

Origen Geoquímico del Gas Natural: Gases Combustibles e Inertes.

José A. Lijó - Juan Carlos Sotomayor
G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L.
gpasrl@ciudad.com.ar

Resumen:

Los principales componentes del gas natural son:

- Los hidrocarburos livianos (C1-C4).
- El dióxido de carbono (CO₂).
- El sulfuro de hidrogeno (H₂S).
- El nitrógeno (N₂).

El CO₂ puede provenir de la decarboxilación de los compuestos polares, la oxidación de la materia orgánica y la descomposición de los carbonatos.

El N₂ puede provenir de aire fósil entrampado, vulcanismo o transformación de nitrógeno orgánico o amoníaco o grados avanzados de carbonización.

El H₂S es usualmente derivado de kerogeno o petróleo de alto azufre, entre otras probables causas, puede ser formado por la reacción de los hidrocarburos con los sulfatos en los reservorios.

Describiremos estas cuestiones con más detalle a continuación.

El Origen de los Hidrocarburos (HCs)

Actualmente existen escasas dudas que los hidrocarburos se iniciaron por una “**generosa cocción**” de materia orgánica proveniente de vegetación marina o remanente de animales marinos (Hunt, 1863) en un habitat (georeactor) generado por rocas sedimentarias que contribuyeron a ocluir, compactar y profundizar la materia orgánica.

Todo el petróleo y la mayoría del gas natural (un 80 %) actualmente encontrados en cuencas sedimentarias se formaron por un proceso de degradación térmica o cracking muy posiblemente catalizados por ciertos minerales arcillosos. Al gas de este origen se lo denomina gas térmico o termogénico.

El 20 % restante del gas natural presente en los reservorios, proviene de actividad bacteriana en medios inicialmente abundantes en oxígeno y finalmente anoxicos y se denomina gas biogénico.

A diferencia del gas térmico el biogénico es un gas seco (virtualmente metano puro)

Geoquímica de los HCs

La característica más notable de los compuestos orgánicos presentes en los hidrocarburos es la alta proporción de compuestos de bajo peso molecular (C₁ a C₄ un 50%) respecto de los compuestos complejos de alto peso molecular existentes en los organismos vivos.

Si la materia orgánica sedimentaria (MOS) derivada de organismos vivos es la materia prima básica de los hidrocarburos, los efectos del material de origen diferente (aguas, rocas) como también los del ambiente de dispersión y deposición (oxidación, evaporación, cizallamiento) contribuyen sustancialmente a los cambios químicos acontecidos luego del enterramiento.

El desarrollo de la cromatografía gaseosa (GC) en los '50 permitió que muchos componentes de petróleo y gas y de bitumen extraído de rocas fueran separados e identificados. La GC permitió, con su contribución, fundamentar la contradicción acerca de la teoría de la acumulación directa de los HCs en los reservorios actuales.

Los hidrocarburos componen solo menos de 0.3 mg/lt. de los organismos vivos. Esto sugiere que los hidrocarburos no provienen de la descomposición de la MOS sino más bien que son acumulaciones de hidrocarburos originados en los organismos vivos (plantas y animales).

Sin embargo, hoy se sabe que:

- A) C_3 a C_{14} están ausentes en los organismos vivos.
- B) Los “hidrocarburos modernos” muestran preferentemente parafinas con número de átomos de carbono impar, sin embargo, en el petróleo la relación par-impar es casi igual.

Estas diferencias serían difíciles de explicar si los petróleos brutos fuesen predominantemente acumulaciones biogénicas y parece ser más probable que una proporción grande de los hidrocarburos haya sido sintetizada durante el enterramiento.

Agentes como la temperatura contribuyeron significativamente, en tiempos geológicos, a la maduración de la materia orgánica sedimentaria y la generación de petróleos livianos e hidrocarburos gaseosos.

Otro aspecto crítico para la geoquímica orgánica es explicar como los HCs generados en la roca madre migraron a trampas de acumulación (actuales reservorios).

Existe hoy bastante acuerdo que la migración ocurrió en forma bifásica de flujo desde la roca madre (migración primaria) tanto como ducto dentro de los reservorios (migración secundaria).

Es evidente que el agua y sus especies disueltas desempeñaron un rol muy importante en los procesos geoquímicos que tuvieron lugar tanto en la migración primaria como en la secundaria.

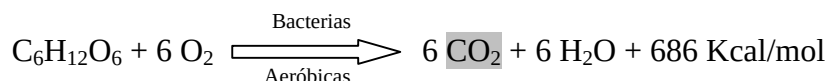
Hay varias vías por las cuales – a baja temperatura, la descomposición de la MOS permite producir HCs a velocidades mensurables. Por ejemplo, los microorganismos pueden producir metano por fermentación a baja temperatura (gas biogénico en suelos poco profundos).

Otra posibilidad es que las partículas producidas por desintegración radiactiva bombardeen los ácidos grasos escindiendo grupos carboxilos para dar residuos hidrocarbonados. Este proceso también generaría helio e hidrógeno como producto de la desintegración radiactiva, sin embargo estos no son abundantes en el gas natural.

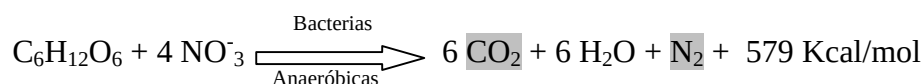
La MOS es el Kerogeno que constituye la principal fuente de hidrocarburos del subsuelo (su materia prima). Luego de entrampado el Kerogeno resulta sujeto a sucesivas transformaciones descritas por Tissot y Welter (1978) como:

Diagenesis $\longrightarrow$ Catagenesis $\longrightarrow$ Metanogenesis

La “**diagenesis**” es la etapa mas superficial, se pierde oxígeno ocluido como ácido carbónico y agua. Se generan fósiles geoquímicos o moléculas sintetizadas por los organismos vivos al momento de la depositación que serán los HCs. Se genera metano biogénico. A una velocidad de sedimentación de 30 cm. en 1.000 años, valor en general razonable, la formación de metano en el sedimento llevaría 3.000 años. Durante ese breve (geológicamente hablando) lapso se suceden reacciones químicas que afectan a la materia orgánica según el hábitat, todas con liberación de energía. Si representamos a la MOS como $C_6H_{12}O_6$, en la parte superior del sedimento donde abunda oxígeno (por aire ocluido) la reacción puede representarse por:



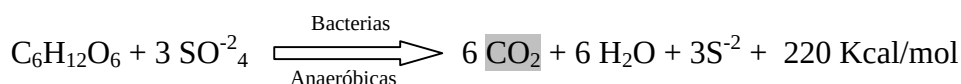
Cuando el espacio poral del sedimento se depleta en oxígeno, la materia orgánica remanente (sin oxidar) se altera anaerobicamente por bacterias:



Sin embargo, también la población bacteriana disminuye con la profundidad.

Profundidad	Población bacteriana		Ae/An
	<u>Anaeróbica (An)</u>	<u>Aeróbica (Ae)</u>	
0-3 mt.	1.160.000	74.000.000	64:1
66-68mt.	2.300	4.200	2:1

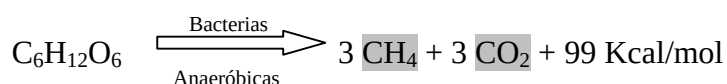
Luego, en condiciones netamente anaeróbicas la reacción posible es:



Si el suelo contiene hierro, el H_2S se fija como pirita:



La última etapa de la diagenesis temprana sucede en presencia de bacterias estrictamente anaeróbicas (metanogénicas):



La “**Catagénesis**” sucede entre 50 y 120°C, el kerógeno pierde hidrogeno como HCs livianos, se forman HCs líquidos algunos de los cuales craquean (descomponen térmicamente) a gaseosos (gas húmedo o gas saturado con HCs livianos (C₅-C₁₀)).

La “**Metagénesis**” sucede a más de 120°C y en ella se forman los HC gaseosos (gas seco).

Los Gases Combustibles.

Desde el punto de vista geoquímico, el gas natural esta constituido por mezclas de HCs esencialmente puros hasta mezclas con gases no hidrocarburos cuyos principales componentes son N₂, CO₂ y H₂S.

La composición de un GN y de la fracción más liviana del petróleo a presiones y temperaturas normales se asocia a la composición de un fluido en reservorio (Erdman).

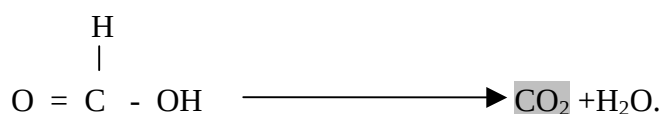
Con pocas excepciones, el metano es el compuesto más abundante en la fracción hidrocarburo del GN. En rocas antiguas que han estado sujetas a muy altas presiones y temperaturas el metano es excluyente. Aunque la fuente casi obvia del metano puede resultar ser la reducción microbiológica de las MOS y quizás del CO₂, tal reducción esta limitada por la profundidad debido a la formación de productos metabólicos tóxicos sin posibilidades de escape y por la disminución del hábitat poral (georeactor) para los procesos. Recordemos por ejemplo que ciertas fermentaciones como la de la cebada se detienen por adición de CO₂ al sistema (intoxicación fermentativa).

Los grupos aminoácidos son los bloques constitutivos de las proteínas, constituyentes esenciales de todos los organismos. Se degradan muy lentamente aunque en millones de años lo hacen extensivamente. Su alta concentración en la MOS los convierte en fuente de C₁-C₅ y N₂.

La fotosíntesis de la clorofila produce alcoholes (metanol, etanol) como fuente potencial de hidrocarburos. Sin embargo la decarboxilacion de los ácidos carboxílicos (grasos) como mecanismo final [la destrucción de los esteres (reacción ácido-alcohol) es una de las etapas intermedias] ha sido el mecanismo favorito de discusión sobre la génesis del GN. Se trata de la conversión de los grupos carboxilatos (sales sodidas y calcicas de los ácidos) a hidrocarburos gaseosos según la reacción:



Luego, el ácido acético produce metano, el propionico etano y así sucesivamente. El primer ácido (C₁) es el formico que solo produce CO₂:



Como producto de la hidrólisis de los esteres, grandes cantidades de ácidos grasos entran al sedimento y luego se decarboxilan total o parcialmente. En la naturaleza pocas reacciones llegan a

ser completas, es por ello que en las aguas de formación están presentes ácidos grasos en concentraciones variables.

Existen evidencias que indican que los HCs de bajo peso molecular generados durante la transformación de los ácidos grasos, puede contribuir a la fracción C₅ – C₁₂ del gas natural (en aguas de formación se han reportado ácidos carboxílicos de hasta 30 átomos de carbono).

El modelo zonal de los procesos microbiológicos se limita a 1 Km. bajo tierra. (unos 40° C). Con un entrapamiento más profundo se alcanzan temperaturas en las cuales la descarboxilación térmica puede generar HCs. Los efectos de la presión son relevantes en cuanto a la migración pero no lo son tanto en cuanto a la génesis de los HCs.

Compuestos de azufre en el Gas Natural.

Las cuatro principales fuentes de compuestos de azufre en los hidrocarburos son:

1. La reducción termoquímica de los sulfatos inorgánicos o del azufre elemental (GN con más de 10% de H₂S).
2. La descomposición térmica del azufre orgánico existente en kerógeno/petróleo bajo la forma de heterocompuestos.
3. La reducción de sulfatos por bacterias (GN con menos de 5% de H₂S y temperaturas inferiores a 80 °C).
4. La hidrólisis ácida de sulfuros metálicos, particularmente de hierro. El CO₂ disuelto baja en pH del agua hasta cerca de 4 y esta lixivia (lava) la pirita según la reacción:



Por estudios isotópicos se han comprobado que el H₂S de los reservorios someros proviene de la reducción microbiológica de sulfatos del agua y biodegradación de la materia orgánica.

En rocas evaporíticas profundas el origen del H₂S es por reducción termoquímica.

El Nitrógeno en el GN

La cuenca Rotliegend de Europa Central se extiende desde Gran Bretaña (sur del Mar del Norte) hasta Polonia a lo largo de 1500 Km. y con espesor del 300 mts, es una secuencia de evaporitas, rocas volcánicas y clásticas. Su contenido en gases no combustibles es:

H₂S: 0% CO₂: <1% N₂: 20-80% He: 0,1-0,3% Hg: 1-4 mg./m³

De su estudio hemos extraído las consideraciones generales al contenido de N₂ que abajo se mencionan. Se ha observado que el contenido de CH₄ decrece mientras que el N₂ crece permaneciendo estable el CO₂. El helio acompaña el crecimiento del nitrógeno.

Nota: El He se encuentra usualmente asociado con depósitos de uranio, es un producto de desintegración radioactiva de las cadenas de uranio y torio, dos precursores naturales.

La presencia del N₂/He en el GN esta asociada a la carbonización (coalification) de los hidrocarburos.

El grado de carbonización puede expresarse como FCC (fixed carbon content) donde:
FCC = 100- materia volátil en %

El N₂ parece liberarse en forma constante pero en pequeñas cantidades a través de un gran rango de carbonización. La generación de nitrógeno es inversa a la generación de metano.

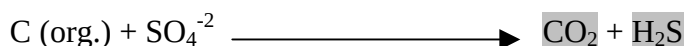
Al comienzo, los % de N₂ del GN son relativamente insignificantes pero aumentan cuando FCC > 95, esto es cuando la generación de CH₄ se reduce.

Además del carbono y la materia carbonosa desplazada en el medio sedimentario, el N₂ parece también ser generado a partir de compuestos de nitrógeno y de inclusiones en rocas arcillosas durante la diagenesis tardía.

El CO₂ en el GN

Además de la descarboxilación de los ácidos orgánicos ya citada otro mecanismo postulado de generación de CO₂ es la reacción química del ácido clorhídrico (HCl) procedente del magma con calizas paleozoicas.

En reservorios poco profundos se ha propuesto que el CO₂ es generado, al menos en parte por la oxidación bacteriana de la materia orgánica por iones tales como el sulfato como fuente de oxígeno.



La temperatura de transición de 80°C puede resultar razonable como limite máximo de actividad bacteriana.

Una fuente alternativa es la descomposición térmica de los estratos carbonáticos.



El Análisis Isotópico para el Estudio del Origen del gas Natural

La medición de las concentraciones de isótopos estables ha permitido ajustar el análisis de los constituyentes del GN además de contribuir a la geoquímica del mismo.

Brevemente, la principal ventaja del análisis de isótopos estables es que acompañan a los procesos de migración sin alterarse mayormente por reacciones químicas con el medio rocoso y los fluidos.

Así como los '50 la geoquímica orgánica clarifico muchas cuestiones mediante el empleo de GC, otra técnica contemporánea que recientemente ha aportado mucha información acerca de la geoquímica del GN en su estudio por MS (espectrometría de masas) o GC-MS (cromatografía gaseosa acoplada con detector de masas).

Estas técnicas permiten separar los componentes del GN por peso molecular y luego determinar su relación isotópica (el lector encontrará una introducción al análisis de isótopos ambientales en la referencia ⁶).

El GN de los mayores yacimientos de gas del mundo ^(9,10) está siendo estudiado por las técnicas citadas para arrojar luz al origen geoquímico de sus compuestos.

Conclusiones

1. Los modelos geoquímicos sobre el origen del gas natural parecen estar menos maduros que los existentes para el petróleo.
2. En síntesis, los principales compuestos del gas natural parecen tener su origen geoquímico en:

Hidrocarburos:

- Decarboxilación de Ácidos Grasos

No Hidrocarburos:

CO₂:

- Decarboxilación de Ácidos Grasos
- Reacción ácido clorhídrico magmático con calizas
- Oxidación bacteriana
- Descomposición térmica de carbonatos

H₂S:

- Reducción bacteriana de sulfatos.
- Reducción termoquímica.

N₂:

- Existencia de niveles carbonosos (alto N₂).
- Transformación de aminoácidos y nitratos durante la diagénesis y el metamorfismo.
- Entrampamiento de aire fósil (bajo N₂).

Referencias Consultadas

- (1) Nota Técnica N° 37 – GPA S.R.L. – Daño de formación por Bacterias.
- (2) Nota Técnica N° 2 – GPA S.R.L. – El Rol de los Ácidos Orgánicos en la Corrosión de Pozos de Gas.
- (3) Gas Tips – GRI Winter 2000 Vol 6 N°1
- (4) Nota Técnica N° 22 – GPA S.R.L. – El Azufre y sus Compuestos: Implicancia de su Presencia en la Industria.
- (5) M Lutz y Otros. Geological Factors Controlling Rotliengend. Gas Accumulations in Mid European Basin. 9° WPC (1975), 2, 93/103.
- (6) Nota Técnica N° 21 – GPA S.R.L. – Análisis de Isótopos Ambientales.
- (7) Nota Técnicas N° 16 – GPA S.R.L. – Tenorm, de donde provienen, que son y como afectan al medio ambiente.
- (8) E. Curci y otros – Compuestos de azufre en crudos, aguas y gases: Origen, medición e importancia. IAPG – Congreso de Producción 2000 – Iguazu.

- (9) Geochemical Characteristics and Oriyen of Natural Gas and Thermochemical. Sulphate Reduction in Ordovician Carbonates in the Ordos Basin. China.
Chun fang Cai y otros – Jour Pet Science and Engineerig 48 (2005) 290-296.
- (10) Geochemistry and Origin of the World's Largest Gas Field from Perssin Grulf, Iran Jafar Aali y otros - Jour Pet Science and Engineerig 50 (2006) 161-175

Antecedentes de los Expositores

José Alberto Lijo – Ingeniero Mecánico UTN; Postgrado UBA Ing. En Petróleo.- Trabajó ocho años en Yacimientos Petrolíferos Fiscales en el área de Termodinámica de Fluidos (PVT). En análisis de fluidos de reservorio se desempeñó once años en Inlab S.A. estando también a cargo del servicio de toma de muestra. Trabajó en Operaciones Especiales Argentina S.A. donde estuvo a cargo de mediciones físicas por cuatro años. En 1994 constituye GPA Estudios y Servicios Petroleros S.R.L., empresa de servicios de toma de muestra, análisis y consultoría para gas petróleo y agua en la industria petrolera, donde actualmente se desempeña como socio gerente. Docente de Fluidos de Reservorio en Postgrado UBA.

Juan Carlos Sotomayor – Trabajo ocho años en Yacimientos Petrolíferos Fiscales –DID M. y G. De Explotación entre 1970 y 1978, en las áreas de Estimulación y Recuperación Asistida (procesos inmiscibles). Desde 1978 a 1989 se desempeño en Inlab S.A., como encargado del análisis de aguas, petróleos y como coordinador de servicios geológicos. Entre 1989 y 1994 ocupó el cargo de supervisor del servicio analítico de campo en Operaciones Especiales Argentinas S.A. En 1994 constituye GPA Estudios y Servicios Petroleros S.R.L., empresa de servicios de toma de muestra, análisis y consultoría para gas, petróleo y agua, en la industria petrolera, donde actualmente se desempeña como socio gerente...