

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS



**APLICACIÓN DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y ESPECTROSCOPIA
DE LA TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PROTOCOLO DE CALENTAMIENTO
PARA LA MEDICIÓN DE POROSIDAD EN LUTITAS**

PRESENTADO POR:

Leonel Pérez Solano

Neiva, Huila, Mayo 2011

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN PRUEBAS DE POZOS (GIPP)



APLICACIÓN DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y ESPECTROSCOPIA DE LA TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PROTOCOLO DE CALENTAMIENTO PARA LA MEDICIÓN DE POROSIDAD EN LUTITAS

PRESENTADO POR:

Leonel Pérez Solano

Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero de Petróleos

Director
Freddy Humberto Escobar Macualo, Ph. D

Neiva, Huila, Mayo 2011

Nota de aceptación

Firma del Director

Firma del Evaluador

Firma del Evaluador

Neiva, Huila, Mayo 2011

Agradecimientos

Gracias a la Santísima Trinidad, por guiarme y proveerme de sabiduría durante toda mi vida, sin ella no estaría donde estoy.

Gracias a mi mamá María del Carmen Solano, por ser una fuente inagotable de apoyo y comprensión hacia mí, gracias a mis abuelos Francisco Solano y Graciela de Solano, por haberme permitido crecer entre ellos, y formarme como una persona íntegra. Gracias a mi director de tesis Freddy H. Escobar, por ser una persona que creyó en mí desde la primera vez que le pedí su apoyo, guía y enseñanza. Gracias a todas las personas que en un punto u otro, mostraron su apoyo incondicional de manera especial en cualquier aspecto de mi vida, gracias a todos por qué me han llevado a ser la persona que soy.

A la Universidad Surcolombiana por darnos la oportunidad de formarnos como ingenieros.

A todos los profesores que durante la carrera nos guiaron y compartieron todo su conocimiento en las diversas asignaturas.

Para todos los miembros del Programa de Ingeniería de Petróleos y de la Biblioteca (Cony, Elenita y Carlos) de la Universidad Surcolombiana: secretaria y personal administrativo, mis más sinceros agradecimientos.

Contenido

Pág.

LISTA DE FIGURAS.....	6
LISTA DE TABLAS.....	6
LISTA DE ANEXOS.....	6
Resumen	7
Abstract	7
Capitulo 1	
Bases Teóricas	10
1.1. Importancia de las Lutitas (Shale)	10
1.2. Anisotropía en Lutitas.....	10
1.3. Estrés – Orientación de las fracturas.....	11
1.4. Porque es importante el análisis de núcleos en Lutitas?	11
1.5. Yacimientos de Gas Shale en la actualidad.....	12
1.6. Métodos Convencionales para la medición de porosidad.....	13
1.6.1. Low Pressure Pycnometer, (LPP) – Picnómetro de Baja Presión.	13
1.6.2. Mineralogía (FTIR).	14
Capitulo 2	
Montaje experimental y procedimiento	14
2.1. Espectroscopia de la transformada de Fourier, (Fourier Transform Infrared – FTIR).....	14
2.2. Análisis termogravimétrico, (Thermogravimetric Analysis - TGA)	20
Capitulo 3	
Desarrollo de la metodología propuesta	22
3.1. Procedimiento de la metodología propuesta y Resultados.....	31
3.2. Procedimiento de Calentamiento en el TGA.....	31
Conclusiones y Recomendaciones	35
Referencias	36

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Fig. 1. Diagrama de Referencia de Niveles de Porosidad en un yacimiento de Gas Shale. ⁱ	12
Fig. 2. Cilindro para la trituración de la muestra de Shale.....	13
Fig. 3. LPP, Low Pressure Pycnometer.....	13
Fig. 4. Espectros FTIR para algunas muestras de arcillas y minerales puros. Sondergeld and Rai, et al, 1993.....	15
Fig. 5. Haz de radiación que atraviesa una muestra macroscópica.....	17
Fig. 6. Banda Espectral Característica.....	18
Figura. 7. Espectros FTIR para algunas muestras de arcillas y minerales puros. Sondergeld and Rai, et al, 1993.....	19
Fig. 8. Equipo de Espectroscopia de Gases, Espectroscopio Nicolet FT-IR 6700.....	20
Fig. 9. Equipo de Análisis Termogravimétrico, TGA Q5000, Thermo Instruments.....	21
Fig. 10. Método Convencional para la medición de porosidad, Karastathis et al.....	22
Fig. 11. FTIR-TGA Coupling Set up, Montaje Experimental.....	23
Fig. 12. FTIR Stack Spectrum de la muestra “D”.....	24
Fig. 13. Curva TG para la muestra “D”.....	24
Fig. 14. Calentamiento Isotermo de la muestra “E”.....	25
Fig. 15. Muestra “B” Calentada a diferentes temperaturas, (100°C, 110°C y 120°C) por 12 horas...26	26
Fig. 16. Muestra “A”, Efecto de las heterogeneidades en las lutitas.....	26
Fig. 17. Curvas TG para múltiples muestras.....	27
Fig. 18. FTIR Spectrum (Curvas Pre-calentamiento y Post-calentamiento en el TGA).....	27
Fig. 19. Mineralogía de la muestra de lutita, pre-calentamiento en el TGA.....	28
Fig. 20. Mineralogía de la muestra de lutita, post-calentamiento en el TGA.....	28
Fig 21. Curvas TG y DTG para la Smectita (Swy-2).....	29
Fig 22. Curva TG y DTG para la Kaolinita (Kga-1).....	29
Fig 23. Curva TG y DTG para la Atapulgita (PFI-1).....	29
Fig. 24. FTIR Spectrums de la muestra “D” calentada de manera isoterma a 100°C por 9 horas.....	30
Fig. 25. Curva convencional TG.....	32
Fig. 26. Post-Stack Espectros 3D, Concentración, Tiempo, Longitud de Onda.....	32
Fig. 27. Montaje Experimental en el laboratorio IC3.....	33
Fig. 28. Diagrama de experimentos realizados en el TGA.....	34

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Mineralogía del FTIR, para algunas muestras de estudio, Concentraciones están en porcentaje.....	31
---	----

“APLICACIÓN DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y ESPECTROSCOPIA DE LA TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PROTOCOLO DE CALENTAMIENTO PARA LA MEDICIÓN DE POROSIDAD EN LUTITAS”

Resumen

Con el aumento notorio en la producción en yacimientos de lutitas (tight gas shale reservoirs), se ha vuelto importante y crucial entender y caracterizar este tipo de yacimientos. Sin embargo, los yacimientos de gas en lutitas son muy diferentes de los yacimientos convencionales; gran parte de los métodos actuales tradicionales para medir la porosidad carecen de sensibilidad y precisión para ser aplicados en lutitas. Las lutitas poseen un reto debido a su ultra-baja permeabilidad, los minerales arcillosos reactivos en su composición y los elevados contenidos de kerógeno (TOC).

Los métodos publicados en la actualidad generalmente miden la porosidad del lutitas en muestras trituradas las cuales han sido calentadas en un horno por cierto periodo de tiempo.

Factores como la permeabilidad ultra-baja de las lutitas; la presencia minerales arcillosos reactivos y el elevado contenido de kerógeno en estas, hace la exclusión total del agua libre presente un proceso bastante cuestionable sin afectar la estructura física de la arcilla y por tanto predecir valores de porosidad con precisión.

En este documento se propone un procedimiento experimental que usa el análisis termogravimétrico (ThermoGravimetric Analysis - TGA) y la espectroscopia de la transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy - FTIR) para tratar las muestras antes de efectuar mediciones de porosidad. Esta técnica tiene la ventaja de permitir la determinación de las especies volátiles que se han perdido o evaporado (FTIR) durante el proceso de calentamiento (TGA). Adicional a esto, esto permite minimizar el tiempo de calentamiento de la muestra antes de la determinación de la porosidad, haciendo el proceso más eficiente al reducir los tiempos de permanencia de la muestra en el horno.

El análisis termogravimétrico, (TGA), es un método para analizar el cambio de peso en función de la temperatura en una atmosfera inerte (rica en nitrógeno). Análisis de la transformada de Fourier (FTIR), está basado en la obtención de espectros de absorción de energía de los enlaces en el rango medio-infrarrojo que resulta de la interacción de energía con los cambios vibracionales de los enlaces covalentes de un químico.

Abstract

Shales are laminated sediments containing very fine grade particles predominantly made of clays. They used to be drilled through to reach conventional sandstone or carbonate reservoirs and for a long time were not treated as reservoir rocks and studied as such. Shales are now considered reservoir rocks with significant potential for gas production and characterizing their petrophysical properties is necessary for identification of gas rich zones as well as for better prediction of reserves.

Because of its complex nature, characterizing shale reservoirs is a difficult task, which can be well illustrated in the case of porosity measurements where for shales most of the traditional methods are not applicable. Porosity in shales is normally measured on previously heated powdered samples from core plugs. However, this methodology leaves an uncertainty as to whether all the free water has been removed and any organic material has been lost.

A methodology that uses Thermogravimetric Analysis (TGA) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analyses to treat the sample prior to porosity measurement is proposed. It has the advantage of allowing the determination of amount and type of volatiles substances that are usually lost during the heating process. Another advantage is the reduction of required heating time to remove all the free water from the sample prior to the measurement of porosity. TGA is a technique used to record weight change of a sample material as changes in the temperature are occurring in a nitrogen atmosphere. FTIR is applied to obtain absorption spectra in the mid-infrared energy range resulting from interaction of energy with the vibrational modes of chemical covalent bonds. This allows the determination of composition and amount of vapor phase evolved while heating samples.

The time needed to remove water is a function of the amount and type of clay present. It takes as low as 5 hours at 100°C for 99% of the free water to be removed. Use of TGA-FTIR analyses has allowed us to develop an optimizing methodology for the time needed to remove only free water from shales at a given temperature. Therefore, the measured values of porosity represent effective porosity with no free water in the pores.

This improved methodology will contribute to better Petrophysical characterization of shale reservoirs providing a vital piece of information for optimizing production from these unconventional resources.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Establecer un protocolo de tratamiento para las muestras de shale en el Laboratorio (IC³) de la Universidad de Oklahoma para realizar mediciones de porosidad y composición mineralógica de los yacimientos de gas en lutitas (Tight Gas Shale Reservoirs) para los yacimientos de: Barnett Shale, Woodford, e Eagleford en los estados de Texas y Oklahoma.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar la temperatura optima de calentamiento en el TGA, y así remover toda el agua libre presente en las muestras analizadas.
- Determinar el tiempo óptimo de permanencia en el TGA, y así remover toda el agua libre presente en las muestras analizadas.
- Determinar el tiempo optimo de permanencia en el TGA, y así remover toda el agua libre en las muestras analizadas, mediante la derivada de la variación del cambio de peso en función del tiempo ($\frac{\partial W\%}{\partial t} = 0$).
- Determinar que el calentamiento isoterma de las muestras no esta afectando la composición mineralógica de las muestras de estudio, y por tanto no se esta removiendo el agua asociada a las arcillas (Clay Bound Water, CBW).

Capítulo 1

Bases Teóricas

1.1. Importancia de las Lutitas (Shale)

Las lutitas son las rocas sedimentarias más abundantes en la corteza terrestre (Pettijohn, 1975). En la geología del petróleo, la parte orgánica en las lutitas es frecuentemente asociada como la roca madre, fuente o generadora y también como roca sello que atrapa el crudo y/o el gas. En ingeniería de yacimientos, las lutitas son comúnmente consideradas como barreras de flujo. En perforación, la broca a su paso atraviesa más formaciones de lutitas que areniscas o carbonatos. En la exploración sísmica, las lutitas son reflectores sísmicos (Wang, 2002). Como resultado, la sísmica y las propiedades petrofísicas de las lutitas son importantes tanto para la exploración como para el manejo de desarrollo de un yacimiento. Sin embargo, la información existente en las propiedades de las lutitas es bastante escasa, principalmente por dos razones: obtener y preservar las muestras de este tipo de roca es complicado, y la medición de sus propiedades no es sencillo debido a su baja permeabilidad, pequeño tamaño de grano y su naturaleza anisotrópica.ⁱⁱ

Recursos de gas no-convencionales, tales como, lutitas de gas (Gas Shales), metano en capas de carbón (Coalbed Methane), y areniscas apretadas (Tight Gas Sands), constituyen un porcentaje significativo del gas doméstico natural en Estados Unidos y ofrece un potencial increíble en relación al continuo aumento de estas reservas y de la producción de las mismas (Rushing, 2001).

Similar a los sistemas convencionales de hidrocarburos, los yacimientos no-convencionales de gas son caracterizados por sistemas geológicos complejos y heterogeneidades a nivel petrofísico, sin embargo, estos yacimientos no-convencionales de gas exhiben propiedades únicas en cuanto a la producción y almacenamiento del gas en este tipo de roca.

Consecuentemente, un desarrollo eficiente de estos recursos requiere de una descripción realista del yacimiento para cuantificar su extensión y valor en términos de gas-in-situ (OGIP, Original Gas In Place) y también una caracterización apropiada para identificar el mecanismo de producción en el yacimiento, al igual que las posibles limitantes en su recobro.

1.2. Anisotropía en Lutitas

Las consecuencias de ignorar la anisotropía han llevado a la perforación de pozos secos donde las anomalías son causadas por las lutitas y a su difícil caracterización e interpretación (Margesson and Sondergeld, 1998).

En la sismología de hidrocarburos, comúnmente encontramos dos tipos de anisotropía: la azimutal y la transversa. El medio de anisotropía azimutal tiene propiedades que varían con el azimut, comúnmente asociadas con la alineación de las fracturas (Thomsen, 1988). Una roca transversalmente anisotrópica tiene una simetría hexagonal con cinco constantes elásticas independientes. Los ejes de simetría son normalmente perpendiculares a la depositación de las capas (bedding/layering). Comúnmente, gran parte de las lutitas in-situ son transversalmente isotropitas (Wang, 2002).

En rocas sedimentarias, la isotropía transversa es causada en gran parte por los ciclos deposicionales que reflejan cambios en el clima, vegetación, y energía deposicional en la historia de cada periodo

geológico. Las fracturas alineadas pueden causar también isotropía transversa. En una escala más pequeña, la isotropía transversa puede ser causada por la presencia de material orgánico y arcilla dispersa o laminada presente en las lutitas.

En perforación e ingeniería de yacimientos, las propiedades elásticas y la anisotropía en lutitas son importantes en la predicción de patrones de flujo en recobro mejorado, diseñando esquemas de fracturamiento hidráulico, determinando el peso del lodo, seleccionando las brocas de perforación, y previniendo que el hueco colapse durante y después de la perforación.

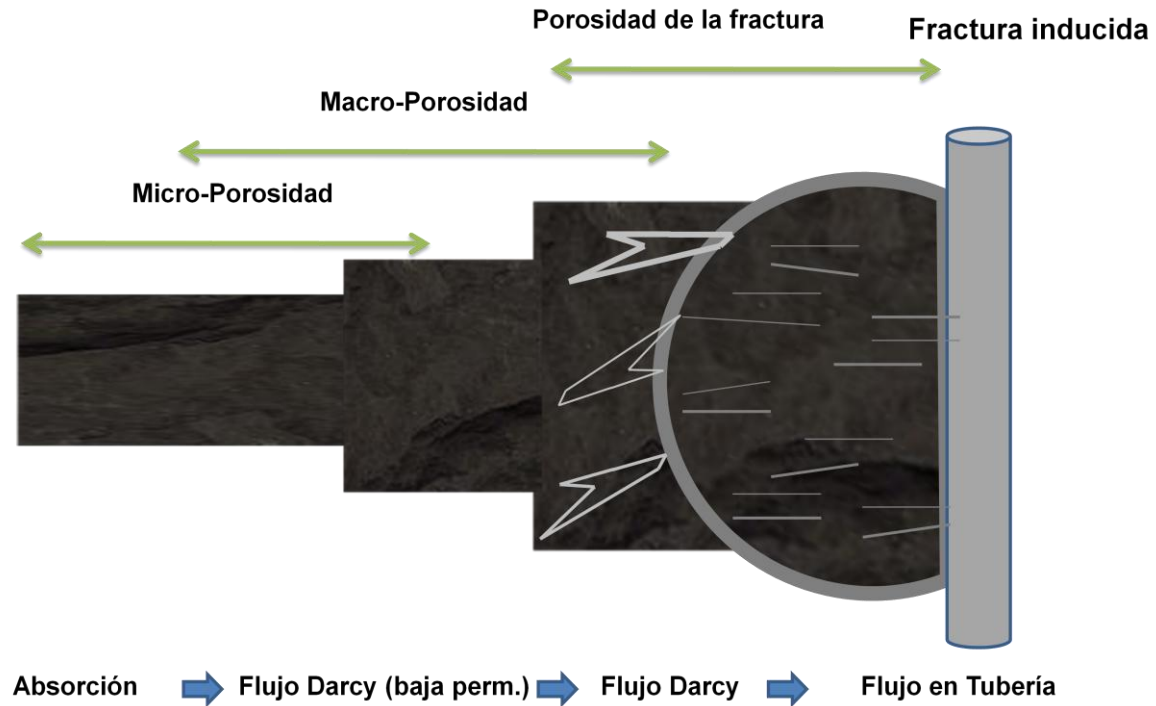
1.3. Estrés – Orientación de las fracturas

Los estreses in situ son bastante importantes en muchos de los procesos en los yacimientos no-convencionales de gas, estos procesos van desde la óptima localización de un pozo, a la perforación, al completamiento y la producción en términos de largo plazo.

La orientación de los estreses o esfuerzos, los cuales controlan el azimut del fracturamiento hidráulico, es importante para el desarrollo del campo. Si los pozos están localizados adecuadamente, entonces las áreas de drenaje se sobrepondrán y esto afectaría la producción. La magnitud de estos esfuerzos es importante para la estabilidad de las paredes del pozo y el fracturamiento hidráulico. Para el fracturamiento, la diferencia de esfuerzos entre las litologías puede ser el factor de mayor impacto en el ancho de la fractura. Teniendo en cuenta que el ancho de la fractura es crucial para el desarrollo óptimo de un esquema de estimulación (Warpinski and Teufel, 1992).

1.4. Porque es importante el análisis de núcleos en Lutitas?

- La composición de la matriz de las lutitas es bastante variable haciendo complicado obtener la densidad del grano.
- Es casi imposible calcular con precisión la saturación de gas y agua a partir de la información de registros a menos de que sea calibrada con información de núcleos.
- El efecto de arcilla en la porosidad neutrón usualmente elimina los efectos de gas en el registro.
- Es importante conocer con certeza la porosidad en este tipo de yacimientos, ya que estos pueden afectar significativamente el cálculo de reservas (OGIP).ⁱⁱⁱ



*Adapted from: Shale Gas Core Analyses Required for Gas Reserve Estimates, Chad Hartman, Weatherford, SPE 2008 Panel Discussion

Figura. 1. Diagrama de Referencia de Niveles de Porosidad en un yacimiento de Gas Shale.^{iv}
 Ref.: Adaptado de Shale Gas Core Analyses Required for Gas Reserve Estimates, Chad Hartman, Weatherford, SPE 2008 Panel Discussion.

1.5. Yacimientos de Gas Shale en la Actualidad

Avances tecnológicos y los incrementos en los precios de gas natural desde finales de 1990, despertó un interés particular en desarrollar campos que anteriormente se consideraban económicamente poco atractivos, lo cual llevó al desarrollo de nuevas tecnologías y herramientas para la producción de estos mismos (Johnston, 2004). Las actividades desarrolladas en torno a la producción de gas en yacimientos no-convencionales se han incrementado notoriamente, sin embargo, la información publicada relacionada con el tema no refleja necesariamente este escenario. Incluso en la actualidad existe una falta notable de técnicas estándar para la medición de propiedades petrofísicas fundamentales, tales como, porosidad, densidad, permeabilidad y mineralogía.

“Aunque se han realizado estimaciones preliminares de una potencial fuente de gas en Colombia a partir de Gas Shale en la cordillera oriental revelan recursos cercanos a los 37 TCF, este valor fue calculado con base a la cantidad de materia orgánica en las lutitas, el índice de reflectancia de la vitrinita, el espesor de la formación y tamaño de algunas estructuras en dicha cordillera. La cordillera oriental posee una secuencia sedimentaria que varía desde finales del Paleozoico a mediados del Mioceno, donde la secuencia del Cretáceo presenta limolitas, lutitas y lodolitas con altos niveles de contenido orgánico haciéndolas un excelente potencial para almacenar Gas.”^v

1.6. Métodos Convencionales para la medición de porosidad

1.6.1. Picnómetro de Baja Presión (Low Pressure Pycnometer - LPP)

Es uno de los aparatos más confiables para la medición de porosidad en lutitas. Este equipo usa la ley de Boyle para medir el volumen de grano en las muestras trituradas mediante la variación de los cambios en la presión de la celda llena de helio, este se expande en una celda calibrada previamente que contiene la muestra. La muestra es colocada en una celda de volumen conocido. El helio también permanece en otra celda de referencia de volumen y presión conocidas (20 psi). Las dos celdas están conectadas, causando una caída de presión en una celda a medida que se llenan los espacios vacíos en la otra que contiene la muestra. El volumen que no es llenado por el helio es aquel ocupado por el volumen de los granos de la muestra y los poros no-interconectados. El Volumen de los granos puede entonces ser calculado teniendo en cuenta las presiones antes y después de conectar las celdas. Este equipo se calibra con esferas de acero de volumen conocido, cada vez que se va a realizar una medición.^{vi}



Figura 2. Cilindro para la trituración de la muestra de Shale.^{vii}

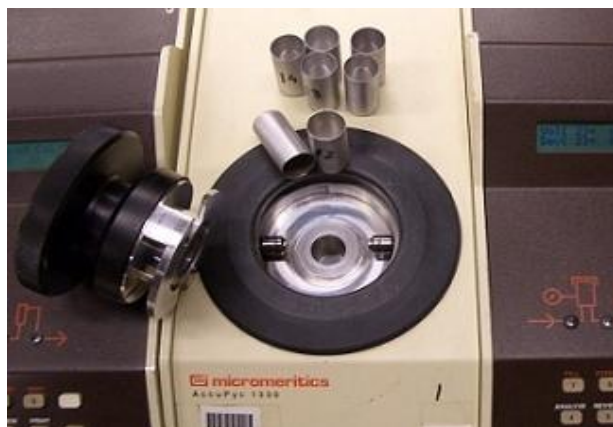


Figura 3. LPP, Low Pressure Pycnometer.^{viii}

El volumen total de la muestra con el volumen de grano obtenido del LPP, se usa para calcular la porosidad, que generalmente es llamada como porosidad total o la porosidad de la ley de Boyle (Ecuación 1).

$$\phi = \frac{V_p}{V_b} = \frac{V_b - V_g}{V_b} \quad (1)$$

1.6.2. Mineralogía

Identificar la composición mineralógica de una roca es parte integral de cualquier análisis petrofísico. Existen cuatro (4) formas establecidas de determinar dicha composición: Espectroscopia de la Transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy), Análisis en Sección Delgada (TS, Thin Sección), Microscopio de escáneo de electrones (SEM, Scanning Electron Microscopy) y Difracción de rayos-X. La transmisión del FTIR es usada en este trabajo de grado, para determinar no solo la composición mineralógica, sino también para analizar los gases de combustión liberados por el TGA, y poder generar un stack de espectros en función del tiempo, longitud de onda y concentración de las especies en forma gaseosa.

El equipo de FTIR está basado en la absorción de energía en el rango infrarrojo de energía en función de la longitud de onda o frecuencia. Las bandas de absorción infrarroja identifican estructuras y componentes moleculares de manera específica. Cuando la energía infrarroja pasa a través de la muestra, la energía a ciertas frecuencias es absorbida por la molécula. Este espectro de absorción óptica es característico de cada molécula en particular y sus modos de vibración (Bell, 1972).

El principal componente de la Espectroscopia de la Transformada de Fourier es el interferómetro Michelson que contiene un espejo fijo, uno movable y un divisor de luz. El divisor de luz (Beam Splitter) divide o particiona la fuente infrarroja en dos partes: una es dirigida hacia el espejo fijo y la otra hacia el espejo movable. Estas dos fuentes son reflejadas en cada uno de los espejos y regresan de nuevo al divisor de luz donde son recombinadas. Si los dos espejos se encuentran a igual distancia del divisor de luz, toda la energía infrarroja reflejada está en fase e interfiere constructivamente o reconstructivamente. Tan pronto como se crea una diferencia en estas distancias de las fuentes reflejadas, una interferencia destructiva es generada. Así una serie de interferencias destructivas y constructivas son generadas dependiendo de la posición del espejo movable y la frecuencia de la energía infrarroja reflejada. Esta fuente de luz es luego direccionada a través de la muestra a un detector y un procesador de señales digitales; un rápido uso de la Transformada de Fourier es usada para convertir el pulso recibido en sus componentes espectrales. La amplitud total del FTIR de un espectro dado a cierta frecuencia es calculada usando la ley de Beer (Ecuación 2).

$$A = \sum_{i=1}^n b k_i c_i \quad (2)$$

Donde A es la absorbancia de una mezcla de minerales a una frecuencia en particular, k_i es la absorción de cada componente i , b es la absorción de la longitud de onda, c_i es la concentración de cada componente i , y n es el número de componentes presentes.

La preparación de la muestra es crucial para este análisis petrofísico. Una porción bastante pequeña (0.0005 mg) es mezclada con 0.3 mg de Bromuro de Potasio (KBr). Esta relación permite que las bandas de absorción caigan en la región de absorción lineal permitiendo la aplicación de la ley de Beer. Esta muestra finamente triturada y mezclada homogéneamente es sometida a una presión de 10 toneladas ocasionando que la mezcla forme un disco semi-transparente de KBr donde la matriz de la lutita

triturada se encuentra embebida en dicho disco. Este disco es colocado en el espectrómetro para análisis. El bromuro de potasio (KBr) es transparente en el rango medio-infrarrojo y muestra una absorbancia constante en todo el rango de frecuencia siempre y cuando el espesor del disco sea constante también. La absorbancia generada por el FTIR para algunos minerales puros es mostrada en la figura 4. La posición de los picos característicos en el espectro determina la presencia de los minerales presentes (Sondergeld and Rai, 1993), por ejemplo, el cuarzo tiene un pico a la longitud de onda de 1150 cm^{-1} mientras que la calcita tiene su pico principal alrededor de los 1500 cm^{-1} . Usando un software de inversión se pueden identificar 16 minerales, los cuales son, cuarzo, calcita, dolomita, siderita, albita, ortoclasa, oligoclasa, ilita, esmectita, kaolinita, clorita, una capa de arcillas mixtas, anhidrita, pirita, dragonita y apatito.

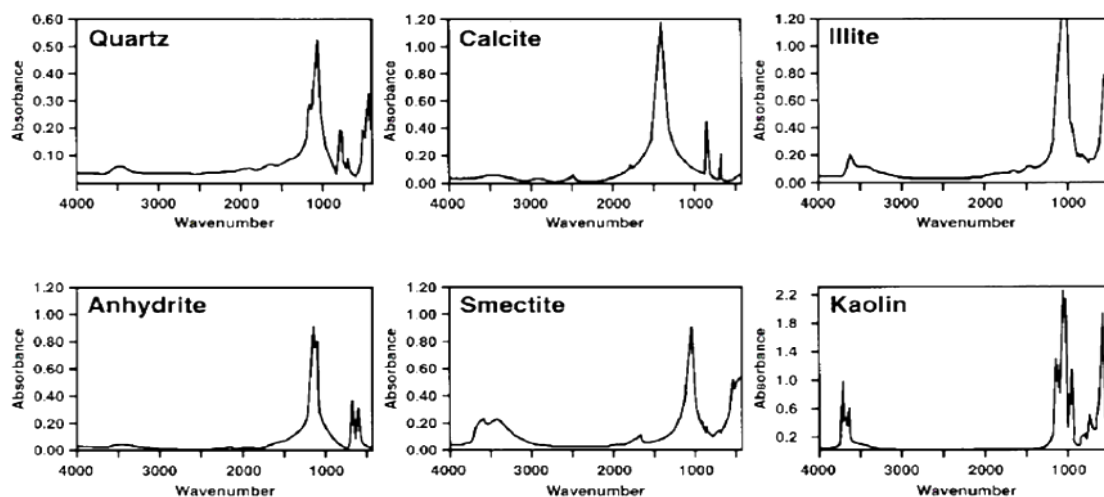


Figura 4. Espectros FTIR para algunas muestras de arcillas y minerales puros. Sondergeld and Rai, et al, 1993.^{ix}

Capítulo 2

Montaje experimental y procedimiento

El ensamble usado para desarrollar la metodología de medición de porosidad en lutitas fue realizado mediante el acople de dos (2) equipos, el **TGA** (Thermogravimetical Analyzer) y el **FTIR** (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), donde un equipo registra el cambio de peso de la muestra en función de las variables tiempo y temperatura en un ambiente inerte hasta alcanzar un punto de estabilidad termal, y el otro registra los gases de combustión continuamente a medida que se van liberando de la muestra en calentamiento, respectivamente.

A continuación se describirán brevemente los principios de funcionamiento de los mismos, sus características operacionales, y componentes principales. Este capítulo pretende dar una breve introducción al lector, y conozca las bases en cuanto a principios de funcionamiento en los equipos, información de mayor detalle respecto a estos equipos se sale del marco de estudio de este proyecto de grado, se recomienda como material de lectura la bibliografía relacionada con este capítulo.

2.1. Espectroscopía de la transformada de Fourier, (Fourier Transform Infrared – FTIR)

Está basado en la obtención de espectros de absorción de energía de los enlaces en el rango medio-infrarrojo que resulta de la interacción de energía con los cambios vibracionales de los enlaces covalentes de un químico.

Si irradiamos una muestra de un compuesto con un haz de radiación de frecuencia variable y medimos la intensidad de la radiación emergente en función de la frecuencia, obtenemos el espectro del compuesto. En principio el espectro debe estar formado por una serie de líneas espectrales correspondientes a las frecuencias resonantes del sistema V_{mn} cuyas transiciones están permitidas. En realidad se observa que las líneas espectrales tienen una forma y anchura definidas. Dichas características están fuertemente relacionadas con parámetros como la emisión espontánea de la muestra, el efecto Doppler y las colisiones a nivel molecular.

Antes de entrar en los mecanismos de ensanchamiento de las líneas espectrales hemos de hablar de las magnitudes que se utilizan para medirlas. la magnitud fundamental es el coeficiente de absorción, que cuantifica la cantidad de radiación que absorbe la muestra para cada frecuencia de la radiación.

Supongamos que un haz de luz de radiación electromagnética atraviesa una muestra de un compuesto en la dirección z , tal como se indica en la (ecuación 3). Para fuentes de radiación poco intensas se observa experimentalmente que la intensidad de la radiación espectral $I(\nu)$ disminuye al cruzar la muestra de acuerdo con la ley,

$$\frac{dI(\nu)}{dz} = -\alpha(\nu)I(\nu) \quad (3)$$

El factor de proporcionalidad que aparece aquí $\alpha(\nu)$, característico de la muestra, es el coeficiente de absorción. Integrando esta ecuación se obtiene.

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu)l} \quad (4)$$

Donde $I_0(\nu)$ es la intensidad espectral incidente y l es la longitud de la muestra que atraviesa la radiación. Como vemos, para una frecuencia dada ν , la intensidad espectral disminuye exponencialmente con la distancia y esta disminución está controlada por el coeficiente de absorción $\alpha(\nu)$. Cabe esperar que los valores de este coeficiente aumenten apreciablemente en torno a la frecuencia resonante ν_{mn} , para que la probabilidad de transmisión sea máxima. Debe quedar claro, que en cualquier caso, la absorción que se menciona es la absorción macroscópica neta, resultante de la combinación de los innumerables procesos de absorción y emisión que tienen lugar entre los niveles de energía a escala microscópica.

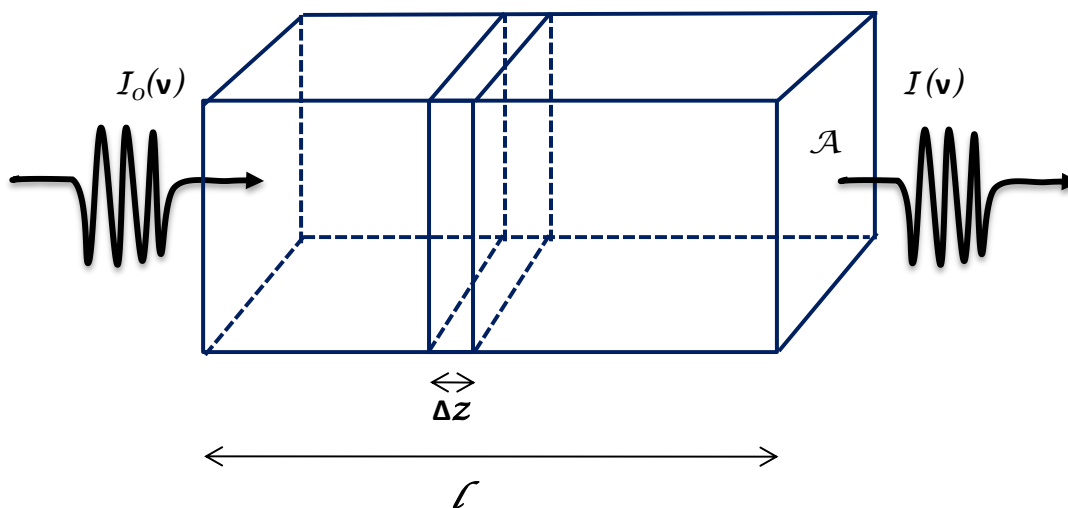


Figura 5. Haz de radiación que atraviesa una muestra macroscópica.

El descubrimiento de que la intensidad de la radiación disminuye exponencialmente al atravesar la muestra fue realizado por Pierre Bouguer en 1729 e independientemente por Johann H. Lambert en 1760. El descubrimiento de que, en disolución, el coeficiente de absorción es proporcional a la concentración del soluto fue realizado por August Beer en 1852.

La ecuación 5, constituye la denominada ley de Lambert-Beer. Esta no es, sin embargo, la forma más habitual de expresar dicha ley, sobre todo en el trabajo experimental. Así, tomando en ella logaritmos neperianos obtenemos,

$$\ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \alpha(\nu)l \quad (5)$$

Y pasando a logaritmos decimales nos queda,

$$\log_{10} \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \frac{\alpha(\nu)l}{2.303} = A(\nu) \quad (6)$$

La transformación de la ecuación de $\ln(x) = 2.303 \cdot \log_{10}(x)$,

Donde $\alpha(\nu)$ es la absorbancia de la muestra. En disolución, el coeficiente de absorción $\alpha(\nu)$ es proporcional a la concentración C de soluto absorbente. La relación de proporcionalidad se introduce de la siguiente forma,

$$\alpha(\nu)l = 2.303\varepsilon(\nu)C \quad (7)$$

De modo que la ley Lambert-Beer se expresa como sigue,

$$\log_{10} \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \varepsilon(\nu)Cl = A(\nu) \quad (8)$$

Donde $\varepsilon(\nu)$ es el coeficiente de absorción molar. Se define transmitancia $T(\nu)$ como el cociente entre la intensidad transmitida y la intensidad incidente, es decir,

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (9)$$

Y esta magnitud está relacionada entonces con la absorbancia mediante la expresión

$$A(\nu) = -\log_{10} T(\nu) \quad (10)$$

Supongamos pues que irradiamos una muestra con un haz cuya frecuencia podemos ir variando poco a poco, y que vamos midiendo la absorbancia a cada frecuencia. Para frecuencias a las que la muestra no absorbe, la intensidad emergente es igual a la intensidad incidente y la absorbancia vale cero (y la transmitancia uno). Sin embargo, cuando nos acercamos a alguna frecuencia resonante (para que la transición este permitida) la muestra comienza a absorber radiación, de modo que la intensidad emergente disminuye y la absorbancia aumenta. La absorbancia alcanza así un máximo a la frecuencia de la resonancia ν_{mn} , y luego vuelve a disminuir hasta anularse formando una banda espectral como la que se muestra en la figura 6.

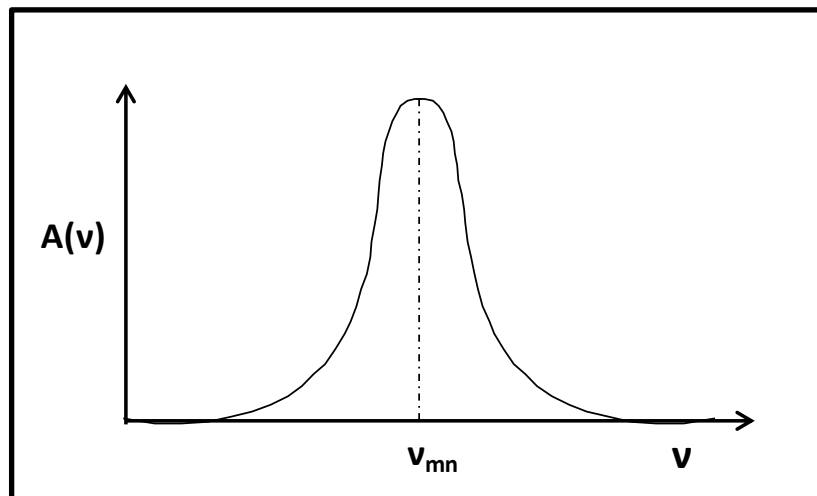


Figura 6. Banda Espectral Característica

De esta forma se obtiene un espectro único dependiendo de la vibración molecular, concentración y distribución de la muestra, dando origen a un espectro característico que permite la identificación de las especies en estudio. Un ejemplo típico de los espectros para algunos minerales usados en este estudio es presentado a continuación.

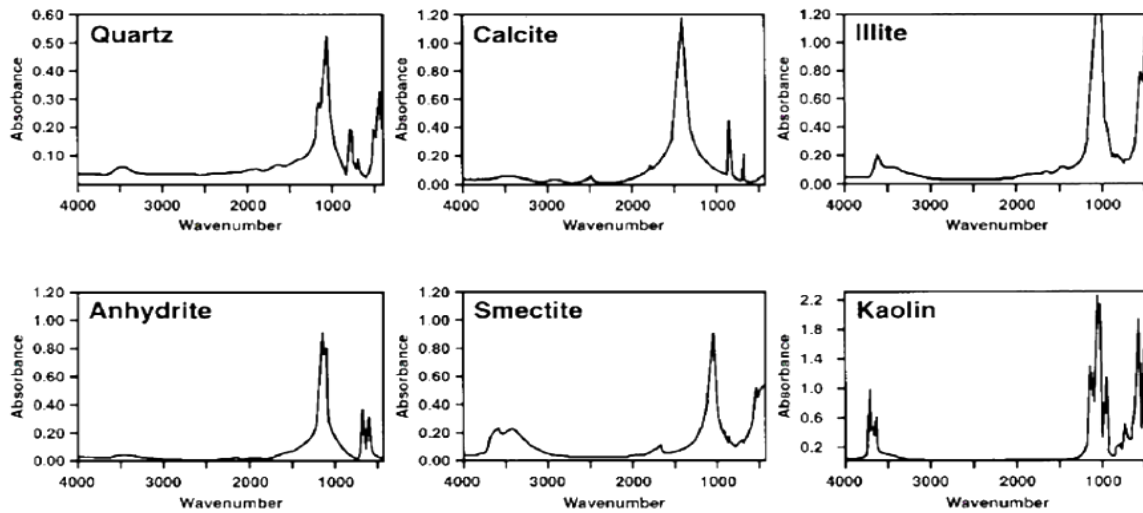


Figura. 7. Espectros FTIR para algunas muestras de arcillas y minerales puros. Sondergeld and Rai, et al, 1993.^{viii}

El espectro infrarrojo de un compuesto proporciona gran información sobre sus propiedades internas (composición química, impurezas, interacción entre sustituyentes, análisis de grupos funcionales, etc.), por lo que es de gran importancia en análisis cualitativo.

La técnica también es útil para análisis cuantitativo, dado que por su gran selectividad se puede cuantificar una sustancia en una mezcla compleja sin la realización de mucho trabajo previo de preparación.

Las aplicaciones son múltiples: análisis de polímeros, aditivos, estudios forenses, identificación de contaminantes ambientales, medicina, diversas áreas de la química (organometálica, orgánica, inorgánica, agrícola, industrial), etc.

Especificaciones Técnicas de Operación,

- Rango de Trabajo: 350-7800 cm^{-1} .
- Detector DTGS-CsI.
- Diámetro de apertura variable.
- Interferómetro de sistema AutoTune (alineación dinámica).
- Purga continua de CO_2 ajustable.
- Accesorio interno de reflectancia total atenuada, dotado con cristal de Zn/Se, que permite obtener espectros de infrarrojo de sólidos y líquidos en un rango de trabajo de 650-6400 cm^{-1} .
- Librería de espectros, Principalmente la librería RAMAN.

- Celda de gases para análisis de los gases desprendidos en el analizador termogravimétrico (ver figura 8).



Figura 8. Equipo de Espectroscopia de Gases, Espectroscopio Nicolet FT-IR 6700.

2.2. Análisis termogravimétrico, (Thermogravimetric Analysis - TGA)

Es un método para analizar el cambio de peso en función de la temperatura en una atmosfera inerte (rica en nitrógeno).

El análisis termogravimétrico TGA, es usado en muestras de lutita para evaluar el contenido de material volátil y combustible presente en la muestra mediante el calentamiento de la misma desde temperatura ambiente a altas temperaturas, durante este proceso la pérdida de peso es registrada a medida que el tiempo y la temperatura aumentan. Los gases de combustión provocados por el calentamiento son capturados y analizados por un espectroscopio de gases, FTIR.

El análisis termogravimétrico mide la declinación del peso en función de la temperatura. El TGA provee gráficos de Pérdida de masa vs. Temperatura donde esta puede ser incrementada en pequeñas fracciones de temperatura desde 25 hasta 1200°C. Esta técnica de medición analítica es usada para medir la pérdida de los componentes volátiles o analizar la estabilidad termal de la muestra. Estos experimentos por lo general se realizan a una tasa de calentamiento de 2 a 5 °C/minuto. Durante el proceso de calentamiento, un gas inerte, por lo general nitrógeno, fluye por la celda para remover todo el contenido volátil y gases de combustión generados por el experimento. El material y la cantidad de materia pérdida es característica, y ocurre en pasos discretos, es decir que, los experimentos de TGA pueden ofrecer un análisis cuantitativo respecto a la descomposición de la muestra. El TGA también puede ser evaluado en modo isoterma, donde la tasa a la que el peso de la muestra se reduce es a una temperatura fija. Este tipo de experimento se realiza para predecir la tasa de pérdida del material volátil.

Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la

sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico, TGA.

Especificaciones Técnicas de Operación,

- Precisión de medida: $\pm 1,00 \mu\text{g}$.
- Rango de temperatura: desde ambiente hasta $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Rango de medida de pesada: $\pm 20\text{mg}$ y $\pm 200\text{mg}$.
- Velocidad de calentamiento programable: desde $0,1 \text{ }^\circ\text{C/h}$ hasta $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$.
- Programación de temperaturas: hasta 99 etapas en régimen isoterma. Calentamiento o enfriamiento lineal.
- Sensor de temperatura: termopar de Pt-Pt/Rh (10%).
- Control de gases en el horno (aire, oxígeno, nitrógeno) con un flujo máximo de 70 ml/min .
- Salida de señal analógica: temperatura, peso, peso diferenciado en el tiempo.
- Salida de señal digital: interfaz serie RS232C.
- Cantidad máxima de muestra: $1,00 \text{ g}$, incluyendo tara.



Figura 9. Equipo de Análisis Termogravimétrico, TGA Q5000, Thermo Instruments.

Capítulo 3

Desarrollo de la metodología propuesta

Los métodos publicados en la caracterización de lutitas generalmente miden la porosidad en muestras trituradas que han sido calentadas previamente en un horno por cierto periodo de tiempo. Entonces, la porosidad es evaluada usando un picnómetro de baja presión (Low Pressure Pycnometer (LPP), Karastathis^v, dicho método se encuentra en la figura 10. Convencionalmente la porosidad es medida con un picnómetro de baja presión (Low Pressure Pycnometer, [LPP]).

De esta forma se calcula el volumen de grano (V_g). El volumen bruto (V_b) se calcula mediante desplazamiento de mercurio en un recipiente calibrado. El volumen total de la muestra es el volumen del grano junto con el volumen de la porosidad a partir de *la ley de Boyle*, generalmente llamado *la porosidad de la ley de Boyle*.

Este periodo de calentamiento deja ciertas dudas, respecto a la cantidad de tiempo ideal para remover toda el agua libre, sin afectar el agua de contacto (Clay Bound Water) y también si el material orgánico presente (TOC%) ha sido alterado.

La presencia de agua libre en la muestra, nos puede conducir a una sobreestimación de la porosidad. La pérdida de material orgánico de una muestra puede también ocasionar una lectura errada. Además, debido a la ultra-baja permeabilidad de las muestras, la presencia de arcillas minerales reactivas y kerogeno, la remoción del agua libre es una tarea bastante complicada.

Por tanto, es necesaria la formulación de una metodología que asegure que solo el agua libre sea removida de la muestra, y que la composición mineralógica de la muestra de lutita no sea afectada.



Volume of sample measured using a low pressure pycnometer.



Sample is crushed and dried.

Figura 10. Método Convencional para la medición de porosidad, Karastathis et al⁴.

El análisis termo gravimétrico (TGA) es un método que se usa para analizar el cambio de peso en una muestra mientras que esta se encuentra en una celda donde fluye un gas inerte (nitrógeno) y la temperatura es constantemente monitoreada y controlada. Dichas temperaturas en la celda pueden exceder los 1200°C. El TGA graba la data de peso, tiempo y temperatura, para su respectivo análisis. El promedio de masa usada en los experimentos se encuentra entre 15-25 mg. El principio de operación de la balanza opera bajo el concepto del balance nulo o “Null-Balance” que significa que registra cualquier variación por sensible que sea por fuera de la posición de equilibrio. Cuando existe una diferencia de intensidad de dos fotodiodos, se aplica una cantidad de corriente proporcional al movimiento para llegar de nuevo a la posición nula o de equilibrio. La cantidad de corriente aplicada es proporcional a la pérdida o ganancia de peso; todos los experimentos fueron realizadas bajo condiciones de baja presencia en oxígeno, garantizando que no ocurrieran procesos de combustión, mediante el flujo constante de nitrógeno a una tasa de 40 ml/min. en la celda.

Espectroscopía de la Transformada de Fourier, (FTIR), está basado en la obtención de espectros de absorción de energía de los enlaces en el rango medio-infrarrojo que resulta de la interacción de energía con los cambios vibracionales de los enlaces covalentes de un químico. Este espectro puede ser analizado mediante un proceso de inversión de la señal para la identificación de las especies presentes en fase sólida, vapor o líquida, dependiendo de la configuración del equipo. Para el caso particular de estudio, el equipo de FTIR, analizaba los gases de salida de la celda del TGA, mediante una conexión que permitía hacer un empalme en tiempo real de la muestra analizada en la celda y los gases que se desprendían como producto del calentamiento, como se presenta en la figura 11. Otro equipo de FTIR se encontraba calibrado para realizar un proceso de inversión mineralógica, y poder determinar la composición mineralógica de la muestra, la estimación mineralógica de la muestra fue una metodología presentada por Ballard et al^{viii}.

Un set de 5 muestras representativas de lutitas son presentadas en la tabla 1. Con dos objetivos específicos, mostrar la compleja anisotropía mineralógica de las muestras donde se aprecia que no existe correlación alguna entre ellas, al igual que el contenido de material orgánico (Total Organic Content, % TOC), el otro objetivo principal es destacar el elevado contenido de material arcilloso presente en las muestras donde varían entre 60-80% y el %TOC esta entre 8-50% para las muestras de estudio. Es importante destacar la presencia de la arcilla esmectita, debido a que aunque su contenido varia entre 0-9%, esta tiene un alto impacto en la porosidad, debido a su alto índice de área superficial o de contacto, que la hace la arcilla que más agua absorbe por unidad de masa por su elevada área de contacto ($800 \text{ m}^2/\text{g}$)^{ix}.

Las muestras de estudio presentaban contenido de arcillas hasta de 80%. La arcilla ilita era el mineral arcilloso con mayor presencia en las muestras (50% en promedio), esmectita (hasta 9%) y las arcillas mixtas (hasta un 16%).

El objetivo de este estudio era calentar las muestras de manera isoterma a 100°C por cierto periodo de tiempo hasta observar un punto de estabilidad termal. El tiempo necesario para remover el agua libre era función del contenido y el tipo de arcillas presentes en la muestra. Se observó que tomaba cerca de 5 horas (300 minutos) a 100°C remover alrededor de un 99% del agua libre presente. Esta observación encontrada en una serie de experimentos, da mayor tranquilidad respecto a la metodología propuesta por Karastathis et al, donde sugería el calentamiento de las muestras en un horno a 100°C por doce horas (720 minutos). Otro de los experimentos realizados fue construir una serie de isotermas superiores e inferiores a 100°C , y evaluar el comportamiento termogravimétrico de la muestra por periodos de 12 horas para asegurar la completa remoción del agua libre.



Figura 11. FTIR-TGA Coupling Set up, Montaje Experimental.

La adaptación del funcionamiento en serie (FTIR-TGA) de los dos equipos usados en este estudio (Figura 11), permitió hacer un stack de espectros en función del tiempo de calentamiento y así poder analizar el comportamiento de la concentración y tipo de gases liberados durante todo el proceso de calentamiento. Los gases que surgen como producto del calentamiento del TGA fluyen al FTIR donde son analizados y un diagrama 3D (Concentración-Tiempo-Longitud de Onda) es generado para su respectiva interpretación y análisis, con las curvas TG generadas de la variación del peso respecto a la temperatura y el tiempo, como se puede apreciar en las figuras 12 y 13.

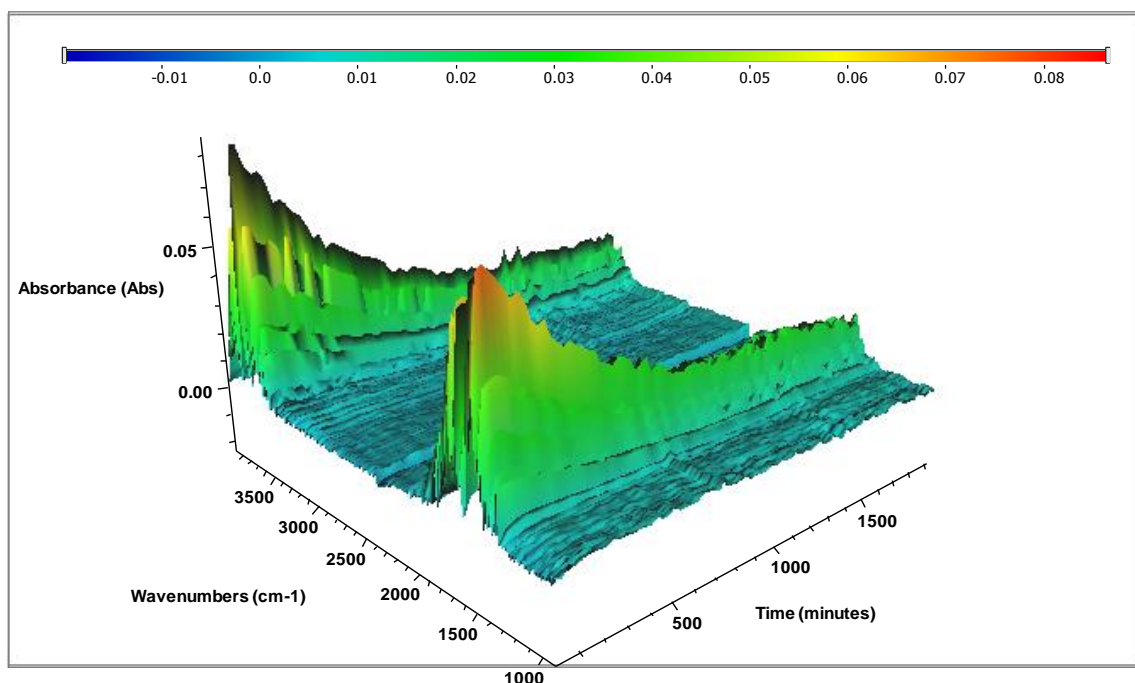


Figura 12. FTIR Stack Spectrum de la muestra “D”.

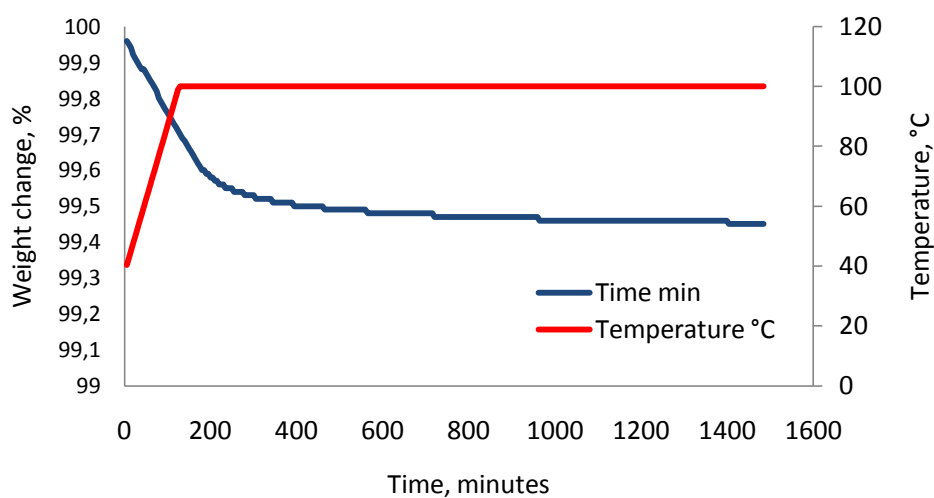


Figura 13. Curva TG para la muestra “D”.

A partir del experimento mostrado en la Figura 13, observamos que la muestra “E” es calentada desde temperatura ambiente hasta 100°C a una tasa de 0.5°C por minuto y una vez llegada a la temperatura máxima se mantiene isoterma por 24 horas (1440 minutos). Alrededor de 5 horas de calentamiento, se observa un periodo de estabilidad termal, donde la tasa de cambio de peso respecto a la temperatura es muy cercana a cero (pendiente de orden de magnitud de 1×10^{-4} a 1×10^{-6}); espectros de FTIR fueron tomados de manera continua en todo el experimento como se observa en la figura 12. Analizando los espectros se observa claramente que de las especies que salen en forma de vapor, el agua es la más significativa. No se identificaron trazas de hidrocarburos durante todo el proceso. De acuerdo con los análisis efectuados al espectro, se concluyó que solo agua es la única especie que se desprende en fase vapor de las muestras en estudio, esto confirma que no se está afectando el contenido orgánico de las lutitas de estudio. Estos experimentos fueron también realizados a mayores temperaturas y se observó que el material orgánico, carbonatos y agua de contacto se descomponen y se hacen presentes en los análisis de espectrometría (FTIR).

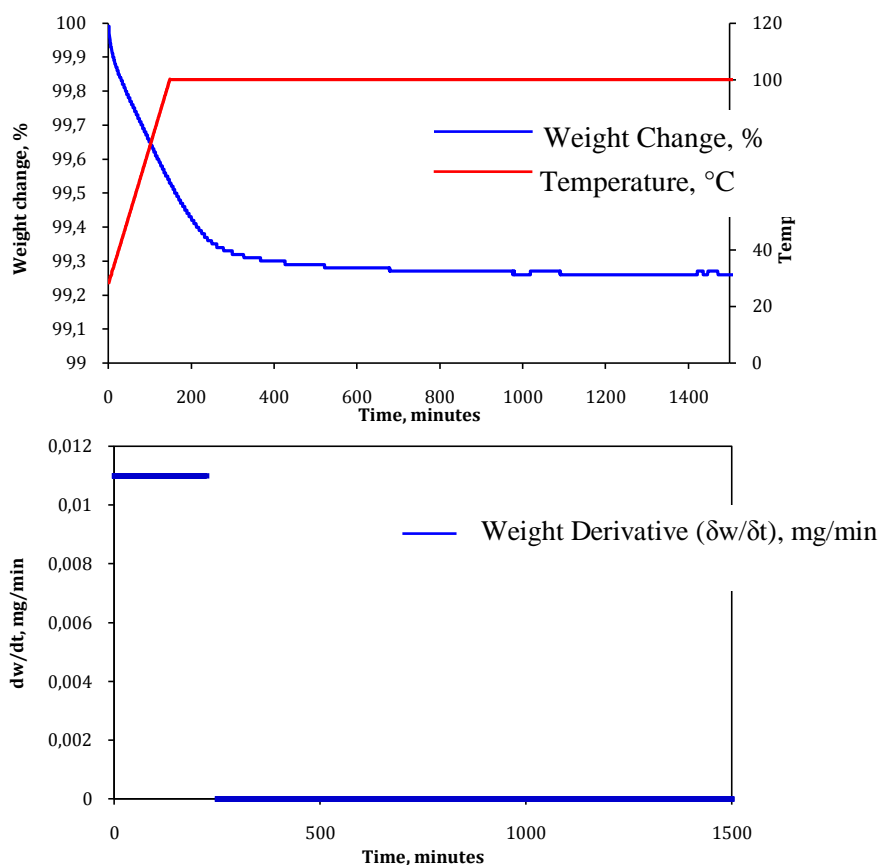


Figura 14. Calentamiento Isoterma de la muestra “E”.

La figura 15. muestra tiempos de estabilización termal similares para las temperaturas de 100, 110 y 120°C en la muestra “B”. La temperatura final de calentamiento fue de 100°C. Luffel y Guidry argumentan que el calentar las muestras por encima de los 230°F (110°C) afecta tanto el agua libre como la que esta asociada a las arcillas (CBW). Aunque la pérdida de peso es muy similar para las tres (3) diferentes temperaturas seleccionadas, a nivel estructural y composicional las arcillas se ven afectadas. Otra característica visible en esta curva TG es que alrededor de las 6 horas de calentamiento, se alcanza un punto de estabilidad termal donde la pérdida de agua es mínimo, siendo la derivada parcial

del peso respecto al tiempo tiende a cero, esto quiere decir que, después de 300 minutos de calentamiento no hay más pérdida de peso en la muestra analizada. Las figuras 16 y 17, muestran también el mismo comportamiento, solo que en estas se quiere explicar el efecto de la anisotropía, donde para la muestra "A", se realizó el mismo calentamiento por un tiempo cercano a 14 horas, la diferencia presentada entre las dos curvas para la misma muestra usando la misma metodología se debe a la heterogeneidad de las muestras, característica presente a lo largo de todo el yacimiento. En esta figura también se observa que la estabilidad termal inicia a los 300 minutos de calentamiento; excepción a este comportamiento es observado cuando se presentan elevados contenidos de material orgánico (%TOC) y presencia de esmectita, dichos componentes de la matriz de la lutita afectan invariablemente el inicio de la estabilidad termal en la muestra.

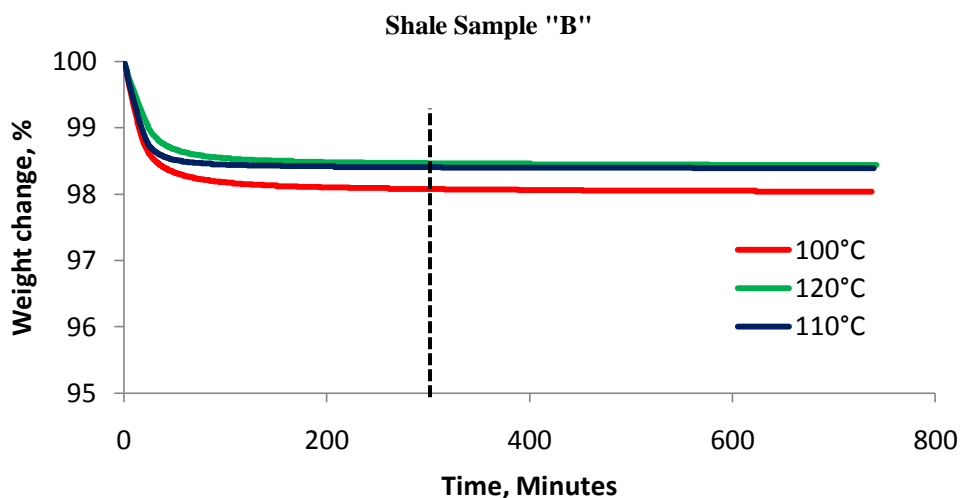


Figura 15. Muestra "B" Calentada a diferentes temperaturas, (100°C, 110°C y 120°C) por 12 horas.

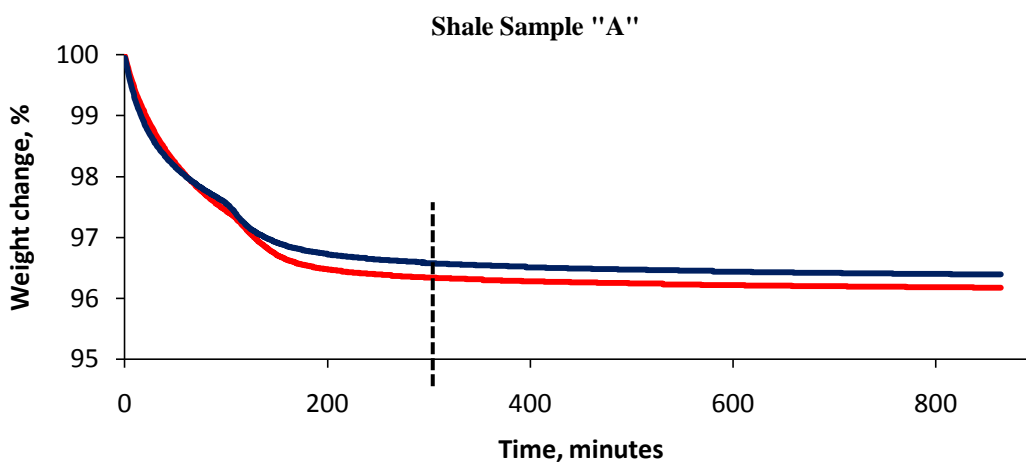


Figura 16. Muestra "A", Efecto de las heterogeneidades en las lutitas.

Como fue mencionado anteriormente, durante la prueba de calibración, una muestra de shale fue analizada para determinar su composición mineralógica antes y después del calentamiento, esto con el objetivo de analizar si hay cambios en la estructura a nivel composicional de la muestra de estudio, dichos espectros se observan en la figura 18, un método de inversión fue usado para determinar los porcentajes relativos de las especies presentes en la muestra, esto con el fin de mostrar los componentes presentes en un diagrama de torta representados en las figuras 19 y 20. Esta prueba del FTIR nos

permite ver que a nivel composicional no han ocurrido cambios significativos que afecten la muestra, y por tanto dicha muestra sigue siendo representativa.

Adicional a esto, se realizaron pruebas de calibración para las arcillas con mayor participación o presencia en las muestras de estudio, dichas arcillas son, esmectita, kaolinita y atapulgita, dichas pruebas de comparación fueron construidas en curvas TG y DTG, observar las figuras 21 a 23, (Thermogravimetric and Differential Thermogravimetric), los resultados obtenidos indicaron que los picos obtenidos de la derivada están bastante cercanos con aquellos reportados en la literatura, con este parámetro, podemos asegurar que el TGA esta en condiciones de operación y las condiciones de temperatura y humedad del laboratorio son apropiadas para la realización de estas pruebas.

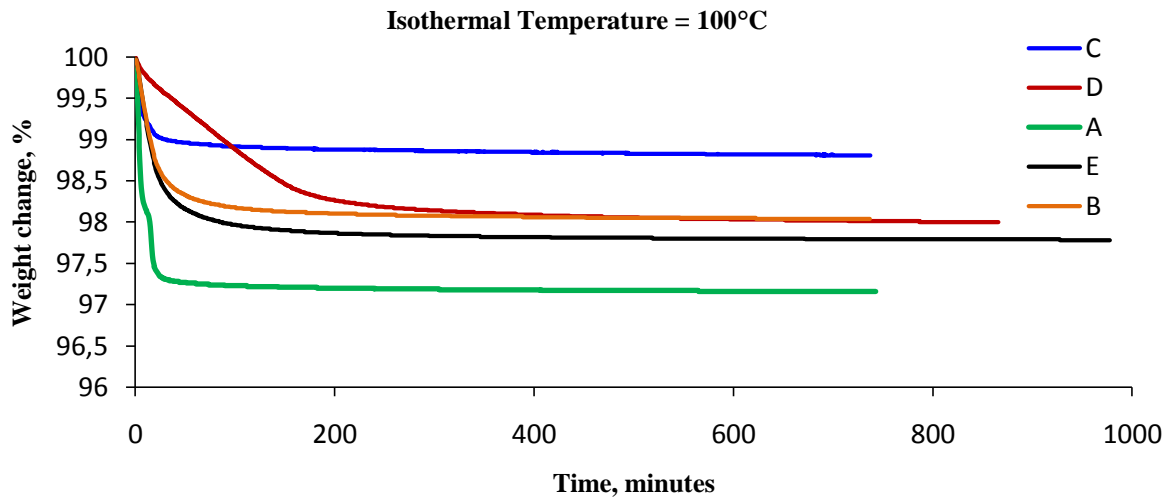


Figura 17. Curvas TG para múltiples muestras.

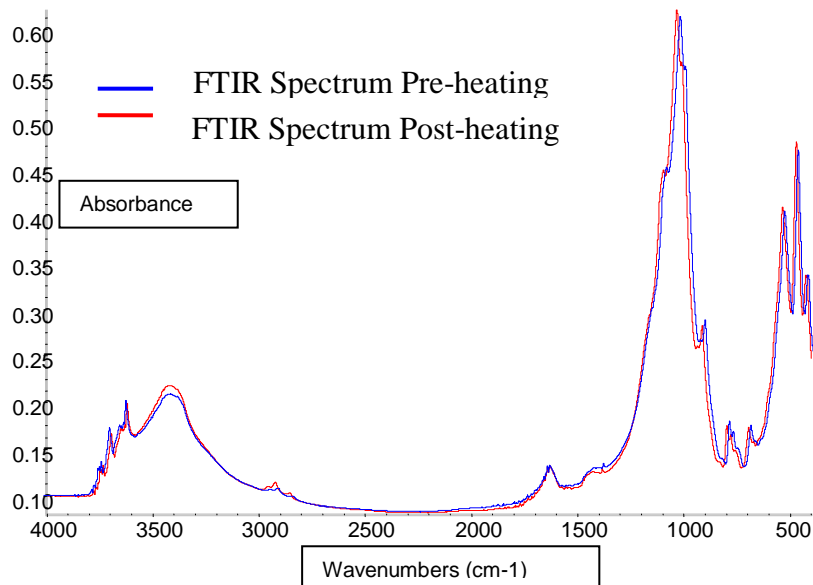


Figura 18. FTIR Spectrum (Curvas Pre-calentamiento y Post-calentamiento en el TGA).

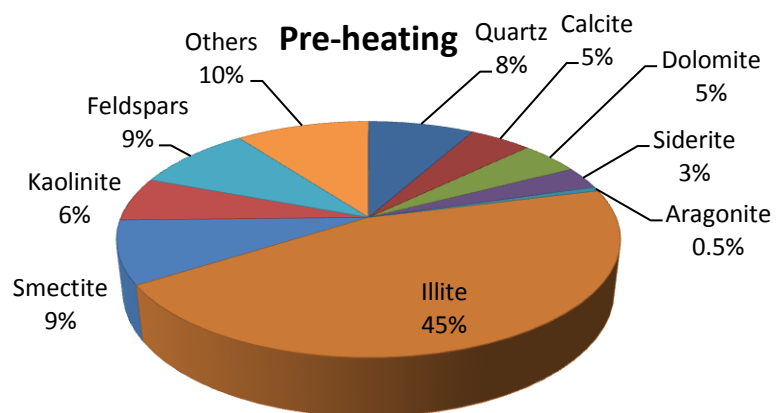


Figura 19. Mineralogía de la muestra de lutita, pre-calentamiento en el TGA.

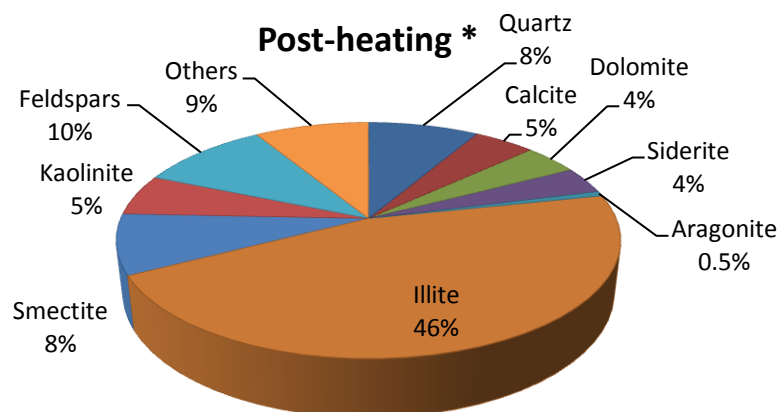


Figura 20. Mineralogía de la muestra de lutita, post-calentamiento en el TGA.

*Se observan mínimos cambios en la composición debido al calentamiento de la muestra.

Curvas TG y DTG curves para minerales puros (Arcillas) ^{7,9}

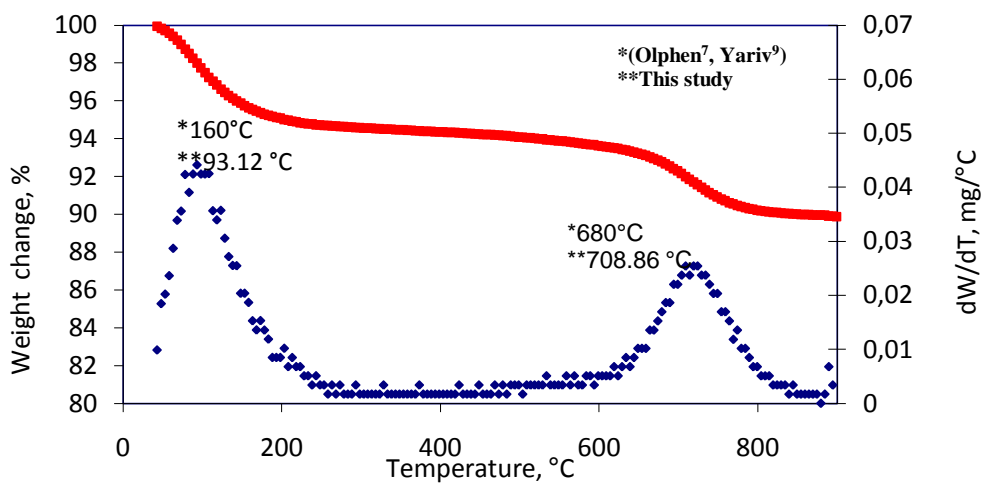


Fig 21. Curvas TG y DTG para la Smectita (Swy-2).

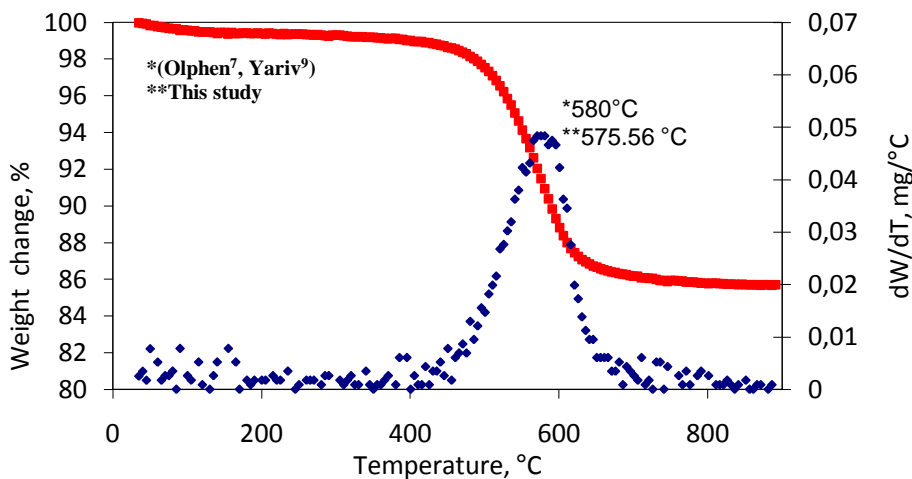


Fig 22. Curva TG y DTG para la Kaolinita (Kga-1).

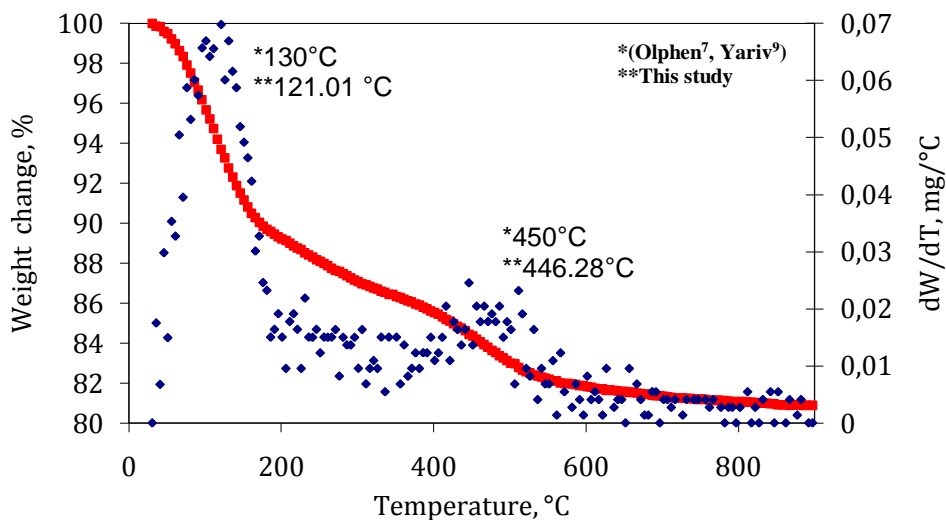


Fig 23. Curva TG y DTG para la Atapulgitita (PFI-1).

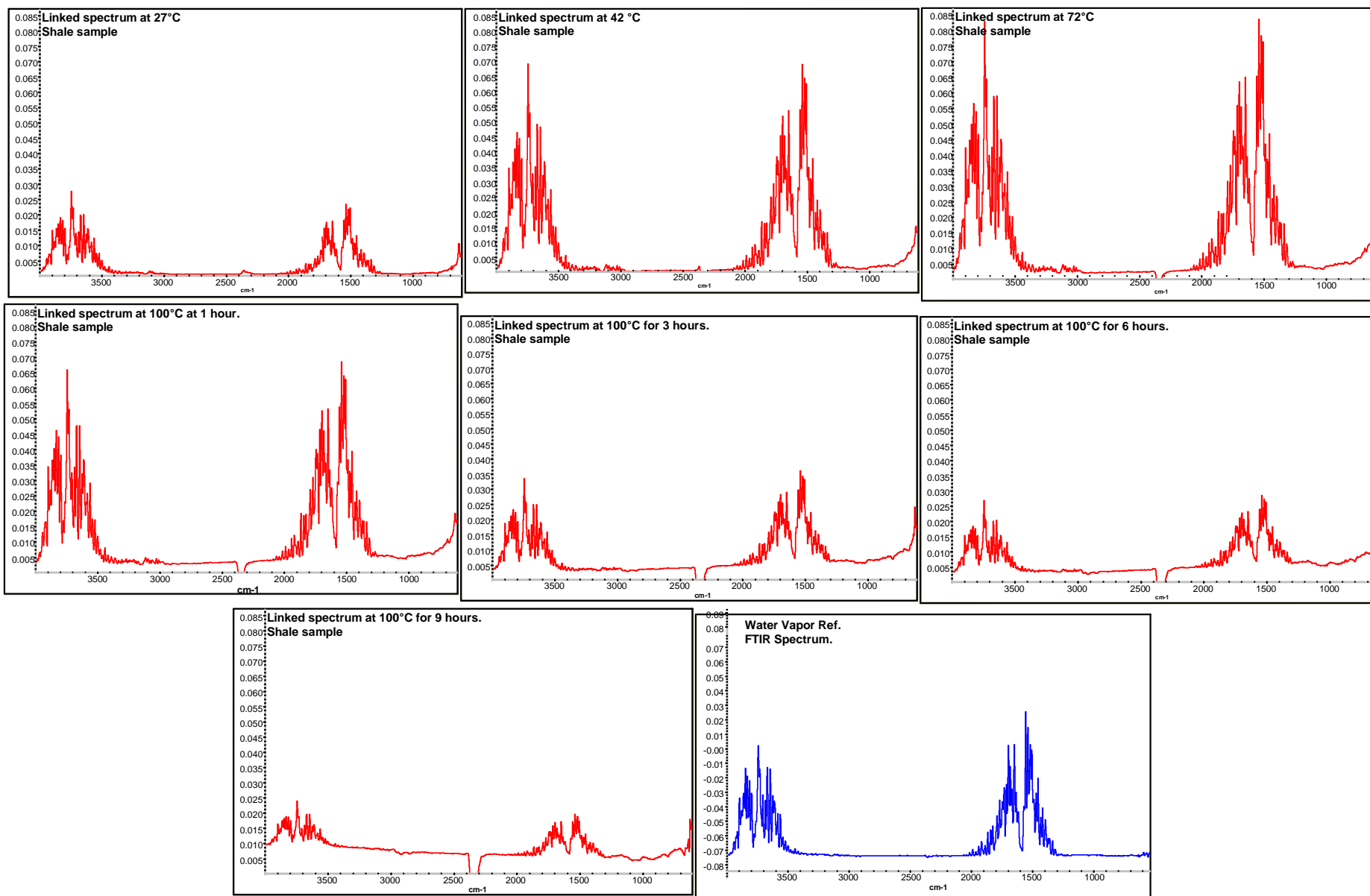


Figura 24. FTIR Spectrums de la muestra “D” calentada de manera isoterma a 100°C por 9 horas. Las Absorbancias correspondientes producto del FTIR están graficadas en función del tiempo, de la esquina superior izquierda hacia la derecha y bajando el tiempo esta incrementándose. El spectrum azul corresponde a la base de comparación, siendo esta agua pura.

Tabla 1. Mineralogía del FTIR, para algunas muestras de estudio, Concentraciones están en porcentaje, %.

Sample	Quartz	Calcite	Dolomite	Siderite	Aragonite	Illite	Smectite	Kaolinite	Chlorite	(1)	(2)	(3)	Total Clays	TOC, %
A	8	5	5	3	1	45	9	6	0	0	9	10	60	11
B	0	0	0	7	0	48	7	7	2	16	8	4	80	8
C	0	1	0	1	0	55	2	1	0	11	23	6	69	11
D	0	1	0	5	0	46	0	11	3	15	13	0	75	50
E	4	14	0	6	0	46	8	6	1	4	9	3	64	4

(1): Mixed Clays

(2): Feldspars; (Albite, Oligoclase and Orthoclase)

(3): Others; (Apatite, Anhydrite and Pyrite)

3.1. Procedimiento de la metodología propuesta y Resultados

El propósito principal de la limpieza de las muestras de lutitas es prepararlas para las mediciones de porosidad efectiva y permeabilidad. Es importante remover aquellos componentes de la roca que pueden ser potencialmente reemplazados por gas sin afectar aquellos que son inmóviles. Esto implica la remoción del agua capilar y los hidrocarburos volátiles sin remover el agua asociada a las arcillas (Clay Bound Water, CBW), kerógeno y otros materiales orgánicos inmóviles, y minerales inorgánicos.

A temperaturas superiores a 100°C, se comienza a liberar el agua asociada a las arcillas (Clay Bound Water), el kerógeno presente, y los minerales de carbonatos. Como el objetivo de la limpieza en estas muestras es remover únicamente el agua libre y el contenido volátil presente, la temperatura de calentamiento se fija a 100°C, usar temperaturas más altas puede llevar a estimaciones poco confiables de porosidad.

Los procedimientos estándar para la limpieza de núcleos no funcionan apropiadamente en muestras de lutita gas debido a que poseen una permeabilidad muy baja. El estándar actual para la limpieza de muestras de lutita es mediante el secado de pequeñas muestras fragmentadas o trituradas a altas temperaturas para la remoción de cualquier contenido volátil. Para poder cuantificar de una mejor forma los efectos de este proceso las muestras son calentadas en un analizador termogravimétrico (Thermogravimetric Analyzer) donde las variaciones en peso son registradas en función del tiempo y temperatura. La pérdida de peso corresponde de manera muy cercana con el estimado de pérdida de peso calculado a partir de la composición mineralógica y el contenido total orgánico (TOC, Total Organic Content).

3.2. Procedimiento de Calentamiento en el TGA

Primero se procede a tomar una muestra de un núcleo de lutita propiamente preservado para garantizar que la muestra sea representativa, y se toman 2 pequeñas muestras de 15-25 mg, una es analizada en el TGA, de la cual se genera una curva TG, como la observada en la figura 25, durante el calentamiento de la muestra ocurre una evaporación de los gases presentes en la celda, los cuales son circulados al FTIR, donde se están tomando espectros cada minuto durante la prueba, de estos espectros se

construye un grafico post-stack 3D, donde se observa la concentración, tiempo, y longitud de onda de los espectros, esto con el propósito de realizar un análisis tiempo-concentración de las especies involucradas durante el experimento, como se observa esquemáticamente en la figura 26. El montaje experimental de esta prueba se aprecia en la figura 27, donde se observa que hay una manguera que transporta el gas de la celda de calentamiento en el TGA a ser analizada en el FTIR.

La figura 28. muestra en esquema las pruebas que fueron realizadas con el TGA, este diagrama muestra como se dividieron las pruebas realizadas, en pruebas de calibración, de propagación de errores, mediante un análisis de regresión lineal, y las muestras usadas, siendo estas minerales puros, como prueba base de validación en los experimentos, y las muestras de lutitas para obtener los resultados de este estudio de investigación, únicamente se muestran ciertas muestras, por motivos de confidencialidad se muestran algunas por yacimiento de origen, con el objetivo de mostrar que la metodología presentada es aplicable a cualquier yacimiento de gas shale, siendo la metodología extrapolable, mas no las conclusiones y resultados obtenidos, esto quiere decir que los resultados no son correlacionables con otros yacimientos de gas shale.

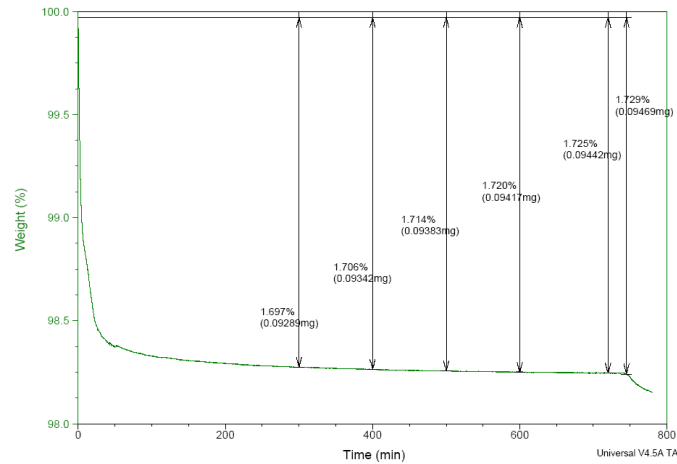


Figura 25. Curva convencional TG.

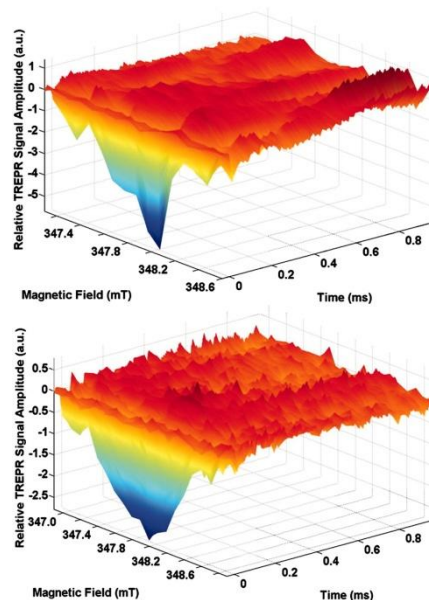


Figura 26. Post-Stack Espectros 3D, Concentración, Tiempo, Longitud de Onda.



Figura 27. Montaje Experimental en el laboratorio IC3.

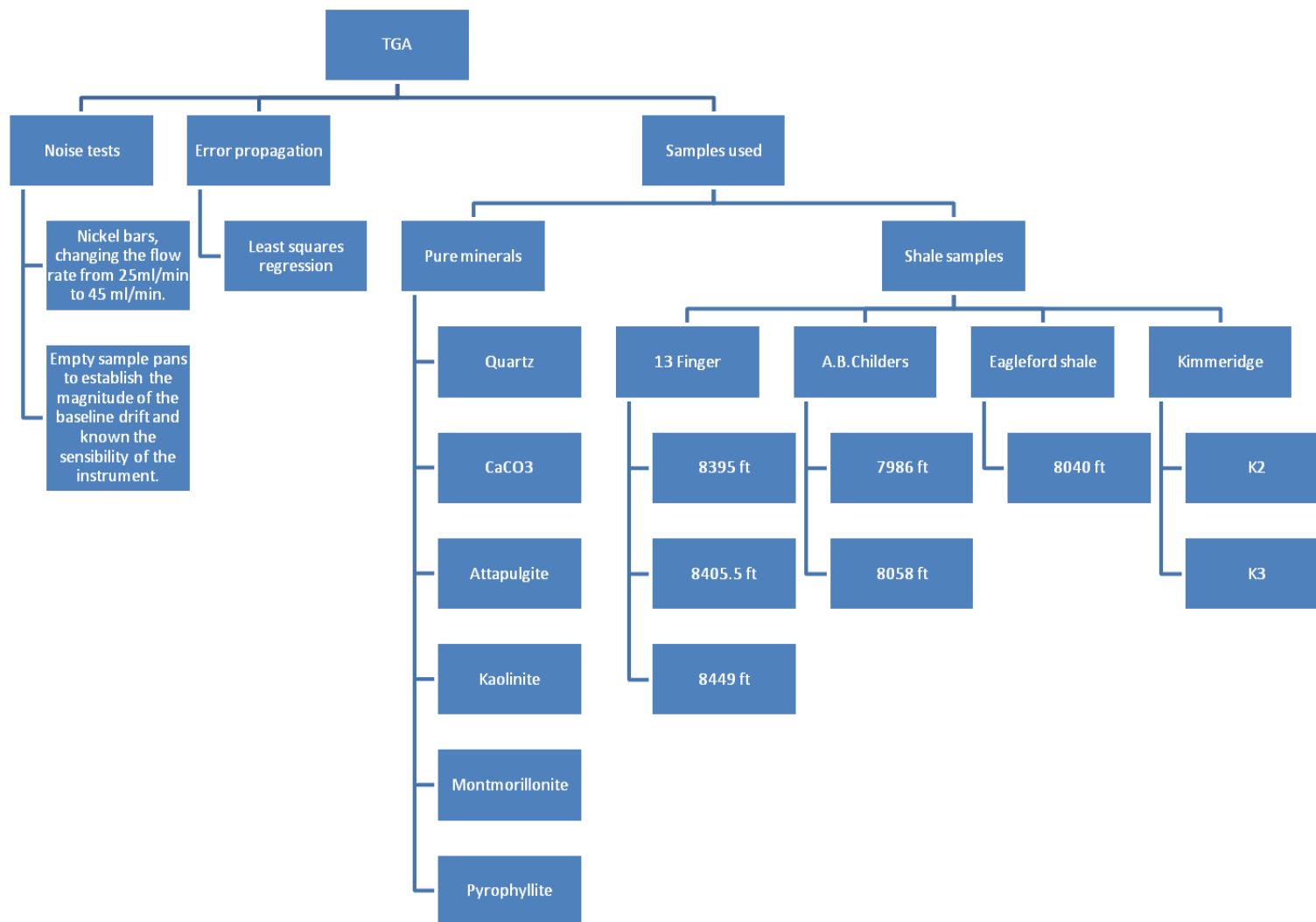


Figura 28. Diagrama de experimentos realizados en el TGA.

4. Conclusiones y Recomendaciones

- Los experimentos realizados por la combinación (TGA/FTIR) pueden ser usados para optimizar el tiempo y temperaturas necesarios para remover el agua libre antes de hacer las mediciones de porosidad.
- Para las muestras de Lutitas utilizadas de diferentes yacimientos de gas en Texas y Oklahoma se encontró que calentar las muestras por 5 horas a 100°C es adecuado para la remoción de agua libre.
- Los experimentos realizados por la combinación (TGA/FTIR) pueden ser usados para calcular valores de porosidad con precisión, siempre y cuando se logre cuantificar el agua libre saliendo de las lutitas.
- El tiempo y temperatura óptimas dependen fuertemente del contenido de arcillas y del TOC%.
- En Lutitas influenciadas altamente por la presencia de esmectitas (Smectite), el agua libre presente es menor.
- Es importante corroborar estos resultados en mayor número de yacimientos alrededor del mundo, aunque las muestras de estudio corresponden a diferentes yacimientos, geográficamente se encuentran muy cerca entre sí, esto lleva a pensar que han tenido condiciones de depositación, entrapamiento y generación similares entre sí.

Referencias

-
- ^{i, iv} Hartman C. 2008, “Shales Gas Core Analyses Required for Gas Reserve Estimates”, SPE 2008 Panel Discussion.
- ⁱⁱ Sondergeld, C. H., Newsham, K. E., Comisky, T. E., Rice, M. C. and Rai, C. S. 2010. “Petrophysical Considerations in Evaluating and Producing Shale Gas Resources”. SPE 131768, Unconventional Gas Conf., Feb. 23-25, Pittsburgh, Pennsylvania.
- ⁱⁱⁱ Ambrose, R.J., Hartman, R.C., Diaz-Campos, M., Akkutlu, Y. and Sondergeld, C.H. 2010. “New Pore-scale Considerations for Shales Gas in Place Calculations”. SPE 131772, Unconventional Gas Conf., Feb 23-25, Pittsburgh, Pennsylvania.
- ^v, Gonzalez Mario Garcia, Shale Gas Potential in the Eastern Cordillera of Colombia , Geology, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, http://www.searchanddiscovery.com/abstracts/pdf/2010/intl/abstracts/ndx_garcia03.pdf.
- ^{vi} Karastathis A., 2007. “Petrophysical Measurements on Tight Gas Shale”. Masters Thesis, U. of Oklahoma, Norman, Oklahoma.
- ^{vii} Luffel, D.L., and Guidry, F. K., 1992. "New Core Analysis Methods for Measuring Rock Properties of Devonian Shale,”. SPE 20571, J. Pet Tech. November. pp. 1,184-1,190.
- ^{viii} Luffel, D.L., Hopkins, C.W., and Schettler, P.D 1993: “Matrix Permeability Measurement of Gas Productive Shales,” SPE 26633, Presented at 68th Annual Tech. Conference & Exhibition, SPE, Houston, TX.
- ^{ix} Ballard, B.D. 2007. “Quantitative Mineralogy of Reservoir Rocks Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy”. SPE 113023-STU, Presented at Annual Technical Conference and Exhibition, Anaheim, California, 11-14 November.
- ^{ix} <http://www.soils.umn.edu/academics/classes/soil5311/Lectures/notes/smectites.html>
- ^x Orientación del trabajo de investigación bajo la dirección de los profesores, Rai Chandra, Ph.D; Carl Sondergeld, Ph.D y Richard Sigal, Ph.D, de la Universidad de Oklahoma a cargo del laboratorio de caracterización de yacimientos no-convencionales (IC3).