Geoquímica de los Reservorios Shale

Elaborado por: MSC. ING. EVANNA FUENMAYOR

TEMA IB | RESERVORIOS SHALE







CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE LOS RESERVORIOS SHALE

En este tema, desarrollaremos los diferentes estudios y técnicas que los geocientíficos realizan para evaluar el potencial de generación de hidrocarburos en una roca madre.

Los ensayos en su gran mayoría son realizados directamente sobre muestras de rocas. Estas muestras pueden obtenerse a partir de: afloramientos, recortes de formaciones (cutting), núcleos laterales (testigos de pared) y los núcleos convencionales (testigos de corona).

Los ensayos comúnmente realizados para identificar y evaluar el potencial de una roca madre, se encuentran:

- Contenido de materia orgánica (COT)
- Pirolisis
- Reflectancia de la vitrinita (%Ro)
- Biomarcadores
- Índice de alteración de los Conodontes (CAI)
- Microscopía de barrido electrónico (MEB)
- Índice de alteración por temperaturas (Thermal Alteration Index)
- Cromatografía Gaseosa
- Entre otros

A continuación, desarrollaremos algunos de los ensayos utilizados para la identificación y evaluación de una roca madre.

• Contenido de Materia Orgánica (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.

Normalmente se buscan concentraciones en peso > que 1 y 2% para ser objeto de interés petrolero, habiéndose documentado valores mayores a 20%. Peters et al. (1994), señalan que el potencial petrolífero de una roca madre es bueno, cuando el porcentaje de contenido total de carbono (COT) se encuentra entre 2 y 4% en peso. Para COT entre 4 y 12 el potencial se considera muy bueno y para valores mayores a 12, es considerado excelente (tabla 1).







Contenido orgánico total, % en peso	Calidad del kerógeno
< 0.5	Muy pobre
0.5 a 1	Pobre
1 a 2	Regular
2 a 4	Buena
4 a 12	Muy buena
> 12	Excelente

Tabla 1. COT como Potencial Petrolífero

Entre los ensayos utilizados para determinar el COT, se encuentra la **Técnica de Combustión Directa**. Este método requiere sólo 1 g [0,0022 lbm] de muestras de roca. Las muestras son pulverizadas y tratadas para eliminar cualquier carbono que se encuentre en las muestras de carbonatos, u otros contaminantes.

Una vez que las muestras hayan sido preparadas, son llevadas a un horno de inducción de alta frecuencia hasta alcanzar temperaturas en el orden de los 1200°C a 1300 °C. Todo el carbono presente se convierte en dióxido de carbono. El dióxido de carbono se mide ya sea por absorción sobre una base fuerte que luego es pesada, o usando un detector Infrarrojo. La mayoría de los analizadores modernos emplean Infrarrojo No-dispersivo (en inglés, Non-Dispersive InfraRed-NDIR) para detección del dióxido de carbono.

El carbono contenido en el kerógeno se convierte en CO y CO₂. Las fracciones de carbono liberado se miden en una célula infrarroja, se convierten en COT y se registran como porcentaje en peso másico de la roca.

Otro ensayo utilizado en la determinación de COT, consiste en pulverizar 1g de muestra y luego remover el carbono inorgánico mediante un tratamiento químico con ácido clorhídrico. La muestra se introduce en un carbonímetro, en el cual el carbono se oxida a dióxido de carbono. Este último es detectado mediante un detector de conductividad térmica (Jarvie 1991). La relación entre el peso de CO₂ generado y el peso original de la muestra es el porcentaje de carbono orgánico presente en la misma.

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.







Mediciones Indirectas para estimar presencia de Materia Orgánica y COT

Actualmente existen registros o perfiles eléctricos que permiten inferir los valores del contenido total de carbono (COT o TOC) de forma indirecta, a partir de datos computados a lo largo de la columna estratigráfica. Entre los registros eléctricos que son utilizados para inferir la presencia de materia orgánica se encuentran:

- Gamma Ray Espectral
- Uso combinado del perfil resistividad y sónico
- Espectroscopia de Rayos Gamma inducidos (informalmente denominado geoquímico o mineralógico).

Veamos este último registro (*Espectroscopia de Rayos Gamma inducidos*) esta herramienta de perfilaje ha adquirido gran relevancia en la caracterización de reservorios tipo Shale en los últimos años. Una de las bondades de esta herramienta es que permite determinar de forma cuantitativa autónoma el COT, independiente del ambiente y el yacimiento.

La herramienta utiliza rayos gamma de captura para determinar las concentraciones de Al, Ca, Fe, Gd, K, S, Si y Ti, como lo hacen otras herramientas, pero también cuantifica las concentraciones de bario [Ba], cloro [Cl], hidrógeno [H], magnesio [Mg], manganeso [Mn], sodio [Na] y metales, tales como el cobre [Cu] y el níquel [Ni].

La herramienta utiliza datos inelásticos principalmente para cuantificar el carbono [C] y el Mg, con una medición exacta del Mg, los petrofísicos pueden diferenciar la calcita [CaCO3] de la dolomía [CaMg(CO₃)2]. Así como también utilizar los datos de la densidad de matriz computada a partir de las fracciones elementales en peso y corregidas por el COT para mejorar las propiedades computadas, tales como la densidad y porosidad de la formación.

Elemento	Nombre del elemento	Captura	Inelástico
Al	Aluminio	•	•
Ba	Bario	•	•
С	Carbono		•
Ca	Calcio	٠	•
CI	Cloro	•	
Cu	Cobre	٠	
Fe	Hierro	•	•
Gd	Gadolinio	•	
Н	Hidrógeno	•	
К	Potasio	•	
Mg	Magnesio	•	•
Mn	Manganeso	•	
Na	Sodio	•	
Ni	Níquel	•	
0	Oxígeno		•
S	Azufre	•	•
Si	Silicio	٠	•
Ti	Titanio	•	









Fig. 1. Flujograma de adquisición y procesamientos del perfil mineralógico.

Canal de energía

La medición exacta del carbono, es crucial para determinar los niveles del COT. De manera que esta herramienta de perfilaje mide la concentración elemental del carbono como la cuantificación exacta de los minerales carbonatados presentes en la formación, lo que determina el contenido de carbono asociado con esos minerales.

La diferencia entre ambos es el COT y es presentado como un registro continuo, disponible en el sitio del pozo sin necesidad de esperar los resultados de los análisis de núcleo realizados en el laboratorio.

Resultados de campo han mostrado la determinación del COT en forma exacta y cuantitativa, la fracción en peso de COT para numerosas formaciones ricas en contenido orgánico, tanto en lodos a base de agua como en lodos a base de aceite.

En el siguiente enlace podrás visualizar un Brochure y video de este perfil mineralógico. <u>https://www.slb.com/services/characterization/petrophysics/wireline/litho_scanner.aspx</u>

Gamma Ray Espectral

Canal de energía

Este perfíl muestra la concentraciones radioactivas individuales de los elementos Uranio (U), Torio (Th) y Potasio (K) presentes en la formación. Adicionalmente es útil para inferir la mineralogía de las arcillas presentes en la formación, tales como: Montmorillonita, Caolinita, Ilita, Clorita, etc.





Además de permitir discriminar litologías, esta herramienta permite inferir la presencia de materia orgánica a lo largo del espesor perfilado.

En Formaciones con presencia de MO el perfil uranio presentará un aumento en su lectura, dicho comportamiento lo podrán visualizar en el siguiente registro (Fig.2). Observen en el carril 3 que a medida que aumenta la presencia de arcillas (lecturas de GR alto) aumenta el contenido de uranio en la Formación (carril 4), y de igual forma, se incrementa los valores de COT (carril 5).



Figura 2. Comportamiento del perfil uranio frente una zona con materia orgánica.

COT a partir del perfil de resistividad y sónico

El método de " $\Delta \log R$ " de Passey et al. (1990) propone que la presencia de materia orgánica queda evidenciada por la respuesta de los registros de tiempo de tránsito compresional y resistividad.

El método utiliza la superposición de los perfiles escalados de manera que cuando la sección de interés no contenga materia orgánica, ambas curvas (ILD y DT) se superponen y acompañan respondiendo a las variaciones de porosidad (Fig.3).





En cambio, ante la presencia de materia orgánica en rocas reservorio con hidrocarburos o rocas no reservorio, pero con contenido de materia orgánica, los registros se separan (ILD y DT) en consecuencias de las diferentes respuestas de los perfiles: el registro de porosidad detecta la presencia de kerógeno de baja densidad y velocidad, así como el registro de resistividad responde a los fluidos de la formación (Stinco, 2001).



Figura 3. Comportamiento del perfil sónico y resistividad frente a una Roca Generadora.

El método Passey et al. (1990). Henderson (1999):

Utiliza la siguiente ecuación para determinar el COT

COT = (D log R) ^{10 (2,297 - (0,1688 × LOM))} (Ecua.1)

Donde:

COT: medido en % en peso.

LOM: nivel de metamorfismo orgánico. El nivel del metamorfismo orgánico se establece en base a la reflectancia de la vitrinita o con datos de laboratorio. Se puede obtener graficando los valores de S2 vs COT de laboratorio al valor que mejor ajustan se obtiene el LOM.

La ecuación que describe la relación entre los perfiles es:

Δ log R = log10 (R/Rbase) + 0,02 (Dt - Dtbase) (Ecua.2)







Donde:

Δ log R: separación de los registros medidos en ciclos logarítmicos.
R: lectura de resistividad del intervalo de interés (ohm-m).
Rbase: resistividad de base tomada en los niveles arcillosos (ohm-m).
Dt: tiempo de tránsito del intervalo de interés (µseg/pie).
Dtbase: tiempo de tránsito correspondiente a los niveles arcillosos (µseg/pie).
0,02: constante dada por la relación –50 µ/pie por ciclo de resistividad.



Figura 4. Curvas de resistividad y del sónico compresional apropiadamente escaladas para visualizar el ∆ log R.

En la figura 5 se muestran los resultados de la obtención del COT a partir de la técnica Passey en la Fm. Vaca Muerta (Argentina), el cual es un reservorio tipo Shale. Podrán observar en el tercer carril o track del registro el buen ajuste que presentan los resultados obtenidos del COT a partir de método Passey (*COT% PASSEY*) con respecto a los obtenidos a partir de ensayos de laboratorio (*COT%LAB*).









Figura 5. Perfiles de DTCO y resistividad profunda calibrados para aplicar el método de Passey et al. (1990). Comparación de la curva de COT% obtenida y los valores de laboratorio para un pozo.

En el siguiente enlace podrán ver otro estudio realizado en base al uso combinado del *registro de resistividad y el tiempo de tránsito.*

http://combustibles.materias.gl.fcen.uba.ar/index.php/download_file/view/123/129/

¡IMPORTANTE!

La determinación del COT a partir de perfiles eléctricos siempre debe ser correlacionada con datos del COT obtenidos sobre muestras de rocas.







PRUEBAS EXPERIMENTALES PARA LA EVALUACIÓN DE UNA ROCA GENERADORA

• **PIRÓLISIS**

El ensayo de pirólisis es el ensayo más utilizado para determinar los tipos de hidrocarburos capaces de producir una roca generadora.

Esta prueba fue desarrollada por el Instituto Francés del Petróleo, 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 [0,00022 lbm] 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).







Este ensayo consiste en el calentamiento de las muestras de rocas 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.

Por ejemplo, una roca generadora de buena calidad arrojaría valores de pico S2 durante la pirólisis entre 5 a 10 mgH/g, como se muestra en la siguiente tabla:

Calidad de roca generadora	TOC, %	Pico S2 de pirólisis, mg de hidrocarburos/g de roca	Peso de EOM, %	Hidrocarburos, ppm
No generadora	< 0,5	<2	< 0,05	< 200
Pobre	0,5 a 1	2 a 3	0,05 a 0,1	200 a 500
Regular	1 a 2	3 a 5	0,1 a 0,2	500 a 800
Buena	2 a 5	5 a 10	> 0,2	> 1 200
Muy buena	>5	> 10		

 Tabla 2. Criterios de evaluación de las rocas generadoras.

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







El pico S3 (mgCO₂/g) representa la cantidad de CO₂ 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.

Etapa	$T_{\rm max}$
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).

Existen correlaciones lineales que permiten aproximar el estado de madurez de la muestra a partir de Tmáx. En este sentido, Jarvie (2004) definió una relación de %Ro equivalente (reflectancia de la vitrinita equivalente) que permite, la cual se detalla a continuación:

%Ro equiv= 0,0180 * Tmáx - 7,16

Debe destacarse que esta correlación lineal resulta válida en un intervalo de temperaturas situado entre los 430 y 470°C, ya que fuera de este rango la relación entre la Tmáx. y %Ro deja de ser lineal. Fue definida en base al análisis de 172 muestras correspondientes a la Formación Barnett.

En particular, para la Formación Vaca Muerta, Schmidt et al. (2014) definieron una ecuación de %Ro (eq.) a partir del análisis de 53 muestras correspondientes a dicha formación, la cual se detalla a continuación







%Ro (eq.)	Tmáx. (°C)	Madurez
0,60	431	Inmaduro
0,90	448	Pico de generación de petróleo
1,00	453	Ventana temprana de generación de gas-condensado
1,10	459	_
1,20	464	-
1,30	470	-
1,40	476	Ventana de gas seco
1,70	492	
2,00	509	-

Parámetros de reflectancia de la vitrinita equivalente, %Ro (eq.), para la caracterización de la madurez de la roca.

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:

El HI es proporcional a la cantidad de hidrógeno contenido en el kerógeno y un *HI alto indica un mayor potencial para la generación de petróleo*. El tipo de kerógeno también puede inferirse a partir de este índice.

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

 Tabla 5. 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 (Ecua.4)

El OI es útil para el rastreo de la maduración o el tipo de kerógeno.







El índice de producción, IP, se obtiene a partir de la relación existente entre los hidrocarburos generados durante la primera y la segunda etapa del proceso de pirólisis; se define de la siguiente forma:

IP= S1/	(S1	+ S2)	(Ecua.5)
---------	-----	-------	----------

IP<0,1	Inmaduro
IP entre 0,1 – 0,4	Generación de Petróleo
IP>0,4	Generación de Gas o destrucción

Tabla 6. Tipo de hidrocarburo a partir del índice de producción. Modificado de Peters et al. (2005).

El índice **IP** tiende a incrementarse gradualmente con la profundidad en una roca de grano fino. Además, tiende a incrementarse con la maduración de la roca generadora antes de la expulsión de los hidrocarburos, conforme los componentes térmicamente degradables del kerógeno se convierten en hidrocarburos libres.

Los valores anormalmente altos de S1 y IP también pueden ser utilizados para identificar acumulaciones de petróleo o capas productoras impregnadas.

Potencial de generación de hidrocarburos (Py): Cantidad de petróleo que potencialmente podría generar una roca al alcanzar su madurez. Se corresponde a los HC generados más los que aún pueden generar.

Py (mg HC/g) = S1 + S2 (Ecua.6)

Py<2	Pobre
Py entre 2 - 6	Regular / Moderado
Py>6	Muy bueno

 Tabla 7. Calidad del reservorio a partir del Py. Modificado de Peters et al. (2005).

Índice de Potencial de Generación (SPI)

Es la máxima cantidad de hidrocarburos que puede ser generada por una columna de roca madre por cada m² de área (en tons de hidrocarburos /m²). El índice no permite distinguir si el HC corresponde a petróleo o gas. Asimismo, el volumen final sólo se alcanzará si la roca madre transita por todo el ciclo evolutivo de madurez (Demaison y Huizinga, 1994).

Donde:

h : Espesor de la Roca Madre (metros)

S1 + S2: Potencial de generación promedio (kg de hidrocarburos/ ton), valores estimados en el ensayo de pirólisis.

d : Densidad de la roca madre (tons/ m³).







Estos índices son especialmente útiles para el rastreo del tipo y la maduración del kerógeno. Graficados en un diagrama de Van Krevelen, los kerógenos tipo I poseen un HI alto y un OI bajo (ver figura 7). Los kerógenos tipo III se caracterizan por exhibir un HI bajo y un OI alto. Entre estos dos extremos se encuentran los kerógenos tipo II.



Figura 7. Un 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).

Durante la etapa de maduración, el *OI tiende a reducirse*, en tanto que el *HI inicialmente se mantiene casi constante*. Cuando el kerógeno ingresa a la ventana de petróleo, el HI disminuye. El PI tiende a incrementarse con la profundidad de sepultamiento (Espitalié J, et al, 1977).

El poder de los análisis de pirólisis y COT en los pozos es una función directa del espaciamiento estrecho de las muestras, por lo que se requiere disponer de muestras.

No obstante, la pirólisis no debe utilizarse sin el soporte del análisis geoquímico. Para las muestras críticas, las interpretaciones de los resultados del proceso de pirólisis deben ser verificados mediante otros métodos.

Además de la pirólisis, existe otra técnica que permite determinar la maduración de la roca generadora, como lo es la "Reflectancia de la vitrinita (Ro)" y es la que trataremos a continuación.







• La Reflectancia de la Vitrinita (%Ro)

La vitrinita es un maceral formado mediante la alteración térmica de la lignina y la celulosa en las paredes de las células vegetales, esta se encuentra en muchos kerógenos.



Figura 8. La vitrinita en el carbón bituminoso. La cantidad de luz reflejada por los macerales de la vitrinita constituye una prueba clave para determinar la madurez térmica de una roca.

Fuente: Programa de Recursos Energéticos del Servicio Geológico de EUA: "2011 Photomicrograph Atlas," http://energy.usgs.gov/Coal/OrganicPetrology/ PhotomicrographAtlas.aspx.

Con el incremento de la temperatura, la vitrinita experimenta reacciones de aromatizaciones complejas e irreversibles, lo que se traduce en un incremento de la reflectancia (Peters and Cassa, 1994). La reflectancia de la vitrinita fue utilizada por primera vez para determinar la clase, o madurez térmica, de los carbones.

Ahora, esta técnica se utiliza para ayudar a los geoquímicos a evaluar la madurez de los kerógenos con las condiciones de temperatura correspondientes a las etapas que se extienden desde la diagénesis temprana hasta el metamorfismo; rango que abarca la secuencia de generación, preservación y destrucción del petróleo en las rocas (Senftle JT y Landis CR, 1991).

La reflectividad (R) se mide mediante un microscopio provisto de una lente objetivo de inmersión en aceite y un fotómetro. Las mediciones de reflectancia de la vitrinita se calibran cuidadosamente en función de los estándares de reflectancia del vidrio o de los minerales, y las mediciones de la reflectancia representan el porcentaje de luz reflejada en el petróleo (Ro). El Subíndice "o" indica que las mediciones se hicieron con la muestra inmersa en petróleo.

Cuando se determina un valor medio de reflectividad de la vitrinita, a partir de muestras múltiples, se designa generalmente como Rm. Como indicadores de la madurez térmica, los valores de Ro varían con el tipo de materia orgánica. Y dado que el rango de temperatura de la ventana de gas se extiende más allá del rango del petróleo, los valores de Ro para el gas mostrarán un incremento correspondiente por sobre los del petróleo.







Los valores más bajos (**0,55% < Ro < 0,9%**) indican la presencia predominante de petróleo, mientras que **Ro < 0,55%** indica kerógeno inmaduro.

Por lo tanto, los valores de maduración (0,9 < Ro < 1,4%) generalmente indican la presencia de gas predominantemente húmedo; valores de maduración (1,4% < Ro < 2,1%) indican la presencia de gas predominantemente seco; valores de Ro > 2,1 indican la presencia de CO₂.

A continuación, se muestra la madurez termal orgánica referida al % Ro y a la variación de los colores de la materia orgánica.

Madurez termal orgánica	Color de la materia orgánica	Ro%		
		0.2	<u>RO %</u> <u>REFLECTANCIA DE LA</u> VITRINITA	<u>TIPO DE</u> HIDROCARBURO
Inmadura		0.3	0-0.55	inicio de la generación
			0.55-0.9	pico de la producción
			0.9-1.1	gas húmedo
		0.5	1.2-1.4	gas húmedo o gas seco
n de ros)			1.4-2.1	sólo gas seco
Madura eneració drocarbu		0.9	>2.1	CO2
hic (9				
Gas seco		1.3		
		2.5		

Figura 9. Madurez Termal en base a la Reflectancia de la vitrinita (Ro%). Fuente: (Traverse, 2008).

• OTRAS MEDICIONES

A continuación, se describen otros parámetros geológicos, paleontológicos y petrográficos que igualmente se utilizan para reconocer la madurez de la roca, litologías, ambiente depositacional, entre otros datos que contribuyen a la caracterización de los reservorios no convencionales del tipo Shale.







Índice de alteración por temperatura (thermal alteration index)

Se determina a través del examen microscópico del color de las esporas. La carbonización produce un cambio de color en los palinomorfos, tales como las esporas y el polen. Los palinomorfos térmicamente inmaduros son amarillos, pero adoptan el color anaranjado o amarillo pardusco durante la etapa de diagénesis.

Con el incremento del calor, su color se vuelve marrón durante la etapa de catagénesis y luego negro, durante la etapa de metagénesis (Anders D, 1991). La alteración de su color sigue una secuencia que puede ser reproducida mediante experimentos de aplicación de calor en un laboratorio.

	Índice de alteración debido a la temperatura	Color de la materia orgánica	Hidrocarburos asociados
	1: sin alteración	Amarillo	Hidrocarburos líquidos a gas seco
	2: leve	Anaranjado a amarillo pardusco	Hidrocarburos líquidos a gas seco
	3: moderado	3: moderado Marrón	
	4: intenso	Negro	Gas seco
ſ	5: severo	Negro, con evidencias adicionales de metamorfismo	Gas seco a ningún hidrocarburo

El índice TAI (Thermal Alteration Index) posee cinco índices de alteración:

 Tabla 8. Índices de alteración debidos a la temperatura. La madurez de las rocas generadoras puede determinarse a través de los cambios producidos en el color de las esporas y el polen contenidos en la roca. (Modificado de Staplin).

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

Índice de alteración de los conodontes (CAI)

La alteración del color de los conodontes depende del tiempo y de la temperatura y es progresiva, acumulativa e irreversible, lo que la convierte en una buena herramienta de correlación para las temperaturas máximas (Harris AG, 1979). Se emplea para determinar el grado de alteración termal de la roca que los contiene en función del cambio de color evidenciado. Son fragmentos de dientes característicos desde el Cámbrico hasta el Triásico Superior.

Los conodontes no meteorizados son de color amarillo pálido; con el calor, cambian progresivamente a marrón claro, luego marrón oscuro, negro, blanco opaco y cristalino. Se cree que el cambio de amarillo pálido a negro es causado por la fijación del carbono en la materia orgánica contenida en la estructura fósil.

El color cambia con la pérdida de carbono y la liberación de agua desde la estructura cristalina. Los datos experimentales indican que la alteración del color comienza a 50°C [122°F] aproximadamente y continúa hasta los 550°C [1 022°F] aproximadamente.

El CAI puede determinarse mediante la comparación de las muestras con un conjunto de estándares de colores de los conodontes, producido en un laboratorio para estimar el rango de temperatura. La alteración del color de los conodontes ha sido correlacionada con otros índices ópticos y con el porcentaje de carbono fijo.







Índice de alteración del color de los conodontes	Temperatura de los conodontes, °C	Reflectancia de la vitrinita	Porcentaje de carbono fijo
1	< 50 a 80	< 0,80	< 60
1,5	50 a 90	0,70 a 0,85	60 a 75
2	60 a 140	0,85 a 1,30	65 a 73
3	110 a 200	1,40 a 1,95	74 a 84
4	190 a 300	1,95 a 3,60	84 a 95
5	300 a 400	> 3.60	> 95

 Tabla 9. Alteraciones del color de los conodontes.

 Los conodontes cambian de color con el calor; su color puede vincularse a la reflectancia de la vitrinita.

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

Biomarcadores

Constituyen fósiles moleculares y son sintetizados solamente a través de procesos biogénicos (Noble RA, 1991). Sus estructuras orgánicas pueden ser clasificadas en grupos básicos, los que a su vez contienen miembros con variaciones de la misma estructura básica.

Estos grupos pueden relacionarse con ciertos tipos de organismos y ayudar a los geoquímicos a determinar el ambiente en el que podría depositarse ese tipo de acumulación.

Las composiciones de los biomarcadores reflejan el tipo de materia orgánica incorporada en los sedimentos, además de los cambios químicos que tuvieron lugar subsiguientemente a la sedimentación. La combinación de moléculas precursoras y sus reacciones químicas varían entre una cuenca y otra, y entre un campo y otro, y producen una distribución de biomarcadores que puede ser única para una localización determinada.

Mediante la comparación del petróleo con las muestras de roca generadora potencial, esta huella química puede ayudar a vincular el petróleo con su fuente. Dado que los patrones de los biomarcadores tienden a modificarse sistemáticamente con respecto al tiempo y la temperatura, pueden ayudar a los geoquímicos a inferir las tendencias de la maduración.

Cuando en una cuenca no se encuentran rocas generadoras potenciales, pueden obtenerse correlaciones indirectas entre el petróleo y la roca generadora a través de las relaciones entre los biomarcadores asociados con la fuente (Peters KE y Fowler MG, 2002).

Estas relaciones entre biomarcadores ayudan a los geoquímicos a inferir la madurez térmica de la roca generadora, la litología, el ambiente depositacional, el aporte de materia orgánica y su edad. Por ejemplo, los biomarcadores contenidos en un petróleo crudo específico podrían indicar que su roca generadora fue un carbonato marino de edad Devónico, pobre en contenido de arcilla y marginalmente maduro, que contenía materia orgánica algácea y bacteriana depositada bajo condiciones anóxicas. Los biomarcadores también complementan a los indicadores de la madurez, tales como la reflectancia de la vitrinita y la coloración de las esporas (Noble RA, 1991).







Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los análisis de microscopia electrónica de barridos MEB o SEM (Scanning Electrón Microscope, por sus siglas en inglés), es una herramienta que utiliza técnicas de microscopía básica y avanzada para enfocarse en la materia orgánica de análisis a nivel de petrografía.

Los científicos también se están enfocando en la estructura física del kerógeno presente en la matriz mineral de las rocas generadoras. La formación de la permeabilidad y la porosidad secundarias en las arcillas y/o limos, ricas en contenido orgánico durante la maduración en sitio se considera un elemento facilitador clave para la producción de gas o petróleo en muchas rocas generadoras.

En la siguiente figura 20 se muestra un ejemplo de una imagen MEB en la cual se identifica la materia orgánica, poros y minerales.



Figura 10. Imagen MEB, donde se detallan la materia orgánica, poros y minerales.

Del análisis de imágenes MEB, tal como lo observamos en el ejemplo anterior, a partir de esta técnica no sólo nos permite reconocer la presencia de materia orgánica, sino también caracterizar texturas, estructura, propiedades petrofísicas (porosidad y permeabilidad) y minerales que componen la roca.







REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. Espitalié, J.; Madec, M.; Tissot, B.; Mennig, J. J. and Leplat, P. (1977). *Source Rock Characterization Method for Petroleum Exploration*. Artículo OTC 2935, presentado en la Novena Conferencia Anual de Tecnología Marina, Houston.
- 2. Espitalié, J. y Bordenave, M. L. (1993). Rock Eval Pyrolysis. In Bordenave, M. L. (ed) *Applied Geochemistry*. París: Éditions Technip. 237–261.
- 3. Kevin McCarthy, Katherine Rojas, Martin Nienmann, Daniel Palmowski, Kenneth Peters y Artur Stankiewicz. (2011). La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras. Vol.23, n°2. Schlumberger.
- 4. Peters, K. E. y Cassa, M. R. (1994). Applied Source Rock Geochemistry. In Magoon, L. B. and Dow, W. G. (eds) *The Petroleum System—From Source to Trap*. Tulsa: The American Association of Petroleum Geologists, AAPG Memoir, 60, 93–120.
- Senftle, J. T. y Landis, C. R. (1991). Vitrinite Reflectance as a Tool to Assess Thermal Maturity. In Merrill, R. K. (ed) *Source and Migration Processes and Evaluation Techniques.* Tulsa: AAPG, 119–125.