Yacimientos de CBM

Elaborado por: Msc. Ing. Evanna Fuenmayor

UNIDAD I. YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES







YACIMIENTO NO CONVENCIONALES

Iniciemos la unidad definiendo un reservorio convencional. Según Holditch (2003), lo define como aquel que puede producir hidrocarburos en volúmenes comerciales y económicos sin que resulte necesario aplicar estimulaciones y/o procesos especiales de escala.

Holditch, extiende este concepto hacia los naturalmente fracturados, con la salvedad que éstos presentan complejidades inherentes a la presencia de fracturas que se tornan más difícil, tanto para la perforación, como para la adquisición de datos directos e indirectos, completación y producción de gas y de petróleo.

Mientras que los **Reservorios No Convencionales** requieren estimulaciones masivas y/o procesos especiales para lograr producir los hidrocarburos. Existen varios tipos de reservorios no convencionales, entre los cuales se encuentran:

- Carbón en Mantos de Carbón (CBM) ó Gas asociado al Carbón (GAC).
- Hidratos de Gas
- Tight Oil & Gas (petróleo y gas en arenas)
- Shale Oil & Gas (petróleo y gas en arcillas)
- Heavy Oil (crudos pesados)

CONVECIONAL Vs NO CONVENCIONAL

Los hidrocarburos que se encuentran en yacimientos convencionales y no convencionales son iguales, se trata del mismo gas y del mismo petróleo. Pero entre ambos reservorios (convencionales y no convencionales) se presentan características geoquímicas, geológicas, petrofísicas, entre otras, las cuales permiten establecer diferencias, en cuanto a, su caracterización, extracción y producción.

En el siguiente gráfico se presenta una clasificación de los reservorios convencionales y no convencionales con respecto a su volumetría, calidad, desarrollo, uso de tecnología y costos.







Gráfico 1. Taxonomía de los Reservorios No Convencionales. Fuente: Subsecretaría de Minería e Hidrocarburos de la Provincia de Neuquén.

A continuación, se describirán algunos de los reservorios no convencionales.

Yacimientos Coal Bed Methane (CBM)

Se define como el gas que se genera y almacena en el carbón, especialmente metano (CH₄), un hidrocarburo de la serie de los alcanos, con estructura molecular muy sencilla, en la que cada uno de los átomos de hidrógeno está unido al carbono por medio de un enlace covalente.

El Comité Internacional de Petrografía del Carbón lo define "El carbón es una roca sedimentaria rica en carbono utilizada como combustible fósil, formada por restos vegetales en varios estados de preservación y afectada por una serie de procesos que involucran la compactación del material enterrado en cuencas inicialmente de poca profundidad.



La cromatografía promedio del gas acumulado en el carbón es la siguiente:







En lo que refiere al sistema petrolero los reservorios de este tipo el carbón es roca fuente al generar el carbón y también retiene el gas, por lo tanto, es **roca madre y reservorio** de gas no convencional. Típicamente estos reservorios se encuentran entre 200 a 1.000 m de profundidad.



Figura 1. Reservorios tipo CBM.

Origen y Formación de los Reservorios de Gas asociados al Carbón

La formación del carbón comienza con la sedimentación de materia orgánica vegetal, lo que da lugar a la turba. La turba se forma por la sedimentación subacuática continua de materia orgánica proveniente de las plantas en ambientes donde las aguas intersticiales son pobres en contenido de oxígeno.

Los ambientes característicos permiten la acumulación, el sepultamiento y la preservación de la turba, incluyendo pantanos y áreas de desborde que pueden tener influencia marina o no. turba en carbón, se produce a diferentes regímenes en diferentes ambientes.

La degradación bioquímica pone en marcha el proceso de carbonización, pero con el sepultamiento, el aumento de las presiones de los estratos de sobrecarga y las temperaturas del subsuelo genera procesos fisicoquímicos que continúan con la carbonización.

El gas formado de los reservorios de CBM puede ser por mecanismos biogénicos o termogénico. El gas biogénico se origina por bacterias, se caracteriza porque el medio tiene unas temperaturas por debajo de los 50 °C en la etapa inicial de la carbonificación, donde la materia sufre una descomposición microbial de la que se desprende el gas.







Mientras que el de origen térmico o termogénico se origina a partir del proceso de enterramiento y calentamiento de la materia orgánica. Se forma a partir de temperaturas superiores a 50 °C, es decir, cuando la materia orgánica se encuentra a grandes profundidades con un gradiente geotérmico alto, donde el rango del carbón también se incrementa. La temperatura a la cual se genera la máxima cantidad de gas metano corresponde a unos 150 °C aproximadamente.



Gráfico 3. Resumen de la Formación de los yacimientos de CBM.

Al liberarse el agua, el dióxido de carbono y el metano, el carbón aumenta de rango, que es una medida de la madurez. Las capas de carbón se dividen en rangos e incluyen, en orden de rango creciente: carbones semi-bituminosos, bituminosos alto volátil, bituminosos medios volátiles, bituminosos bajo volátil, semi-antracita y antracitas.











El aumento del volumen de gas dependerá del rango del carbón, es decir a medida que aumenta el rango del carbón aumentará igualmente la generación de gas (ver figura 3).



Figura 3. Generación de gas en carbón. Al aumentar la temperatura y la presión, cambia el rango del carbón junto con su capacidad de generar y almacenar metano.
 Fuente: Jhon Anderson & Mike Simpson, et al. (2003/2004).
 Producción de gas natural a partir del carbón.

Si bien las capas de carbón contienen ciertos minerales inorgánicos, se componen en gran parte de macerales, o compuestos vegetales, que van desde plantas leñosas a resinas.

Las tres categorías generales de macerales son la vitrinita, la liptinita y la inertinita:

- Los macerales vitriníticos se refiere a material de plantas leñosas, tales como troncos, raíces, ramas y brotes. Ricos en oxígeno, por lo cual, se espera que la producción de CH₄ sea moderada.
- Los macerales liptiníticos corresponden a las partes más resistentes de la planta, tales como esporas, polen, ceras y resinas. Tienen altos contenidos de compuestos alifáticos (ricos en hidrógeno), y, por lo tanto, la producción termogénica de CH₄ se espera que sea alta.
- Los macerales inertiníticos representan material vegetal alterado y se encuentran menos estructurados. Estos macerales tienen un mayor contenido de carbono como consecuencia de los procesos de oxidación producidos durante la sedimentación; por ejemplo, la combustión de leña o turba en el fuego. Se presume una producción pobre de CH₄.

El tipo de maceral refleja la composición básica de las capas de carbón y, por lo tanto, ayudan a los geólogos a determinar el potencial de los yacimientos de CBM, ya que cada tipo de maceral almacena, o absorbe, diferentes volúmenes de metano.







Parámetros de calidad y características del Carbón

El sistema más empleado en América es el ASTM (Asociación Americana de pruebas, stándares y calidad de los materiales), el cual establece dos formas de clasificación, una por rango, dependiendo del grado de alteración del lignito a la antracita, y la otra es en función de los Análisis próximos.

El análisis próximo del carbón corresponde a la determinación de la humedad, % de cenizas, % de materia volátil, y % de carbono fijo. Estos ensayos fueron desarrollados como un medio sencillo para determinar la distribución de productos obtenidos cuando la muestra de carbón se calienta bajo condiciones específicas.

Por definición, el análisis próximo del carbón separa los productos en cuatro grupos (figura 4): (1) la humedad, (2) la materia volátil, que consiste en gases y vapores expulsados durante la pirólisis, (3) el carbono fijo, que es la fracción no volátil del carbón y (4) ceniza, que es el residuo inorgánico que queda después de la combustión.



Figura 4. Esquema del análisis próximo (Steidl, 1996).

A continuación, se definen cada uno de estos parámetros:

• *Humedad*, es la cantidad de agua que contiene el carbón. Dependiendo de la fijación, se puede distinguir como: humedad superficial que es el agua que se adhiere a la superficie y que se evapora a condiciones atmosféricas; otro tipo es la humedad higroscópica, la cual se encuentra ligada a la superficie interna del







carbón y no se evapora a condiciones atmosféricas y la humedad total es la suma de la humedad superficial e higroscópica.

 Material Volátil, el carbón adsorbe durante su formación cantidades considerables de gases, principalmente metano y otros hidrocarburos saturados que no son extraídos durante el proceso de carbonización. El porcentaje de gas y vapores contenido en el carbón y que se desprende a baja temperatura, constituyen las materias volátiles, dato fundamental para caracterizar y clasificar un carbón.

Las materias volátiles son un parámetro fundamental en la clasificación ya que sirve para:

- ✓ Estimar la producción de coque y subproductos.
- ✓ Seccionar carbones en la mezcla de coquización.
- ✓ Escoger adecuadamente los equipos de combustión.

El rango del carbón está relacionado con el contenido de materias volátiles en una proporción inversa.

- ✓ Lignitos > 45% de MV
- ✓ Subbituminosos 40- 45% de MV
- ✓ Bituminoso 15-40%
- ✓ Semiantracita 14-20 %
- ✓ Antracita <14%</p>
- Carbono fijo, residuo sólido diferente a las cenizas, humedad y materia volátil obtenido por destilación destructiva del carbón y determinado mediante procesos prescritos. Además del carbono incluye también, H, O, S y N. El contenido de carbono fijo se establece por diferencia después de la determinación de humedad, cenizas y materia volátil en la muestra.
- Cenizas, es la materia rocosa del carbón, es utilizada como parámetro que mide el residuo inorgánico restante después de la combustión completa. Las rocas que forman las cenizas son normalmente lutitas o limonitas que forman estratos delgados o inclusiones como nódulos dentro de los estratos de carbón. El exceso de ceniza en el carbón rebaja su poder calorífico disminuyendo su valor económico.







Otros parámetros que igualmente se utilizan para caracterizar el carbón son los siguientes:

- **Oxígeno y nitrógeno**, entre los elementos que forman parte de la estructura del carbón, se encuentra el oxígeno y el nitrógeno. El contenido de oxígeno disminuye el poder calorífico del carbón y su posible coquización.
- **Azufre**, se encuentra normalmente en forma de pirita o marcasita, como compuestos orgánicos y como sulfatos (*CaSO4*). En algunos casos conviene distinguir y determinar la proporción de azufre fijo y volátil. Sin embargo, el azufre total rara vez excede de 5% y, a menudo, es inferior al 0.5%.

Es necesario conocer el porcentaje de azufre de un carbón porque:

- ✓ Puede formar compuestos corrosivos en calderas, dando lugar a los fenómenos de fauling (depositación) y slaggin (encostramiento).
- ✓ Originan gases venenosos que contaminan el ambiente.
- ✓ Se requiere para definir los procesos de limpieza en carbones altos en azufre.
- *El poder calorífico* es uno de los principales parámetros característico de todo carbón. Se define como la cantidad de calor que se libera por la combustión de una unidad de masa de carbón en presencia de oxígeno.

Este ensayo se realiza en laboratorio mediante una bomba calorimétrica, a través de la determinación de las diferencias de temperatura antes y después de que se produzca la combustión de la muestra.

El valor calorífico del carbón es usualmente expresado en BTU (British Thermal Units) por libra, Kilocalorias por Kilogramo o en Kilojulios por Kilogramo (1.8 Btu/lb = 1.0 Kcal/Kg = 4.187 KJ/Kg (Speight, 2005).

A continuación, se muestra una tabla en la cual en función del rango del carbón se indica el % de material volátil y poder calorífico.











Reflectancia de la Vitrinita (%Ro)

Otro de los ensayos más utilizados como indicador del rango o tipo de carbón es la reflectancia de la vitrinita Ro%, donde sus valores más importantes para generar una buena calidad de metano de modo que sean explotables, son los que oscilan generalmente entre **0.5** -1.9 %.

La reflectancia de la vitrinita (conocida como *Ro*) es una medida de la maduración térmica y es empleada como geotermómetro para indicar el estado de transformación de la materia orgánica sedimentaria en hidrocarburos.

El análisis de reflectancia de la vitrinita se realiza sobre muestras de carbón triturado (pasante malla 20 y retenido en malla 30), el cual es fijado en resina de poliestireno modificado. Cada bloque es pulido usando papeles abrasivos hasta que obtener una superficie especular sobre la cual se hace incidir un haz de luz cuya reflexión es medida mediante un espectrofotómetro. Los resultados de este análisis son expresados como % Ro (*McCarthy et al., 2011*).





La reflectancia de la vitrinita incrementa en función del rango del carbón (Nótese en la tabla 2,).



Tabla 2. Clasificación ASTM para carbones. Fuente: adaptada de ASTM (1977).

Contenido de Gas Vs Rango del Carbón

El contenido de gas varia directamente con el rango del carbón (asociado con su madurez termal y profundidad). Por ejemplo, un carbón cuyo rango es Sub-bituminoso que se encuentre a una profundidad de 325 pies puede contener 160 PSC/ton de gas y ese mismo carbón a una profundidad mayor (1300 pies) el volumen de gas será mayor de aproximadamente 300 PSC/ton (ver figura 5).



Figura 5. Variación del contenido de gas en función del rango y su profundidad.







Caracterización y Madurez de la Materia Orgánica

Carbono Orgánico Total (COT)

El Carbono Orgánico Total (COT o TOC por sus siglas en inglés) representa la cantidad en peso de materia orgánica contenida en una roca sedimentaria y cuantifica la cantidad de materia orgánica presente en la roca y frecuentemente, se lo expresa en % en peso de roca.

El análisis más conocido del COT mide tanto el carbono total (CT) presente como el carbono inorgánico total (CIT), ya que restando el Carbono total del Carbono inorgánico total obtenemos el Carbono orgánico total.

COT= CT (carbono Total) – CIT (carbono inorgánico total)

La importancia de este parámetro en la evaluación de rocas generadoras orgánicamente ricas radica en que, a mayor contenido de COT, mayor será la posibilidad potencial de dicha roca de generar hidrocarburos líquidos y gaseosos.

La medición del COT es la primera clasificación para la cuantificación de la riqueza orgánica. El valor del COT indica la cantidad, pero no la calidad de la materia orgánica. Si esta prueba de clasificación inicial demuestra que existe suficiente contenido orgánico, la roca debe someterse a pruebas adicionales para establecer la calidad y la madurez de la materia orgánica.

Entre los ensayos más utilizados para determinar la madurez térmica de la materia orgánica se encuentra el ensayo de Pirólisis.

El Ensayo de Pirólisis determina los tipos de hidrocarburos capaces de producir una roca generadora. Esta prueba fue desarrollada por el Instituto Francés del Petróleo (IFP), cuyo analizador de pirólisis Rock-Eval se ha convertido en un estándar industrial en materia de evaluación de rocas generadoras (Espitalié et al, 1977).

Esta técnica de rocas a altas temperaturas ha permitido a los investigadores lograr resultados cuya obtención habría requerido millones de años en una cuenca sedimentaria. Esta técnica requiere sólo 100 mg de roca pulverizada y permite analizar una muestra en cuestión de minutos.

Durante el proceso de pirólisis Rock-Eval, las muestras son calentadas bajo una atmósfera inerte de helio o nitrógeno. Los compuestos orgánicos liberados a través del proceso de calentamiento son medidos con un detector de ionización de llama (FID). Los detectores infrarrojos (IR) sensibles miden el CO y el CO₂ durante los procesos de pirólisis y oxidación. Una termocupla monitorea las temperaturas.





Estas mediciones se registran en una gráfica denominada pirograma (ver figura 6). Sus resultados ayudan a los geoquímicos a caracterizar el tipo de materia orgánica presente en una roca generadora y a determinar la evolución térmica de una muestra y su potencial para la generación de hidrocarburos residuales (Espitalié y Bordenave, 1993).



Figura 6. Ejemplo de los resultados del proceso de pirólisis para determinar los volúmenes de carbón pirolizable, carbón residual, carbón mineral y TOC. (Ilustración, cortesía de Vinci Technologies SA.) Fuente: La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras (Schlumberger 2011).

El calentamiento de las muestras de rocas se realiza por etapas e inicialmente se mantienen a una temperatura constante de 300°C [572°F] durante varios minutos, seguida por un período de calentamiento programado de 25°C [45°F] por minuto hasta alcanzar una temperatura máxima de 850°C [1 562°F] aproximadamente.

Durante la primera etapa, cualquier volumen de petróleo y gas libre generado previamente por el bitumen es destilado y liberado de la roca. Durante la etapa siguiente, se generan los compuestos de hidrocarburos a través del craqueo térmico del kerógeno insoluble.

A medida que las temperaturas aumentan, el kerógeno libera CO₂ además de hidrocarburos. Este programa de aplicación de calor controlado es ilustrado mediante una serie de picos indicados en el pirograma, tal como se mostró en la figura 6.

El primer pico, S1 (mgHC/g), registra los hidrocarburos libres que son liberados de la muestra de roca sin separar el kerógeno durante la primera etapa de calentamiento a una temperatura de 300°C.





Estos hidrocarburos se generaron en el subsuelo, pero fueron expulsados de la roca recién durante el proceso de pirólisis. El pico S1 representa cuántos miligramos de hidrocarburos libres pueden destilarse por efectos de la temperatura a partir de un gramo de la muestra (Espitalié et al, 1977), sin necesidad de descomponer el kerógeno.

El segundo pico, S2 (mgHC/g), registra los hidrocarburos que son liberados de la muestra durante la segunda etapa de aplicación de calor programado del proceso de pirólisis. Estos hidrocarburos son generados a partir del craqueo de los hidrocarburos pesados y la descomposición térmica del kerógeno.

El pico S2 representa los miligramos de hidrocarburos residuales contenidos en un gramo de roca, por lo que indica la cantidad potencial de hidrocarburos que podría seguir produciendo la roca generadora si continuara el proceso de maduración térmica.

El pico S3 (mgCO2/g) representa la cantidad de CO_2 que se libera a partir del craqueo térmico del kerógeno durante la pirólisis, expresado en miligramos por gramo de roca. Después de la pirólisis, el carbono orgánico residual se oxida en un horno independiente para determinar el pico S4 (monóxido y dióxido de carbono).

La medición de S4 puede separarse en los componentes dióxido de carbono y monóxido de carbono para proveer los picos S_4CO_2 y S_4CO . La medición del pico S5, refleja el dióxido de carbono derivado de la descomposición de los minerales de carbonatos presentes en la muestra.

Las temperaturas del proceso de pirólisis también se registran y producen un pico, Tmax, que representa la temperatura del horno de pirólisis durante el período de máxima generación de hidrocarburos.

El valor de Tmax se alcanza durante la segunda etapa de la pirólisis, en que el craqueo del kerógeno y los hidrocarburos pesados produce el pico S2. Tmax se define como la temperatura en (°C) a la cual se destila la mayor proporción de hidrocarburos. En función del valor de Tmax se puede tener una referencia del tipo de kerógeno.

Etapa	T _{max}
Inicio de la generación de petróleo	
Kerógeno Tipo I	~445°C
Kerógeno Tipo II	~435°C
Kerógeno Tipo III	~440°C
Inicio de la generación de gas	~460°C

Tabla 3. Tipo de kerógeno a partir de Tmax,

Fuente: La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras (Schlumberger 2011).







ÍNDICES IMPORTANTES

Las mediciones obtenidas con el método de pirólisis proporcionan conocimientos acerca de la composición química y la madurez de la materia orgánica contenida en la roca generadora. La relación existente entre estos componentes constituye la base para los diversos índices utilizados en la interpretación de las características de las rocas.

Ejemplos: El índice de hidrógeno, HI (mgHC/gCOT), se obtiene a partir de la relación entre el hidrógeno y el COT. Se determina por la siguiente fórmula:

HI (mg HC/g COT) = (S2/COT) x 100

El HI es proporcional a la cantidad de hidrógeno contenido en el kerógeno, por ejemplo: un HI > 300 indica un mayor potencial para la generación de petróleo (tabla 3).

HI< 50	Gas
HI entre 50 a 300	Gas y Petróleo
HI> 300:	Petróleo

Tabla 3. Tipo de productos a partir del índice de hidrógeno. Modificado de Peters et al. (2005).

El índice de oxígeno, OI (mg CO2/ g COT), se obtiene a partir de la relación entre CO₂ y el COT. Indicador de la cantidad de oxígeno contenido en el kerógeno. Se define por la siguiente fórmula:

OI (mg CO2/ g COT) = (S3/COT) x 100

Determinar el Índice de hidrógeno (IH) y el de oxígeno (IO) es útil para el rastreo de la maduración y el tipo de kerógeno. Uno de los gráficos más utilizados para obtener dicha información es graficando estos índices en un diagrama de Van Krevelen (grafico 4).









Gráfico 4. Diagrama de Van Krevelen, hidrocarburos generados a partir de la maduración del kerógeno. Fuente: La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras (Schlumberger 2011).

Tipos de Kerógenos

Kerógeno Tipo I

Es generado predominantemente en ambientes lacustres y, en ciertos casos, ambientes marinos. Proviene de materia algácea, planctónica o de otro tipo, que ha sido intensamente re-elaborada por la acción de bacterias y microorganismos que habitan en el sedimento.

Rico en contenido de hidrógeno y bajo en contenido de oxígeno es potencialmente petrolífero, pero también puede producir gas, según su etapa de evolución en relación con la temperatura. Responsables de menos del 3% de las reservas mundiales de petróleo y gas. Los kerógenos tipo I, no son comunes (Klemme HD y Ulmishek GF, 1991).







Kerógeno Tipo II

Es generado habitualmente en ambientes anóxicos, que existen en ambientes marinos de profundidad moderada. Este tipo de kerógeno proviene principalmente de restos de plancton re-elaborados por bacterias (ver figura 3). Es rico en contenido de hidrógeno y con bajo contenido de carbono. Este kerógeno puede generar petróleo o gas al aumentar progresivamente la temperatura y el grado de maduración (Vandenbroucke M, 2003).

Algunos ejemplos conocidos de kerógeno Tipo II son la Formación de arcilla Kimmeridge del Mar del Norte y la Formación Bazhenov de Siberia. Ciertos ambientes depositacionales favorecen el incremento de la incorporación de compuestos de azufre, lo que se traduce en una variación conocida como kerógeno Tipo II-S. Esta variación se observa en la Formación Monterrey de California, en la Formación La Luna de Venezuela y en la Formación Vaca Muerta en Argentina.

Kerógeno Tipo III

Proviene principalmente de restos vegetales terrestres, que han sido depositados en ambientes marinos o no marinos someros a profundos (ver figura 3). El kerógeno Tipo III posee menor contenido de hidrógeno y mayor contenido de oxígeno que los Tipos I o II y, en consecuencia, tiende a generar gas seco. La mayoría de los carbones contiene kerógenos Tipo III.



Figura 7. Tipos de Kerógenos.







Almacenamiento de Gas en los CBM

En los yacimientos de areniscas y carbonatos convencionales almacenan gas comprimido en sus sistemas de porosidad. El metano es almacenado en el carbón por **ADSORCIÓN** (figura 8).

La mayor parte del gas que se encuentra en el interior del carbón está almacenada por absorción en la matriz del mismo, comprimido en una capa monomolecular en estado semilíquido. El restante se encuentra como gas libre en el sistema de fracturas naturales endógenas (cleats/diaclasas) y exógenas, y como gas disuelto dentro del agua de formación.



Figura 8. Adsorción y Absorción del Gas en el carbón.

Entonces el gas se encuentra almacenado de tres formas en el carbón:

 1.- Gas en el interior del carbón por absorción (atraídas) y adsorción (atrapadas o retenidas) en la superficie de los poros del carbón (porosidad primaria)
 2.- Gas libre en el sistema de fracturas naturales del carbón (porosidad

secundaria)

3.- Gas disuelto dentro del agua de formación.

En la siguiente figura se muestra el porcentaje que cada una de las formas de acumulación del gas aporta al volumen total de gas.









Figura 9. Formas de acumulación del gas en un yacimiento de CBM. Fuente: Zhu QZ et al. / Natural Gas Industry B 7 (2020).

Dado que, la acumulación de gas en un carbón es por adsorción, el carbón tiene una capacidad de almacenaje de 2.6 veces más que la propia arenisca (Geomet, 1989).

Sistemas de Fractura (Diaclasas)

Durante la carbonización, la matriz se contrae, creando fracturas ortogonales denominadas diaclasas (figura 10). Las fracturas endógenas, o diaclasas clásicas, son creadas bajo tensión al comprimirse la matriz del carbón debido a la deshidratación y la desvolatilización producidas durante la maduración del carbón.

Existen dos tipos de diaclasas: *Las frontales* (tienden a ser continuas) y las *diaclasas interpuestas* (forman ángulos rectos con respecto a las diaclasas frontales). se producen perpendiculares a la estratificación.

La separación, geometría, desarrollo y orientación de las misma constituyen el sistema permeable de carbón.









Figura 10. Tipos de Diaclasas frontales e interpuestas.

Uno de los registros geofísicos utilizados para identificar la presencia de las fracturas naturales (endógenas y/o exógenas) en los pozos, es a partir de la adquisición de perfiles de imágenes (Ver figura 11).



Figura 11. Mediciones de alta resolución en carbones finamente estratificados. Muchos carbones se encuentran finamente estratificados y no pueden ser identificados con mediciones estándar. La herramienta de generación de Imágenes Microeléctricas de Cobertura Total FMI tiene una resolución de 0.5 cm [0.2 pulgadas], lo que permite a los analistas generar imágenes de las capas de carbón delgadas.







Producción de gas en los yacimientos CBM

La producción de gas de un yacimiento CBM se dan tres procesos:

- 1. **Desorción:** en esta etapa las moléculas que se encontraban empaquetadas en la capa monomolecular en la superficie interna del carbón, comienzan a desprenderse una tras otra, generando así el primer movimiento del metano hacia una superficie más libre. En general, el agua llena los espacios intersticiales de la matriz del carbón. A medida que se produce agua y la presión de formación se reduce, se libera metano, el cual es adsorbido en las superficies de la matriz del carbón y se almacena en los microporos (ver figura 12).
- 2. **Difusión:** en esta etapa del movimiento, el fluido liberado se propaga a través de la matriz sólida del carbón con vía al sistema de fracturas naturales del mismo (figura 12), donde se pasa de un medio de mayor concentración, la superficie interna, hasta uno de menor concentración como son las fracturas.
- 3. *Flujo:* es la última etapa del movimiento del metano en el carbón. Ya aquí el gas fluye desde la matriz hasta una superficie externa (pared de un pozo, frente de explotación, etc.), a través del sistema de fracturas (ver figura 12).



Desorción a partir de las superficies internas del carbón

Difusión a través de la matriz y los microporos

Flujo de fluido hacia la red de fracturas naturales



La producción de gas natural a partir del carbón requiere que se reduzca la presión de poro por debajo de la presión de desorción del carbón de manera que el metano se desorba desde las superficies, se difunda a través de la matriz del carbón y se convierta en gas libre.

Dado que la difusividad y la permeabilidad de la matriz del carbón son muy bajas (puede fluctúar entre 1 y 60 milidarcys), y está directamente relacionada con el sistema de fracturas que crean las interconexiones para el drenaje del metano, el carbón debe poseer un sistema extensivo de diaclasas para asegurar una permeabilidad adecuada y el flujo del metano hacia los pozos con tasas de producción rentables.







Perforación en los yacimientos CBM

La mayoría de los pozos en yacimientos de CBM son perforados en la fase exploratoria verticalmente. El método comúnmente utilizado para perforar pozos CBM es la perforación rotatoria convencional o percusión rotatoria dependiendo de la dureza de la formación (Schafer, 1992).

Los fluidos de perforación comúnmente usados son aire/neblina, lodo aireado y agua de formación. La perforación debe realizarse underbalance para prevenir el daño a la formación. Esto impide que el fluido de perforación, aditivos químicos y los sólidos de perforación sean inyectados al sistema de fracturas del carbón, taponándolos.

Luego, de culminar la fase exploratoria los mejores resultados en cuanto a tasas de producción de gas, han resultados de pozos perforados horizontalmente y fracturados hidráulicamente.

Técnicas de Estimulación en los CBM

Las técnicas utilizadas en la estimulación CBM se pueden clasificar en tres clases:

- 1. Estimulación Mecánica, que incluye técnica de fracturamiento hidráulico y uso de detonantes.
- Estimulación Térmica, como el uso de nitrógeno líquido criogénico y calentamiento, que tiene la intención de aumentar la tasa de desorción de metano, deteriora la integridad del cuerpo del carbón y debilita la resistencia mecánica del carbón por efecto de la temperatura, lo que, a su vez, conduce a una mejora de la permeabilidad.
- 3. Estimulación Química, como técnicas de acidificación y estimulación microbiana, que se centran principalmente en la disolución de los minerales en el carbón para alterar la porosidad y mejorar la permeabilidad.

Para profundizar más sobre cada una de estas técnicas, consultar el siguiente documento científico:

https://downloads.hindawi.com/journals/geofluids/2020/5152646.pdf







Perfil productivo de un yacimiento de CBM

La vida productiva de un pozo de CBM (muy extensa en comparación con un pozo de gas convencional) puede ser propicia para contratos a largo plazo, los cuales son muy apetecidos por las compañías de generación eléctrica.

La capacidad de almacenamiento confiere a las capas de carbón un comportamiento inicial único en términos de producción, que ésta relacionada con la desorción, no con la caída de la presión.

Las capas de carbón pueden contener agua o gas, o ambos elementos en los sistemas de fracturas naturales (endógenas y/o exógenas), y gas adsorbido en la superficie interna de la matriz de carbón.

Toda agua presente en el sistema de fracturas debe de ser producida para reducir la presión del yacimiento en dicho sistema a fin de generar volúmenes de gas significativos. La deshidratación aumenta la permeabilidad al gas dentro del sistema de fracturas naturales y hace que el gas presente en la matriz se desorba, se difunda a través de la matriz y se desplace hacia el sistema de diaclasas, lo que se traduce en perfiles de producción de CBM absolutamente singulares,

Existen tres fases claramente identificables en la vida productiva de un pozo perforado en un yacimiento de CBM.

Estas fases son las siguientes:

- La fase I, se caracteriza por una tasa de producción constante de agua, asociada con una declinación de la presión de fondo fluyente (Pfw). Durante esta fase, el pozo recibe un "bombeo de vaciado" y la tasa de gas puede incrementarse. Al final de la fase I, el pozo ha alcanzado su mínima presión de fondo fluyente (Pfw) (ver gráfico 5).
- La fase II, se caracteriza por una declinación negativa en la tasa de producción de gas y una declinación significativa en la tasa de producción de agua. Esta fase se caracteriza por varios cambios dinámicos en las condiciones de flujo en el yacimiento. La permeabilidad relativa del agua disminuye. La permeabilidad relativa del gas aumenta. El Flujo se encuentra en estado pseudo-estacionario y La tasa de desorción del gas cambia dinámicamente (ver gráfico 5).
- La fase III, comienza cuando las condiciones de flujo del yacimiento se han estabilizado. El pozo ha alcanzado su pico de producción de gas y la producción de gas se caracteriza por una tendencia de declinación más típica. Durante esta etapa la producción de agua es baja o insignificante, y las permeabilidades relativas del gas y agua cambian muy poco (ver gráfico 5).





La producción de agua por encima de la de gas puede ocurrir durante los primeros meses e inclusive puede durar entre el primer y segundo año de producción de los pozos.



Gráfico 5. Comportamiento típico de la producción de un pozo CBM.

Los pozos de CBM suelen producir el gas a través del casing. Los pozos normalmente producen bajo contrapresión mínima para optimizar la desorción del gas desde el carbón y el drenaje del agua. Una vez que el gas alcanza la superficie, es normalmente conducido por tubería a un separador de dos fases, que elimina el agua desde el gas. (Alternativamente, el gas se puede conducir por tubería directamente al sistema de recolección de gas para reducir la contrapresión en la cabeza del casing).

A continuación, el gas fluye a través de un medidor de orificio con un registrador gráfico. Posteriormente, el gas es conducido a través de una línea de recolección hacia deshidratador de gas, que permite eliminar el agua restante antes de que el gas entre en el compresor. La trayectoria del agua y del gas en un campo de CBM es similar a la de la mayoría de los campos de petróleo convencionales.

Los tipos de levantamiento artificial más comunes incluyen bombas electrosumergibles (ESP/ BES), bombas de cavidades progresivas (PCP/BCP), bombeo mecánico y gas lift.







Explotación CBM

En una exploración de CBM se puede delimitar una determinada área y, a la vez, caracterizarla, basándose en datos de ingeniería especializada y en propiedades características del CBM, tales como: contenido de gas, espesor neto del carbón, porosidad efectiva y permeabilidad (Demir et ál., 2004).

• **Contenido de gas**. Este es el primer paso para decidir si un manto de carbón es viable en la industria del CBM, además de tener grandes reservas del carbón con un rango alto, y una permeabilidad que produzca CBM a tasas económicas.

Los recursos calculados para posibles yacimientos de metano de carbón, dependen del contenido de gas que tenga el carbón y el espesor del carbón. Debido a la importancia de este tema y a que es el centro, prácticamente, de cualquier proyecto, se debe hacer suficiente número de ensayos de desorción con la metodología y precisión adecuada.

Aunque no existe un contenido mínimo, se ha encontrado que los contenidos de CBM deben estar sobre 200 pies³/ton, a fin de que un proyecto de CBM comience a ser atractivo para los inversionistas.

Para lograr determinar el contenido de gas en los carbones, se puede escoger entre dos grupos de métodos dependiendo de la precisión que se quiera: métodos indirectos y métodos directos.

Métodos indirectos. Estos métodos no miden directamente el gas presente en el manto de carbón o en la muestra; el contenido de gas es inferido a partir de la profundidad, de la calidad del carbón (ensayos inmediatos o reflectancia de la vitrinita), o de las isotermas de absorción.

Aunque de manera indirecta se puede inferir un buen contenido de CBM en cuencas con buen rango y buena profundidad de los carbones, dicha inferencia indirecta solo determina la capacidad de absorción del carbón, pero no provee ninguna indicación de si el gas está realmente presente.

Métodos directos. Los métodos directos definen el contenido total de gas, como la suma de tres categorías: *gas perdido, gas desorbido y gas residual*. Dichos volúmenes se deben corregir de acuerdo con las temperaturas y presiones del sitio o profundidad donde se tomó la muestra. La ventaja de los métodos directos es que estos proveen una medición del gas realmente contenido en la muestra de carbón.





El gas perdido: Es el gas que se escapa en el tiempo transcurrido desde que el carbón es extraído de su condición in situ y el tiempo en que este es introducido y sellado dentro de un cánister. Para las muestras tomadas en frentes de mina, el gas perdido es el que se escapa durante el tiempo comprendido entre la toma de la muestra en un frente de explotación y la posterior hermetización dentro del cánister.

La cantidad de gas perdido puede ser calculada por el método de la USBM (Oficina de Minas de Estados Unidos) y por el método de Smith y Williams (Smith, 1984).

El gas desorbido. Es la cantidad de gas que una muestra de carbón libera en la prueba de desorción con el cánister (recipientes sellados herméticamente), también se le conoce como gas desabsorbido. El gas es conducido a través de mangueras hasta una bureta o cilindro graduado que está parcialmente lleno de agua, y el nivel del agua es registrado antes y después de que el gas entra al cilindro.

El gas desorbido se reporta como centímetros cúbicos por gramo de carbón (cm" gas/gr carbón), o también en pies cúbicos por tonelada de carbón (pies-gas/ton carbón). La determinación del gas total desorbido corresponderá a la sumatoria de todos los volúmenes medidos en esta prueba.

El gas residual. Es la cantidad de gas que permanece absorbido en la matriz del carbón después de que se ha completado la prueba de desorción, pero que es liberado y medido una vez se ha triturado la muestra. La medición del gas residual se hace retirando la muestra de carbón del cánister y partiéndola en cuartos. Se toma una de estas partes y se coloca en un molino de bolas o rodillos, el carbón es pulverizado en un tiempo comprendido entre 3-10 minutos; el contenedor debe ser sellado herméticamente y conectado a un manómetro para medir el contenido de gas residual. El gas residual, en algunos casos, no es incluido como recurso recuperable, ya que probablemente este no llega a liberarse dentro de un pozo.

Para saber más acerca de los ensayos directos consultar en el siguiente enlace: Guías Metodológicas para Toma de mueslras y mediciones de Contenido De Gas. <u>https://repositorio.uptc.edu.co/bitstream/handle/001/4197/3440.pdf;jsessionid=554A</u> <u>F914BDA62469F3677A9EBE6F8AD5?sequence=1</u>





Isotermas de adsorción y saturación de gas en los mantos de Carbón

La cantidad de gas actualmente presente en el carbón (perdido + desorbido + residual) no necesariamente indica la capacidad de almacenamiento, por tal razón se utilizan las isotermas de adsorción (adsorption isotherms), que son ensayos de laboratorio en los que se inyecta y se extrae gas en la muestra de carbón a temperatura constante, para determinar la cantidad de gas contenida en el carbón en función de la presión del reservorio, y ayudar a entender cómo se desorberá el CBM cuando se reduzca la presión del reservorio.

El gas adsorbido en el carbón no puede ser detectado mediante el uso de registros geofísicos como en el caso de un yacimiento convencional, y la cantidad de gas debe ser determinada mediante mediciones volumétricas basadas en análisis de coronas.

Para el ensayo de isotermas se utiliza una celda especial. Primero, después de moler la muestra a malla < 60, se equilibra a su humedad natural *in situ*. Posteriormente, se le inyecta gas a la temperatura constante del reservorio, incrementando la presión hasta obtener una curva de distribución de equilibrio de las presiones de adsorción (ver gráfico 6).

Existen varios modelos de isotermas, sin embrago, el más utilizado para yacimientos de CBM es el modelo de *Langmuir*, el cual plantea que el volumen de gas adsorbido a una temperatura constante es proporcional a la concentración del gas en la fase de gas libre. En otras palabras, la concentración de gas adsorbido depende de la presión (*McLennan et al., 1995*). Matemáticamente, la isoterma de adsorción de *Langmuir* se muestra en la siguiente ecuación:

$$G_s = G_{sL} \left(\frac{p}{p + p_L} \right)$$

Dónde:

Gs= contenido de gas (capacidad de almacenamiento) a la presión de equilibrio, scf/ton. GsL= contenido de gas a presión infinita (Volumen de Langmuir), scf/ton. P= presión de equilibrio, psi.

PL= presión a la que 0.5 es obtenido (presión de Langmuir), psi.









Gráfico 6. Isotermas de Langmuir

 Espesor neto del carbón. Para determinar los espesores de los diferentes mantos en una zona, es necesaria la aplicación de registros de pozo de alta resolución; y para obtener el espesor neto, se deben realizar análisis en el laboratorio del contenido de materia inerte.

Debido a que la densidad del carbón es menor que la densidad de la mayoría de rocas sedimentarias, se deben utilizar registros de densidad o el sónico para determinar los espesores netos.

El mínimo espesor del carbón puede ser seleccionado de carbones que están incluidos en los cálculos de recursos. El mínimo espesor de un manto depende del grado de separación o aislamiento de los mantos; en carbones que se presentan en grupos, pueden representar una fuente económica de metano debido a las avanzadas técnicas de extracción.

Sin embargo, si el espesor de los mantos es muy pequeño, dicha extracción no es económicamente rentable, y hay que tenerlo en cuenta al determinar el espesor real de los mantos, ya que se puede caer en el error de medir un espesor aparente.





- Porosidad efectiva del carbón. El carbón tiene la característica especial de presentar dos porosidades naturales, la porosidad primaria (microporos) y la porosidad secundaria (macroporos). Los microporos constituyen la matriz del carbón, están delimitados por el sistema *diaclasas* de fracturas espaciadas equidistantemente. Los diámetros de estas fracturas van desde el orden de Amstrongs hasta micrones.
- **Permeabilidad.** La permeabilidad de los mantos de carbón está dominada e íntimamente relacionada con el sistema de fracturas naturales (cleats/diaclasas) mencionadas anteriormente, las cuales terminan en ángulo recto en muchas ocasiones y su orientación se debe a las estructuras tectónicas contemporáneas.

No es fácil determinar la permeabilidad de una muestra de carbón en el laboratorio, porque muchas muestras de testigos de coronas no resisten las presiones de un ensayo convencional, pero la permeabilidad debe estar por encima de un milidarcy, para que se produzca el flujo.

La permeabilidad se puede calcular a partir de pruebas de pozo o de pruebas de valdeo o slug test, que consisten en sacar agua de manera "instantánea" de un pozo y registrar la recuperación a lo largo del tiempo. De estos datos se puede determinar no solamente la permeabilidad, sino también la conductividad hidráulica.

Estimación de Gas in Situ

Desde el punto de vista del gas, como en cualquier cálculo de reservas, se habla de una clasificación de tipo informal entre el gas in situ y el gas recuperable. El gas in situ es la suma del gas perdido, del gas medido en la prueba de desorción y del gas residual.

El gas recuperable es la porción del gas in situ que se espera recuperar por medio de un desarrollo comercial, calculándose como un porcentaje del gas in situ, con un factor de recuperación que se determina por medio de evaluación ingenieril y económica, donde se considera la presión de la formación, la permeabilidad, la temperatura, el contenido de gas, el diseño de estimulación, la rata de difusión o de tiempo desorción, vida del pozo, etc.

El gas in situ y el gas recuperable pueden incluirse dentro de la clasificación de recursos y reservas, teniendo en cuenta que cuando se definen como reservas llevan implícito el uso de una mayor exactitud y factibilidad económica. Generalmente se suele incluir la cantidad de gas in situ (GOIS) y el gas recuperable estimado, como reservas.







Aunque existen diferentes métodos para calcular el gas in situ en un área, dependiendo de la cantidad de datos disponibles y la exactitud requerida, se puede hablar de cuatro métodos principales. En los tres primeros métodos, los cálculos están basados únicamente en pocos datos, mientras que en el método 4 se deben tener suficientes datos como para construir mapas de contornos estructurales del carbón, mapas de contenidos de gas y de gas total in situ.

Método 1 o convencional. Si hay solamente unos pocos datos y los estudios geológicos y de contenido de gas indican que el espesor del carbón y los contenidos de gas no varían grandemente, se puede utilizar este método. El método convencional indica que el metano proveniente de los mantos de carbón se puede determinar por medio de cálculos volumétricos, donde el volumen del carbón se registra al multiplicar el área por el espesor del manto, el que, multiplicado por la densidad del carbón, nos da la masa del mismo, cuyo resultado se multiplica por el contenido de gas para obtener así las reservas in situ de metano presentes en el carbón.

En conclusión, el volumen de gas que encontramos in situ (Vis) se puede calcular con la fórmula que relaciona el área (A), el espesor del manto (h), la densidad del carbón (ρ) y el contenido de gas (Cont. (CBM) así:

Vis = A * h *
$$\rho$$
* Cont. (CBM)

 Método 2 o libre de cenizas. Si se tienen análisis proximales y de petrografía del carbón, es posible realizar un cálculo del contenido volumétrico (Vis) con base seca de CBM en el yacimiento. Este método es más preciso porque incorpora la materia mineral (Mm = % de ceniza) y la humedad (Hm) como parámetros que controla el gas in situ, así:

Vis = $A * h * \rho * Cont.(CBM) * [I-Mm-Hm]$

También se puede calcular el contenido de CBM in situ incorporando ceniza y azufre en la ecuación. En una valoración típica de reservas, los parámetros son medidos directamente o se aproximan utilizando correlaciones disponibles o promedios obtenidos a partir de estudios previos. Este método permite comparar el área evaluada con otras áreas, así como corregir por ciertas contaminaciones de la muestra del carbón, como arcillas, en las intercalaciones.





 Método 3 o método del gas in place (GIP). Este método es similar a los anteriores, solo que permite calcular el volumen de gas por acre (1 acre = 0,4 hectáreas) y en billones de pies cúbicos (gígas=10⁹), a fin de que el inversionista pueda evaluar más fácilmente la perspectiva de negocio.

GIP=1.3597 (10⁻⁶) A * h * Db * Vi

Donde:

A: es el área de drenaje o área explotable (acres)
h: es el espesor neto (pies)
Db: es la densidad promedio (g/cm³)
Vi: es el volumen promedio del contenido de gas obtenido de las pruebas de desorción (pies³/ton)

• Método 4 o superposición de mapas. En este método se requiere de la obtención de suficiente información como el espesor del carbón, los contenidos de gas y el estimativa exacto del contenido de gas *in situ;* lo cual es básico para la construcción de mapas de contenido de gas, mapas isópacos y mapas de contornos de los mantos de carbón. Con los anteriores mapas se pueden, por medio de planimetría, obtener intervalos para hallar áreas que, al ser multiplicadas por el promedio del contenido de gas, permiten generar un tercer mapa que represente la cantidad de gas en pies cúbicos por hectárea o por kilómetro cuadrado.

Recursos CBM a Nivel Mundial y Local

Más de treinta países han realizado estudios preliminares y proyectos pilotos, entre ellos se encuentra: Estados Unidos, Canadá, China, Australia, antigua Unión Soviética, Indonesia, Polonia, Reino Unido, Alemania, Polonia, Ucrania, Sur África, India, Colombia, Argentina, entre otros.



Figura 13. Reservas de CBM mundiales y actividad asociada (Fuente: Departamento de Energía de los Estados Unidos y BP Statistical Review, 2009).





En la Argentina no existe explotación comercial, pero sí existen importantes recursos en la zona pre-cordillerana y cordillerana, y se destacan las provincias de:

- Catamarca.
- Chubut.
- Jujuy.
- La Rioja.
- Neuquén.
- Salta.
- Santa Cruz.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. A Guide to determining coalbed gas content. Chicago, Illinois. Management Group, (1995), Pp. 2.2. Mclennan, J.D. Schafer, P.S. Pratt, T.J.
- 2. A Guide to Coalbed Methane Operations. Gas Research Institute, USA 1992. Pp 6.1. Schafer, Paul And Hollub, Vicki.
- American Society for Testing and Materials -ASTM- (1977). Standard specification for classification of coals by rank, D388-77. In Annual Book of ASTM Standards. Part 26. Gaseous Fuels: Coal and Coke. Atmospheric Analysis. (pp. 214-218). Philadelphia, PA: ASTM.
- ¿Cómo son los reservorios no convencionales en la Argentina? Luis Stinco, 2013. Disponible en: <u>http://www.petrotecnia.com.ar/junio13/notas/Reservorios_Stinco.pdf</u>
- 5. Effective Petroleum Source Rocks of the World: Stratigraphic Distribution and Controlling Depositional Factors. *AAPG Bulletin*, 75, (12), 1809–1851. Klemme, H. D. y Ulmishek, G. F. (1991).
- Gas asociado al carbón (CBM o GMAC) Geología, contenidos, reservas, minería y posibilidades en Colombia. Jorge Eliécer Mariño Martínez (Coord.), 2015. Disponible en: <u>https://repositorio.uptc.edu.co/handle/001/3885</u>
- 7. Geological manual for the evaluation and development of coalbed methane. Bogota: Ecopetrol Editorial. Geomet. (1989).
- Guide to Coalbed Methane Reservoir Engineering Coal as a Reservoir. En: Saulsberry, J. Schafer, P. Schraufnagel, R. A. Chicago, Illinois. Gas Research Institute. Steidl P, 1996. Pp 2.1-2.14.
- 9. Handboog of Coal Analysis. Wiley Interscience. Volume 166. New Jersey, USA 2005. Pp 215. Speight J.G, 2005.
- 10. Kerogen: From Types to Models of Chemical Structure. *Oil & Gas Science and Technology—Revue de l'Institut Français du Pétrole,* 58, 243–269. Vandenbroucke, M. (2003).
- 11. Metano en capas de carbón: Energia limpia para el mundo. Oilfield Review, verano de 2009: 21, no 2. Schlumberger. Ahmed Al-Jubori, Chuck B., Stephen W., Oscar A. Bustos, Jack C., Andry W.
- 12. On the scientific exploitation of high-rank CBM resources , Zhu Qingzhong, Yang Yanhui, Zuo Yinqing, Song Yang, Guo Wei, Tang Feng, Ren Jie & Wang Gang. January 2020. Disponible en:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352854020300711





13 Producción de gas natural a partir del carbón. Jhon Anderson & Mike Simpson, et al. (2003/2004).

Disponible en: https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/37430719/p8 33-libre.pdf?1430115736=&responsecontentdisposition=inline%3B+filename%3DProduccion de gas natural a partir del c.pdf&Expires=1679440574&Sig nature=avvX7Y1ZoB3hmxwblcmdjLDD7cwVfg1rqb1~prFvf0BMmhvnfGOD8H6l3mdHaGP7hkxGfBm1tAKOPtGb7Vu2XLPr jr3VWjONuRdNznK9Y6d3mu~bAAPFRw2~7uguNSG7FYeiXG0GoEnn9U4kWtVVcGl1M~V6RMJyRMxrjPtW0wYEWf0SV6Y bdtXiWofw5LCQkhATDB6HwgxvbH4cd6EuF4NDidqB6B6a9TkhaYyO4bG4CoK190C0o8Pdds0mj~Q2UuP9GuSc0BAsbCK~L vz4vsgEr~NcG~40sN02JWGES91Zm8j~ZTQh6wm54XBJt7EusAuONGEvxPRsZFCmXtRw&Key-Pair-Id=APKAJLOHF5GGSLRBV4ZA

- 14 Rock Eval Pyrolysis. In Bordenave, M. L. (ed) *Applied Geochemistry*. Espitalié, J. y Bordenave, M. L. (1993). París: Éditions Technip. 237–261.
- 15 Source Rock Characterization Method for Petroleum Exploration. Artículo OTC 2935, presentado en la Novena Conferencia Anual de Tecnología Marina, Houston. Espitalié, J.; Madec, M.; Tissot, B.; Mennig, J. J. and Leplat, P. (1977).