

COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE UNA ROCA SHALE (VACA MUERTA, MENDOZA ARGENTINA): UN ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL.

M.B. Epele / M.E. Cipollone / A. Florida, Y-TEC SA
M.R. Gauna / M.S. Conconi / G. Suarez / E.F. Aglietti / N. M. Rendtorff, Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica CETMIC (CIC-CONICET), rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar

1. Sinopsis

Además de los hidrocarburos, desde el punto de vista mineralógico, las Rocas Shale contienen, como minerales mayoritarios, cuarzo, calcita, arcillas y algunos feldespatos. La difracción de rayos X (DRX) emerge como la estrategia adecuada para identificar estas fases. Aunque presenta algunas limitaciones, especialmente cuando el tamaño de grano y dominio cristalino son de dimensión nanoscópica como en algunas rocas de este tipo. Las tres primeras fases presentan además procesos de naturaleza termoquímica ampliamente conocidos en el rango comprendido entre temperatura ambiente y 1000°C. La transformación α - β del cuarzo, la deshidroxilación de las arcillas, y la descomposición del carbonato. Estas señales se verán superpuestas a la pérdida de humedad y la combustión del hidrocarburo en cualquier ensayo térmico.

Con el objeto de dar contexto a las medidas térmicas llevadas adelante se reportan la composición química (XRF-TOC), la composición mineralógica (DRX-Rietveld) y una caracterización microestructural (SEM) de las rocas motivo de estudio.

En el presente trabajo se ha estudiado a escala laboratorio, el comportamiento térmico de una muestra de roca shale (Afloramiento encontrado en la zona de Vaca Muerta, Neuquén) mediante los análisis simultáneos de termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD) de muestras molidas de roca shale. En particular se ha estudiado el efecto de la rampa de calentamiento en un amplio rango de velocidades comprendidas entre 5 y 100 °C/min, observándose efectos importantes en la intensidad y posición de las señales.

Cualitativamente se lograron identificar y caracterizar las señales de los cuatro procesos mencionados y cuantificado mediante la TG, los contenidos de arcillas, hidrocarburo y carbonato de calcio. Los resultados fueron correlacionados con las otras caracterizaciones realizadas. El presente trabajo permite vislumbrar las potencialidades de las técnicas termoquímicas para la caracterización de rocas de este tipo.

2. Introducción

Uno de los principales desafíos que enfrenta la industria petrolera es la explotación de yacimientos no convencionales (1-5). Ejemplo de éstos son aquellos en los que la roca productora es la misma roca madre, rica en materia orgánica. Esta materia orgánica sufrió los procesos físicoquímicos para convertirse en hidrocarburos, pero no llegó a darse ningún tipo de migración. El hidrocarburo, petróleo o gas, sigue atrapado en forma de gotas microscópicas dentro de la roca madre y se denomina Shale oil o Shale gas.

La Argentina tiene un gran potencial de este tipo de recursos, por ejemplo en la región de Vaca Muerta que se ubica en la Provincia de Neuquén. Esta formación geológica y sede rocosa de grandes depósitos tiene una capacidad aproximada de 16.2 mil millones de barriles de petróleo de shale y 308 billones de pies cúbicos de gas de shale. La roca shale de Vaca Muerta es muy lucrativa debido a su extensión y cantidad de hidrocarburo – mide entre 100 y 300 metros de espesor en algunos lugares (1-5).

La característica definitoria del shale es que, dada su baja permeabilidad, para que el petróleo y el gas puedan ser extraídos, se hace necesaria la aplicación de la estimulación de pozos o “fracking”. La inyección de agua (y aditivos) a alta presión conjuntamente con agentes de sostén (arenas especiales) permite que los hidrocarburos atrapados en la formación fluyan y puedan ser extraídos. Para contactar con un mayor volumen de roca, a nivel mundial se realizan perforaciones de pozos horizontales y multilaterales.

Los resultados en la exploración y explotación de los reservorios dependen de que éstos hayan sido correctamente caracterizados. En este sentido, resulta fundamental comprender en forma precisa las

características de la roca. Si bien las técnicas convencionales utilizadas en la caracterización de rocas proveen mucha información, la misma puede ser complementada por técnicas más complejas, que aportaran información y colaboran en la comprensión de los parámetros que gobiernan la respuesta física y química de los reservorios a los parámetros de la estimulación.

Las rocas son una mezcla heterogénea de diferentes minerales sólidos con composición y estructuras variadas que presentan huecos, poros y grietas en su matriz (6-7). La caracterización de las propiedades de la roca es una parte importante de cualquier evaluación de recursos y, en particular para la roca shale. Propiedades específicas de importancia incluyen: abundancia de materia orgánica, contenido de limo y tipo, propiedades texturales tales como porosidad, permeabilidad, y propiedades mecánicas estáticas y dinámicas (fragilidad), asociadas a propiedades petrofísicas y anisotropía. La mineralogía de la roca es fundamental para la evaluación de la roca shale y puede afectar en gran medida la fragilidad de la misma. La proporción de carbonatos-cuarzo-arcillas conduce a propiedades mecánicas muy diferentes de las rocas. Rocas shale con abundante cuarzo generalmente son muy frágiles y tienen un alto módulo de Young, mientras que las lutitas con alto contenido de arcilla son menos quebradizas. Por lo tanto, conocer la mineralogía de la roca es esencial para la perforación y operaciones de fracturamiento hidráulico (2, 6-7).

Desde hace algunos años se han abordado distintos estudios del comportamiento térmico de las rocas shale que han demostrado brindar información sobre la composición y la microestructura de estos sistemas (8-11).

Todas las fases presentes en la roca shale (cuarzo, calcita, arcillas, e hidrocarburos) presentaran señales detectables en los comportamientos térmicos (TG, DTG, DTA, DSC, TMA) en un rango entre temperatura ambiente y 1000°C: dentro de las cuales se pueden numerar procesos de combustión, descomposición, deshidroxilación, descomposición de los carbonatos, transformación del cuarzo, etc. (8-11).

La termodinámica y termo-cinética de estas transformaciones son, en algunos casos conocidas por separado, pero no ha sido completamente abordada en estos sistemas multifásicos, en especial en función del pequeño tamaño de partícula, y en particular en función de las propiedades macroscópicas, microscópicas y químicas complementarias.

3. Desarrollo

3.1. Materiales y Métodos

Para realizar los estudios se eligió una muestra de roca shale proveniente de afloramientos en la Sierra de la Vaca Muerta, en cercanías de Zapala, Neuquén (Los Catutos, Puerto Zuñiga).

La muestra, molida utilizando un molino a bolas MM400 marca Restch y luego tamizada pasante malla de 45µm, fue utilizada para realizar los análisis de DRX, ATD-TG, análisis elemental y TOC.

La difracción de rayos X (DRX) se realizó en un equipo Philips PW1710. El barrido se realizó a 40kV y 30mA entre 5 y 70°2θ con un paso de 0,02°2θ y 2seg /paso. La cuantificación de la roca shale se realizó utilizando el programa Fullprof de refinamiento estructural, aplicando el método de Rietveld.

Las micrografías fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI QUANTA 200 sobre muestras pulidas.

Para el análisis elemental la muestra molida se mezcló en proporciones 10:1 con fundente para la obtención de la perla. La misma se analizó en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X Panalytical PW2400 .

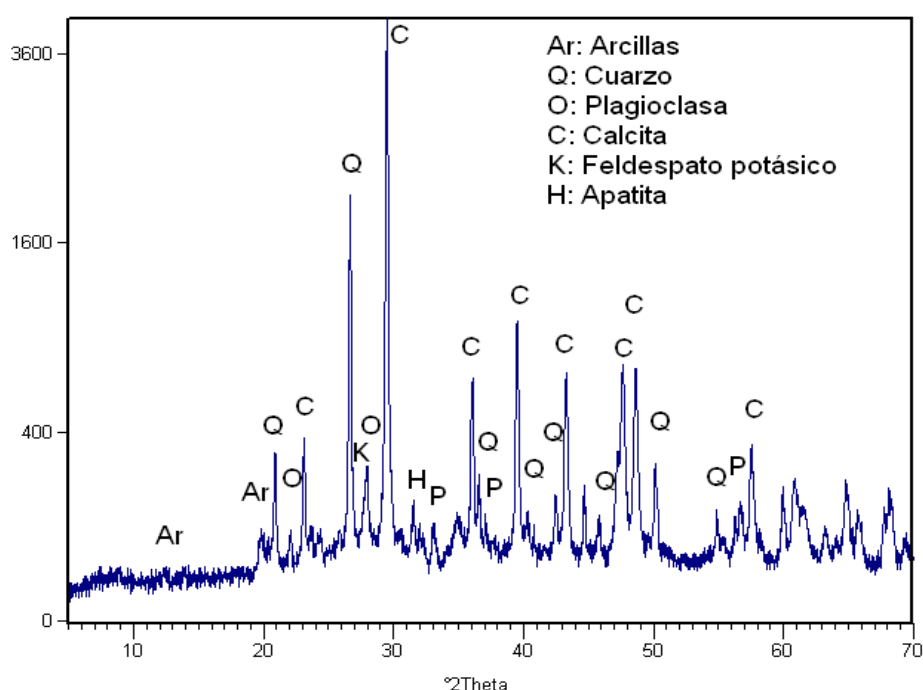
Para la determinación del carbono orgánico total (TOC) se pesaron aproximadamente 5g de muestra molida y se trataron con HCl concentrado hasta que no se observó desprendimiento de CO₂. El material resultante fue analizado en un equipo LECO SC632 para determinar el contenido de C.

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico simultáneo (ATD-TG) se realizó en equipo Evo Plus II Rigaku (módulo ATD-TG). Se realizaron barridos iniciales sobre muestras de roca a 10°C/min hasta 1100°C. Adicionalmente, para realizar estudios de cinética de reacción, se hicieron corridas a diferentes velocidades de calentamiento (5, 25, 50 y 100°C/min).

3.2. Resultados

3.2.1. Análisis de la roca

La difracción DRX permitió identificar las siguientes fases presentes en la roca: cuarzo, calcita, feldespatos potásicos y calcosódicos (Plagioclasas), pirita e hidroxiapatita. La figura 1 muestra el difractograma de la muestra y en la tabla 1 se presentan los resultados de la cuantificación de dichas fases por el método de Rietveld.



detector de electrones retrodispersados, donde se observan granos de color gris claro correspondientes a calcita, de tamaño no homogéneo entre aproximadamente 20 y 250 micrones. Éstos están distribuidos uniformemente dentro de una matriz de baja porosidad (gris oscuro) donde sólo se distinguen partículas blancas de pirita de unos pocos micrones. La composición mineralógica de la matriz comprendería el resto de las fases identificadas y cuantificadas por DRX (Tabla 1). Se observan también algunos poros en color negro, distribuidos a lo largo de la matriz.

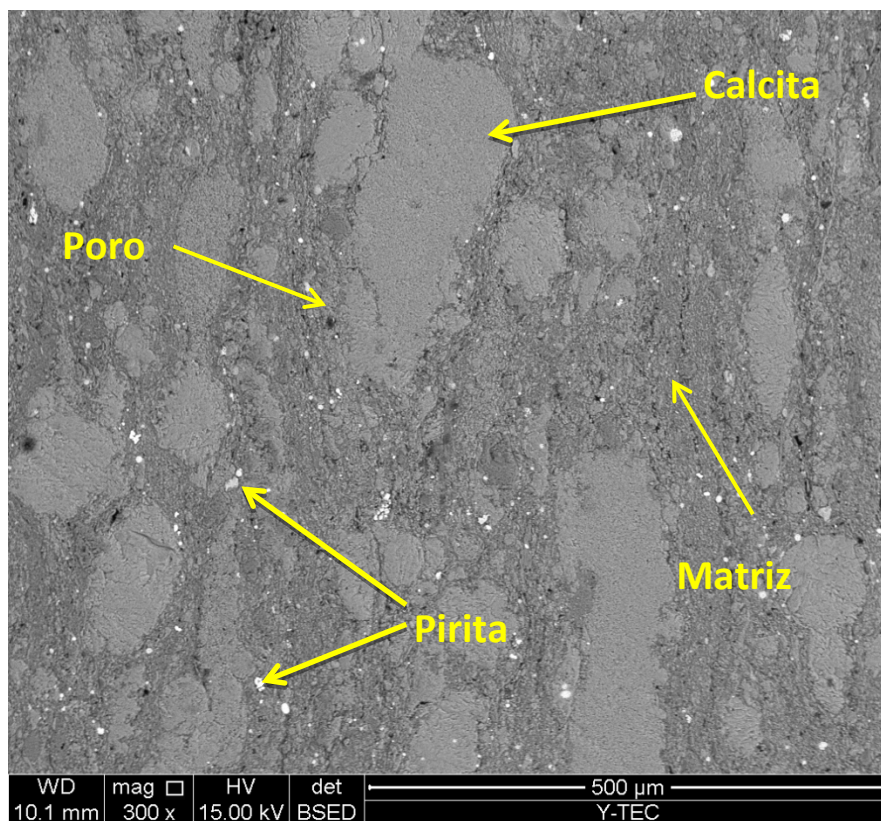


Figura 2: Micrografía SEM de la roca shale

La Tabla 2 presenta los resultados del análisis elemental realizado por FRX y de TOC. Los valores observados son los esperables para este tipo de rocas (Ref).

Tabla 2: XRF TOC

Elemento	% en peso
Si	15,31
Ca	23,89
Na	0,70
Al	3,41
K	0,85
P	0,24
Fe	1,16
S	0,61
Mg	0,51
Sr	0,06

TOC %	1,75
-------	------

En la Figura 3 se observan las curvas ATD-TG de la roca shale. El análisis termogravimétrico mostró pérdidas de masa en cuatro rangos de temperatura acompañados de desviaciones de la línea de base del análisis térmico diferencial. Hasta los 100°C se observa una leve pérdida de masa (>2%) correspondiente a la pérdida de humedad de la muestra, acompañada de un pico endotérmico. Entre 300 y 400°C se observa una pérdida de masa (aprox 1,5%) acompañada de una banda exotérmica correspondiente a la combustión de la materia orgánica. Entre 400 y 600°C se observa otra pérdida de masa correspondiente a la deshidroxilación de los filosilicatos y finalmente, a partir de los 600°C se observa una gran pérdida de masa (aprox 23%) correspondiente a la descomposición de la calcita acompañada por un pico endotérmico de gran intensidad. En la curva de ATD, se observa también un pico exotérmico no vinculado a una variación de masa, que se correspondería a la formación de fases de alta temperatura de aluminosilicatos.

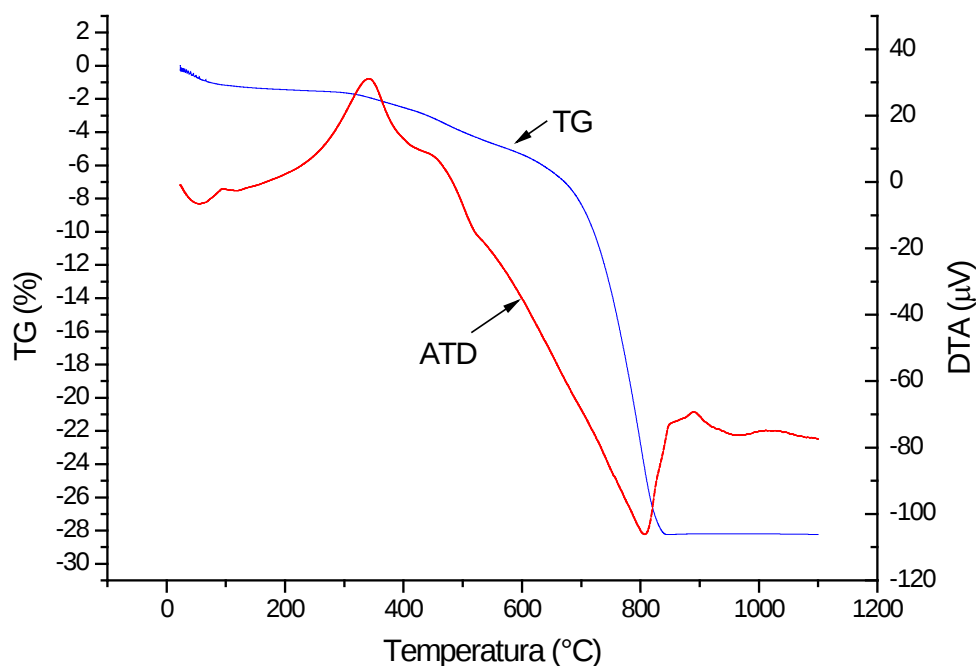


Figura 3: Curvas ATD-TG de la roca shale

3.2.2. Transformaciones térmicas de la roca shale

En base a las temperaturas de transformación observadas en el análisis ATD-TG, se realizaron calcinaciones a 400, 550, 850, 900 y 1000°C y se identificaron las fases obtenidas en los tratamientos térmicos por DRX. En la figura 4 se presentan los difractogramas en función de la temperatura de calcinación de las muestras y en la tabla 3 las fases identificadas. Las fases cristalinas fueron identificadas en base a la base de datos PDF- 2 (12). La presencia de material amorfo fue identificada en base a una banda centrada en 22.5°. (13).

Las figuras 5 y 6 muestran las curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétricos llevadas a cabo sobre la roca shale a distintas velocidades de calentamiento, entre 5 y 100°C/min. Los comportamientos térmicos se vieron afectados por esta variable.

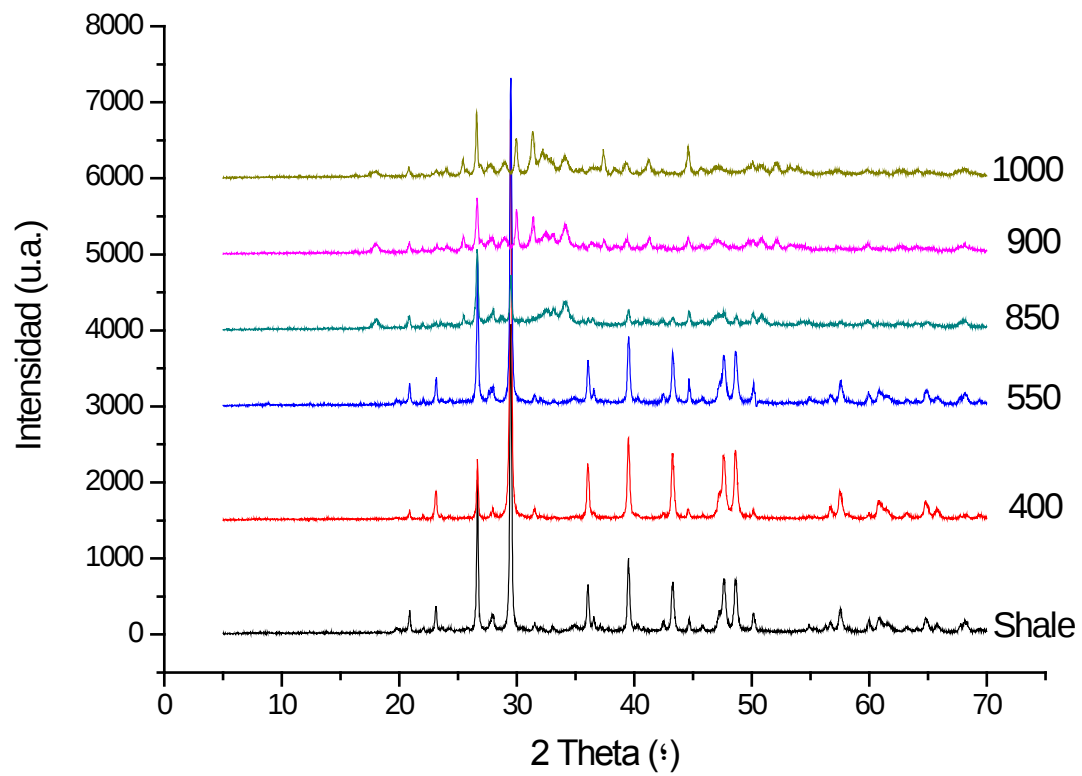


Figura 4: Difractogramas de la roca shale calcinada a diferentes temperaturas. La identificación de los picos se muestra en la tabla 3.

Tabla 3: Evolución de las fases presentes en función de la temperatura de calcinación. Entre paréntesis se indican los números de las tarjetas utilizadas para la identificación.

Muestra				Minerales de arcilla		Feldespatos				Fases con calcio							
	Cuarzo SiO ₂ (01-085-0794)	Calcita CaCO ₃ (01-089-1304)	Pirita FeS ₂ (01-089-3057)	Illita (K, H ₃ O) Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ (00-026-0911)	Kaolinita Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄ (01-078-1996)	Plagioclasa (Na,Ca)AlSi ₃ O ₈ (00-041-1480)	Feldespato K KAISi ₃ O ₈ (01-075-1190)	Apatita Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (01-086-0740)	Amorfo	Anhidrita CaSO ₄ (01-086-2270)	Hatruirita Ca ₃ O ₅ Si (01-085-1378)	Portlandita Ca(OH) ₂ (00-044-1481)	Gehlenita Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ con Mg (01-079-2422)	Walstonita CaSiO ₃ (00-027-0088)	Larnita Ca ₂ SiO ₄ (01-070-0388)	Cal CaO (01-077-2010)	Hematita Fe ₂ O ₃ (01-079-1741)
Shale 0	x	x	X	x	x	x	x	x									
Shale 400	x	x	X	x	x	x	x	x									
Shale 550	x	x	X	x	x	x	x	x	x								
Shale 850	x	x		x		x	x	x	x	x	x	x					
Shale 900	x					x	x		x	x	x	x	x	x			x
Shale 1000	x					x	x		x	x		x	x	x	x	x	x

El cuarzo está presente en todas las muestras disminuyendo levemente en los tratamientos térmicos de mayor temperatura. La calcita se observa hasta los 850°C, aunque a esta temperatura podría no ser la fase original sino producto de la recarbonatación de la cal formada. A partir de esta temperatura, se observan portlandita, y cal, productos de la descomposición de la calcita.

A partir de 850°C, se observan fases con calcio y silicio, producto de la recombinación de los mismos liberados de las descomposiciones de las fases presentes en la roca original que los contienen. La anhidrita observada a partir de esta temperatura se habría formado a partir del calcio liberado y el azufre proveniente de la pirita.

Los minerales de arcilla de la roca se identifican a temperaturas de 400 y 550°C.

Los feldespatos de calcio y potasio identificados en la roca, permanecen inalterados en todo el rango de temperaturas estudiado.

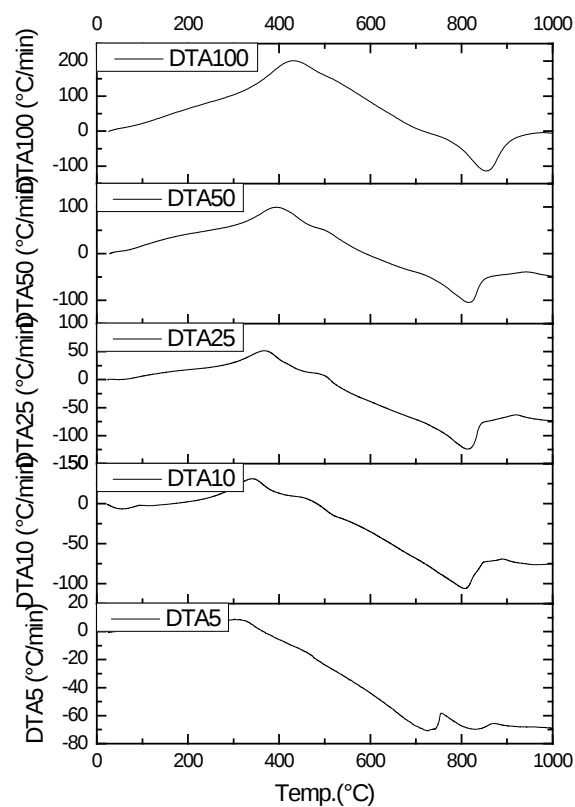


Figura 5: Análisis térmico diferencial (ATD) de la roca motivo de estudio con diferentes rampas de calentamiento entre 5 y 100 °C/minuto.

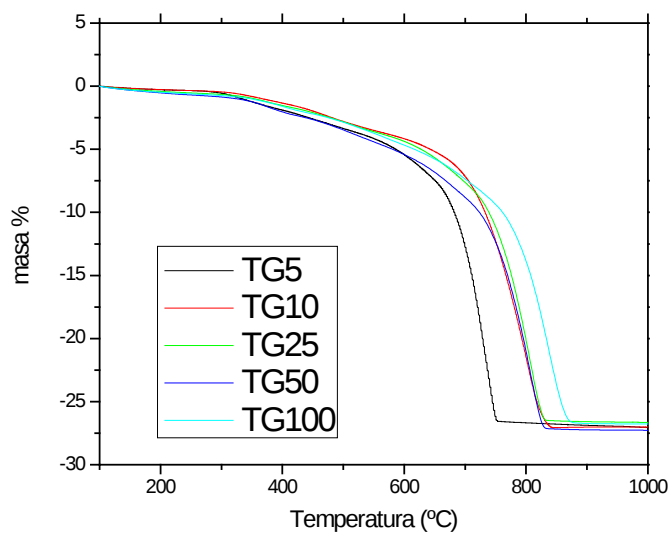


Figura 6: Análisis termogravimetrico (TG) de la roca motivo de estudio con diferentes rampas de calentamiento entre 5 y 100 °C/minuto.

En la figura 5 se identifica el pico exotérmico correspondiente a la combustión de hidrocarburo entre 300 y 400°C. En la figura 6 la pérdida de masa asociada a la descomposición del carbonato fue observada en el rango de 650 – 850°C. A partir del análisis de las curvas presentadas en las figuras 5 y 6, se construyó la tabla 4, que muestra la evolución de las temperaturas de las transformaciones mas importantes con la velocidad de calentamiento. De las curvas obtenidas en ATD-TG a distintas velocidades de calentamiento, se observa que a mayores velocidades los máximos y mínimos de los picos de ATD se corren a temperaturas mayores junto con las temperaturas de inicio de la combustión de materia orgánica y la descomposición del carbonato de calcio. Para determinar las temperaturas de combustión y descomposición del CaCO_3 por TG se calculó la derivada y se tomaron los puntos de inflexión correspondientes a cada proceso.

Tabla 4: Evolucion de las temperaturas de transformación con la velocidad de calentamiento

Velocidad de calentamiento	T combustión		Comienzo descomposicion CaCO_3	Mínimo descomposicion CaCO_3	
	°C	°C	°C	°C	°C
°C/min	TG*	ATD	TG*	TG*	DTA
5	335	314	651	735	727
10	364	342	668	802	808
25	378	368	716	809	814
50	378	395	704	804	817
100	399	431	741	838	854

3.2.2 Análisis de los resultados

La composición de la roca mostró ser mayoritariamente carbonática. El contenido de calcita determinado por DRX es comparable al calculado por la pérdida de masa a partir de 650°C en el ensayo de ATD-TG dentro de las incertidumbres propias de los métodos (Entre 52 y 54%).

Respecto al contenido de materia orgánica, la pérdida de peso del 1,5 % entre 300 y 400°C de la curva TG está en el orden del contenido de materia orgánica determinado por TOC 1,75%.

Cabe destacar que la transformación del cuarzo esperable a 573°C se ve solapada por la descomposición de las arcillas y la calcita, no observándose un pico en la curva ATD. Esto se explica en el bajo contenido de cuarzo y que, en términos energéticos, a la transformación desplazativa del cuarzo ($\alpha-\beta$) le corresponde menor energía en comparación a las descomposiciones citadas.

En la tabla 5 se observa la comparación de los resultados obtenidos por FRX y DRX respecto a la composición elemental de la roca shale. Para realizar los cálculos del porcentaje de cada elemento se utilizaron los % en peso indicados en la Tabla 1 y las composiciones correspondientes a las tarjetas mencionadas en la Tabla 3.

Tabla 5: Comparación de composición elemental determinada mediante XRF y calculada con las fases cuantificadas mediante DRX-Rietveld

Elemento	% en peso	
	XRF	DRX
Si	15,31	14,7
Ca	23,89	21,3
Na	0,70	0,5
Al	3,41	4,7
K	0,85	1,1
P	0,24	0,2
Fe	1,16	0,5
S	0,61	0,5
Mg	0,51	0,5

La composición elemental obtenida por XRF y la calculada con los resultados de DRX es comparable dentro de las incertidumbres/ diferencias propias de los métodos.

Las mayores diferencias se observan en aquellos elementos que se encuentran formando parte de las arcillas: Fe, Mg, K, Na. Para el caso particular de los feldespatos potásicos y calcosódicos, es sabido que su composición es variable dentro de la misma muestra y rara vez se encuentra una especie única. Esto influye en la diferencia de los valores calculados con DRX para los elementos Ca, Na y K.

Respecto a la evolución de fases con la temperatura de calcinación, a continuación, se presenta en forma esquemática (Figura 7).

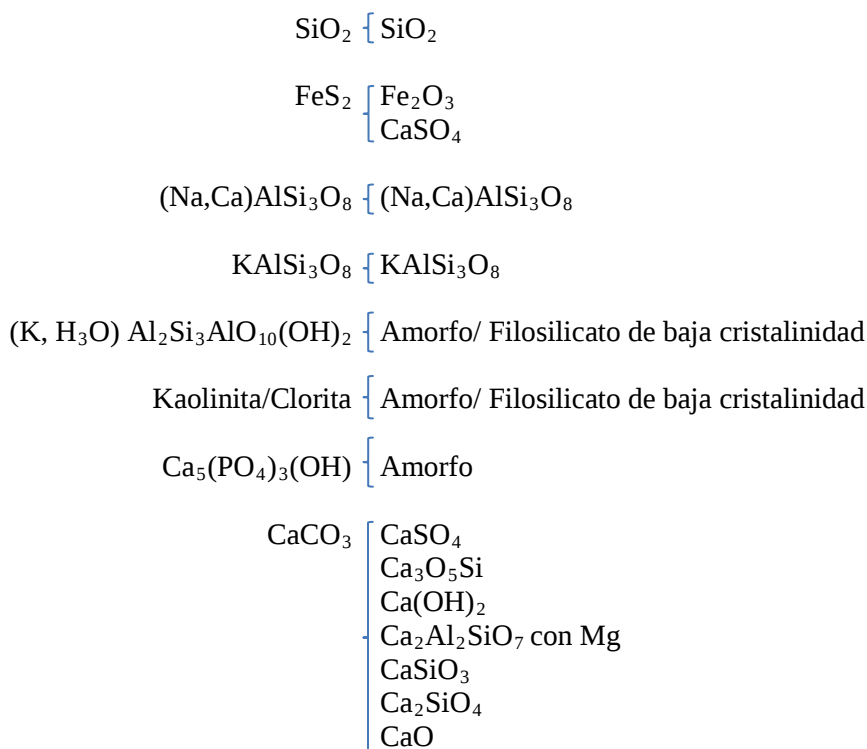


Figura 7: Esquema de la posible transformación de las fases de la muestra original con la temperatura.

4. Conclusiones

Hemos propuesto al análisis térmico como una herramienta de caracterización de este tipo de rocas. Complementariamente se realizó la caracterización elemental y microestructural de la roca motivo de estudio.

En el presente trabajo se ha estudiado a escala laboratorio, el comportamiento térmico de una muestra de roca shale (afloramiento encontrado en la zona de Vaca Muerta, Neuquén) mediante los análisis simultáneos de termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD) de muestras molidas de roca shale. En particular se ha estudiado el efecto de la rampa de calentamiento en un amplio rango de velocidades comprendidas entre 5 y 100 °C/min, observándose efectos importantes en la intensidad y posición de las señales, asociadas a la combustión del hidrocarburo y a la descomposición del carbonato.

La descomposición (deshidroxilación) de las arcillas y la transformación de fase del cuarzo solo fueron observadas mediante la difracción de rayos x de muestras calcinadas.

El presente trabajo permite vislumbrar las potencialidades de las técnicas termoquímicas para la caracterización de rocas de este tipo

5. Bibliografía

1. Matragna, M.; Gutman, Martín. Gas y petróleo no convencional. Perspectivas y desafíos para su desarrollo en la Argentina. Revista Voces del Fénix, 2011, vol. 2.
2. Stinco, Luis; Barredo, Silvia. Reservorios no convencionales del tipo shale de. *Petrotecnia*, 2014. Pp. 44-62.
3. Lanusse, I., Garcia, D., Di Benedetto, M., Bottesi, G. 2012. Vaca Muerta Formation: From World Class Source Rock to World Class Shale Play. American Association of Petroleum Geologists. International Conference 2012, Buenos Aires.
4. Fantin, M., Crousse, L., Cuervo, S., Vallejo, D., Gonzalez Tomassini, F., Reijenstein, H., & Lipinski, C. (2014, August). Vaca Muerta Stratigraphy in central Neuquén Basin: Impact on emergent unconventional project. InSPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference. Society of Petroleum Engineers.
5. Askenazi, A., Biscayart, P., Cáneva, M., Montenegro, S., Moreno, M., & SA, Y. (2013). Analogía entre la Formación Vaca Muerta y Shale Gas/Oil Plays de EEUU.
6. Curtis, M. E., Ambrose, R. J., & Sondergeld, C. H. (2010, January). Structural characterization of gas shales on the micro-and nano-scales. In Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference. Society of Petroleum Engineers.
7. Hillier, S.. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clay Minerals*, 2000, vol. 35, no 1, p. 291-302.
8. Plante, A.F.; Fernández, J.M.; Leifeld, J. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma*, 2009, vol. 153, no 1, p. 1-10.
9. Mackenzie, R. C. The Differential Thermal Investigation Of Clays. 1957.
10. Syed, Sh., et al. Kinetics of pyrolysis and combustion of oil shale sample from thermogravimetric data. *Fuel*, 2011, vol. 90, no 4, p. 1631-1637.
11. Han, Hui, et al. Pyrolysis kinetics of oil shale from northeast China: Implications from thermogravimetric and Rock-Eval experiments. *Fuel*, 2015, vol. 159, p. 776-783.
12. ICDD PDF-2
13. Conconi, M. S., Rendtorff, N. M., Aglietti, E. F.. Evaluation of Non Crystalline Phase in AZS Refractories by XRD Methods, *New Journal of Glass and Ceramics*, 2011, [1] 2, 21-25.