestras, se ha observado que en ellas quedan restos de la mineralogía original. El reemplazamiento de silicatos por carbonatos sigue un proceso distinto que la generación de los carbonatos que, por precipitación, rellenan las venas y fracturas que presentan estas rocas.

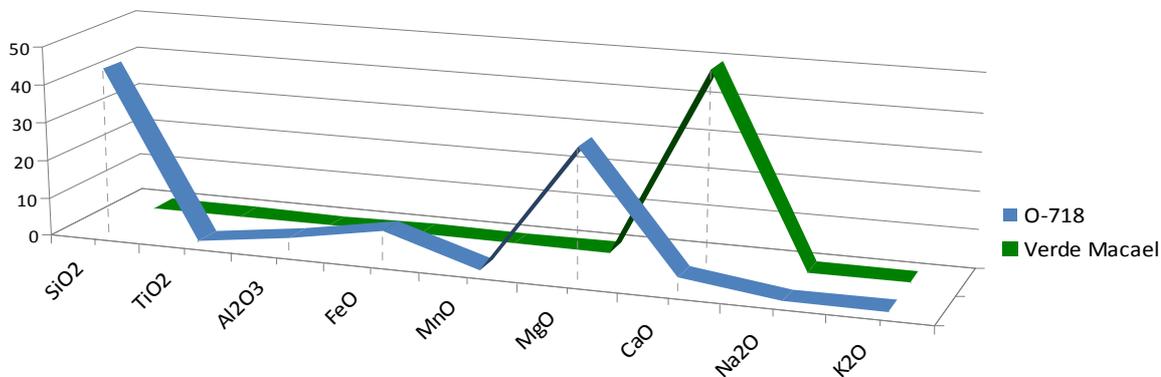
Todos estos aspectos serán importantes a la hora de designarlas como roca ornamental en un determinado lugar.

En la tabla 2 se describe el porcentaje de elementos mayores que se encuentra en la roca Verde Macael, nombre comercial que se les da a las serpentinitas de esta zona y que se va a utilizar a efectos descriptivos y comparativos.

Muestra wt %	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Verde Macael	0.17	0.01	0.00	0.28	0.15	0.07	49.64	0.05	0.03

Tabla 2: Porcentaje de elementos mayores en Macael. (Fuente: Fundación Marca Macael)

En el siguiente gráfico, se muestra una comparación entre la muestra recogida en Moeche O-718 (una de las muestras más representativas del estudio por estar completamente serpentinizadas) y otra representativa del Verde Macael, nombre comercial de las serpentinitas explotadas en estas canteras, a partir de la tabla 3.



Muestra	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
O-718	43.75	0.08	3.44	7.78	0.09	33.83	3.37	0.05	0.03
Verde Macael	0.17	0.01	0.00	0.28	0.15	0.07	49.64	0.05	0.03

Tabla 3: Comparación de elementos mayores de Moeche O-718 y Verde Macael

Gracias a esta comparación podemos ver que aunque las rocas estudiadas en Macael son serpentinitas, éstas poseen un alto contenido de CaO debido a la fuerte transformación que sufren lo cual podría llevarnos a la confusión de pensar que se tratase de un mármol o de cualquier otro tipo de roca carbonatada, al igual que las láminas de Blanco Macael y Amarillo Macael que aparecen junto a ellas. Por esta razón, en muchas ocasiones estas rocas son denominadas “Mármoles Verdes” aunque realmente sean serpentinitas en origen.

Esta composición se debe, principalmente, a que las serpentinitas de Macael se encuentran acuñadas entre dos cuerpos carbonatados. Los fluidos que discurren por ellas arrastran consigo calcio el cual, junto con el CO<sub>2</sub> procedente de los fluidos circundantes, produce la cementación de la roca, dándonos una mayor compactación.

Esta característica será fundamental en la interpretación de estas rocas, tanto desde el punto de vista comercial como desde el punto de vista del almacenamiento del CO<sub>2</sub>.

## 5. METODOLOGÍA DE TRABAJO

### 5.1 LOCALIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ESTUDIO

Las muestras que se han utilizado para la realización de este trabajo proceden del material utilizado para sus proyectos por el Grupo de Investigación Reconocido "Caracterización de Geomateriales". Dichos proyectos han estado dedicados al estudio mineralógico, geoquímico y físico-mecánico de estas rocas y parte de los resultados obtenidos y publicados hasta el momento han servido como referencia para el presente proyecto. (Fig. 16)



Fig. 16: Mapa de situación de las zonas de las cuales se extraen las muestras.

### 5.2 TRABAJO DE LABORATORIO

Para elaborar este trabajo se ha utilizado la colección de rocas del grupo “Caracterización de Geomateriales” de la Universidad de Salamanca. Concretamente se han seleccionado las muestras de Cabo Ortegal (Moeche y Espasante) y Almería (Macael) que forman parte de los proyectos de investigación que este grupo desarrolla sobre la carbonatación de rocas ultramáficas y sus posibles aplicaciones.

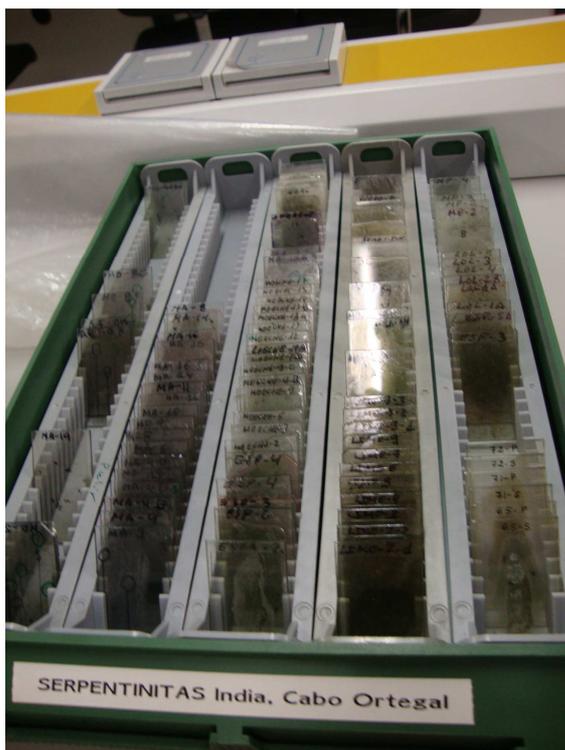


Fig. 17: Material de trabajo para el estudio petrográfico.

una mayor calidad en las fotografías.

A partir de este estudio se hizo una selección para estudiar los procesos de serpentización y carbonatación.

La catodoluminiscencia (CL) consiste en la emisión de luz de materiales cristalinos que han sido sometidos a una excitación por la acción de un haz de electrones.

Cuando este haz es enfocado sobre la muestra, se producen interacciones entre las partículas: una parte de la energía es absorbida, otra es transmitida y otra es reflejada en

Se han estudiado 43 muestras (Fig. 17) de lámina delgada de las cuales 21 correspondían a las muestras recogidas en Moeche y 18 a los afloramientos de serpentinitas explotados en Macael. Hemos utilizado también en el estudio 4 muestras que pertenecían a la zona de Espasante a efectos comparativos de la serpentización en el mismo macizo.

Para el estudio de dichas muestras se utilizó un microscopio petrográfico binocular Leica conectado a un ordenador mediante el cual se obtuvieron también

forma de ondas. El efecto de la CL en los minerales puede deberse a la presencia de elementos traza que actúan como elementos activadores o bien debido a distorsiones cristalinas que actúan como centros emisores de la CL. Con esta técnica se pueden interpretar posibles cambios en la química de los fluidos a partir de las imágenes obtenidas.

Los diferentes episodios de crecimiento se identifican en los cristales por bandas de diversa intensidad de luminiscencia.

El equipo de catodoluminiscencia (Fig. 18) puede ser montado en un microscopio electrónico o en un microscopio óptico. En este caso, se pueden complementar los datos texturales obtenidos con la microscopía óptica de luz transmitida y /o reflejada con los de catodoluminiscencia.

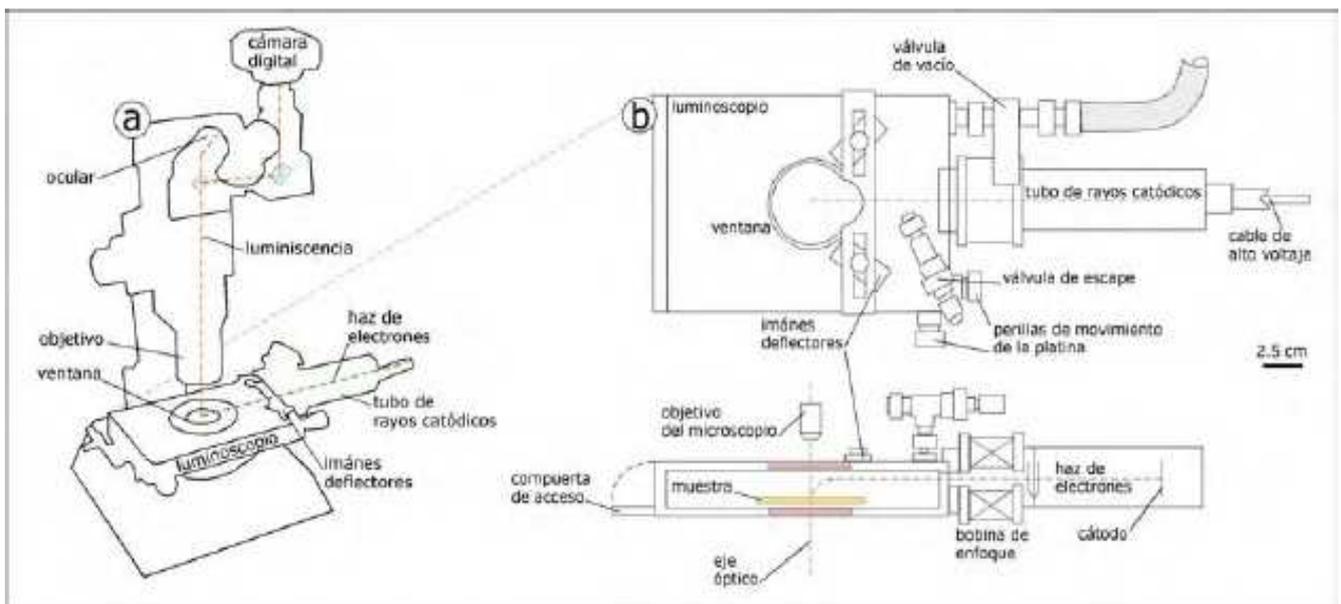


Fig.18: Equipo de Catodoluminiscencia acoplado a un microscopio óptico. Fuente: Emery et al. (1993), p. 21

Al acoplarse un equipo de catodoluminiscencia a un microscopio, el haz de electrones es acelerado a través de una cámara de vacío y enfocado en la superficie de la muestra contenida en dicha cámara.

El sistema puede ser utilizado en modo frío o caliente (cold – hot CL Systems), la diferencia radica en la intensidad del haz de electrones. Aplicado en mineralogía, el sistema

en frío, comparado con el sistema en caliente, opera a bajos voltajes de 15-20 kV y se usa para observar fases fuertemente luminescentes que requieren de bajos niveles de energía para producir luminescencia, como carbonatos o feldespatos. El sistema caliente, de mayor intensidad, opera a decenas de cientos de kV y es sensible a luminescencias más débiles. En el caso de que el equipo trabaje con cátodo frío, no se requiere de ningún tratamiento previo de la muestra, aunque en caso de que se estudien carbonatos Ebers y Kopp (1979) proponen teñir primero la muestra con solución de ferrocianuro potásico. La catodoluminiscencia caliente, en cambio, precisa recubrimiento de la muestra.

El equipo que vamos a utilizar en nuestro caso se encuentra en las instalaciones del Área de Estratigrafía del Departamento de Geología de la Universidad de Salamanca. Consiste en una cámara de vacío de catodoluminiscencia *Citl Cold Cathode Luminescence 8200 mk 3* acoplado a un microscopio óptico petrográfico *Nikon Labophot 2-Pol* al que se le ha colocado una platina de catodoluminiscencia (Fig. 19). Este equipo está conectado a una cámara *Nikon D5-Fi1* y todo ello a un ordenador a través del cual realizaremos la captura de las fotografías.

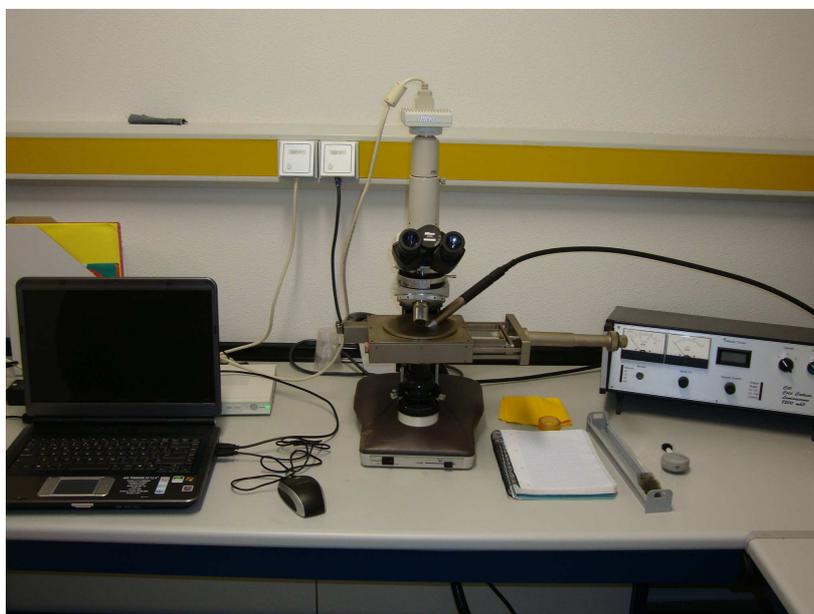


Fig. 19: De izquierda a derecha:: ordenador, cámara Nikon D5-Fi1, microscopio óptico petrográfico Nikon, cámara de vacío de catodoluminiscencia *Citl Cold Cathode Luminescence 8200 mk 3*

El sistema que vamos a utilizar será el frío, operando por ello, con voltajes de 15 – 20 kV, 200-400 mA y 0,2 a 0,1 torr. Lo que nosotros queremos estudiar son los carbonatos, y estos requieren bajos niveles de energía para producir luminescencia.

Las láminas delgadas tienen un pulido metalográfico para que permita pasar la energía en forma de haz de electrones (igual que se hace con las que se usan para microsonda electrónica), por ello, deben de ser manipuladas por los laterales y siempre limpiadas cuidadosamente con un cepillo específico antes de ser introducidas en la cámara. Esta acción es fundamental debido a que, si se introducen agentes externos en el interior de la cámara o se introduce la lámina delgada sucia, no obtendremos resultados óptimos y en ocasiones no conseguiremos hacer bien el vacío.



Fig. 20: Cepillo para limpiar láminas delgadas

Seguidamente se introduce la lámina delgada en la platina del microscopio. Esta platina esta conectada por medio de una bomba de vacío a la cámara de rayos catódicos la cual emite un rayo de electrones que va a impactar sobre la lámina desnuda.

El principal elemento activador de la luminiscencia dentro de los carbonatos es el Mn<sup>+2</sup> mientras que el Fe<sup>+2</sup> y el Fe<sup>+3</sup> son anuladores de la luminiscencia. Por esta razón, es necesario comparar contrastar la foto a luz natural con la del cátodo para poder contrastar texturas.

El protocolo de trabajo que se realizó en el laboratorio fue el siguiente:

- 1) Se conectó la cámara de vacío con el botón Power, esperamos unos segundos y movemos el botón Operate hasta el número dos y volvemos a esperar hasta que el cuadro de al lado de la palabra Ready se ponga en verde.

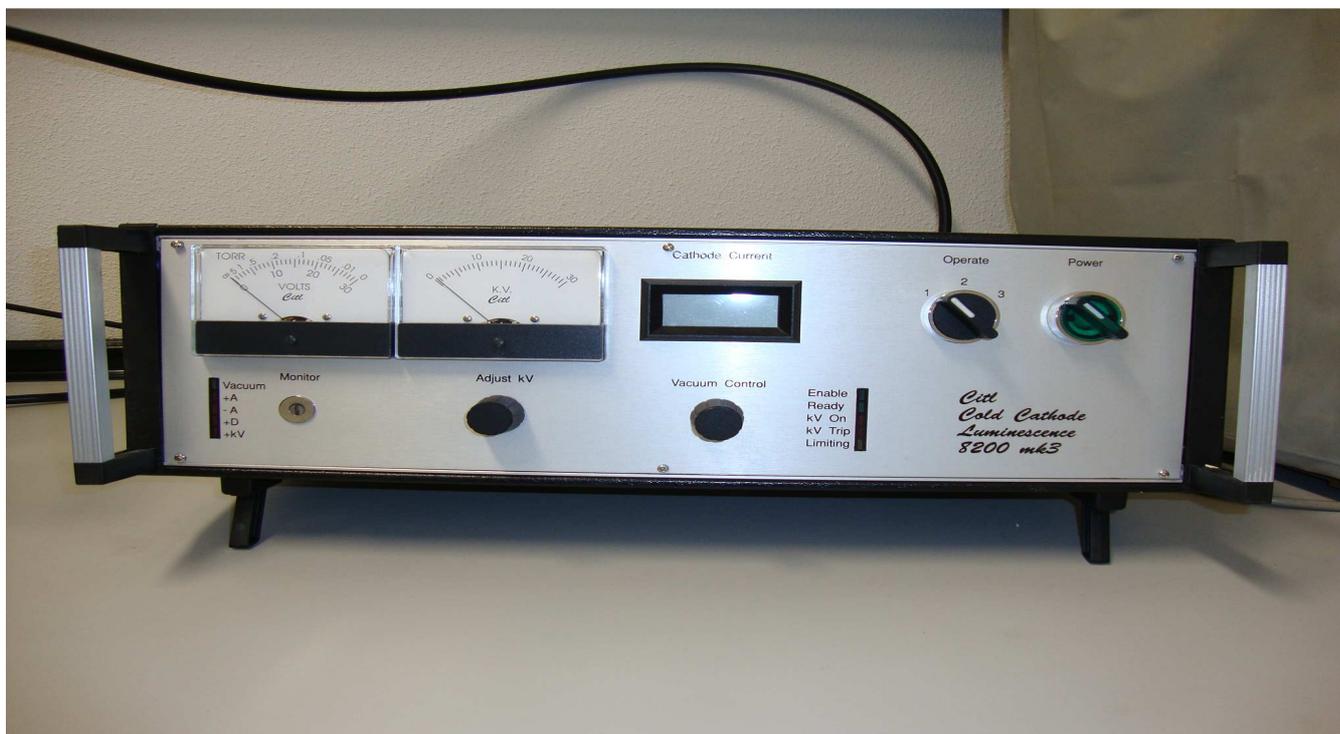


Fig. 21: Cámara de vacío Citl Cold Cathode Luminescence 8200 mk 3

2) En la primera pantalla de agujas a la izquierda se observó la relación entre el vacío y la corriente, por ello esta aguja siempre la tenemos que mantener entre el 2 y el 1.

3) En la segunda pantalla de agujas, se observa el voltaje, como se está trabajando en frío, este siempre tiene que permanecer por debajo de 20 kv. Esta pantalla la podemos controlar con el botón que pone Adjust kV.

4) El display que posee el nombre de Cathode Current siempre tiene que poseer un valor un poco por encima de 100, ya que esto nos indica un buen vacío de la cámara. Para poder controlar estos valores vamos moviendo el botón de Vacuum Control (que controla el vacío) y Adjust kV (ajusta los kV) hasta conseguir nuestras condiciones óptimas.

5) Una vez llegados a este punto se mueve el botón Operate hasta el 3 y se apagan las luces para obtener una mejor resolución.



Fig. 22: Estudios mediante catodoluminiscencia

Para poder realizar fotografías a partir del método de catodoluminiscencia, usaremos el programa Nis – Elements F 3.0 (Live – Fast). (Fig. 23)

Para poder ver reflejado en el ordenador lo que tenemos en el microscopio pulsaremos el botón Live. Seguidamente, pulsaremos el botón Capture para poder obtener una foto de la muestra, y después la guardaremos. Si queremos ver la lámina delgada tanto en NP como en NC debemos encender la luz del microscopio, y repetir la acción anterior.

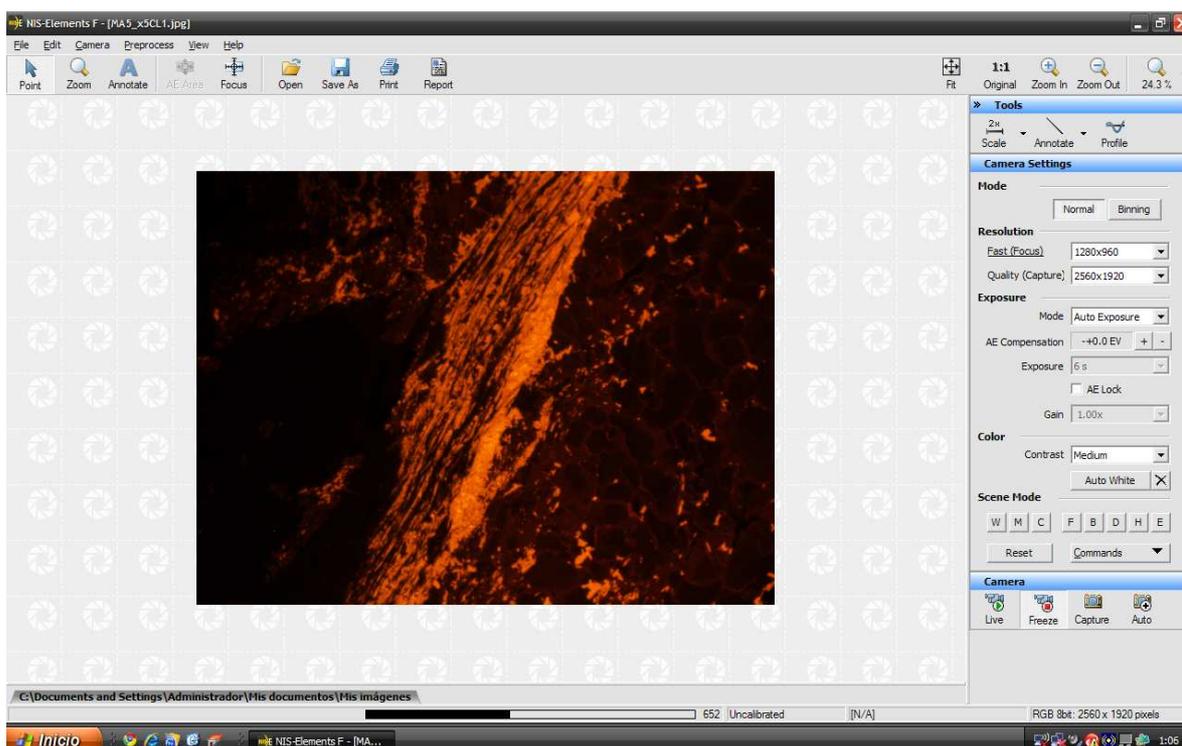


Fig. 23: Programa Nis – Elements F 3.0 (Live – Fast)

### 5.3 TRABAJO DE GABINETE.

Gracias al trabajo de gabinete se ha podido desarrollar todos los apartados relacionados con la geología de la zona, la situación geográfica, los antecedentes del estudio y la bibliografía.

Seguidamente, se hizo una recopilación de todos los resultados obtenidos hasta el momento, deteniéndonos en aquellos que aportaban una mayor relevancia a nuestro estudio.

Además, se llevó a cabo la representación gráfica de los elementos mayores de algunas de las muestras utilizadas en el estudio (obtenidas a partir de otras investigaciones citadas anteriormente) para conseguir una comparación entre las distintas zonas de nuestro trabajo.

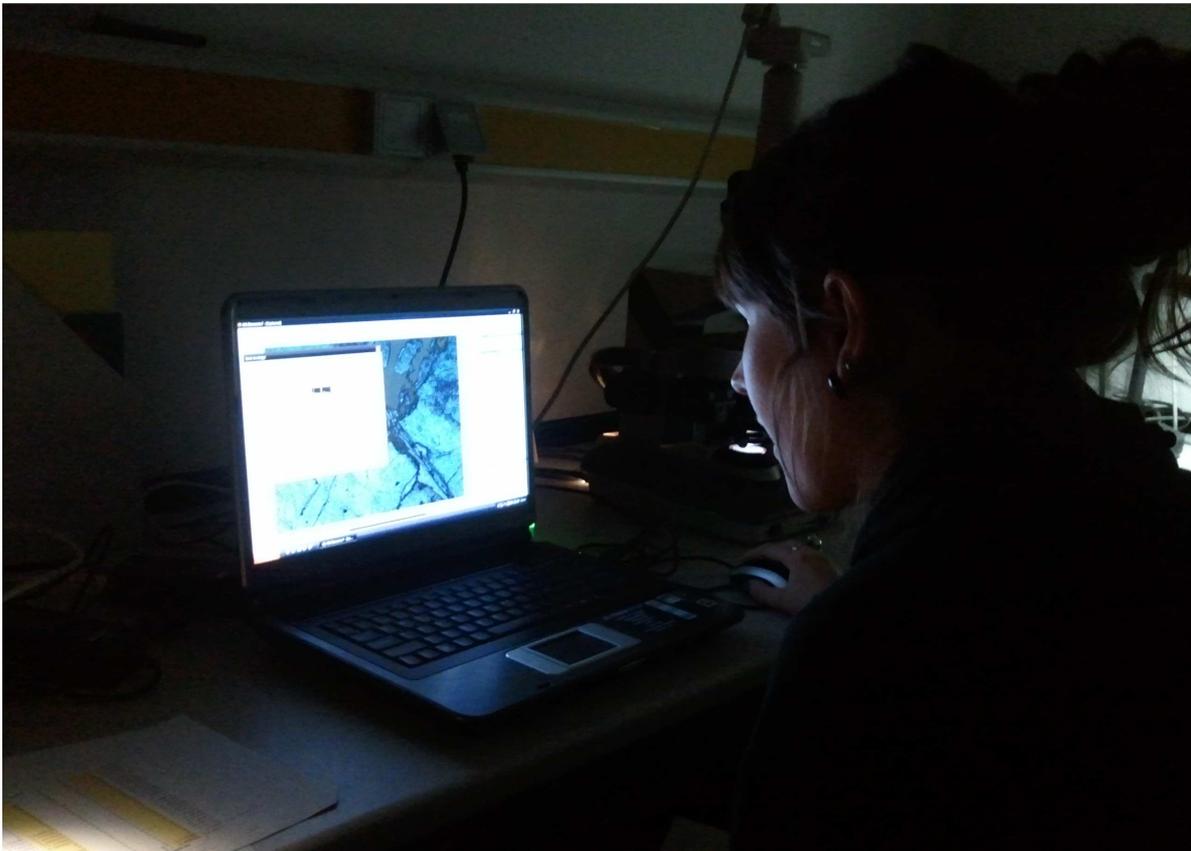


Fig. 24: Estudios mediante catodoluminiscencia

Finalmente, se utilizaron diversos programas informáticos para la realización del proyecto:

- Para procesar el texto se utilizó el programa WORD 2003.
- Para la realización y obtención de gráficos y tablas se utilizó el programa Excel 2007.
- Para la obtención de dibujos y fotografías se utilizó el programa Picasa 3.

## 6. RESULTADOS

---

### 6.1 ANÁLISIS PETROGRÁFICO.

#### 6.1.1 Introducción

Las serpentinitas son, posiblemente, una de las rocas ultramáficas más difíciles de explicar, reconocer e interpretar; aunque *in visu* podamos distinguirla con facilidad, a la hora de hacer estudios al microscopio adquiere diferentes aspectos dependiendo de los ambientes de formación en los que se haya desarrollado.

Estas diferenciaciones son muy importantes en este tipo de rocas ya que nos van a determinar todos los procesos que han sufrido y en las condiciones en las cuales se han producido hasta llegar al estado en el que se encuentran.

#### 6.1.1.1 Texturas

El estado de preservación de la textura del protolito va a depender de la textura de la serpentinita (Wicks & Whittaker 1977, Wicks & Plant 1979). El tipo de textura puede ser:

- Texturas pseudomórficas (preservan la textura del protolito)
- Texturas no pseudomórficas (no preservan la textura del protolito)
- Mixtas

Microscópicamente hablando, las texturas serpentiniticas se caracterizan por poseer un aspecto fibroso. Aquellos que poseen fibras de gran longitud (elongación aparentemente negativa) se denominan  $\alpha$ -serpentina, mientras que los que poseen fibras de menor longitud (elongación aparentemente positiva) se denominan  $\gamma$ -serpentina. (David O'Hanley, 1996)

### 6.1.1.1.1 Texturas pseudomórficas

Las texturas pseudomórficas se reconocen porque aparecen como una malla de celdas similares a las redes de los pescadores. Las serpentinas se encuentran en el borde de la malla formando los bordes de la red; el olivino inalterado (ópticamente distinto a la serpentina) se ubica en el centro de la malla representando las zonas vacías que existen entre los cordones de la red. (Fig. 25.A)



A nícoles cruzados, las texturas pseudomórficas presentan diferentes relaciones entre la orientación que tienen las fibras en el borde y la que tiene en el centro (como los olivinos). Si las fibras se encuentran situadas en el borde de la malla, se produce un contraste entre el borde (orientación perpendicular) y el centro de la malla debido a la inalteración del olivino.



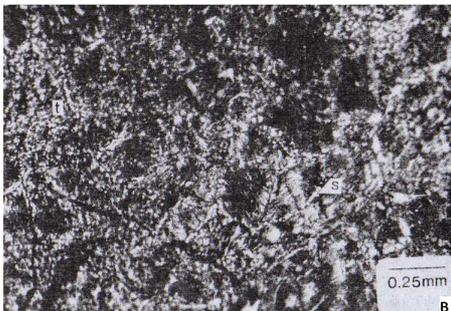
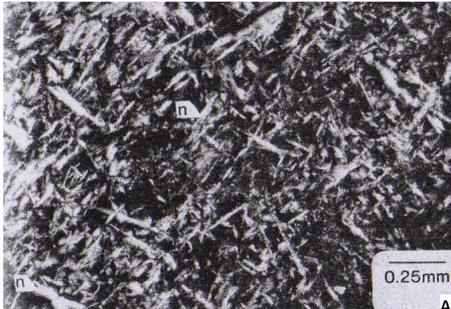
Existen unas texturas pseudomórficas denominadas: “*texturas de reloj de arena*”. Se dividen en dos tipos:

- **Tipo uno (Fig.25.B):** se produce una extinción que barre de forma continua las celdas de la malla. Todos los cristales aparecen alineados semiparalelamente el uno del otro.
- **Tipo dos (Fig.25.C):** en este caso la extinción de las celdas de la malla se encuentra interrumpida por cristales de diferente orientación óptica, dándonos un patrón de extinción de aspecto moteado.



Fig. 25: Texturas pseudomórficas. (O’Hanley 1996)

### 6.1.1.1.2. Texturas no pseudomórficas.



Estas texturas son reconocidas a nícoles cruzados. Existen dos tipos: las texturas “*interpenetrating*” e “*interlocking*”. Las primeras se basan en la localización óptica de antigorita en forma alargada (Fig. 26.A). Las segundas, son una serie de cristales de serpentinas los cuales están formados por una combinación de lizardita, crisotilo y antigorita (Fig.26.B). Aquí el crisotilo y la antigorita representan las texturas  $\gamma$ - serpentina mientras que la lizardita puede ser  $\alpha$ - o  $\gamma$ - serpentina.

La apariencia de  $\gamma$ - serpentina en venas indica crisotilo en texturas “*interlocking*” (Fig. 26.C).

Fig. 26: Texturas no Pseudomórficas( O’Hanley 1996)

### 6.1.1.1.3 Texturas Transicionales (mixtas)

Estas texturas son características tanto de las pseudomórficas como de las que no lo son. Se pueden apreciar como texturas pseudomórficas a nícoles paralelos o como texturas de reloj de arena a nícoles cruzados.

A pesar de todo esto, hay que hacer hincapié en que es muy difícil el reconocimiento de las diferentes fases de la serpentina simplemente utilizando el microscopio óptico.

### 6.1.1.2. Venas de serpentina.

La manera en que las venas de serpentina cortan a la serpentinita varía tanto con la textura del protolito como con el grado de recristalización y reemplazamiento. Las venas se pueden distinguir en dos grupos:

1) Venas Paragranulares: ocupan el espacio que hay entre los granos. Al microscopio se puede reconocer porque forman los límites de los cristales siguiendo un patrón en zig-zag. (Fig. 27. A-B).

2) Venas Transgranulares: atraviesan los cristales evitando los límites normales. Estas venas son comúnmente serpentenizadas en el manto tectónico; sólo se presentan en serpentinitas ultramáficas formadas en procesos de recristalización. (Fig.27. C).



Fig.27: Venas Paragranulares y Transgranulares ( O'Hanley 1996)

### 6.1.1.3. Hidratación

Existen dos métodos a través de los cuales podemos calcular los cambios producidos en las peridotitas serpentinizadas. El primero se basa en la medición de los minerales originales de serpentinitas con texturas pseudomórficas. El segundo método se basa en el cálculo de la variación de volumen de las serpentinitas cuando se encuentran en fracturas transversales. Este volumen será igual al área ocupada por la fractura (C) dividido por el área total del plano paralelo a la interfase de la peridotita serpentinizada. Con la siguiente fórmula podremos calcular el volumen (V):

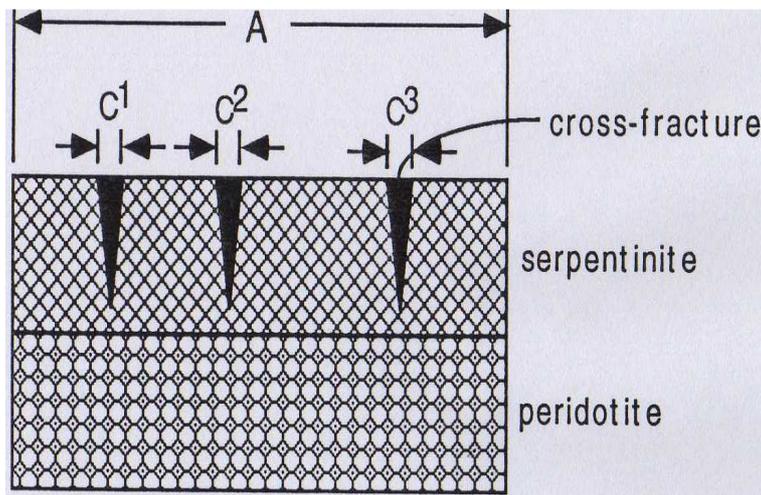


Fig. 28:  $V = 100 * [C/A]^{1,5}$   
(O'Hanley 1996)

#### 6.1.1.3.1 Factores que retardan la serpentinización

La presencia de peridotitas tardías en la superficie de la tierra puede deberse a diversos factores:

- 1- Intrusiones estratiformes producidas por un enfriamiento rápido o por abstención de agua fría.
- 2- Bajas temperaturas en cuya serpentinización estaban presentes fluidos ricos en O<sub>2</sub>.

En estas condiciones primero se produce un incremento de volumen durante la serpentinización, lo cual puede producir una reducción de la permeabilidad. Después se produce reacciones exotérmicas produciéndose un incremento de temperatura de 200 a 300 °C (Donald, (1984), Frost, (1985), Peacock, (1987)). Finalmente, la zona serpentinizada puede comportarse como un depósito de agua. Si se remueve este depósito el olivino podría dejar de ser estable. En el siguiente gráfico podemos apreciar los cambios que se producen en las relaciones mineralógicas debido a la temperatura. (Fig. 29)

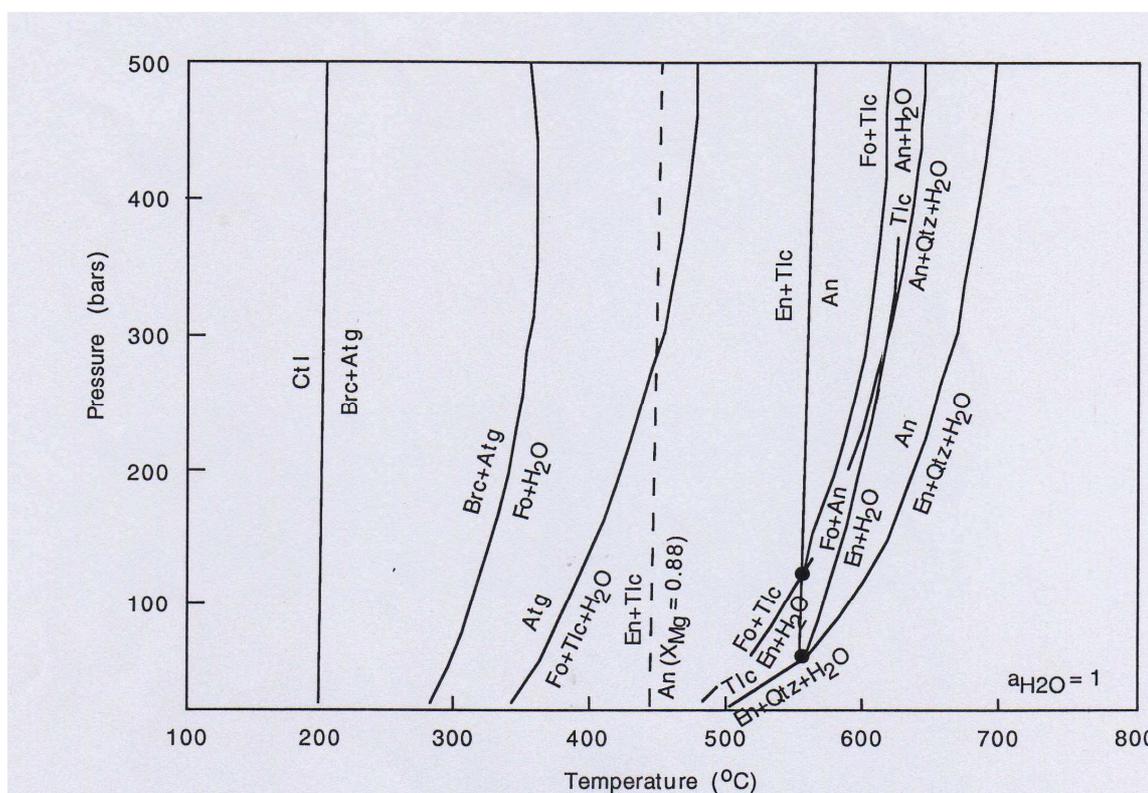


Fig. 29: Relaciones de la presión frente a la temperatura de brucita, crisotilo, fosterita, antigorita, anfibolita, enstatita, talco, cuarzo y agua. ( O'Hanley 1996)

#### 6.1.1.4. Procesos de Reemplazamiento

El reemplazamiento en las rocas ultramáficas se produce en ambientes geológicos diversos, en los que se puede producir un intercambio de fluidos de diferente composición.

Las muestras de estudio de este trabajo han sufrido las siguientes fases minerales:

- 1) Roca ultramáfica.
- 2) Roca ígnea ultramáfica transformada mediante serpentización.
- 3) Posterior carbonatación de la roca.

Los minerales característicos de las rocas ultramáficas son los olivinos y piroxenos (ortopiroxenos y clinopiroxenos). Éstos suelen pertenecer a las fases minerales que se preservan parcialmente de los procesos de reemplazo posteriores.

Los olivinos son nesosilicatos cuya serie comienza en fosterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) y termina en fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Esta serie se origina cuando un magma rico en Fe y Mg comienza a cristalizar. Las fases de alteración de los olivinos comienzan por los bordes y por las fracturas apareciendo productos de alteración de grano muy fino difíciles de identificar los cuales si son visibles al microscopio.

Los piroxenos son inosilicatos que se representan con la fórmula general XYZ<sub>2</sub>O<sub>6</sub> donde X se representa por Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> y Li<sup>+</sup> en la posición cristalográfica M2; la Y se representa por Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> Ti<sup>4+</sup> en la posición M1; y la Z representada por Si<sup>4+</sup> y Al<sup>3+</sup> en las posiciones tetraédricas de la cadena.

Para que se produzca la serpentización de las rocas ultramáficas es esencial la adición de fluidos. En general ésta tiene lugar a temperaturas menores de 500 °C y casi siempre menores de 350°C.

A partir de todo esto, se observan texturas de serpentización pseudomórfica en los olivinos y los piroxenos los cuales evidencian el primer evento de serpentización reconocible. (Fig. 30 )

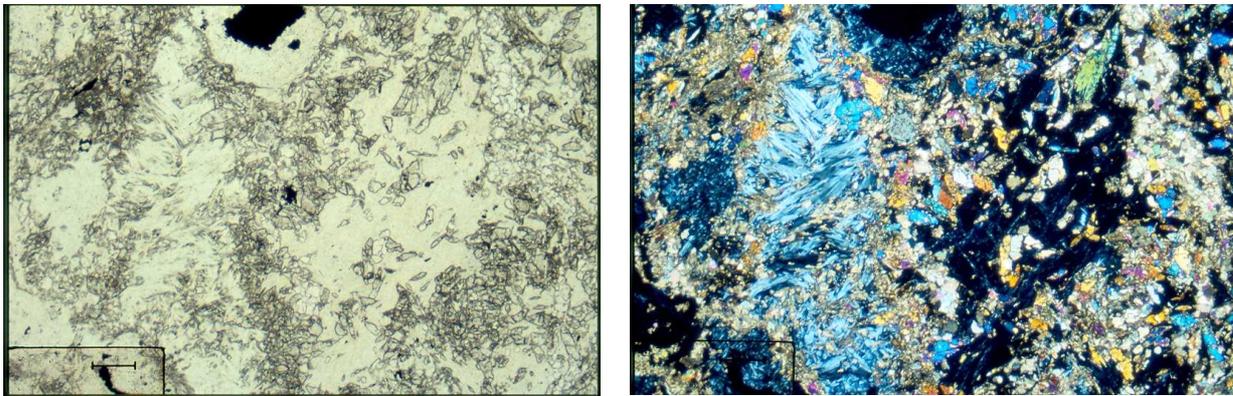
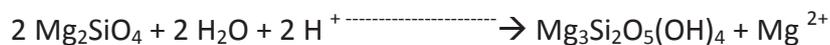


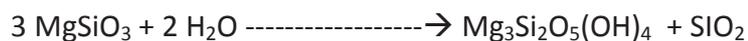
Fig. 30: Ejemplos de reemplazamientos en las muestras de Macael.

La serpentina se forma por la alteración de minerales ferromagnesianos (olivino y augita y a veces horblenda) donde la magnetita (opaco) es el residuo situado entre las fibras o laminas.

Si lo que serpentiniza es el olivino:



Si por el contrario lo que serpentiniza es el piroxeno:



Los minerales del grupo de la serpentina siempre se encuentran intercrecidos con agregados magnetita, usualmente muy finos y de aspecto pulverulento.

Además, existe serpentina en forma de grandes masas o capas en rocas metamórficas a veces por transformación de dolomita (cálcico y magnésico) por acción de aguas con Si a elevadas temperaturas.

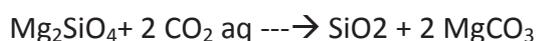
En la serpentinización de una roca ultramáfica se produce un importante cambio de volumen, pudiendo llegar a un aumento de hasta el 40%. Esto se produce a causa de la formación de minerales secundarios que, eventualmente, siguen transformándose una vez

que la roca ha sido ubicada en la construcción, produciendo decoloraciones inesperadas y disgregaciones del material (Pereira et al. 2005).

Por último, en la posterior carbonatación de la roca, los carbonatos pueden proceder:

- CO<sub>2</sub> y el calcio que proviene de los alrededores. Si la roca posee poros, se introduce por ellos precipitando como CaCO<sub>3</sub>
- Fase mineral con calcio en su estructura y si a su alrededor hay CO<sub>2</sub> se introduce un fluido enriquecido en CO<sub>2</sub> el cual se combina con el calcio produciéndose la transformación.

En la carbonatación de las serpentinitas los principales procesos de reemplazamiento por carbonatos se dan en los olivinos, piroxenos y serpentinas cuyas reacciones generalizadas son:



(Olivino)



(Piroxeno)



(Serpentina)

Además, se ha observado en las muestras una secuencia de reemplazo que comienza en las fracturas que se han generado en la roca, debido a que por ellas se ha producido la infiltración del CO<sub>2</sub> que se encontraba en los fluidos circundantes; generando reacciones que producen fases carbonatadas en las asociaciones minerales de rocas ultramáficas.

Estos últimos procesos producen en la roca un importante aumento de su volumen y una reducción progresiva de la porosidad efectiva de la serpentinita original. (Véase tabla 4)

### 6.1.2 Observaciones al Microscopio óptico

En primera instancia, vamos a estudiar las rocas procedentes de la zona de Cabo Ortegá, comenzando por las de Moeche, siguiendo con las de Espasante y finalmente con las de Macael. (NOTA: a no ser que se especifique lo contrario, todas las fotografías del microscopio están realizadas con objetivo X5).

Estas rocas proceden del metamorfismo de rocas ígneas ultrabásicas, en las que los minerales esenciales son olivino y piroxeno, que se transforman en serpentina. Pueden quedar restos de olivino y piroxeno en las serpentinitas, por lo que en este caso pasan a ser accesorios. También formaran parte de este grupo todos los minerales metálicos que se encuentren en la roca.

Finalmente debido a las fases de transformación posteriores a las que se encuentra sometida ésta roca aparecen minerales como son el talco y los carbonatos. Estos últimos formaran parte del grupo de los minerales secundarios.

#### 6.1.2.1. Muestras del Complejo de Cabo Ortegá

##### MOECHE-3

MINERALES ESENCIALES: Serpentina.

MINERALES ACCESORIOS: Olivino, Piroxenos, y Opacos.

MINERALES SECUNDARIOS: Talco y Carbonatos.

Esta es la muestra en la que encontramos un mayor contenido en minerales metálicos pudiéndose reconocer grandes cristales de la misma rodeados de una aureola de carbonato que va afectando a la roca y transformando al grano. (Fig.31 A-B).

Además, podemos diferenciar venas paragránulares de crisotilo fibroso desde el lateral derecho de la lámina delgada hasta el centro de la misma. (Fig. 31 C-D).

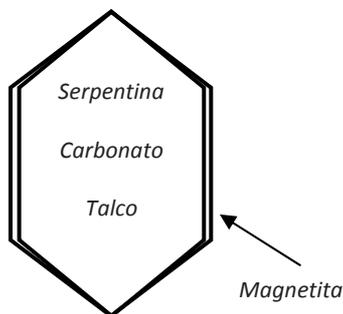
**MOECHE-6**

MINERALES ESENCIALES: Serpentina

MINERALES ACCESORIOS: Piroxeno y Opacos.

MINERALES SECUNDARIOS: Carbonatos y Talco.

En esta muestra podemos ver las texturas pseudomórficas del tipo textura de reloj de arena en la cual apreciamos como las celdas de la malla se encuentran interrumpidas porque los granos se distribuyen a lo largo de ella con una orientación óptica diferente. En algunas zonas se aprecian claramente los cristales de piroxenos pseudomorfizados con colores de interferencia de segundo orden que están siendo reemplazados por carbonatos. Estos carbonatos son agregados microcristalinos de calcitas. (Fig. 31 E-F)



A lo largo de toda la lámina se encuentran cristales como los de la izquierda, porfidoblastos de piroxeno que se encuentran reemplazados por serpentina, carbonatos y talco. Se puede apreciar alrededor de todo el cristal magnetita.

Al igual que en la muestra anterior, en ésta también encontramos venas que se encuentran atravesando y transformando la roca pero que, en este caso, son de mayor grosor. La roca se encuentra en una fase de transformación mayor porque las rocas a partir de las cuales se produce la serpentización afectan de manera más importante a la roca en su conjunto.



Fig. 31: A. MOECHE-3/ B. MOECHE-3/ C. MOECHE-3 / D. MOECHE-3 / E. MOECHE-6 / F. MOECHE-6 / G. MOECHE 9C / H. MOECHE- 9C

**MOECHE-9C**

MINERALES ESENCIALES: Serpentina.

MINERALES ACCESORIOS: Piroxeno, Olivino y Opacos.

MINERALES SECUNDARIOS: Talco y Carbonatos

La Fig. 31-G muestra una vena que corta perpendicularmente la foliación y paralelamente a la alteración, mostrando minerales isótropos (óxidos de magnetita) en la foliación.

A lo largo de toda la lámina se aprecian claramente un gran número de venas de crisotilo. Ver estas deformaciones en la lámina delgada nos hace suponer que se han producido cambios de presión en la roca o una hidratación de la misma.

La Fig. 31-H muestra la presencia de minerales idiomorfos transformados a serpentina.

**MOECHE- 12**

MINERALES ESENCIALES: Serpentina

MINERALES ACCESORIOS: Olivino, Piroxeno y Opacos.

MINERALES SECUNDARIOS: Carbonatos.

En la fotografía a nícoles paralelos observamos una serpentina de color pardo-amarillento en la cual podemos observar la alteración de olivinos o piroxenos debido a que se encuentran asociados a óxidos de hierro. (Fig.32)

Por otro lado, en la fotografía a nícoles cruzados apreciamos que la serpentina esta atravesada por venas de calcita, revelándonos las formas de mosaicos calcíticos que se están formando en la roca.

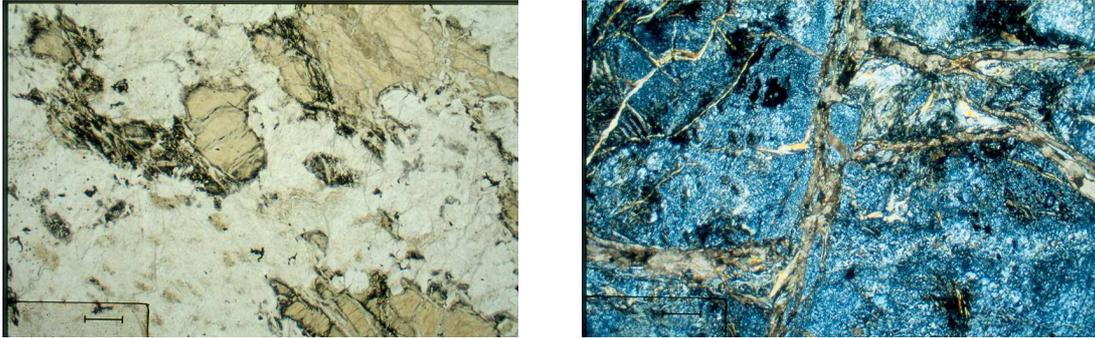


Fig. 32: MOECHE 12 microscopio óptico, nicoles paralelos y nicoles cruzados

Se han estudiado cuatro muestras de otra zona de Cabo Ortegal, Espasante, en la que los afloramientos de serpentinitas presentan características distintas a las que se explotaron en las canteras. Una de las condiciones diferentes es que se encuentran cerca del mar, por lo que en principio pensamos que pueden haber sido afectadas por fluidos serpentinizantes de distinta composición. A continuación se describen dos de estas muestras:

### ESP- 2

MINERALES ESENCIALES: Serpentina

MINERALES ACCESORIOS: Piroxeno y Opacos.

MINERALES SECUNDARIOS: Carbonatos.

En la Fig. 33 A. se puede apreciar una roca formada prácticamente por serpentina con una birrefringencia muy débil de colores grisáceos de más claros a más oscuros.

En las venas que atraviesan todo el cristal, podemos apreciar calcita en la que se distingue muy claramente sus exfoliaciones y en alguna de ellas las maclas son claramente visibles. En este caso presenta unos colores de interferencia de tonos pastel.

También podemos distinguir a la izquierda de la fotografía piroxenos alterados con una birrefringencia débil y un alto relieve respecto de la serpentina. El mayor de estos cristales se presenta maclado.

Finalmente en la lámina delgada se observa una vena que atraviesa toda la muestra de color pardo rojizo la cual va a pertenecer a minerales opacos (óxidos de magnesio, hierro o cromo).

#### ESP-4

MINERALES ESENCIALES: Serpentina.

MINERALES ACCESORIOS: Piroxenos.

MINERALES SECUNDARIOS: Carbonatos y Talco.

En el centro podemos observar que queda una vena de serpentina. (Fig. 33 B).

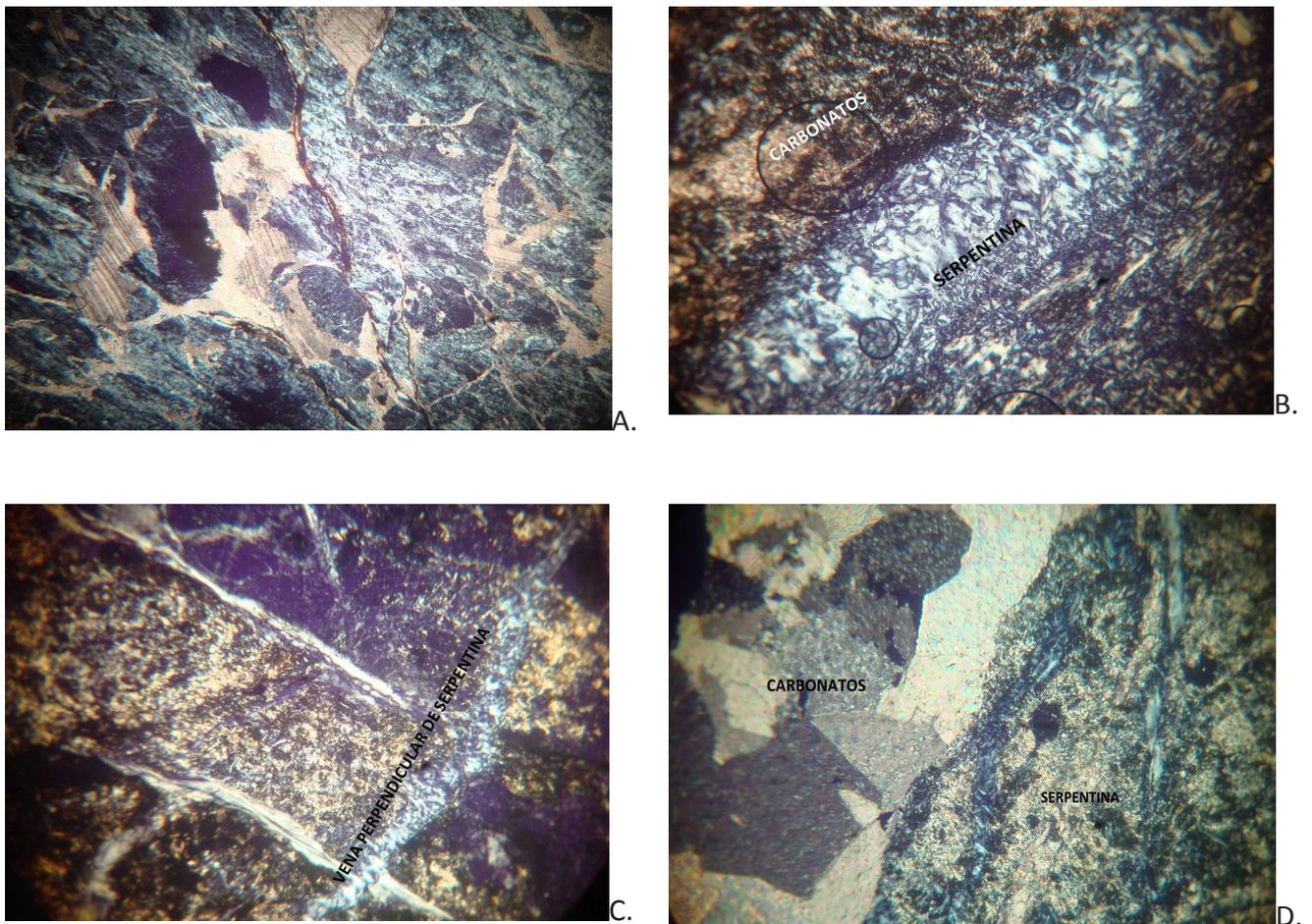


Fig. 33: A. ESP-2 / B. ESP-4 / C. ESP-4 / D. ESP-4 X10

También podemos apreciar que encontramos venas de serpentina (Fig.33 C) perpendiculares al corte normal de la roca. En la Fig. 33 D se ve claramente la diferencia que existe entre los carbonatos cuyos cristales presentan un hábito prismático frente a la serpentina cuyos cristales presentan un hábito acicular. Por lo tanto se trata de una serpentinita muy fibrosa que ha sufrido una alteración hidrotermal.

Sus fases han sido:

- 1) Roca ultramáfica.
- 2) Venas de serpentina.
- 3) Vetas de carbonato derivadas de la fracturación posterior.

#### 6.1.2.2. Muestras del Complejo Nevado - Filábride

##### MA - 4V<sup>2</sup>

MINERALES ESENCIALES: Serpentina

MINERALES ACCESORIOS: Olivino y Opacos.

MINERALES SECUNDARIOS: Carbonatos

Es una muestra en la que se refleja la gran precipitación de carbonatos que se ha producido en la roca. Se aprecia claramente la intersección entre la zona carbonatada y la zona de la serpentina, pudiéndose apreciar en dicho lugar los minerales que están produciendo el reemplazamiento. (Fig. 34.A)

---

<sup>2</sup> V significa vena.

Con un objetivo mayor (X10) podemos observar olivinos con colores de interferencia de primer, segundo y tercer orden presentando un relieve muy elevado. En algunos de los cristales se puede apreciar zonación de los mismos. (Fig. 34.B).

### **MA – 8**

MINERALES ESENCIALES: Serpentina

MINERALES ACCESORIOS: Opacos y Anfíboles.

MINERALES SECUNDARIOS: Carbonatos

Es una muestra en la cual la serpentina, que presenta colores de interferencia bajos, se encuentra muy alterada. Apreciamos zonas de color pardo - rojizo de espinela (óxidos de magnesio o cromita) que recorren toda la muestra alterando la serpentina (Fig. 34 C). La lámina también muestra minerales opacos que corresponden, probablemente, a óxidos de hierro. En algunas zonas de la muestra se encuentran anfíboles en los cuales ya se ha producido la transformación.

Todo esto desemboca en las siguientes fases minerales:

1) Roca ígnea ultramáfica transformada en serpentinita.

2) Carbonatos que proceden

- CO<sub>2</sub> y calcio que proviene de los alrededores. Si la roca posee poros, se introduce por ellos precipitando como CaCO<sub>3</sub>.

- Fase mineral con calcio en su estructura y si a su alrededor hay CO<sub>2</sub> se introduce un fluido enriquecido en CO<sub>2</sub> el cual se combina con el calcio produciéndose la transformación.

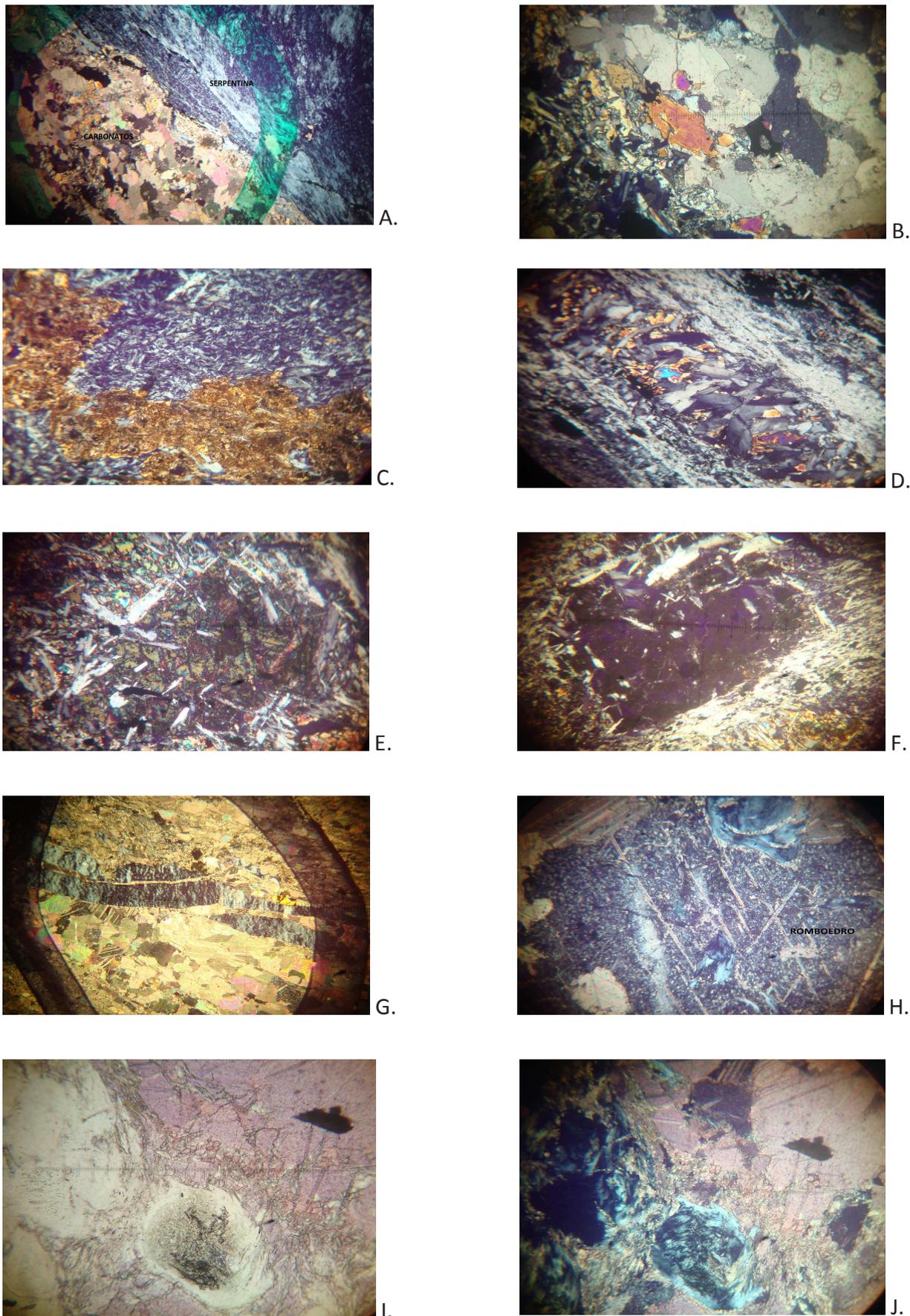


Fig. 34: A. MA-4 / B. MA-4 / C. MA-8 / D. MA-9 / E. MA-9 / F. MA-9 / G. MA-16 / H. MA-16 / I. MA-16 teñida / J. MA-16 teñida

**MA – 9**

MINERALES ESENCIALES: Serpentina.

MINERALES ACCESORIOS: Olivino, Piroxeno y Opacos.

MINERALES SECUNDARIOS: Carbonatos.

En esta lámina delgada apreciamos una clara alteración de los olivinos y piroxenos originales de la roca. (Fig.34.D).

Los olivinos presentan colores de birrefringencia de segundo a tercer orden siendo tal su alteración que prácticamente no se distingue el relieve característico de este mineral con el resto de minerales de la roca. (Fig. 34. E).

Además en la Fig. 34. F distinguimos minerales isótropos (óxidos de hierro) que se encuentran afectando a los cristales de olivino y piroxenos.

Se observa un hábito acicular en toda la lámina delgada representativo de la serpentina cuyos colores de interferencia son bajos (gris).

**MA – 16**

MINERALES ESENCIALES: Serpentina

MINERALES ACCESORIOS: Olivinos y Piroxenos.

MINERALES SECUNDARIOS: Carbonatos

La muestra Macael 16 es una serpentinita prácticamente transformada. En un primer momento podríamos pensar que es la serpentina la que está afectando a los carbonatos (Fig. 34 G). Sabemos que no es así ya que en determinadas zonas de estas venas, hallamos venas perpendiculares de carbonatos que van rompiendo las venas de serpentina y reemplazándola.

Aunque a simple vista nos parezca observar restos de la mineralogía original (Fig. 34 H) estos cristales ya son carbonatos; en ellos se refleja la exfoliación romboédrica perfecta característica de estos minerales.

Encontramos baja birrefringencia en algunas zonas correspondiente a la serpentina. Observamos que hay en zonas en las que tenemos unos colores de interferencia azules esto se debe a que esta roca posee CaCO<sub>3</sub>Fe que es el responsable del ese color azulado porque las láminas están teñidas (CO<sub>3</sub>(Ca,Fe)) (Fig. 34. I-J)

## 6.2 ANÁLISIS MEDIANTE CATODOLUMINISCENCIA

Antes de comenzar la descripción de las muestras es necesario saber que en catodoluminiscencia se utilizan tres términos muy importantes en cuanto a la descripción.

Estos son:

- Luminiscente, *bright* (brillo rojizo de los carbonatos)
- *Dull* (rojo apagado)
- No luminiscente. (negro)

### 6.2.1 Muestras del Complejo de Cabo Ortegá

#### **MOECHE - 3**

Se realizó un estudio de diferentes zonas de la lámina para poder obtener una mayor información de la misma y así poderla contrastar con las observaciones realizadas en el microscopio óptico.

En el caso de esta muestra, se realizaron cinco series de toma de imágenes de cinco zonas diferentes cada una de las cuales esta compuesta por una foto de: PPL (nícoles paralelos), XPL (nícoles cruzados) y CL (catodoluminiscencia). Todas las fotos están hechas con el objetivo de x5 salvo que se especifique lo contrario. Principalmente mostraremos las fotos de catodoluminiscencia debido a que son las relevantes en este apartado (el resto de fotos de adjuntan en el CD).

En la primera serie de imágenes pudimos apreciar a nícoles cruzados una zona de carbonatos, en la foto de CL tiene una apariencia *dull*, de lo que dedujimos que en este lugar se dan procesos de serpentinización sobre sílice con excedente de plagioclasa. En la foto apreciamos además del color rojizo de los carbonatos, unos colores azules que parecen corresponder a fragmentos de feldespato, (I. Armenteros, comunicación personal). (Fig. 35 A-B).

La segunda serie de imágenes, aunque tanto a PPL como a XPL percibimos carbonatos, observamos que en CL los carbonatos no son luminiscentes. Esto se debe a que la composición de los carbonatos de esta zona es baja.

Tanto en la tercera como en la cuarta, apreciamos mayor cantidad de carbonatos. Sin embargo, obtuvimos los mismos resultados que en el anterior.

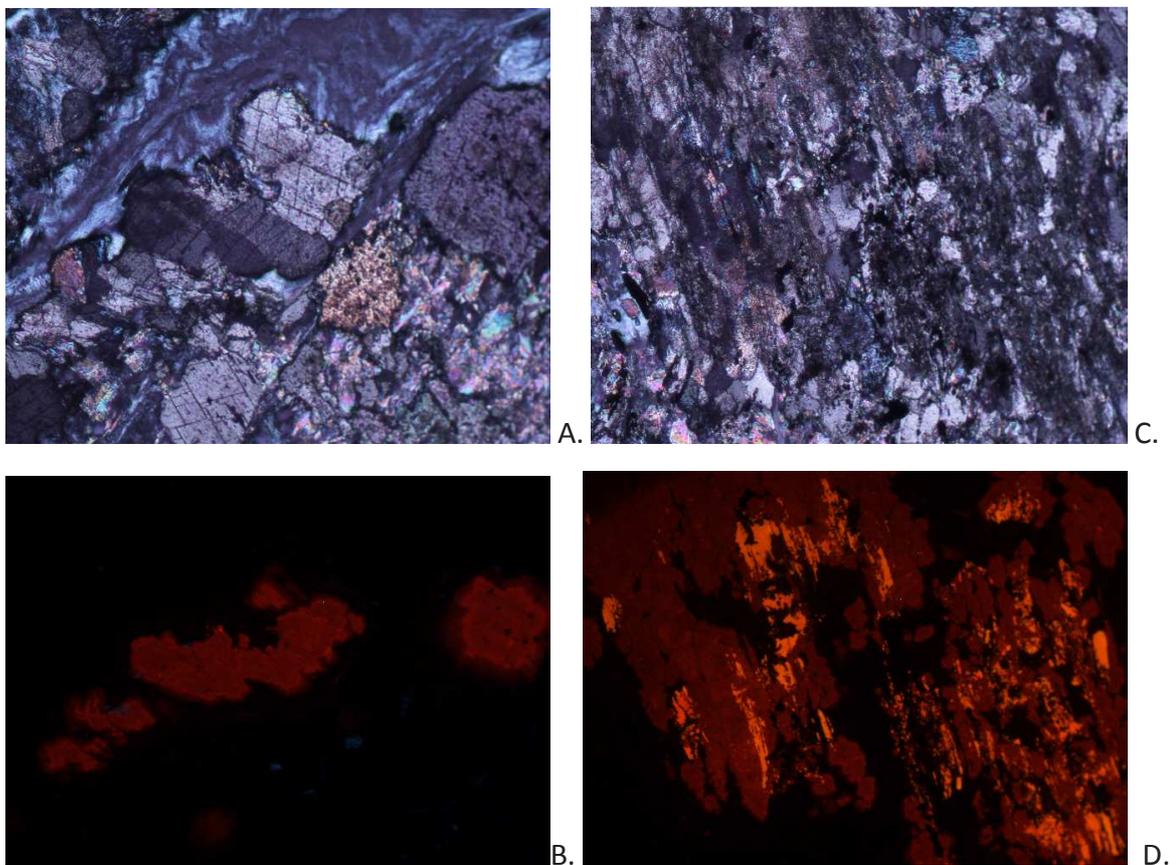


Fig 35: A. MO3\_x5XPL1 / B. MO3\_x5CL1 / C. MO3\_x10XPL5 / D. MO3\_x10CL5

Por otro lado, en la quinta serie de fotos aumentamos el objetivo a x10 en la vena de la muestra Moeche- 3. Apreciamos una estructura entreverada de silicatos con talco y serpentina. En ellos observamos los tres tipos de luminiscencia: luminiscente, dull y no luminiscente. El mineral original de la roca es el que posee los colores rojizos más claros. Los colores más brillantes pertenecen a carbonatos que crecen sustituyendo al mineral original. (Fig. 35 C-D)

**MOECHE - 6**

La primera serie de imágenes estudiada es muy importante porque hace referencia al piroxeno reemplazado que mencionábamos en el apartado de microscopía óptica. Nosotros dedujimos que se trataba de un piroxeno rodeado de magnetita. Al aplicar la CL podemos confirmar que no poseía manganeso, ya que no era luminiscente (Fig. 36 A-B-C).

La segunda serie (justo debajo de lo anterior) examinamos venas de talco con carbonato. El talco estaba sustituyendo a la serpentina.

Los mosaicos sucios de carbonato son los que presentaban luminiscencia y el resto no.

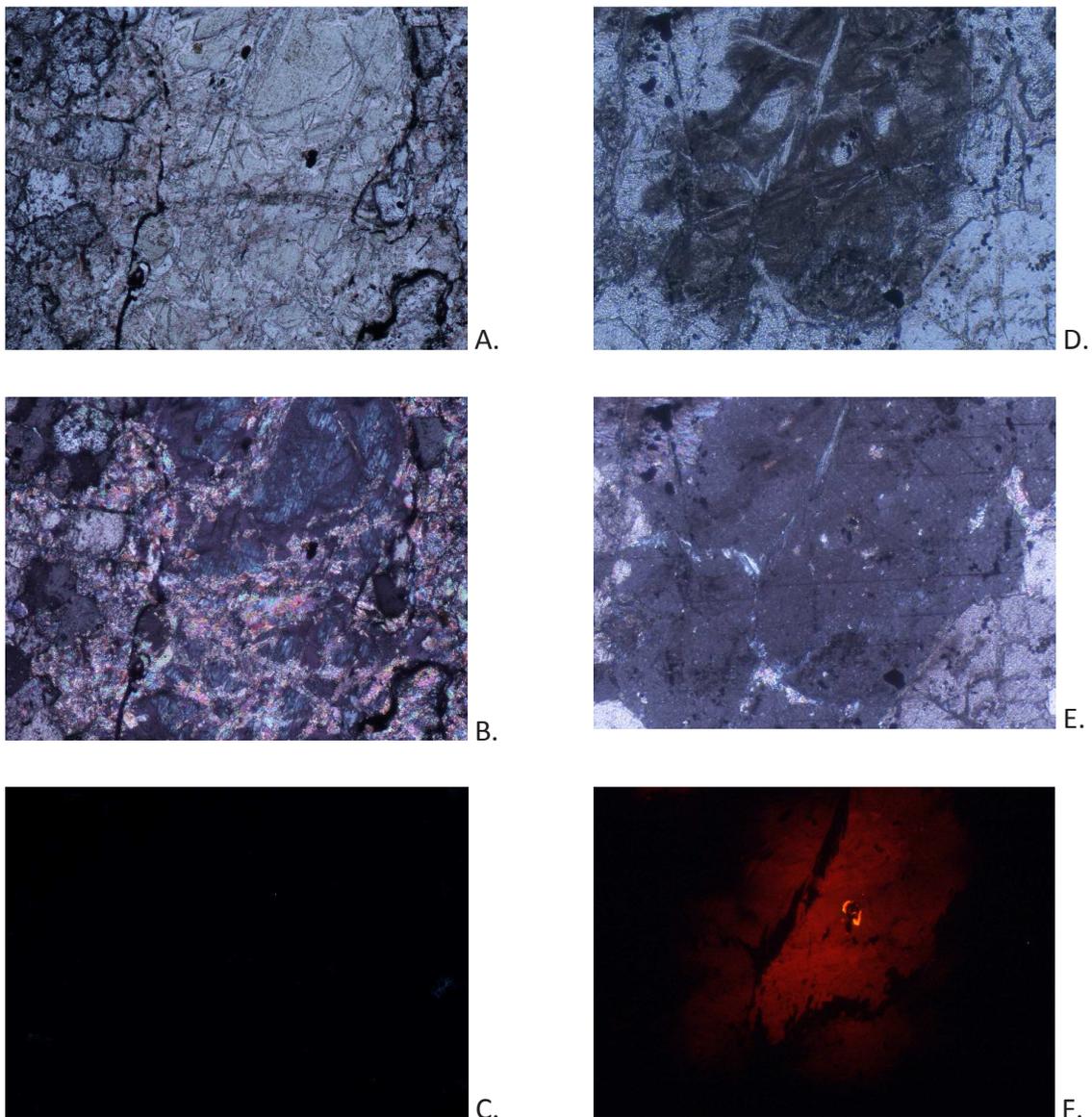


Fig. 36: A. MO6\_x5PPL1 / B. MO6\_x5XPL1 / C. MO6\_x5CL1 / D. MO6\_x10PPL5 / E. MO6\_x10XPL5 / F. MO6\_x10CL5

En la tercera serie se apreciaba una ligera luminiscencia por lo que decidimos cambiar de objetivo para poder examinar de forma más exhaustiva esta zona. En la cuarta serie de imágenes, ya con el objetivo de x10, percibimos como la lámina estaba separada por dos líneas negras las cuales representaban a la serpentina. Las zonas que quedaban por encima y por debajo de las mismas eran diferentes. En el centro de estas dos líneas existía una zona con textura euhedral en la cual se aprecian unos núcleos muy luminiscentes que crecían entorno a unos opacos pudiendo ser óxidos de Cr (cromita) o Fe (magnetita). El resto presentaba una luminiscencia *dull*. (Fig. 36 D-E-F).

Finalmente en la quinta serie de imágenes se apreciaba una geometría romboédrica del núcleo la cual definía el talco pero con los colores de la serpentina.

## **MOECHE – 12**

En la primera serie analizamos un mosaico calcítico dentro de una grieta. Este lugar presentaba una gran luminiscencia central correspondiente a la magnesita y dolomita. Los tonos *dull* pertenecían a calcita. (Fig. 37 A-B-C).

En la segunda y tercera serie estudiamos venas que no presentaban casi carbonatos (luminiscencia muy débil). Existía una fractura la cual estaba sustituyendo a la serpentina dejando dos tipos de textura a cada lado de la vena.

La cuarta serie de imágenes presentaba cambios en la serpentina apreciándose claramente la luminiscencia del carbonato. Las zonas que presentaban un rojo lava, menos brillante, indicaban presencia de dolomita y lo más brillante era la magnesita.

Para hacer hincapié en estos cristales, hicimos un estudio de detalle de ellos con el objetivo x10 (quinta serie de imágenes).

Los cristales con alto preocroísmo no presentaban luminiscencia y los otros sí, detectando un cambio composicional en el borde de los cristales. Esto se asoció con la formación de generaciones distintas o carbonatos con distinto contenido en manganeso ya que existían cristales que en PPL se apreciaban y en CL desaparecían. (Fig. 37 D-E-F)

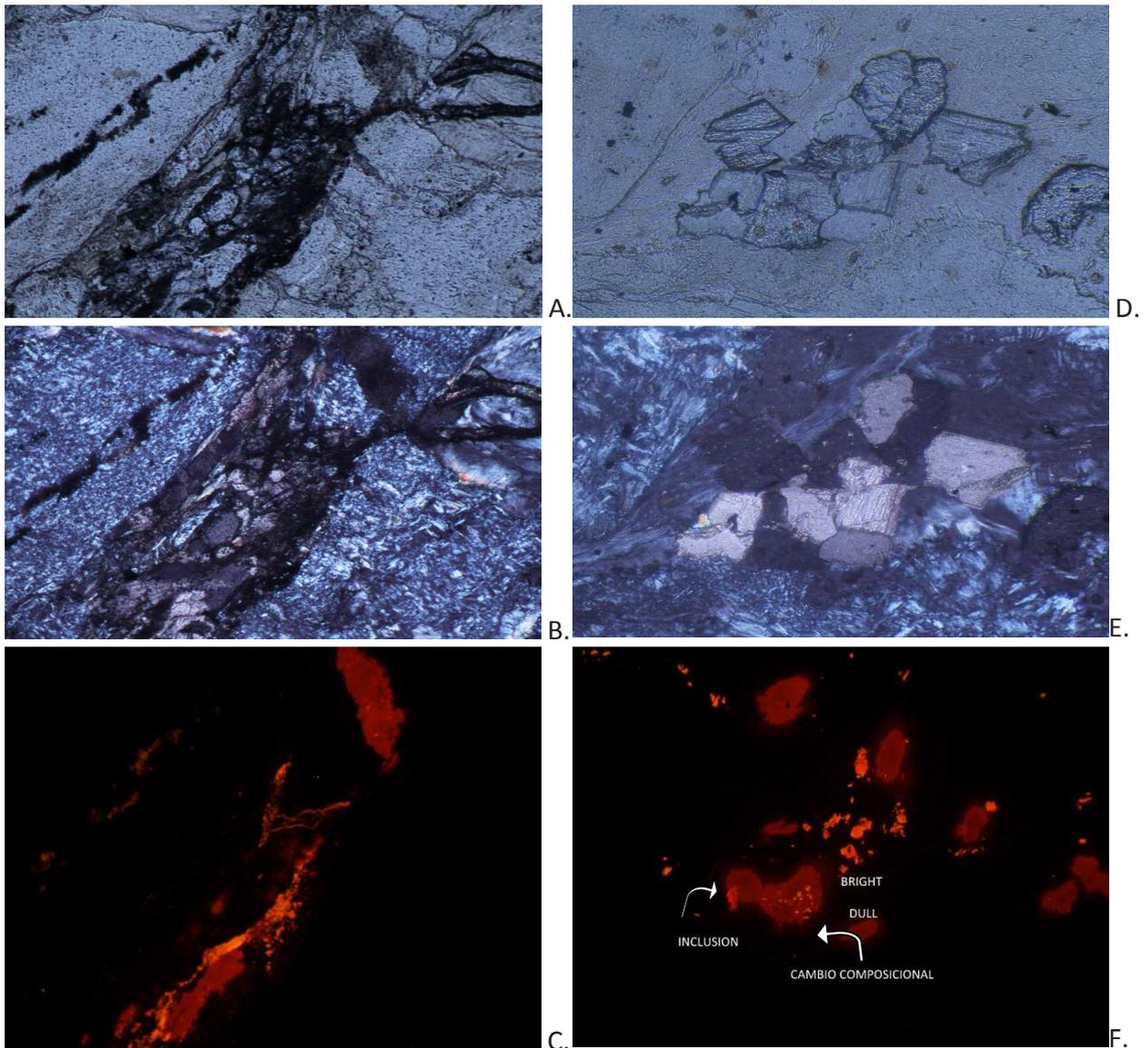


Fig: 37: A. MO12\_x5PPL1 /B. MO12\_x5XPL1 / C. MO12\_x5CL1 / D. MO12\_x10PPL5 / E. MO12\_x10XPL5 /F. MO12\_x10CL5

### 6.2.2 Muestras del Complejo Nevado - Filábride

#### MA - 5

Lo primero que pudimos observar fue una vena de calcita en la que se apreciaba una luminiscencia mucho mayor que en las anteriores muestras, cuya diferencia de intensidad en el brillo radicaba en el tipo de carbonato que poseían. Se apreció un mosaico con cristales calcíticos euhédricos reemplazantes.

A un lado de la lámina se puede distinguir la serpentina. Junto a él encontramos carbonato con composición granoblástica y apreciamos un alto nivel de luminiscencia debido a la presencia de manganeso. (Fig. 38 A-B-C)

En la segunda observación teníamos también un mosaico calcítico con serpentina. En este caso se encontraba muy bien localizada la zonación y los carbonatos que se apreciaban poseían texturas fibrosas (son las zonas más luminiscentes).

Finalmente, visualizamos dos venas de carbonato y serpentina en las cuales la serpentina se encuentra de forma fibrosa contemporáneamente con el mosaico de carbonato. Estudiando a detalle esta zona con el objetivo de x10, vimos como el carbonato reemplazaba a la serpentina mimetizándola, obteniendo de ésta su carácter fibroso.

Existen zonas intercristalinas entre los cristales de serpentina. Se apreció un cristal grande de esparita el cual iba creciendo mientras que los cristales pequeños iban mezclándose y cortando a su vez a la serpentina. (Fig. 38. de la D-I).

Por lo tanto, esta situación se tuvo que dar en un ambiente reductor o medio reductor para que se pudiese incorporar el manganeso al carbonato

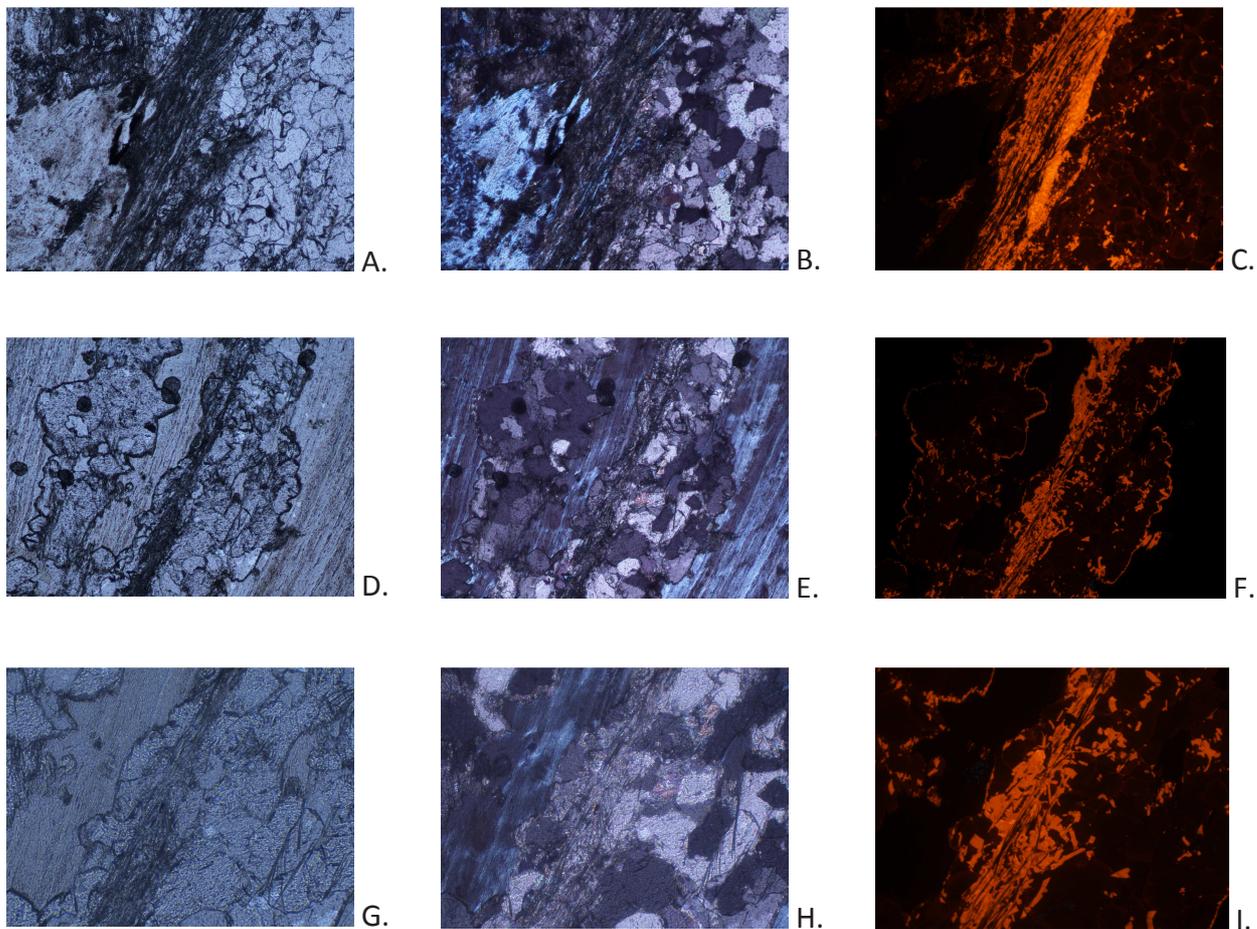


Fig. 38: A. MA5\_x5PPL1 / B. MA5\_x5XPL1 / C. MA5\_x5CL1 / D. MA5\_x5PPL4 / E. MA5\_x5XPL4 / F. MA5\_x5CL4 / G. MA5\_x10PPL4 / H. MA5\_x10XPL4 / I. MA5\_x10CL4

### 6.3 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FÍSICO – MECÁNICAS Y LA GEOQUÍMICA DE LOS ELEMENTOS MAYORES DE LAS MUESTRAS.

La diferente intensidad de carbonatación que sufren las serpentinitas influye en su posible utilización como rocas ornamentales y de construcción. Se ha observado que a medida que la roca está más cementada por la precipitación de carbonatos, ésta presenta unas mejores características físico – mecánicas.

Este proceso puede ser utilizado no sólo para su aprovechamiento como roca industrial sino también para la observación de su analogía en el secuestro de CO<sub>2</sub>, objetivo principal de estudio del presente proyecto.

Las diferencias que existen entre las características físico - mecánicas de las muestras Verde Macael (Almería) con las de Verde Pirineos (Moeche) afectan a las condiciones óptimas para ser utilizadas como material de ornamentación. (Pereira et al., 2004).

Dependiendo de los procesos a los que hayan sido sometidas, se podrá encontrar un contenido muy elevado de serpentina y poco carbonato, o viceversa, tal y como se ha visto en todos los análisis al microscopio descritos anteriormente.

También en los estudios realizados por el equipo de investigación de Geomateriales se observa que los carbonatos de las muestras de Macael que rellenan las venas, frente a los que producen reemplazamiento, presentan texturas diferentes en los carbonatos pudiéndose hablar en ocasiones de varias generaciones de carbonatos.

Propiedades físicas	Verde Macael	Verde Pirineos
Absorción (%) ext. / int.	0,20	0,93
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	2,81	2,70
Resistencia a compresión (Mpa)	82,70	34,46
Resistencia a flexión (MPa)	13,50	5,92

Tabla 4: Propiedades físicas de serpentinitas explotadas en Macael y Moeche (Pereira et al., 2005)

En la tabla 4 se observa que aunque los dos tipos de rocas estudiados presentan densidades similares, el coeficiente de absorción de Verde Macael es mucho más bajo (0,20) que el de la roca Verde Pirineos (0,93). Este es un indicador óptimo para su uso en la construcción, tanto en interiores como en exteriores.

Por otro lado, al comparar tanto la resistencia a compresión como a flexión, se observa que las rocas Verde Macael casi triplican a las de Verde Pirineos. Estos valores se deben a que las rocas Verde Macael se encuentran entre dos cuerpos los cuales poseen muchos carbonatos. Estos cuerpos son atravesados por fluidos los cuales estarán enriquecidos por CO<sub>2</sub> que se combina con el Ca de los mármoles blancos y amarillos y se forman los carbonatos al precipitar en fracturas y porosidades de Verde Macael.

En el caso de las serpentinitas Verde Pirineos se puede hablar más de reemplazamiento que de precipitación de carbonatos. El carbonato de precipitación se localiza con preferencia en las fracturas que cortan a la serpentinita. Seguramente el origen de los fluidos que producen la transformación tenga una composición muy diferente a la de los fluidos que afectan a la carbonatación de Verde Macael. Esto deberá contrastarse en trabajos posteriores a partir de un estudio isotópico de los carbonatos formados, tanto de precipitación como por reemplazamiento. Los carbonatos se colocan en las venas que atraviesan toda la roca produciendo con el tiempo el deterioro de la misma como se ha visto en algunos casos de serpentinitas utilizadas en exteriores (Pereira et al., 2004).

Esta diferencia entre resistencias se debe a su variación en el porcentaje de algunos de sus elementos mayores, variación que se explica en la siguiente tabla:

	Verde Macael	Verde Pirineos
SiO <sub>2</sub>	0,17	38,99
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	1,06
FeO	0,28	8,06
MgO	0,07	38,09
MnO	0,15	0,05
CaO	49,64	0,11
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,05

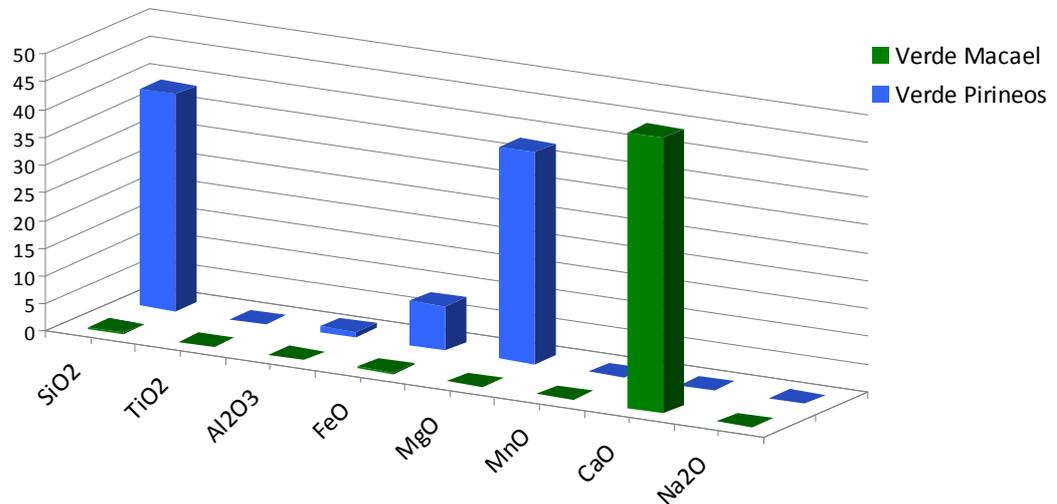


Tabla 5: Composición química de elementos mayores en las serpentinitas con procesos de alteración diferentes.  
(Pereira et al., 2005)

En esta segunda tabla se aprecian claramente los altos contenidos en Oxido de Sílice y Oxido de Magnesio que posee la roca Verde Pirineos (Moeche); esto se debe a que no está afectada por el proceso de carbonatación, mientras que la de Macael presenta un gran contenido en CaO. Por esta razón, en muchas ocasiones a la roca Verde Macael se la confunde con un mármol ya que su composición química es la misma que uno de estas rocas. Hay que hacer notar que la muestra que se utiliza en esta tabla es un caso extremo de carbonatación casi total de la serpentinita. Sin embargo, el aspecto exterior de la misma no varía, tanto si presenta un alto grado de carbonatación como si no.

Tras este análisis, se concluyó que las rocas de Galicia están afectadas por reemplazamientos mediante los cuales se introduce el CO<sub>2</sub> que se combina con el Ca de los minerales originales. Sin embargo, las de Macael, al estar rodeados de carbonatos, precipitan dándole cementación a la roca aumentando su resistencia y funcionando mucho mejor como roca ornamental frente a la de Moeche. Además, la carbonatación de las serpentinitas produce un sellado de las mismas, lo cual redunda en la facilidad (y permanencia) del CO<sub>2</sub> en estas rocas.

## 7. DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

---

Para poder obtener las conclusiones del proyecto, es necesario volver al apartado 2 y recordar aquellos objetivos que se marcaron en un primer momento y deducir así si se han podido solventar los problemas que planteaban.

Al inicio del proyecto se presentó la idea de un estudio del proceso de carbonatación de una roca ultramáfica haciendo que este proceso sirviese como análogo natural en las aplicaciones de almacenamiento del CO<sub>2</sub> atmosférico que procedían de las industrias en repositorios geológicos. Para ello, se explicaron los procesos mediante los cuales se podía conseguir la captación del CO<sub>2</sub> y su transporte hasta la planta de transformación.

El objetivo principal de este estudio fue el de encontrar unas rocas que cumpliesen con las características necesarias para poder conseguir el secuestro del CO<sub>2</sub>. La roca ultramáfica que se eligiese debería contener elementos como el Ca y el Mg para que el CO<sub>2</sub> obtenido de la captación se uniese a sus cationes para formar los carbonatos.

La roca propuesta fue la serpentinita ya que está compuesta en su mayoría de serpentina (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>). Estas rocas procedentes del metamorfismo de rocas ígneas poseen minerales accesorios como el olivino (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) y el piroxeno (ortopiroxeno (MgSiO<sub>3</sub>) y clinopiroxeno (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)) que se transforman a serpentina siguiendo unas determinadas reacciones en función de la mineralogía de la roca original y de la composición de los fluidos que participan en el metamorfismo de aquella.

Para este estudio se utilizaron las muestras obtenidas por parte del Grupo de Caracterización de Geomateriales de la Facultad de Ciencias de la USAL. Estas rocas proceden de dos zonas de la Península Ibérica donde están documentados afloramientos importantes de rocas ultramáficas: el Noroeste (Complejo ultramáfico de Cabo Ortegal) y el Sureste (Complejo Nevado – Filábride). En ambos complejos se encuentran afloramientos de serpentinitas, que con mayor o menor éxito han sido explotadas a lo largo del tiempo como rocas ornamentales.

Los métodos de estudio utilizados pusieron en evidencia las distintas fases de serpentización y carbonatación que habían sufrido estas rocas, dependientes sobre todo de los fluidos que afectaron a las serpentinitas en los procesos de carbonatación.

De la comparación entre la geoquímica de las rocas “Verde Pirineos” (Moeche) y las de “Verde Macael” (Macael) se determinaron diferencias relativas al contenido de los diferentes componentes sobre todo en óxido de sílice y óxido de magnesio que poseían las rocas: las serpentinitas “Verde Macael” presentaron unos contenidos muy bajos en estos óxidos debido a que estaba afectada por los procesos de carbonatación que disminuían el contenido en SiO<sub>2</sub> y MgO y aumentaban los de CaO.

Parece, por tanto, que las serpentinitas pueden ser rocas con características óptimas para el secuestro del CO<sub>2</sub>, según ya se ha determinado en numerosos artículos de investigación, aunque de momento nunca se ha llevado a la práctica por los condicionantes económicos que ello generaría.

De manera colateral se han considerado teóricamente posibles aplicaciones secundarias del uso de las rocas una vez obtenido el primer propósito de captación de CO<sub>2</sub>. Conociendo las propiedades físico – mecánicas de las muestras de estudio, se observa que las muestras “Verde Macael” presentan valores mayores a la resistencia (Por ejemplo a la compresión, a la flexión...). Esto se ha interpretado como debido al aumento que se produce a esta resistencia mediante la cementación por carbonatos de los componentes de las rocas estudiadas.

Uno de los problemas más importantes que presentaba la roca Verde Pirineos era que se fracturaba al utilizarla como roca ornamental. Si se introduce el CO<sub>2</sub> en estas rocas, aumenta su cementación, como se produce en las rocas Verde Macael, y pueden ser utilizadas como roca ornamental.

Este resultado ofrece un valor añadido al estudio realizado en este proyecto, porque al poder comercializar esta roca se pueden conseguir beneficios los cuales animarían a las empresas a realizar la captación del CO<sub>2</sub>, quedando así resueltos todos los objetivos marcados en el inicio del proyecto. De nuevo, se aconseja un estudio más amplio de ambas zonas para obtener resultados más concluyentes en cuanto a la aplicación industrial de las rocas resultantes de la carbonatación inducida.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

---

- ADAMS A.E. y MCKENZIE W.S. (1997) Atlas en color de rocas y minerales em lámina delgada. Ed.: Masson. 215p.
- BOSCHI C., DINI A., DALLAI L., RUGGIERI G., GIANELLI G. (2009) *“Enhanced CO<sub>2</sub>-mineral sequestration by cyclic hydraulic fracturing and Si-rich fluid infiltration into serpentinites at Malenrata (Tuscany, Italy).”* Revista Chemical Geology, 265p. 209-226.
- Catálogo y video comercial: *“Eco-granic.”*
- FMF: Foro de Minerales (<http://www.foro-minerales.com/forum/viewtopic.php?p=48570>).
- FRIEDER K. and GARRIDO C.J. (2011) *“Thermodynamic constraints on mineral carbonation of serpentinitized peridotite.”* Revista Lithos 126. 147-160 p.
- *“Geología de España”* (2004) Ed. Instituto Geológico y Minero de España. 884p.
- JARIZA M. Tema 2: Rocas ornamentales (piedra natural). Universidad de Almería ([www.ual.es/~mjariza/tema2NatApuntes.pdf](http://www.ual.es/~mjariza/tema2NatApuntes.pdf)).
- MCKENZIE W.S. y GUILFORD G. (1996) Atlas de Petrología: minerales formadores de rocas de lamina delgada. Ed: Masson. 106p.
- ODP-TAMUS SCIENCE OPERATOR (2004) *“Tejidos de las brechas serpentizadas en SITIO 899”* ([http://www-odp.tamu.edu/publications/149\\_SR/chap\\_36/c36\\_5.htm](http://www-odp.tamu.edu/publications/149_SR/chap_36/c36_5.htm)).
- UNESA Electricidad *“Centrales Térmicas.”*

- O'HANLEY D.(1996) *"Serpentinites: Recorders of tectonic and petrological history"* Oxford University Press Oxford Monographs on Geology and Geophysics. 277p.
- PALACIO PIRE, A. *"Capturar y almacenar CO<sub>2</sub>"* (www.mundo-geo.es).
- PEREIRA D., BLANCO J.A., YENES M., PEINADO M. (2005) *"Las serpentinitas y su correcta utilización en construcción."* Investigación y desarrollo. Ref. 002 en el Boletín de Servicio al Lector. 24-27p.
- PEREIRA D., PEINADO M., BLANCO J.A., YENES M. (2008) *"Geochemical Characterization of Serpentinites at Cabo Ortegal Northwestern Spain."* Revista The Canadian Mineralogist. 46. 317-327p.
- PEREIRA D. BLANCO J. A., PEINADO M., TEJADO J.J., ERCILLA O., YENES M. MONTERRUBIO S. (2010) *"Serpentine: a fascinating and complicated rock."* del Depto. Geología", (Universidad de Salamanca y INTROMAC). Global Stone Congress 2010. 4p.
- RIBEIRO DA COSTA I., BARRIGA J.A.S., TAYLOR N. (2008) *"Late seafloor carbonate precipitation in serpentinites from the Rainbow and Saldanha sites (Mid-Atlantic Ridge)."* Eur.J.Mineral.20. Publicación online. 173-181 p.
- Rocas de Galicia: Complejo de Cabo Ortegal. (2000) (<http://www.xente.mundo-r.com/k59/ortegal.htm>).
- RUBIN E., MEYER L., DE CONINCK H. (2005) Informe especial del IPCC (Grupo intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático): *"La captación y almacenamiento de CO<sub>2</sub>"*. 57p.
- TOMÉ C. (2011) *"Almacenamiento de CO<sub>2</sub> bajo tierra"* Revista GEO online (www.galiciasustentable.org).