



HAL
open science

Estudio de las propiedades de adsorción – desorción de gases en los sistemas petroleros no convencionales en México y su aplicación al modelo cinético de generación de hidrocarburos

Juan José Enciso Cárdenas

► **To cite this version:**

Juan José Enciso Cárdenas. Estudio de las propiedades de adsorción – desorción de gases en los sistemas petroleros no convencionales en México y su aplicación al modelo cinético de generación de hidrocarburos. Earth Sciences. Université de Lorraine, 2015. Español. NNT : 2015LORR0220 . tel-01754483

HAL Id: tel-01754483

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754483v1>

Submitted on 30 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse
Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine
En Géosciences

Par Juan Josué ENCISO CÁRDENAS

“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN – DESORCIÓN DE GASES EN
LOS SISTEMAS PETROLEROS NO CONVENCIONALES EN MÉXICO Y SU
APLICACION AL MODELO CINÉTICO DE GENERACIÓN DE HIDROCARBUROS”

Soutenance publique le 24 Septembre 2015

Membres du Jury:

Directeur de thèse :	M. Luis MARTINEZ	Professeur, Université de Lorraine, Nancy France.
	M. Manuel LEMOS DE SOUSA	Professeur, Univesidade Fernando Pessoa, Porto Portugal.
	M. Luis Fernando CAMACHO	Professeur, Universidad Autónoma de Coahuila, Mexique.
Examineurs:	Mme. Cristina RODRIGUES	Professeur, Univesidade Fernando Pessoa, Porto Portugal.
	M. Jacques PIRONON	Directeur de Recherche CNRS.
Rapporteurs:	M. German MONTES	Professeur, Université J. Fourier, Grenoble France.
	M. Eduardo GONZALEZ	Professeur UNAM, Mexique.
Invités:	Mme. Laura HERNANDEZ	Directrice de Recherche CICY, Mexique.
	Mme. Bertha OCEGUERA	PEMEX, Mexique.



Thèse
Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine
En Géosciences

Par Juan Josué ENCISO CÁRDENAS

“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN – DESORCIÓN DE GASES EN
LOS SISTEMAS PETROLEROS NO CONVENCIONALES EN MEXICO Y SU
APLICACION AL MODELO CINETICO DE GENERACION DE HIDROCARBUROS”

Soutenance publique le 24 Septembre 2015

Membres du Jury:

Directeur de thèse :	M. Luis MARTINEZ	Professeur, Université de Lorraine, Nancy France.
	M. Manuel LEMOS DE SOUSA	Professeur, Univesidade Fernando Pesa, Porto Portugal.
	M. Luis Fernando CAMACHO	Professeur, Universidad Autónoma de Coahuila, Mexique.
Examineurs:	Mme. Cristina RODRIGUES	Professeur, Univesidade Fernando Pesa, Porto Portugal.
	M. Jacques PIRONON	Directeur de Recherche CNRS.
Rapporteurs:	M. German MONTES	Professeur, Université J. Fourier, Grenoble France.
	M. Eduardo GONZALEZ	Professeur UNAM, Mexique.
Invités:	Mme. Laura HERNANDEZ	Directrice de Recherche CICY-CONACYT, Mexique.
	Mme. Bertha OCEGUERA	PEMEX-PEP, Mexique.

Para ser grande

Se entero

Nada tuyo exageres o excluyas

Se todo en cada cosa

Pon cuanto eres en lo mínimo que hagas

Por eso la luna brilla toda en cada lago

Porque alta vive.

Fernando Pessoa

DEDICATORIA

Al Universo, al Sol, la Luna y las estrellas que han brillado en mi camino.

A mis queridos padres:

Víctor Enciso Flores y San Juana Mayanin Cárdenas Fernández.

A mis queridos Abuelos:

Victoriano Enciso y Rita Flores.

Melchor Cárdenas y Hortensia Fernández.

A mis grandes amigos:

Sergio Saucedo Rodríguez.

Leandro Medina y Martha Montes.

Ricardo Ortiz.

A mis apreciables colegas:

José Abdón Gauna Arista.

Genaro de la Rosa Rodríguez.

Carlos Alberto Ramos Frausto.

Enrique de Luna Guerrero.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a Dios, creador del cielo, de la tierra y las estrellas, que bajo su ley se rige el comportamiento del universo y el desarrollo de todos los sucesos y acontecimientos que marcan nuestras vidas. Gracias por concederme los medios, las oportunidades y la fortaleza necesaria.

Agradezco profundamente a mis queridos Padres por haberme inculcado los valores más invaluables y por brindarme siempre su apoyo incondicional para lograr el más grande anhelo profesional de mi vida, por la confianza que siempre depositaron en mí para continuar con mis estudios científicos, que ahora constituyen el legado más grande que pudiera recibir y por lo cual viviré siempre agradecido.

Agradezco también de manera muy particular a mis maestros y directores de tesis, que gracias a sus conocimientos, asesorías y consejos, porque ahora hacen de mí un Investigador calificado con los más grandes principios éticos y morales.

Gracias Profesor Luis Martínez, por su confianza y por haberme ofrecido la oportunidad de trabajar bajo su supervisión, pero sobre todo quiero agradecerle su apoyo incondicional y las motivaciones que siempre me alentaron a continuar.

Gracias Dr. Luis Fernando Camacho, por sus importantes aportes y participación en este proyecto, pero sobre todo por el apoyo y la confianza depositada en mí. Porque recuerdo todo desde el principio, gracias por indicarme y hacerme ver siempre el camino más eficiente para lograr las cosas. Gracias por los consejos y por esa amistad que existe ahora.

Meu Caro Profesor Manuel Lemos de Sousa, muchas gracias por permitirme trabajar bajo su cotutela, pero lo más importante, gracias por los conocimientos y enseñanzas compartidas y por todos aquellos recorridos y memorables momentos durante mi estancia en Portugal. Podré volver y marcharme un día, pero una parte de mi espíritu, siempre mora en Oporto.

Dra. Cristina Fernanda Rodrigues Alves, gracias por haber compartido sus conocimientos y por aclarar siempre mis dudas, gracias especialmente por ayudarme a resolver los problemas durante el desarrollo de mi trabajo.

Dr. Jaques Pironon, Muchas gracias por proporcionar siempre todos los elementos necesarios para trabajar en el laboratorio Georessources y poder desarrollar mi trabajo científico.

Dr. Antonio Huertas, Gracias por su hospitalidad en el Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, pero también por mostrarnos la interesante cultura de Andalucía.

Bajo el convenio celebrado entre la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales SA de C.V. y la Universidad Autónoma de Coahuila, este proyecto fue beneficiado con el financiamiento para el desarrollo de análisis, traslados y estancias en laboratorios. Por ello Agradezco al M.C. José Antonio Lazcano Ponce, Al Dr. Alejandro Garza y al M.C. José Ángel Reyes Dávalos. Así como también al CONACYT, por haberme brindado la Beca de doctorado.

En esta etapa de mi vida, ví cosas que me sorprendieron, conocí personas con opiniones diferentes, sentí cosas que jamás había sentido, hice cosas que nunca imaginé que podía hacer. Por ello quiero dar las gracias a mis colegas y a esos amigos que fui conociendo durante el camino, a ellos y a todas las personas que siempre estuvieron presentes en los momentos más fundamentales.

Dr. Francisco de La O Burrola. Gracias por tu amistad, hoy te considero un excelente amigo y un gran colega. Recuerda siempre que todo “es parte del doctorado”.

A ellos y a todas las personas que hicieron posible cumplir mis metas mediante su incondicional apoyo, Muchas gracias...

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTOS.....	V
ÍNDICE GENERAL.....	VII
RESUMEN	1
RESUMÉ	3
RESUMO.....	5
ABSTRACT	7
RESUMEN EXTENDIDO DE LOS CAPÍTULOS I, II, III Y IV.....	9
RESUME ETENDU DES CHAPITRES I, II ET III.....	19
RESUMO ALARGADO DOS CAPÍTULOS I, II, III Y IV.....	29
EXTENDED ABSTRACT OF THE CHAPTERS I, II, III Y IV	39
OBJETIVOS	49

CAPÍTULO I

1.- INTRODUCCIÓN	51
1.1.- INTRODUCCIÓN A LOS RESERVIOS NO CONVENCIONALES	53
1.1.1.- COAL BED METHANE (CBM).....	54
1.1.2.- SHALE GAS.....	56
2.- SECUESTRO Y ALMACENAMIENTO DE CO ₂	61
2.1.- PANORAMA MUNDIAL DEL CO ₂ Y LA IMPORTANCIA DE SU ALMECENAMIENTO.....	65
2.2.- TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO ₂	67
2.3.- TECNOLOGÍAS DE TRANSPORTE DE CO ₂	69
2.4.- ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO ₂	71
3.- GEOLOGÍA DE LAS CUENCAS DE ESTUDIO	75
3.1.- CUENCA DE SABINAS	77
3.1.1.- LOCALIZACIÓN DE LA CUENCA DE SABINAS	79
3.1.2.- GEOLOGÍA DE LA CUENCA DE SABINAS	80
3.1.3.- HISTORIA TECTÓNICA DE LA CUENCA DE SABINAS	81
3.1.4.- VULCANISMO EN LA CUENCA DE SABINAS	92
3.1.5.- ESTRATIGRAFÍA DE LA CUENCA DE SABINAS	95
3.2.- CUENCA DE CHIHUAHUA.....	117

3.2.1.- LOCALIZACIÓN DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	118
3.2.2.- GEOLOGÍA A DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	119
3.2.3.- HISTORIA TECTÓNICA DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	119
3.2.4.- VULCANISMO DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	121
3.2.5.- ESTRATIGRAFÍA DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	124
4.- GENERALIDADES Y ASPECTOS TEÓRICOS	145
4.1.-MATERIA ORGÁNICA SEDIMENTARIA	147
4.1.1.- ORIGEN DE LA MATERIA ORGÁNICA.....	147
4.1.2.- EL KERÓGENO, COMPOSICIÓN Y NATURALEZA.	147
4.1.3.- TIPOS DE KERÓGENO.....	149
4.1.4.- EVOLUCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.....	152

CAPÍTULO II

5.- TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS.....	159
5.1.- PROCEDIMIENTO ANALÍTICO GENERAL	161
5.1.1.- ANÁLISIS PRIMARIOS	161
5.1.2.- ANÁLISIS ELEMENTAL	161
5.1.3.- ANÁLISIS DE PETROGRAFÍA ORGÁNICA.	162
5.1.4.- PIROLISIS ROCK-EVAL®6.....	165
5.1.5.- ANÁLISIS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN.	166
5.1.6.- MODELADODE CUENCAS.....	171
6.- METODOLOGÍA ANALÍTICA Y EXPERIMENTAL DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN	173
6.1.- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.	175
6.2.- METODOLOGÍA DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN	181
7.- ANÁLISIS Y RESULTADOS	197
7.1.- MUESTREO	200
7.2.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	203
7.2.1.-ANÁLISIS INMEDIATO Y ELEMENTAL	203
7.2.2.- ANÁLISIS PETROGRÁFICO	209
7.2.3.-ANALISIS ROCK-EVAL®6.....	212
7.3.- SELECCIÓN DE MUESTRAS PARA INYECCIÓN DE GAS.....	218
7.4.- ANÁLISIS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE GAS.....	220
7.5.- ANÁLISIS POSTERIORES A LA ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE GAS	221
7.5.1.- PIROLISIS ROCK-EVAL®6.....	221
8.- MODELIZACIÓN E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	223

8.1.- MODELADO NUMÉRICO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE LA CUENCA DE SABINAS.....	226
8.2.- MODELADO NUMÉRICO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.	233
8.3.- INTERPRETACIÓN DE LA ADSORCIÓN/DESORCIÓN	236
8.3.1 CUENCA DE SABINAS	237
8.3.2.- CUENCA DE CHIHUAHUA.....	245
8.4.-BALANCE DE MATERIA	252
8.4.1.- ESTIMACIÓN DE “GAS-IN-PLACE” PARA MANTOS DE CARBÓN, CUENCA SABINAS	256
8.4.2.- ESTIMACIÓN DE “GAS-IN-PLACE” PARA SHALE GAS, CUENCA DE CHIHUAHUA	259
8.5.- MODELADO PETROMOD®1D Y 2D.....	264
8.5.1.- PARÁMETROS DEL MODELADO	264
8.5.2.- MODELADO PETROMOD®1D.....	276
8.5.3.- MODELADO 2D	291
8.5.4.- ANÁLISIS COMPARATIVO	308

CAPÍTULO III

9.- CONCLUSION GENERAL, PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	313
9.1.- CONCLUSIÓN GENERAL	315
9.1.1.- TÉCNICA DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE GAS	316
9.1.2.- EL CASO DE ESTUDIO DE LA CUENCA DE SABINAS Y LA CUENCA DE CHIHUAHUA.	316
9.1.3.- MODELADO PETROMOD®	319
9.2.- PERSPECTIVAS.....	325
9.3.-RECOMENDACIONES	326
10.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	327
11.- ANEXOS	363
11.1.- HISTOGRAMAS DE LA CUENCA DE SABINAS	365
11.2.- HISTOGRAMAS DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA	366
11.3.- FOTOGRAFÍAS PETROGRÁFICAS DE LA CUENCA DE SABINAS	367
11.4.- FOTOGRAFÍAS PETROGRÁFICAS DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	374
11.5.- PRESIONES DE ISOTERMAS DE LA CUENCA DE SABINAS	377
11.6.-PRESIONES DE ISOTERMAS DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	384
12.- PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES.....	387
12.1.- PUBLICACIONES	389
12.2.- COMUNICACIONES	389

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. FORMACIONES GEOLÓGICAS CONSIDERADAS: YACIMIENTOS/RESERVAS DE HIDROCARBUROS. (ICCP 2005)	72
FIGURA 2. MECANISMOS DE RETENCIÓN DE CO₂ EN FUNCIÓN DEL TIEMPO. (ICCP 2005).....	74
FIGURA 3: LOCALIZACIÓN DE LAS CUENCAS CARBONÍFERAS DE COAHUILA, MÉXICO (CHÁVEZ-CABELLO, 2005).	79
FIGURA 4. EVOLUCIÓN GEOLÓGICA DEL NORTE DE MÉXICO REPRESENTADO MEDIANTE SECCIONES ESTE-OESTE. LA CUENCA DEL GOLFO DE MÉXICO A PARTIR DEL JURÁSICO TARDÍO ACTUÓ COMO UN MARGEN PASIVO. (MODIFICADO DE GOLDHAMMER, 1999, TOMADO DE CHÁVEZ-CABELLO, 2005).	83
FIGURA 5. CONFIGURACIÓN ESTRUCTURAL DE LA CUENCA DE SABINAS DURANTE EL JURÁSICO MEDIO. TOMADO DE EGUILUZ DE ANTUÑANO (2001).	85
FIGURA 6. SECCIONES GEOLÓGICAS IDEALIZADAS QUE SINTETIZAN LOS EVENTOS MAGMÁTICOS Y TECTÓNICOS MÁS IMPORTANTES EN LOS ÚLTIMOS 115 MA PARA EL NORTE DE MÉXICO. NÓTESE QUE LA LÍNEA DE SECCIÓN FUE DESPLAZADA POR LA CREACIÓN DEL GOLFO DE CALIFORNIA. A) 115-80 MA, B) 80-46 MA, C) 46-32 MA Y D) 32-0 MA. ABREVIACIONES: FMS, FALLA MOJAVE-SONORA; FSM, FALLA SAN MARCOS; FLB, FALLA LA BABIA. TOMADO DE CHÁVEZ-CABELLO, (2005).....	86
FIGURA 7. CONTINUACIÓN. LEYENDA COMO EN A Y B DE ESTA MISMA FIGURA. TOMADO DE CHÁVEZ-CABELLO, (2005).	87
FIGURA 8. DISTRIBUCIÓN REGIONAL QUE MUESTRA LOS RELIEVES Y LAS EDADES DE LAS ROCAS QUE AFLORAN EN EL NOROESTE DE MÉXICO. ABREVIACIONES; CS, CUENCA DE SABINAS; SMO, SIERRA MADRE ORIENTAL. LA ESCALA DE TIEMPO MUESTRA EN TONOS DE COLORES, LAS EDADES DE LAS ROCAS. TOMADO DE CAMACHO-ORTEGÓN (2009).	88
FIGURA 9. LOCALIZACIÓN DE LOS SISTEMAS DE FALLAS EN LA CUENCA DE SABINAS. ABREVIACIONES; A&F, MINAS ALICIA Y FÁCIL; BB, CUENCA DE BURGOS; BSA, ARCHIPIÉLAGO BURRO-SALADO; CB, BLOQUE DE COAHUILA; LBF, FALLA LA BABIA; LSPI, ISLA LAMPAZOS-SABINAS-PICACHO; LP, CUENCA LA POPA; MSM, MEGA-FALLA MOJAVE - SONORA; MTY, CIUDAD DE MONTERREY; ISLA LA MULA; MVI, CIUDAD MONCLOVA; MUI, ISLA MONCLOVA; PA, CUENCA DE PARRAS; PB, BLOQUE PIRINEO; PNB, CUENCA DE PIEDRAS NEGRAS; S, CIUDAD SALTILLO; SA, MINA SAN AGUSTÍN; SB, CIUDAD SABINAS; SMF, FALLA DE SAN MARCOS; 4C, MINA CUATRO CIÉNEGAS. TOMADO DE CAMACHO-ORTEGÓN (2009).....	89
FIGURA 10. MODELO DIGITAL DE ELEVACIÓN DE LA PORCIÓN CENTRAL DE COAHUILA. SE APRECIA LA TRANSICIÓN ENTRE LAS PROVINCIAS MORFOTECTÓNICAS DE LA SIERRA MADRE ORIENTAL Y LA PLANICIE COSTERA DEL GOLFO (ESQUINA SUPERIOR DERECHA). ABREVIATURAS: CVLE= CAMPO VOLCÁNICO LAS ESPERANZAS; SSR= SIERRA SANTA ROSA; SO= POTRERO DE OBAYOS; SEA= SIERRA EL AZUL; PM= POTRERO DE MENCHACA. TOMADO DE VALDEZ-MORENO (2001).	92
FIGURA 11. MAPA GEOLÓGICO SIMPLIFICADO DEL CAMPO VOLCÁNICO LAS ESPERANZAS. EN ÉL SOLO SE RESALTAN LAS ROCAS Y DEPÓSITOS DEL TERCIARIO TARDÍO Y DEL CUATERNARIO. EN LA REGIÓN OCCIDENTAL LA DISTRIBUCIÓN DE LOS DERRAMES DE LAVA SUGIERE QUE FUERON EXTRAVASADOS POR FISURAS UBICADAS EN EL BORDE DE LA SIERRA DE SANTA ROSA. LOS VOLCANES DE LA REGIÓN ORIENTAL TIENEN LA MORFOLOGÍA DE ESCUDOS DE LAVA; LOS PUNTOS DE EMISIÓN ESTÁN MARCADOS POR CONOS CINERÍTICOS PEQUEÑOS QUE AÚN SON FÁCILMENTE RECONOCIBLES. TOMADO DE VALDEZ-MORENO (2001).	93
FIGURA 12. A) MODELO DE ELEVACIÓN DIGITAL DE LA REGIÓN DE OCAMPO, COAH. SE MUESTRA LA LOCALIZACIÓN DE LOS BASALTOS ALCALINOS Y LA CARRETERA QUE UNE A LA VILLA DE OCAMPO COAHUILA (VO) CON CUATRO CIÉNEGAS COAHUILA. B) ESQUEMA GEOLÓGICO DE LA PORCIÓN OCCIDENTAL DEL CVO. C) ALINEAMIENTO DE CONOS CINERÍTICOS, (MODIFICADO DE INEGI, 1975). TOMADO DE VALDEZ-MORENO (2001).	94

FIGURA 13. COLUMNA ESTRATIGRÁFICA DE LA CUENCA DE SABINAS (SGM, 2011).....	95
FIGURA 14. LOCALIZACIÓN Y UBICACIÓN DE LAS CUENCAS DE CHIHUAHUA, MÉXICO. TOMADO DE DE LA O BURROLA (2014)	118
FIGURA 15. A. MUESTRA LA FÁBRICA ESTRUCTURAL PRE-JURÁSICA Y LA EXTENSIÓN DEL OCÉANO JURÁSICO; B. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA COMO UNA CUENCA PULL-APART.	119
FIGURA 16. ETAPA DEL MAGMATISMO CALCOALCALINO DURANTE EL OLIGOCENO (HERNANDEZ, 2003)	123
FIGURA 17. ETAPA CUENCAS Y SIERRAS DURANTE EL OLIGOCENO-MIOCENO (HERNANDEZ, 2003).....	123
FIGURA 18. COLUMNA ESTRATIGRÁFICA DE LA CUENCA CHIHUAHUA, (HERNÁNDEZ ET AL., 2003) MODIFICADA EN ESTE TRABAJO.....	124
FIGURA 19. COMPOSICIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA EN ROCAS SEDIMENTARIAS, TISSOT Y WELTE (1978). 148	
FIGURA 20. EVOLUCIÓN DE LAS RELACIONES ATÓMICAS O/C Y H/C, DE LOS DIFERENTES TIPOS DE KERÓGENO (TIPOS I, II, III Y IV), EN EL DIAGRAMA DE MODOFOCADO DE VAN KREVELEN (1961). LAS ETAPAS DE EVOLUCIÓN MUESTRAN LOS PRINCIPALES CAMBIOS Y PRODUCTOS GENERADOS EN LA TRANSFORMACIÓN DE HIDROCARBUROS NO GASEOSOS, PETRÓLEO, GAS HÚMEDO. EL KERÓGENO PIERDE PRINCIPALMENTE OXÍGENO A MEDIDA QUE LIBERA CO₂ Y H₂O; POSTERIORMENTE, COMIENZA A PERDER MÁS HIDRÓGENO CONFORME LIBERA HIDROCARBUROS (TOMADO DE KEVIN MCCARTHY ET ALL., 2011).	151
FIGURA 21. EVOLUCIÓN PARA LA FORMACIÓN DE HIDROCARBUROS. MODIFICADO DE TISSOT Y WELTE (1978).	154
FIGURA 22. MICROSCOPIO CON FOTÓMETRO PARA REFLECTANCIA. TOMADO DE ROBERT (1983).....	163
FIGURA 23. PRINCIPIO DE UN EQUIPO ROCK-EVAL II. TOMADO DE ESPITALIÉ (1983), Y DIAGRAMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO ANALÍTICO DE LAS DIFERENTES FRACCIONES ANALIZADAS PARA LA MATERIA ORGÁNICA TOTAL, CORRESPONDIENTES A LOS PARÁMETROS DE SALIDA DE UN ROCK EVAL 6, MODIFICADO DE ESPITALIÉ (1983) POR LAFARGUE ET AL., (1988).....	166
FIGURA 24. FOTOGRAFIA DEL INSTRUMENTODE MEDICIÓN DE MHC. FACULDADE DE CIENCIAS DE LA UNIVESIDADE DO OPORTO PORTUGAL. 1. BAÑO DE AGUA; 2. DESECADORES; 3. TRANSDUCTOR DE PRESIÓN; 4. VALVULAS DE CONEXIÓN; 5. TERMOSTATO; 6. SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS; 7. TERMOPAR; 8. TUBO DE ALIMENTACIÓN DE LA BOMBA DE VACÍO; 9. SOLUCIÓN SATURADA DE SULFATO DE POTASIO.....	181
FIGURA 25. FOTOGRAFIA DE INSTRUMENTO DE MEDICION DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN POR EL MÉTODO TERMO-VOLUMÉTRICO. UNIVERSIDADE FERNANDO PESSOA.	182
FIGURA 26. CALIBRACIÓN DE VACÍOS CON GAS HELIO A UNA TEMPERATURA PROMEDIO DE 35°C.	183
FIGURA 27. CALIBRACIÓN DE VOLUMEN CON GAS HELIO A UNA TEMPERATURA PROMEDIO DE 35°C.	183
FIGURA 28. CALIBRACIÓN DE LA MUESTRA CON GAS HELIO A UNA TEMPERATURA PROMEDIO DE 35°C.	184
FIGURA 29. PROCESO DE ESTABILIZACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE GAS METANO A UNA TEMPERATURA PROMEDIO DE 35°C.....	185
FIGURA 30. PROCESO DE ESTABILIZACIÓN DE LA DESORCIÓN DE GAS METANO A UNA TEMPERATURA PROMEDIO DE 35°C.....	186
FIGURA 31. FACTOR NATURAL DE COMPRESIBILIDAD DE LOS GASES (KATZ ET AL 1959).	192
FIGURA 32. ESQUEMA GRAFICO DE VOLUMEN DE GAS ADSORBIDO VS PRESIÓN.	193
FIGURA 33. LOCALIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE LAS CUENCAS DE SABINAS Y CHIHUAHUA.	200
FIGURA 34. INTERFACE DEL PROGRAMA PARA NORMALIZAR PONDERALMENTE LOS PORCENTAJES DE CARBONO, HIDRÓGENO Y OXÍGENO DEL KERÓGENO	205
FIGURA 35. RELACIONES H/C Y O/C CORREGIDAS DE LA CENIZA Y LA HUMEDAD TOMANDO EN CONSIDERACIÓN LA COMPOSICIÓN MACERAL INICIAL, PARA LA CUENCA DE SABINAS.....	207

FIGURA 36. RELACIONES H/C Y O/C CORREGIDAS DE LA CENIZA Y LA HUMEDAD TOMANDO EN CONSIDERACIÓN LA COMPOSICIÓN MACERAL INICIAL, PARA LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	208
FIGURA 37. FOTOGRAFÍAS A EN LUZ REFLEJADA Y B EN LUZ FLUORESCENTE DE LA MUESTRA MUPO-01 DE LA CUENCA DE SABINAS.....	211
FIGURA 38. FOTOGRAFÍAS A EN LUZ REFLEJADA Y B EN LUZ FLUORESCENTE DE LA MUESTRA LAJ-01 DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	212
FIGURA 39. DIAGRAMA PSEUDO VAN KREVELEN PARA LOS CARBONES DE LA CUENCA DE SABINAS. ANÁLISIS COMPLEMENTARIOS NOS PERMITEN AFINAR ESTA INTERPRETACIÓN, EL AMBIENTE DE DEPÓSITO ES TIPO DELTAICO, Y LA COMPOSICIÓN PETROGRÁFICA INDICA QUE LA COMPOSICIÓN PRINCIPAL O DOMINANTE ES DE TIPO III, CON PREDOMINIO DE VITRINITA.....	215
FIGURA 40. DIAGRAMA PSEUDO VAN KREVELEN PARA LOS CARBONES DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA. ANÁLISIS COMPLEMENTARIOS NOS PERMITEN AFINAR ESTA INTERPRETACIÓN, EL AMBIENTE DE DEPÓSITO ES TIPO DELTAICO, Y LA COMPOSICIÓN PETROGRÁFICA INDICA QUE LA COMPOSICIÓN PRINCIPAL O DOMINANTE ES DE TIPO III, CON PREDOMINIO DE VITRINITA.....	217
FIGURA 41. GRÁFICA DE COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ EN LA MUESTRA ESB-01 DE LA CUENCA DE SABINAS.....	226
FIGURA 42. GRÁFICA DE COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ EN LA MUESTRA OAS-01 DE LA CUENCA DE SABINAS.....	227
FIGURA 43. GRÁFICA DE COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ EN LA MUESTRA BALUARTE-01 DE LA CUENCA DE SABINAS.....	228
FIGURA 44. GRÁFICA DE COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ EN LA MUESTRA TITA-01 DE LA CUENCA DE SABINAS.....	229
FIGURA 45. GRÁFICA DE COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ EN LA MUESTRA MEZ-01 DE LA CUENCA DE SABINAS.....	230
FIGURA 46. GRÁFICA DE COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ EN LA MUESTRA MUPO-01 DE LA CUENCA DE SABINAS.....	231
FIGURA 47. GRÁFICA DE COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ EN LA MUESTRA OBAY-01 DE LA CUENCA DE SABINAS.....	232
FIGURA 48. GRÁFICA DE COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ EN LA MUESTRA ING-01 DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	233
FIGURA 49. GRÁFICA DE COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ EN LA MUESTRA JAS-07 DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	234
FIGURA 50. GRÁFICA DE COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ EN LA MUESTRA LAJ-01 DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	235
FIGURA 51. GRÁFICA COMPARATIVA DEL COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ DELAS MUESTRAS TITA-01 Y OBAY-01 DE LA CUENCA DE SABINAS.....	240
FIGURA 52. GRÁFICA COMPARATIVA DEL COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ DELAS MUESTRAS MUPO-01 Y OAS-01 DE LA CUENCA DE SABINAS.....	242
FIGURA 53. GRÁFICA COMPARATIVA DEL COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ DELAS MUESTRAS ESB-01 Y BALUARTE DE LA CUENCA DE SABINAS.....	244
FIGURA 54. GRÁFICA COMPARATIVA DEL COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ DELAS MUESTRAS MUPO-01, MEZ-01, TITA-01, ESB-01, OAS-01, OBAY-01 Y BALUARTE DE LA CUENCA DE SABINAS.....	245
FIGURA 55. GRÁFICA COMPARATIVA DEL COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH ₄ DELAS MUESTRAS ING-01, JAS-07 Y LAJ-01 DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	247

FIGURA 56. GRÁFICA COMPARATIVA DEL COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH₄ DELAS MUESTRAS ING-01 Y JAS-07 DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.	248
FIGURA 57. GRÁFICA COMPARATIVA DEL COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CH₄ DELAS MUESTRAS ING-01, JAS-07 Y LAJ-01 DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.	250
FIGURA 58. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA EFICIENCIA DEL TAMAÑO DE UNA PARTÍCULA (PASSEY, 2012).	251
FIGURA 59. INTERACCIÓN DE FLUIDOS CON EL GAS ADSORBIDO EN LA MATERIA ORGÁNICA (PASSEY 2012) 251	251
FIGURA 60. EFECTO DE LA PRESIÓN EN LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE GAS. TOMADA DE RODRIGUES 2002 Y MODIFICADA EN ESTE TRABAJO.	253
FIGURA 61. EJEMPLO DE ISOTERMA DE ADSORCIÓN. TOMADA DE RODRIGUES 2002 Y MODIFICADA EN ESTE TRABAJO.	254
FIGURA 62. PLANO DE ISOVALORES DE GENERACIÓN DE GAS METANO PARA LA CUENCA DE SABINAS (DE LA O BURROLA, 2013).	257
FIGURA 63. PLANO DE ISOVALORES DE GENERACIÓN DE GAS METANO PARA LA CUENCA CHIHUAHUA. (DE LA O-BURROLA, 2013).	260
FIGURA 64 GRÁFICA DE COMPORTAMIENTO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CO₂ EN LA MUESTRA ING-01 DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA	262
FIGURA 65. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD EN EL METANO Y BIOXIDO DE CARBONO.	263
FIGURA66. CONSTRUCCIÓN DE FACIES LITOLÓGICAS PARA LA CUENCA DE SABINAS EN EL EDITOR DEL SOFTWARE PETROMOD®12.	266
FIGURA67. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LOS ESPESORES EROSIONADOS PARA UNA SECCIÓN DE LA CUENCA DE SABINAS DEL BLOQUE PIRINEO. EL MAPA DE ISOVALORES REPRESENTA LA EROSIÓN EN METROS. (TOMADO DE CAMACHO-ORTEGÓN 2009).	267
FIGURA 68. PALEOTEMPERATURA DE SUPERFICIE EN FUNCIÓN DE LA LATITUD DESDE EL CARBONÍFERO HASTA EL Terciario (WIGRALA, 1989).LOS COLORES REPRESENTAN LA VARIACIÓN DE LAS ISOTERMAS, EN CURSO DEL TIEMPO DE ACUERDO A LA LATITUD. LA ESCALA DE TEMPERATURA ESTA DEFINIDA EN °C. LA LÍNEA NEGRA INDICA LA EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA EN LA INTERFASE AGUA-SEDIMENTO, PARA NORTE AMERICA LATITUD 27° NORTE (UBICACIÓN GEOGRÁFICA ACTUAL DE LA CUENCA DE SABINAS).	269
FIGURA69.MODELO DE LA EVOLUCIÓN DEL FLUJO DE CALORPROPUESTO PARA LA CUENCA DE SABINAS, MENETRIER, (2005).	270
FIGURA 70. ECUACIÓN DE ARRENIUS PARA EL CALCULO DE LAS ENERGIAS DE ACTIVACIÓN EN PETROMOD®12	271
FIGURA 71. MODELOS CINETICOS PARA KERÓGENOS DE TIPO I, II Y III PROPUESTOS POR BEHAR ET AL (1997) EN PETROMOD®12.	272
FIGURA 72. ECUACIONES PARA LE CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE ADSORCIÓN (CADS) Y EL FACTOR DE ADSORCIÓN (W).	273
FIGURA 73. INTERFACE DE PROGRAMA DESARROLLADO POR MARTINEZ (2013) PARA EL CÁLCULO DE ENERGIAS DE ACTIVACIÓN.	275
FIGURA 74. CONSTRUCCIÓN DE MODELOS CINÉTICOS PARA EL KERÓGENO DE LAS FORMACIONES LA CASITA, LA PEÑA Y EAGLE FORD DE LA CUENCA DE SABINAS.	276
FIGURA 75. UBICACIÓN DE POZOS Y LÍNEAS SÍSMICAS DEL BLOQUE PIRINEO DE LA CUENCA DE SABINAS. ...	277
FIGURA 76. PARÁMETROS DE ENTRADA PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LA HISTORIA GEOLÓGICA DE SEPULTAMIENTO DEL POZO CACANAPO-101.	278

FIGURA 77. PARÁMETROS DE ENTRADA PARA LA CONSTRUCCIÓN DEL FLUJO TÉRMICO DEL POZO CACANAPO-101.....	279
FIGURA 78. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO. DE LOS POZOS CARBON-01, CACANAPO-01 Y MINERO-01.....	280
FIGURA 79. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO. DE LOS POZOS MERCED-51, HULLA-01 Y PALAU-01.	281
FIGURA 80. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO. DE LOS POZOS CACANAPO-101, MERCED-01 Y ULUA-01.	281
FIGURA 81. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO. DE LOS POZOS CACANAPO-101, MERCED-01 Y ULUA-01.	282
FIGURA 82. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO. DE LOS POZOS CACANAPO-101, MERCED-01 Y ULUA-01.	283
FIGURA 83. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO. DE LOS POZOS CACANAPO-101, MERCED-01 Y ULUA-01.	283
FIGURA 84. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO CON VISUALIZACIÓN DE LA TASA DE TRANSFORMACIÓN DEL KERÓGENO RESPECTO A LA HISTORIA DE SEPULTAMIENTO DE POZOS CARBON-01, CACANAPO-01 Y MINERO-01.....	284
FIGURA 85. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO CON VISUALIZACIÓN DE LA TASA DE TRANSFORMACIÓN DEL KERÓGENO RESPECTO A LA HISTORIA DE SEPULTAMIENTO DE POZOS MERCED-51, HULLA-01 Y PALAU-01.	285
FIGURA 86. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO CON VISUALIZACIÓN DE LA TASA DE TRANSFORMACIÓN DEL KERÓGENO RESPECTO A LA HISTORIA DE SEPULTAMIENTO DE POZOS CACANAPO-101, MERCED-01 Y ULUA-01.	286
FIGURA 87 CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO CON VISUALIZACIÓN DE LA ZONA DE HIDROCARBUROS RESPECTO A LA HISTORIA DE SEPULTAMIENTO DE LOS POZOS CARBON-01, CACANAPO-01 Y MINERO-01.....	288
FIGURA 88. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO CON VISUALIZACIÓN DE LA ZONA DE HIDROCARBUROS RESPECTO A LA HISTORIA DE SEPULTAMIENTO DE LOS POZOS MERCED-51, HULLA-01 Y PALAU-01.	289
FIGURA 89. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO CON VISUALIZACIÓN DE LA ZONA DE HIDROCARBUROS RESPECTO A LA HISTORIA DE SEPULTAMIENTO DE LOS POZOS CACANAPO-101, MERCED-01 Y ULUA-01.	290
FIGURA 90. SECCIONES SÍSMICAS DEL BLOQUE PIRINEO USADAS EN SIMULACIÓN 2D PARA LA CUENCA DE SABINAS.	291
FIGURA 91. EXTRACCIÓN DE POZOS PARA LA CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO. DE LOS POZOS CACANAPO-101, MERCED-01 Y ULUA-01.	293
FIGURA 92. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO. DE LOS POZOS CACANAPO-101, MERCED-01 Y ULUA-01.	294
FIGURA 93. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO. DE LOS POZOS CACANAPO-101, MERCED-01 Y ULUA-01.	295
FIGURA 94. SECCION SÍSMICA “LINEA A”. TASA DE TRANSFORMACIÓN ACTUAL DEL KERÓGENO PARA LAS FORMACIONES: LA GLORIA LA CASITA, Y LA PEÑA.	296
FIGURA 95. SECCION SÍSMICA “LINEA B”. TASA DE TRANSFORMACIÓN ACTUAL DEL KERÓGENO PARA LAS FORMACIONES: LA CASITA, Y LA PEÑA Y EAGLE FORD.	297

FIGURA 96. SECCION SÍSMICA “LINEA A”. TASA DE TRANSFORMACIÓN ACTUAL DEL KERÓGENO PARA LAS FORMACIONES: LA CASITA, Y LA PEÑA Y EAGLE FORD.	297
FIGURA 97. SECCION SÍSMICA “LINEA A”. ZONAS DE ACUMULACIÓN DE HIDROCARBUROS CALCULADOS EN EL MODELO GEOQUÍMICO 2D.	298
FIGURA 98. SECCION SÍSMICA “LINEA A”. ZONAS DE PRESIÓN DE PORO CALCULADOS EN EL MODELO GEOQUÍMICO 2D.	299
FIGURA 99. PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS CALCULADOS A PARTIR DE LA EVOLUCIÓN DE LA HISTORIA DE SEPULTAMIENTO. SECCIÓN SÍSMICA LINEA A.	300
FIGURA 100. SECCIÓN SÍSMICA “LINEA B”. ZONAS DE ACUMULACIÓN DE HIDROCARBUROS CALCULADOS EN EL MODELO GEOQUÍMICO 2D.	301
FIGURA 101. SECCIÓN SÍSMICA “LINEA B”. ZONAS DE PRESIÓN DE PORO CALCULADOS EN EL MODELO GEOQUÍMICO 2D.	301
FIGURA FIGURA 102. PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS CALCULADOS A PARTIR DE LA EVOLUCIÓN DE LA HISTORIA DE SEPULTAMIENTO. SECCION SÍSMICA LINEA B.	302
FIGURA 103. SECCIÓN SÍSMICA “LINEA C”. ZONAS DE ACUMULACIÓN DE HIDROCARBUROS CALCULADOS EN EL MODELO GEOQUÍMICO 2D.	303
FIGURA 104. SECCIÓN SÍSMICA “LINEA C”. ZONAS DE PRESIÓN DE PORO CALCULADOS EN EL MODELO GEOQUÍMICO 2D.	304
FIGURA 105. PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS CALCULADOS A PARTIR DE LA EVOLUCIÓN DE LA HISTORIA DE SEPULTAMIENTO. SECCIÓN SÍSMICA LINEA C.	305
FIGURA 106. PETROREPORT DE LA SECCIÓN SÍSMICA “LINEA A”.	307
FIGURA 107. PETROREPORT DE LA SECCIÓN SÍSMICA “LINEA B”.	307
FIGURA 108. PETROREPORT DE LA SECCIÓN SÍSMICA “LINEA C”.	308
FIGURA 109. SECCIÓN SÍSMICA “LINEA C”. ZONAS DE ACUMULACIÓN DE HIDROCARBUROS CALCULADOS EN EL MODELO GEOQUÍMICO 2D CON FACTORES $W= 0.75$ Y 0.68 PARA KEROGENOS TIPO II Y III RESPECTIVAMENTE.	309
FIGURA 110. PETROREPORT DE LA SECCIÓN SÍSMICA “LINEA C”.UTILZANDO FACTORES $W= 0.75$ Y 0.68 PARA KERÓGENOS TIPO II Y III RESPECTIVAMENTE.	311
FIGURA 111. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON REFLECTANCIA DE LA VITRINITA %RO. DE LOS POZOS CACANAPO-101, MERCED-01 Y ULUA-01.	320
FIGURA 112. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON TMAX DE LOS POZOS CACANAPO-101, MERCED-01 Y ULUA-01.	321
FIGURA 113. CALIBRACIÓN TERMOCINÉTICA CON TMAX DEL POZO CACANAPO-101 FACTOR $(W)= 0.92$. FACTOR $(W) = 0.68$	322
FIGURA 114. SECCIÓN SÍSMICA “LINEA A”. TASA DE TRANSFORMACIÓN ACTUAL DEL KERÓGENO.	323
FIGURA 115. SECCIÓN SÍSMICA “LINEA C”. ZONAS DE PRESIÓN DE PORO CALCULADOS EN EL MODELO GEOQUÍMICO 2D.	324
FIGURA 116. PRESIÓN DE FRACTURACION PARA LOS POZOS CACANAPO-101, MERCED-01 Y ULUA-01.	324

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. COSTOS DE TRANSPORTE POR TUBERÍA/BUQUE EN FUNCIÓN DE LA DISTANCIA (ZEP, 2011B).....	70
TABLA 2. NOMENCLATURA DE FACIES ORGÁNICAS, DEFINIDA POR PEPPER ET CORVI (1995).....	150
TABLA 3. MODELOS DE ISOTERMAS PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE GAS (YEE ET AL 1993)...	170
TABLA 4. UBICACIÓN DE LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE SABINAS.	201
TABLA 5. UBICACIÓN DE LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	202
TABLA 6. ANÁLISIS INMEDIATO Y ELEMENTAL PARA LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE SABINAS	204
TABLA 7. ANÁLISIS INMEDIATO Y ELEMENTAL PARA LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA	204
TABLA 8. ANÁLISIS PETROGRÁFICO DE LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE SABINAS	210
TABLA 9. ANÁLISIS PETROGRÁFICO DE LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA	211
TABLA 10. ANÁLISIS ROCK EVAL® DE LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE SABINAS	214
TABLA 11. ANÁLISIS ROCK EVAL® DE LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA	216
TABLA 12. ANÁLISIS PRIMARIO Y ELEMENTAL DE LAS MUESTRAS SELECCIONADAS.....	218
TABLA 13. ANÁLISIS PETROGRÁFICO DE LAS MUESTRAS SELECCIONADAS	219
TABLA 14. ANÁLISIS DE PIROLISIS ROCK EVAL® DE LAS MUESTRAS SELECCIONADAS	219
TABLA 15. PRESIONES DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN CON INYECCIÓN DE CH ₄	220
TABLA 16. RESULTADOS COMPARATIVOS DE POTENCIAL PETROLÍFERO.....	222
TABLA 17. VALORES DE PRESIÓN DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN (PSI), MUESTRA ESB-01, CUENCA DE SABINAS.	226
TABLA 18. VALORES DE PRESIÓN DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN (PSI), MUESTRA OAS-01, CUENCA DE SABINAS.	227
TABLA 19. VALORES DE PRESIÓN DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN (PSI), MUESTRA BALUARTE, CUENCA DE SABINAS.	228
TABLA 20. VALORES DE PRESIÓN DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN (PSI), MUESTRA TITA-01, CUENCA DE SABINAS.	229
TABLA 21. VALORES DE PRESIÓN DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN (PSI), MUESTRA MEZ-01, CUENCA DE SABINAS.	230
TABLA 22. VALORES DE PRESIÓN DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN (PSI), MUESTRA MUPO-01, CUENCA DE SABINAS.	231
TABLA 23. VALORES DE PRESIÓN DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN (PSI), MUESTRA OBAY-01, CUENCA DE SABINAS.	232
TABLA 24. VALORES DE PRESIÓN ADSORCIÓN/DESORCIÓN (PSI), MUESTRA ESB-01, CUENCA DE SABINAS...	233
TABLA 25. VALORES DE PRESIÓN DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN (PSI), MUESTRA ESB-01, CUENCA DE SABINAS.	234
TABLA 26. VALORES DE PRESIÓN DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN (PSI), MUESTRA ESB-01, CUENCA DE SABINAS.	235
TABLA 27. CONDICIONES DE HUMEDAD DE LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE SABINAS.....	238

TABLA 28. CONDICIONES DE HUMEDAD DE LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA	246
TABLA 29. ESTIMACIÓN DE GAS METANO, SUBCUENCAS, SABINAS, LAS ESPERANZAS, SATILLITO, SAN PATRICIO, ADJUNTAS.....	256
TABLA 30. CAPACIDADES DE SORCIÓN DE CH ₄ PARA LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE SABINAS.....	258
TABLA 31 ECUACIONES DE LANGMUIR DETERMINADAS PARA LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE SABINAS.	258
TABLA 32. ESTIMACIÓN DE GAS METANO, SUB CUENCA OJINAGA.	259
TABLA 33. CAPACIDADES DE SORCIÓN DE CH ₄ PARA LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA	261
TABLA 34. ECUACIONES DE LANGMUIR DETERMINADAS PARA LAS MUESTRAS DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.	261
TABLA 35. . ECUACIÓN DE LANGMUIR CON INYECCION DE CO ₂ PARA LA MUESTRA ING-01 DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.....	263
TABLA 36. PROPORCIÓN LITOLÓGICA DE LAS FORMACIONES DE LA CUENCA DE SABINAS. (TOMADO DE MENETRIER, 2005).	265
TABLA 37. PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS ROCAS EN LA CUENCA DE SABINAS. (TOMADO DE MENETRIER, 2005).	266
TABLA 38. PARÁMETROS ROCK EVAL REPORTADOS EN LA LITERATURA. POTENCIAL PETROLERO PARA DIVERSAS ROCAS GENERADORAS EN LA CUENCA DE SABINAS.	268
TABLA 39.CÁLCULO DE LOSFACTORES DE ADSORCIÓN PARA LAS MUESTRAS ANALIZADAS DE LA CUENCA DE SABINAS.	274
TABLA 40. REFERENCIA DE LÍNEAS SÍSMICAS Y POZOS DEL BLOQUE PRIRINEO DE LA CUENCA DE SANBINAS.	277
TABLA 41. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE ADSORCIÓN (MUESTRA ESB-01).	377
TABLA 42. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE DESORCIÓN (MUESTRA ESB-01).....	377
TABLA 43. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE ADSORCIÓN (MUESTRA OAS-01).	378
TABLA 44. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE DESORCIÓN (MUESTRA OAS-01).	378
TABLA 45. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE ADSORCIÓN (MUESTRA BALUARTE-01).	379
TABLA 46. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE DESORCIÓN (MUESTRA BALUARTE-01).	379
TABLA 47. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE ADSORCIÓN (MUESTRA TITA-01).	380
TABLA 48. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE DESORCIÓN (MUESTRA TITA-01).	380
TABLA 49. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE ADSORCIÓN (MUESTRA MEZ-01).	381
TABLA 50. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE DESORCIÓN (MUESTRA MEZ-01).	381
TABLA 51. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE ADSORCIÓN (MUESTRA MUPO-01).	382
TABLA 52. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE DESORCIÓN (MUESTRA MUPO-01).	382
TABLA 53. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE ADSORCIÓN (MUESTRA OBAY-01).	383
TABLA 54. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE DESORCIÓN (MUESTRA OBAY-01).....	383
TABLA 55. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE ADSORCIÓN (MUESTRA ING-01).	384
TABLA 56. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE DESORCIÓN (MUESTRA ING-01).....	384
TABLA 57. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE ADSORCIÓN (MUESTRA JAS-07).....	385
TABLA 58. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE DESORCIÓN (MUESTRA JAS-07).	385

TABLA 59. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE ADSORCIÓN (MUESTRA LAJ-01).....	386
TABLA 60. VALORES DE PRESIONES ESTABILIZADAS DE DESORCIÓN (MUESTRA LAJ-01).....	386

RESUMEN

El objetivo principal de esta investigación, fue realizar un estudio de las propiedades de adsorción/desorción de gas en los reservorios no convencionales ubicados en la porción noreste de México. Para ello, se realizó previamente una revisión bibliográfica sobre la prospección del gas, retomando trabajos de investigación ya existentes para la Cuenca de Sabinas y la Cuenca de Chihuahua (Camacho Ortegón 2009, De la O Burrola, 2013), con el fin de comprender su comportamiento desde el punto de vista de los yacimientos no convencionales. Los trabajos de estos autores incluyen modelos que describen la historia termomecánica de la Cuenca de Sabinas, los eventos geológicos que definen el comportamiento del sistema petrolero, su evolución y su relación con la generación de hidrocarburos.

Para continuar con el desarrollo de este proyecto, se llevó a cabo una campaña de muestreo a cargo del Servicio Geológico Mexicano (SGM), el cual nos proporcionó un total de 50 muestras divididas entre las cuencas de Sabinas y Chihuahua, para su caracterización. La caracterización general incluyó: (1) Análisis inmediatos o primarios de humedad y ceniza, (2) Análisis elemental para la determinación de (C, H, O, N, y S), (3) Análisis petrográfico para determinar el tipo de materia orgánica, (4) Pirolisis Rock-Eval[®]6 para conocer su potencial petrolífero. El conjunto de estos análisis nos permitieron evaluar y seleccionar 10 muestras divididas entre las cuencas de estudio, para desarrollar los ensayos de adsorción/desorción y la interpretación de los parámetros que influyen en el proceso de adsorción.

Para la Cuenca de Sabinas, se observaron capacidades de almacenamiento de gas metano de 202.11 scf/ton (7.07m³/ton) a 364.76 scf/ton (10.47m³/ton), mientras que en la Cuenca de Chihuahua se presentaron capacidades de sorción más bajas, con un rango de 0.84 scf/ton (0.023m³/ton) a 3.48 scf/ton (0.084m³/ton). Estos resultados nos permitieron interpretar las características físicas y químicas que influyen en la capacidad de almacenamiento del gas en el kerógeno. Anticipando como conclusión general que: la adsorción del gas aumenta con el rango/madurez. También se estudio la influencia de la composición maceral en el proceso de sorción y se verificó que la capacidad de almacenamiento de gas está íntimamente relacionada al contenido de vitrinita. Esto nos condujo a retomar las declaraciones de algunos autores (Chalmers y Bustin, 2008; Zhang et al, 2012) quienes verificaron que la capacidad de adsorción en base al COT aumenta en el siguiente orden: tipo I < tipo II < tipo III. Esto se atribuyó a que la vitrinita tiene una mayor capacidad de adsorción, en comparación con otros tipos de macerales.

En este sentido se llevó a cabo una minuciosa observación a los modelos cinéticos y principalmente en los factores de adsorción (W) propuestos por la versión más reciente del Software PetroMod[®]12 (Tipo I, W=0.80), (Tipo II W=0.75) y (Tipo III W=0.68). Se encontró una discrepancia respecto a la bibliografía reportada por (Chalmers y Bustin, 2008; Zhang et al, 2012). Por lo que se retomaron los resultados de adsorción/desorción de gas de esta investigación para realizar el cálculo del factor (W), para construir y proponer un nuevo modelo cinético aplicable al proceso simulación del Software PetroMod[®], tomando en cuenta la adsorción.

El nuevo modelo cinético nos permitió proponer un reajuste al modelado geoquímico de la Cuenca de Sabinas, realizando al mismo tiempo una comparación del efecto de los factores de adsorción en el momento de la generación y expulsión de hidrocarburos. Este modelo cinético por medio del Factor (W), toma en cuenta la cantidad de hidrocarburos adsorbidos en la roca generadora, induciendo un comportamiento de carácter no convencional para la roca generadora, produciendo así un cambio en el balance de expulsión de hidrocarburos del kerógeno.

Los resultados obtenidos a partir de los análisis implementados y la construcción del modelo cinético aplicado en la presente investigación, permitieron establecer una serie de aportaciones nuevas para los kerógenos de la cuenca de Sabinas, la cuales se pueden dividir principalmente en dos partes.

1.- Para la adsorción/desorción de gas, se estudiaron las variables físico-químicas que afectan a la capacidad de sorción de gas en muestras de Carbón y *Shale gas* (Madurez/rango, Composición maceral y Contenido de materia mineral). Con base en los resultados del análisis de petrografía orgánica fue posible observar y verificar que existe una mayor capacidad de sorción de metano en las muestras de carbón cuando el rango/madurez aumenta. El contenido de vitrinita es otro parámetro importante en términos de capacidad de almacenamiento gas al ser comparado con los otros macerales, debido a su estructura microporosa. En esta investigación se pudo verificar que la cantidad de gas adsorbido se incrementa con el aumento del contenido de vitrinita, por el contrario, se producen curvas más bajas de adsorción de gas en muestras con un mayor contenido de inertinita. También se verificó que el incremento del contenido de materia mineral implica una disminución en la capacidad de sorción de gas en el carbón.

2.- Por otra parte el nuevo modelo cinético propuesto en este trabajo y su implementación en el proceso de simulación de la Cuenca de Sabinas, permitió realizar un reajuste en el balance de expulsión de hidrocarburos en la roca generadora. Para conocer el efecto del modelo cinético durante el proceso de simulación, se realizó un análisis comparativo entre el modelo cinético con un factor (W) =0.92 propuesto para este trabajo, respecto al mismo modelo cinético utilizando un factor (W) = 0.68 como parámetro estándar propuesto por el Software PetroMod[®]12 para el kerógeno tipo III. Esto nos permitió observar las variaciones generadas a partir de su aplicación, las cuales nos indican que el modelo es altamente sensible al factor (W), ya que induce cambios en la expectativa de la migración de hidrocarburos y carga de los almacenes.

RESUMÉ

L'objectif principal de cette recherche a été de réaliser une étude des propriétés d'adsorption/désorption du gaz dans les réservoirs non conventionnels situés dans la partie nord-est du Mexique. Nous avons commencée par un revue de la littérature concernant a l'exploration de gaz, reprenant des recherches existantes sur le Bassin de Sabinas et le Bassin de Chihuahua (Camacho-Ortegón 2009, De la O Burrola, 2013) afin de comprendre leur comportement du point de vue de réservoirs non conventionnels. Ces auteurs proposent des modèles qui décrivent l'histoire thermomécanique du bassin de Sabinas, des événements géologiques qui définissent le comportement du système pétrolier, son évolution et sa relation avec la production d'hydrocarbures.

Nous avons réalisé une campagne d'échantillonnage en collaboration avec le Servicio Geológico Mexicano (SGM) au Mexique. Ils nous ont proposé un total de 50 échantillons répartis entre le Bassin de Sabinas et Chihuahua pour leur caractérisation. Cette caractérisation générale inclus: (1) Analyse immédiate ou primaire de l'humidité et de cendre (2) Analyse élémentaire pour déterminer (C, H, O, N, et S), (3) Analyse pétrographique pour déterminer le type de matière organique (4) Pyrolyse Rock-Eval®6 afin de connaître son potentiel pétrolier. Toutes ces analyses nous ont permis de sélectionner 10 échantillons entre les deux bassins de l'étude, afin de développer nous essais d'expérimentation d'adsorption/désorption de gaz et interpréter ainsi par les courbes de Langmuir les paramètres affectant le processus d'adsorption du CH₄ et CO₂.

Pour le Bassin de Sabinas, ont été mesurés des capacités de stockage de gaz méthane à partir de 202.11 scf/tonne (7.07 m³/tonne) à 364,76 scf/tonne (10.47 m³/tonne), alors que pour le Bassin du Chihuahua les capacités de sorption sont plus faibles, variant de 0,84 scf/tonne (0.023 m³/tonne) à 3,48 scf/tonne (0.084 m³/tonne). Ces résultats nous ont permis d'apporter une interprétation des caractéristiques physiques et chimiques qui influent sur la capacité de stockage de gaz dans le kérogène des roches sédimentaires de type *Shale gas*. Nous avons trouvé que dans les bassins étudiés l'adsorption de gaz augmente avec le rang/maturité des matières organiques sédimentaires. Nous avons également étudiée l'influence de la composition Macérale sur les processus de sorption et nous avons vérifié que la capacité de stockage de gaz, est étroitement liée à la teneur en vitrinite. Cela nous conduit à prendre en considération les publications de certains auteurs (Chalmers et Bustin, 2008; Zhang et al, 2012) qui ont vérifié dans leurs travaux que les augmentations de la capacité d'adsorption sur la base du COT sont dans l'ordre suivant: le type I < Type II < type III. Cela a été attribué à la capacité d'adsorption précoce de la vitrinite par rapport aux autres types de macéraux.

À cet égard, en effectuant une observation approfondie sur les modèles cinétiques principalement sur les facteurs d'adsorption (W) proposé par la dernière version du logiciel PetroMod®12 (type I, W = 0,80), (Type II W = 0,75) et (Type III W = 0,68), a été constaté un écart par rapport à la littérature rapporté par (Chalmers et Bustin, 2008; Zhang et al, 2012). Nous avons pris en compte en conséquence nous résultats de gaz d'adsorption/désorption pour effectuer le calcul du facteur (W) et construire et proposer un nouveau modèle cinétique pour nous bassins avec la simulation du Software PetroMod®, en prenant en compte l'adsorption.

Le nouveau modèle cinétique nous a permis de proposer un re-ajustement et optimisation à la modélisation géochimique du Bassin de Sabinas, et réaliser ainsi au même temps une comparaison de l'effet des facteurs d'adsorption au moment de la production d'hydrocarbures et de l'expulsion. Ce modèle cinétique avec le nouveau Factor (W), prend en compte la quantité d'hydrocarbures adsorbés par les matières organiques de la roche avec un comportement pétrolier non conventionnel, que se traduit par des variations importantes dans bilan d'expulsion des hydrocarbures du kérogène.

Les résultats obtenus a partir de l'analyse et la construction d'un modèle cinétique appliquée dans notre étude a permis d'établir un certain nombre de nouvelles informations sur le comportement cinétique du kérogène du Bassin Sabinas, lesquelles peuvent être divisés principalement en deux parties.

1. Les propriétés d'adsorption/désorption de gaz, les plus importantes qui affectant la capacité de sorption de gaz des échantillons de charbon et de *Shale gas* sont : maturité/rang, Composition macérale et le contenu de la matière minérale. Ces résultats de l'analyse pétrographique montrent en particulier une capacité de sorption élevée de méthane dans des échantillons de charbon lorsque le %PRV augmente. La teneur en vitrinite est également un paramètre important en termes de capacité de stockage de gaz par rapport aux autres macéraux, en raison de sa structure microporeuse. Dans cette étude, il a été constaté que la quantité de gaz adsorbée qui augmente avec la teneur en vitrinite, peut diminuer aussi avec des teneurs en inertinite élevées. Finalement l'augmentation de la teneur en matière minérale produit aussi une diminution de la capacité de sorption de gaz dans le charbon.

2. Le nouveau modèle cinétique proposé dans notre recherche a permis un réalignement dans le bilan de l'expulsion des hydrocarbures des roches mères de nous bassins. L'analyse comparative de la cinétique du modèle avec un facteur (W) = 0,92 proposé par les résultats de notre étude et celui proposé par le même modèle cinétique standard utilisant un facteur (W) = 0,68 proposée par le logiciel PetroMod®12 pour le kérogène du type III, nous a permis d'observer des variations importantes de genèse et migration du pétrole lors du remplissage des roches réservoirs conventionnelles.

RESUMO

O principal objetivo desta pesquisa é o estudo das propriedades de adsorção/dessorção de gás em reservatórios não-conventionais localizados na zona Nordeste do México. Para isso, foi previamente realizada uma revisão da literatura sobre exploração de gás retomando trabalhos de investigação já existentes da Bacia de Sabinas e da Bacia de Chihuahua (Camacho-Ortegón, 2009; De la O Burrola, 2013) a fim de compreender o seu comportamento do ponto de vista dos reservatórios não-conventionais. As obras desses autores incluem modelos que descrevem a história termomecânica da Bacia de Sabinas, eventos geológicos que definem o comportamento do sistema petrolífero, a sua evolução e a sua relação com a geração de hidrocarbonetos.

No decurso do desenvolvimento deste projeto, foi efectuada uma campanha de amostragem pelo *Servicio Geológico Mexicano* (SGM), fornecendo um total de 50 amostras para caracterização, divididas entre as bacias de Sabinas e de Chihuahua. A classificação geral inclui: (1) análise imediata ou primária de humidade e cinzas, (2) análise elementar para a determinação de C, H, O, N e S, (3) análise petrográfica para determinação do tipo de matéria orgânica, (4) pirólise por Rock-Eval 6, para conhecer o potencial petrolífero. Este conjunto de análises permitiu avaliar e seleccionar 10 amostras, divididas entre as bacias em estudo, para efectuar os ensaios de adsorção/dessorção de gás e interpretar os parâmetros que afectam o processo de adsorção.

Para a Bacia Sabinas, foram observadas capacidades de armazenamento de gás metano entre 202,11 scf/ton (7.07m³/ton) e 364,76 scf/ton (10.47m³/ton), enquanto que para a Bacia Chihuahua as capacidades de adsorção são mais baixas, variando entre 0,84 scf/ton (0.023m³/ton) e 3,48 scf/ton (0.084m³/ton). Estes resultados permitiram fazer a interpretação das características físicas e químicas que influenciam na capacidade de armazenamento de gás no cerogénio. Antecipando como uma conclusão geral, a adsorção de gás aumenta com o *rang*/maturação. Também se estudou a influência da composição maceral sobre o processo de adsorção verificando-se que a capacidade de armazenamento de gás está intimamente relacionado com o conteúdo em vitrinite, o que levou a retomar os resultados de alguns autores (Chalmers e Bustin, 2008; Zhang et al, 2012) que verificaram que a capacidade de adsorção com base no TOC aumenta na seguinte ordem: Tipo I < tipo II < tipo III, facto atribuído à capacidade de adsorção mais elevada na vitrinite em comparação com outros grupos de macerais.

Neste sentido e levando a cabo uma observação minuciosa nos modelos cinéticos e, principalmente, nos factores de adsorção (W) propostos pela versão mais recente do Software PetroMod[®]12 (tipo I, W = 0,80, tipo II W = 0,75 e tipo III W = 0,68), encontrou-se uma discrepância em relação à literatura citada por Chalmers e Bustin (2008) e por Zhang et al. (2012). Neste contexto, foram retomados os resultados de adsorção/dessorção de gás obtidos na presente investigação para o cálculo do factor de adsorção (W) e, assim, construir e propor um novo modelo cinético aplicável na simulação do Software PetroMod[®], considerando a adsorção de hidrocarbonetos produzidos.

O novo modelo de cinética permitiu propor um ajustamento à modelagem geoquímica da bacia de Sabinas, levando, ao mesmo tempo, a cabo uma comparação do efeito e da influencia dos factores de adsorção no momento da geração e expulsão de hidrocarbonetos. Este modelo cinético pelo factor de adsorção (W) é importante uma vez que leva em conta a quantidade de hidrocarbonetos adsorvidos na rocha geradora, factor este que induz, claramente, o controlo do comportamento não-conventional da rocha geradora produzindo, assim, uma variação no balanço da expulsão de hidrocarbonetos do cerogénio.

Os resultados obtidos a partir da metodologia, as análises efectuadas e a construção do modelo cinético utilizado nesta pesquisa permitiu estabelecer uma série de novas contribuições relativamente ao cerogénio da Bacia de Sabinas, a saber:

1.- Para a adsorção/dessorção de gás, foram estudadas as variáveis físico-químicas que afectam a capacidade de adsorção de gás nas amostras de carvão e de *Shale gas* (*rang*/maturação, composição maceral e conteúdo em matéria mineral). Com base nos resultados das análises de Petrografia orgânica foi possível observar e verificar que há uma maior capacidade de adsorção de metano em amostras de carvão, quando o *rang*/maturação aumenta. O conteúdo em vitrinite é outro parâmetro importante em termos de capacidade de armazenamento de gás quando comparado com outros grupos de macerais, devido a sua estrutura microporosa. Nesta investigação, verificou-se que a quantidade de gás adsorvido aumenta com o aumento do teor em vitrinite; sendo que as curvas de adsorção de gás com valores mais baixos ocorrem em amostras com conteúdos mais elevados em inertinite. Verificou-se, também, que o aumento do teor em matéria mineral conduz à diminuição na capacidade de adsorção de gás pelo carvão.

2 - Por outro lado, o novo modelo cinético proposto neste trabalho e a sua implementação no processo de simulação da Bacia de Sabinas, permitiu um realinhamento no balanço de expulsão dos hidrocarbonetos da rocha geradora. Para, realmente, conhecer o efeito do modelo cinético durante o processo de simulação, realizou-se uma análise comparada do modelo cinético com o factor de adsorção (W) = 0,92, proposto neste trabalho, com o mesmo modelo cinético utilizando o factor de adsorção (W) = 0,68 como parâmetro padrão proposto no Software PetroMod[®]12 para cerogénio tipo III. Foi, assim, possível observar as mudanças verificadas as quais indicam que o modelo é altamente sensível ao factor de adsorção (W) no momento da expulsão dos hidrocarbonetos. Isto, obviamente, induz mudanças na expectativa de migração de hidrocarbonetos e do enchimento de reservatórios, tal como demonstrado no presente trabalho.

ABSTRACT

The main objective of this research was to study the gas adsorption/desorption properties in unconventional reservoirs located in the North-eastern Mexico. First, a literature review concerning gas exploration was carried out, about the research works in Sabinas Basin and Chihuahua Basin (Camacho-Ortegón 2009, De la O Burrola, 2013), and to understand the behavior of unconventional reservoirs. The work conducted by this authors include models that describes the thermomechanical history of the Sabinas Basin, the geological events that define the behavior of the petroleum system, the evolution and the relationship with hydrocarbon generation.

The Servicio Geológico Mexicano (SGM) performed a sampling campaign in 2012. For the characterization, the SGM providing us 50 samples divided between the Sabinas Basin and the Chihuahua Basin. The general characterization included: (1) immediate or primary moisture and ash analysis (2) elemental analysis for (C, H, O, N, and S) quantification, (3) petrographic analysis for organic matter type determination, (4) Rock-Eval[®]6 Pyrolysis, for oil potential generation determination. After results evaluation, 10 samples were selected, divided between the study basins, in order to develop adsorption/desorption tests and to understand of parameters affecting the adsorption process.

In the Sabinas Basin were observed storage capacities of methane gas between 202.11 scf/ton (7.07m³/ton) and 364.76 scf/ton (10.47m³/ton), whereas in the Chihuahua basin lower capacities of sorption were measured, within a range of 0.84 scf/ton (0.023m³/ton) to 3.48 scf/ton (0.084m³/ton). The adsorption/desorption tests results, let us to identify the physical and chemical characteristics of the samples influencing the gas storage capacity in the kerogen. A general conclusion is given; the gas adsorption increases with the rank/maturity. Also, the influence of the maceral composition in the process of sorption is recognized, and the capacity of gas storage is closely related to the vitrinite content. According to Chalmers y Bustin (2008), and Zhang et al. (2012), the capacity of adsorption as TOC, increases in the next order: type I < type II < type III. This is attributed to high adsorption capacity of vitrinite, compared with other macerals types.

A review of the kinetic models was conducted, the adsorption factors (W) mainly, recently proposed in the last version of the Software PetroMod[®]12 (Type I, W=0.80), (Type II W=0.75) and (Type III W=0.68). Compared with the bibliography reported by (Chalmers y Bustin, 2008; Zhang et al., 2012), a discrepancy was found. The adsorption/desorption gas results were applied to make the adsorption factor (W) calculation, in order to build and to recommend a new kinetic model applicable to the Software PetroMod[®] simulation process, for the hydrocarbons generation, taking in consideration the adsorption.

The geochemical modelling of the Sabinas Basin was recalibrated with the new kinetic model, comparing at the same time the effect and the influence of the adsorption factors at the moment of the hydrocarbons generation and expulsion. The Factor (W) of the kinetic model is relevant, because takes in consideration the adsorbed hydrocarbons quantity into the source rock. This factor evidently induces the behavior of unconventional character for the source rock; a change into the hydrocarbons expulsion balance from the kerogen is produced.

New contributions for Sabinas Basin kerogens were established with the obtained results of the methodology, and kinetic the model construction used in this research, and they can be divided in two parts:

1.-For the gas adsorption/desorption, the physical-chemical variables affecting the ability of sorption gas in Coal and Shale gas samples (Maturity/range, maceral composition and mineral matter content), were studied. With the organic petrography analysis results was possible to observe and to verify higher sorption capacity of methane in coal samples when the range/maturity increases. Compared with other macerals, the Vitrinite content is an important parameter in terms of gas storage capacity, due to its microporous structure. In this research, the amount of gas-adsorbed increases with increasing vitrinite content was highlighted. However, lower gas adsorption curves are produced in samples containing more inertinite. Also, the increase in the content of mineral matter implies a decrease in the sorption capacity of gas in the coal.

2.-With the new kinetic model proposed in this work and their implementation in the simulation process to Sabinas Basin, a rearrangement in the balance of hydrocarbon expulsion of the source rock was done. To know the effect of the kinetic model for the simulation process, a comparative analysis of the kinetic model was performed with a Factor (W) = 0.92 proposed in this work and a Factor (W) = 0.68 as standard parameter proposed by the Software PetroMod[®]12 for kerogen type III. Changes generated were observed. The variation of some parameters indicate that the model is highly sensitive to factor (W). Then, changes in hydrocarbon migration probability and reservoirs recharge, were been demonstrated in this work.

RESUMEN EXTENDIDO DE LOS CAPÍTULOS I, II, III Y IV.

Para realizar el estudio de las propiedades de adsorción/desorción en los reservorios no convencionales en México, primero se efectuó una investigación y revisión bibliográfica referente a estudios anteriores en la prospección del gas. La estructura de este trabajo se encuentra conformada por doce secciones, distribuidas en tres capítulos.

En el CAPÍTULO I, se presenta la introducción a los reservorios no convencionales, la descripción de la tecnología del secuestro y almacenamiento del CO₂ para su aprovechamiento en la estimulación de reservorios, la geología de las cuencas de estudio y los aspectos teóricos de la caracterización de la materia orgánica sedimentaria.

El CAPÍTULO II, de este trabajo se encuentra conformado por la metodología de los análisis para la caracterización de la materia orgánica de nuestras cuencas de estudio. Así como el desarrollo de las isothermas de sorción de gases, su interpretación y el desarrollo de un nuevo modelo cinético, aplicado al modelado PetroMod®12.

Finalmente el CAPÍTULO III, incluye las conclusiones de los resultados de nuestro trabajo de investigación y las referencias bibliográficas que fueron revisadas y utilizadas en este proyecto.

CAPÍTULO I.

El estudio de los yacimientos no convencionales, comenzó en la década de 1930 (Wilson, 1934), sin embargo fueron clasificados como de baja utilidad económica para su aprovechamiento en base a la tecnología existente en aquella época. Fue así que para la década de 1990, comenzaron a jugar un papel más importante debido a la necesidad de reincorporar nuevas reservas para abastecer la demanda energética mundial.

El concepto de los “yacimientos no convencionales” propuesto por Schmoker (1995), se refiere a las acumulaciones continuas de hidrocarburos dentro de la misma roca productora, encontrándose estos en estado adsorbido en la estructura porosa del kerógeno, que se diferencian así de los yacimientos convencionales.

En este sentido, actualmente en México, se está retomando un profundo interés por desarrollar los recursos no convencionales, entre los cuales se encuentran principalmente el *Coal Bed Methane* (CBM) y el *Shale gas*. Geológicamente, algunos de estos recursos se sitúan sobre la plataforma calcárea del Noreste de México.

En esta investigación se retomaron trabajos ya existentes y referentes a la Cuenca de Sabinas y la Cuenca de Chihuahua, para estudiar las propiedades de adsorción/desorción en las rocas productoras de hidrocarburos y comprender la importancia de su comportamiento desde el punto de vista de los yacimientos no convencionales.

Para la Cuenca de Sabinas, los primeros estudios se remontan hacia finales de la década de 1920. Boese y Cavin (1927), Mullerried (1927), Burckhardt (1930) realizaron las primeras descripciones de las unidades estratigráficas que conforman la cuenca. En los años 50's, se realizaron estudios geológicos a los depósitos de carbón de la Cuenca de Sabinas para establecer las características geológicas y las calidades de los mantos del carbón para su utilización industrial. Posteriormente, PEMEX, en 1971, comenzó la exploración de campos de gas en esta zona con la implementación de una intensa campaña de mapeo geológico y sísmica 2D.

Posterior a la realización de estos trabajos se desarrollaron numerosos estudios geológicos relacionados con la evaluación de las reservas de carbón en algunas localidades específicas dentro de las subcuencas de Sabinas y Río Escondido. Entre 1984 y 1985 la Comisión Federal de Electricidad (CFE) realizó la caracterización petrográfica de algunos de los carbones en México, específicamente en la Cuenca de Sabinas

El desarrollo continuo de trabajos de investigación en el área de la Cuenca de Sabinas, permitió obtener como resultado una definición más amplia del sistema petrolero de la cuenca para comprender su comportamiento mediante modelos que permitieron analizar la historia geológica de la Cuenca (Santamaría et al., 1991).

En trabajos más recientes (Camacho-Ortegón 2009; De la O Burrola, 2013) se incluyen modelos que describen la historia termomecánica de la Cuenca de Sabinas, los eventos geológicos que definen el comportamiento del sistema petrolero, su evolución y su relación con la generación de hidrocarburos.

Esto permitió al mismo tiempo definir e identificar claramente el sistema petrolero de la Cuenca de Sabinas, en el cual existen 4 rocas generadoras que presentan mayor importancia para la generación de hidrocarburos, siendo estas:

1.- La Formación La Casita, designada inicialmente por Imlay (1936). Con TOC actual entre 1.25 a 3.0%, derivando principalmente de materia orgánica tipo III y II.

2.- La Formación La Peña. Definida inicialmente por Imlay (1936), como una roca generadora no convencional, con producción de gas principalmente, constituida por una mezcla de materia orgánica de tipo II y III.

3.- La Formación Eagle Ford. Descrita inicialmente por Roemer (Römer), F., 1852. Como una lutita calcáreo-carbonosa, con estratificación laminar, de color oscuro a negro, que alternan con cuerpos de "mudstone" arcilloso de color oscuro. A esta formación se le considera como roca generadora (Santamaría et al. 1991), con valores de carbono orgánico total de 0.5% a 1% (González y Holguín, 1992), y corresponde a un sistema de generación no convencional o de tipo *Shale gas*.

4.- La Formación Olmos. Designada inicialmente por Stephenson, L.W., 1927, y definida en 5 zonas Robeck et al. (1956): es considerada como favorable para la exploración y extracción de carbón (Barboza et al., 1997). Esta unidad juega un papel importante dentro del play generador de gas asociado al carbón (CBM), (Eguiluz y Amezcua, 2003).

Por otra parte la Cuenca de Chihuahua, ha sido un prospecto de exploración el cual dió inicio desde 1906. Desde 1946, (PEMEX) comenzó a realizar una serie de trabajos de geología, geofísica y de perforación de una treintena de pozos hasta 1980. Esto con el objetivo de establecer las bases regionales en esta cuenca, comparando las similitudes de las rocas de esta zona con las cuencas del sur oeste de Texas, en Estados Unidos.

Posteriormente PEMEX, abandonó los trabajos de exploración de esta cuenca, manteniendo en resguardo confidencial los datos generados durante su prospección. En este contexto son pocos los artículos publicados derivados de la tesis de maestría de Limón,(1988) y algunos otros relacionados a un enfoque petrolero de esta cuenca (Eguiluz, 1984).

En el trabajo más reciente reportado para esta cuenca (De la O Burrola, 2013), se definieron zonas de interés para la exploración del *Shale gas*, mediante un estudio de caracterización geoquímica de las formaciones San Carlos y Ojinaga, que permitió conocer el potencial petrolífero de la Subcuenca de Ojinaga.

Dentro de la cuenca de Chihuahua, y en base a la bibliografía generada, es posible identificar el sistema petrolero para esta cuenca. Siendo consideradas principalmente como rocas generadoras con potencial petrolífero, las formaciones:

1.- La Formación La Casita: Definida en 1936 por Imlay (I.M.P., 1991), como una formación de importancia económica, ya que es la principal roca madre de la cuenca de Chihuahua, donde se han reportado contenidos de TOC que van de 1.4 a 4%, y un poder reflector de la vitrinita que va de 1.5% a 2%, Limón (1986).

2.- La Formación Cuchillo: Asignada inicialmente por R.H. Burrows(1910). Esta formación resulta importante desde el punto de vista económico-petrolero, ya que es considerada como roca generadora reportando contenidos de TOC, que van de 1.40 a 3.80%, y reflectancia de vitrinita entre 1.2% y 1.6% (Limón, 1986).

3.- La Formación Ojinaga: Propuesta por Burrows, 1910. Es considerada actualmente dentro del sistema petrolero como una roca generadora no convencional de tipo *Shale gas* (PEMEX, 1988).

4.- La Formación San Carlos: Definida inicialmente por Vaughan (1900), Tovar-Rodríguez (1981) la describe como una lutita negra carbonosa con características geoquímicas que indican haber generado hidrocarburos. El mismo autor menciona que se han corroborado numerosas manifestaciones de gas, asfalto y aceite en superficie y pozos.

CAPÍTULO II.

Para continuar con el desarrollo de esta tesis, en el 2012, se llevo a cabo una campaña de muestreo a cargo del Servicio Geológico Mexicano (SGM), el cual nos proporcionó para su caracterización un total de 50 muestras divididas entre la Cuenca de Sabinas y la Cuenca de Chihuahua,

La caracterización de la materia orgánica nos permitió obtener información indispensable para desarrollar una interpretación pertinente de las propiedades de nuestras rocas en relación a los procesos geológicos. Para obtener datos precisos y confiables en esta etapa, fue necesario llevar a cabo un control estricto de la metodología analítica y rehacer algunos análisis de caracterización.

En este capítulo, se describen las técnicas establecidas para la caracterización de la materia orgánica de nuestras rocas de estudio, comenzando por los análisis primarios de humedad y ceniza, análisis elemental, análisis petrográfico y análisis de pirolisis Rock-Eval®6.

El análisis primario y elemental nos permitió obtener los valores de humedad y ceniza, así como también los valores de Carbono (C), Hidrogeno (H), Oxígeno (O), Nitrógeno (N) y Azufre (S); todos estos expresados en cantidades porcentuales. La obtención de estos valores nos permitió identificar el kerógeno por el método químico mediante el cálculo las relaciones atómicas H/C y O/C representadas en un diagrama de Van Krevelen. Al mismo tiempo, este análisis nos permitió conocer la evolución térmica del kerógeno con respecto al enterramiento.

Con un intervalo de 0.56 a 0.89 para el H/C y de 0.08 a 0.26 para el O/C, las muestras de la Cuenca de Sabinas, se posicionaron principalmente en la rama evolutiva de la materia orgánica Tipo III. Mientras que para las muestras de la Cuenca de Chihuahua, se observó un intervalo de 0.61 a 5.04 para el H/C y de 0.18 a 0.30 para el O/C. Estos valores se posicionaron principalmente en la rama evolutiva también de la materia orgánica Tipo III.

El análisis petrográfico bajo el microscopio, permitió confirmar el tipo de materia orgánica existente en nuestras muestras e identificar los grupos macérales (Vitrinita, Inertinita y Liptinita), los componentes minerales (Materia Mineral) y también se obtuvieron los valores del poder reflector de la Vitrinita (%Ro).

Para la cuenca de Sabinas, se observaron intervalos de %Ro de 0.80 % a 1.53 %, mientras que para la Cuenca de Chihuahua los intervalos cubren en nuestras muestras un rango de %Ro de 0.20 a 0.46%. Evidentemente esto indica que las muestras de la Cuenca de Sabinas presentan una madurez térmica más elevada.

La pirolisis Rock-Eval®6, nos permitió conocer el Carbono Orgánico Total (TOC), el potencial petrolífero de nuestras muestras, las temperaturas de la velocidad máxima de transformación del kerógeno (Tmax), así como los índices de Hidrogeno (IH) y Oxígeno (IO). Los índices de Hidrogeno (IH) y Oxígeno (IO), permitieron realizar una representación en el diagrama "Pseudo Van Krevelen" para confirmar el tipo de kerógeno mediante la comparación del método químico para la determinación del kerógeno.

La pirolisis Rock-Eval®6, con la disminución de la intensidad del pico S2 evidenció que las muestras de la Cuenca de Sabinas alcanzaron una maduración térmica necesaria para la producción de hidrocarburos, la evolución térmica es menos importante para las muestras de la Cuenca de Chihuahua. Esto lo muestra claramente el aumento del parámetro Tmax para la cuenca de Sabinas.

Los resultados del conjunto de estos análisis nos permitieron seleccionar un grupo de 10 muestras divididas entre las cuencas de Sabinas y Chihuahua, para llevar a cabo los ensayos de adsorción/desorción y posteriormente interpretar su relación respecto al comportamiento de las isothermas de gas.

Algunas de las muestras tanto de la Cuenca de Sabinas como de la Cuenca de Chihuahua fueron seleccionadas en relación a su comportamiento anormal pues no corresponden completamente al tipo de kerógeno III.

Para realizar los ensayos de adsorción/desorción de gas, las muestras fueron previamente preparadas mediante un procedimiento de trituración y pulverización para alcanzar un tamaño de grano inferior a 212 μm y posteriormente fueron sometidas a condiciones de humedad en Equilibrio (MHC).

En este trabajo, se adoptó el método volumétrico, para llevar a cabo las pruebas de adsorción/desorción, en el cual la muestra se mantiene sellada en la celda de la muestra, durante toda la prueba. Manteniendo una temperatura constante de 35°C.

Para la Cuenca de Sabinas, se observaron capacidades de almacenamiento de gas metano de 202.11 scf/ton (7.07m³/ton) a 364.76 scf/ton (10.47m³/ton), mientras que para la Cuenca de Chihuahua se presentaron capacidades de sorción más bajas, con un rango de 0.84 scf/ton (0.023m³/ton) a 3.48 scf/ton (0.084m³/ton).

Los resultados de las pruebas de adsorción/desorción, nos permitieron llevar a cabo una interpretación de las características físicas y químicas de las muestras, que influyen en la capacidad de almacenamiento del gas en el kerógeno. Anticipando como conclusión general, que la adsorción del gas aumenta con el rango/madurez.

Además, se estudio la influencia de la composición maceral en el proceso de sorción y se verificó que la capacidad de almacenamiento de gas, está íntimamente relacionada al contenido de vitrinita. Lo cual nos llevó a retomar las declaraciones de algunos autores (Chalmers y Bustin, 2008; Zhang et al., 2012) quienes verificaron que la capacidad de adsorción en base al COT aumenta en el siguiente orden: tipo I < tipo II < tipo III. Esto se atribuyó a que la vitrinita tiene una mayor capacidad de adsorción en comparación con otros tipos de macéales.

En este sentido y llevando a cabo una minuciosa observación a los modelos cinéticos y principalmente en los factores de adsorción (W) propuestos por la versión más reciente del Software PetroMod®12 (Tipo I, $W=0.80$), (Tipo II $W=0.75$) y (Tipo III $W=0.68$), se encontró una discrepancia respecto a la bibliografía reportada por (Chalmers y Bustin, 2008; Zhang et al, 2012).

En el contexto anterior, se retomaron los resultados de adsorción/desorción de gas de esta investigación para realizar el cálculo del factor de adsorción (W) a finde construir y proponer un nuevo modelo cinético aplicable al proceso de simulación del Software PetroMod® para la generación de hidrocarburos, tomando en cuenta la adsorción de los hidrocarburos producidos.

El nuevo modelo cinético, nos permitió proponer un reajuste al modelado geoquímico para la Cuenca de Sabinas, realizando al mismo tiempo una comparación del efecto y la influencia de los factores de adsorción en el momento de la generación y expulsión de hidrocarburos.

Este modelo cinético por medio del Factor (W), resulta importante, ya que toma en cuenta la cantidad de hidrocarburos adsorbidos en la roca generadora, este factor evidentemente induce un control en el comportamiento de carácter no convencional para la roca generadora, produciendo así un cambio en el balance de la expulsión de hidrocarburos del kerógeno.

CAPÍTULO III.

Los resultados obtenidos a partir de la metodología, los análisis implementados y la construcción del modelo cinético aplicado en la presente investigación, permitieron establecer una serie de nuevas aportaciones para los kerógenos de la cuenca de Sabinas, la cuáles se pueden dividir principalmente en dos partes.

- 1.- Interpretación de la adsorción/desorción de gas en las cuencas de estudio.
- 2.- La propuesta de un nuevo modelo cinético aplicado al proceso de simulación 1D y 2D para la Cuenca de Sabinas.

1.- Para la adsorción/desorción de gas, se estudiaron las variables fisicoquímicas que afectan a la capacidad de sorción de gas en muestras de Carbón y *Shale gas* (Madurez/rango, Composición maceral y Contenido de materia mineral), considerando condiciones constantes de humedad, temperatura, presión y composición del gas. Estas últimas tres influyen directamente en el factor de compresibilidad del fluido.

En base a los resultados del análisis de petrografía orgánica fue posible observar y verificar que existe una mayor capacidad de sorción de metano en las muestras de carbón cuando el rango/madurez aumenta. Esto se relaciona con una mayor riqueza, preservación, transformación térmica y composición orgánica. El contenido de vitrinita es otro parámetro importante en términos de capacidad de almacenamiento gas al ser comparado con los otros macerales, debido a su estructura microporosa.

En esta investigación se pudo verificar que la cantidad de gas adsorbido se incrementa con el aumento del contenido de vitrinita, por el contrario, se producen curvas más bajas de adsorción de gas en muestras con un mayor contenido de inertinita. También se verificó que el incremento en el contenido de materia mineral implica una disminución en la capacidad de sorción de gas en el carbón.

2.- El nuevo modelo cinético propuesto en este trabajo y su implementación en el proceso de simulación de la Cuenca de Sabinas, permito realizar un reajuste en el balance de expulsión de hidrocarburos en la roca generadora.

Para conocer realmente el efecto del modelo cinético durante el proceso de simulación, se realizó un análisis comparativo entre el modelo cinético con un factor (W) =0.92 propuesto para este trabajo, respecto al mismo modelo cinético utilizando un factor (W) = 0.68 como parámetro estándar propuesto por el Software PetroMod®12 para el kerógeno tipo III. Esto nos permitió observar las variaciones generadas a partir de su aplicación.

Para la calibración térmica de Sweeney y Burnham (EASY %Ro, 1990) el modelo no presento ningún cambio, mientras que para la calibración del Tmax, solo se observaron ligeras variaciones en el desplazamiento de la curva. Finalmente, se observó que el balance de expulsión de hidrocarburos experimentó una variación del 0.5% aumentando así la cantidad de hidrocarburos acumulados en estado adsorbido en la roca generadora. Por consecuencia el modelo indica que también se produjo un ligero aumento de la presión de poro, como resultado una mayor acumulación de hidrocarburos en estado adsorbido en la roca generadora.

Las observaciones en la variación de algunos parámetros nos indican que el modelo es altamente sensible al factor (W) en el momento de la expulsión de hidrocarburos. Esto evidentemente induce cambios en la expectativa de la migración de hidrocarburos y la carga de los almacenes, como fué demostrado en este trabajo.

Finalmente, se concluye que para continuar con futuros trabajos en la exploración del gas en reservorios no convencionales, la metodología implementada en esta investigación resulta pertinente, por lo que se recomienda tomar en consideración a los análisis de adsorción/desorción de las rocas generadoras de la cuenca a estudiar, para ser adoptados en la construcción de modelos cinéticos con el factor (W), en la simulación PetroMod®.

RESUME ETENDU DES CHAPITRES I, II ET III

L'étude des propriétés d'adsorption/désorption des réservoirs non conventionnels dans le nord du Mexique dans ce projet de recherche a été réalisée avec une révision approfondie de la bibliographie des études précédentes concernant l'exploration de gaz. La structure de ce travail de thèse est composée de douze sections, divisées en trois chapitres.

Le CHAPITRE I, est dédié à l'introduction aux réservoirs non conventionnels et à la description de la technologie de capture et de stockage de CO₂ pour mettre en place son utilisation dans la stimulation des réservoirs. Enfin une description de l'étude de la géologie des bassins sélectionnés est accomplie en incluant des aspects théoriques de la caractérisation de la matière organique sédimentaire.

Le CHAPITRE II, présente la méthodologie de l'analyse pour la caractérisation de la matière organique que nous avons réalisée dans nos bassins d'étude. En particulier est présenté le développement des isothermes de sorption de gaz ainsi qu'une interprétation et le développement d'un nouveau modèle cinétique appliqué à la modélisation de nos réservoirs.

Le CHAPITRE III, présenté les conclusions des résultats de ce travail de thèse et les références bibliographiques qu'ont été revues et utilisés dans le cadre de ce projet.

CHAPITRE I

L'étude des réservoirs non conventionnels, a commencé dans les années 1930 (Wilson, 1934). Compte tenu de la technologie existante dans cette époque, les réservoirs ont été classés comme de faible utilité économique pour son utilisation. Ce jusqu'à les années 1990, que ces réservoirs ont commencé à jouer un rôle plus important, principalement dû à demande mondiale d'énergie.

Le concept sur les "gisements non conventionnelles" proposé initialement par Schmocker, (1995), concerne les accumulations continues d'hydrocarbures dans la même roche mère. Les

hydrocarburesse trouvent en état adsorbé dans la structure poreuse du kérogène. Ce concept diffère donc des réservoirs pétroliers conventionnels.

Dans ce cadre, un profond intérêt industriel est apparu au Mexique pour développer technologies pour l'exploitation des ressources non conventionnelles, et cela compte tenu de la quantité importante de réserves de ce type de roches qui possède le pays; le Coal Bed Methane (CBM) et le *Shale gas* particulièrement, car géologiquement certaines sont placées sur la plate-forme calcaire du Nord de Mexique.

Dans notre étude, nous avons pris en compte les travaux existants concernant les bassins de Sabinas et Chihuahua, afin d'étudier les propriétés des désorption/adsorption de roches génératrices des hydrocarbures et de comprendre l'importance de leur comportement du point de vue des réservoirs non conventionnels.

Les premières études pour le bassin de Sabinas, se remontent à la fin des années 1920's. Boese et Cavin (1927), Müllerried (1927), Burckhardt (1930), ont fait les premières descriptions d'unités stratigraphiques du bassin. Dans les années 50's, des études géologiques ont été réalisées sur les dépôts de charbon du bassin de Sabinas pour établir les caractéristiques géologiques et les qualités de charbon à usage industriel. Par la suite, en 1971, PEMEX a commencé l'exploration de gisements de gaz dans cette région avec la mise en œuvre d'une campagne intensive de cartographie géologique et sismique 2D.

Après la réalisation de ces travaux, en ce qui concerne à l'évaluation des réserves de charbon dans des emplacements spécifiques sur les sous-bassins de Rio Escondido et Sabinas, des nombreuses études géologiques ont été réalisées. Entre l'année 1984 et 1985, la *Comision Federal de Electricidad* (CFE) au Mexique, a réalisée une caractérisation pétrographique détaillée de certains de ces charbons, en particulier dans le bassin de Sabinas.

L'exploration et la recherche industrielle dans la région du Bassin de Sabinas de ces dernières années ont produit des résultats positifs en particulier, sur la définition du système pétrolier. En effet, pour mieux comprendre son comportement thermique et tectonique nombreux chercheurs ont utilisé des modèles numériques qui ont permis d'analyser l'histoire géologique du bassin (Santamaria et al., 1991).

Récemment, Camacho-Ortegón (2009), De la O Burrola (2013), présentent des modèles décrivant l'histoire thermomécanique du Bassin de Sabinas. Ces auteurs considèrent des événements géologiques avec circulation thermique des fluides, en définissant le comportement du système pétrolier, son évolution et sa relation avec la génération des hydrocarbures.

Tous ces travaux nous ont permis à la fois, de définir et d'identifier clairement le système pétrolier du Bassin de Sabinas, dans lequel il y a 4 roches mères, très importantes pour la production d'hydrocarbures. Ces roches sont:

- 1.- La Formation La Casita est initialement désigné par Imlay (1936). À présent, avec un %TOC de 1,25 à 3,0%, elle est constituée principalement de la matière organique de type III et II.
- 2.- La Formation La Peña. Initialement déterminée par Imlay (1936) comme une roche mère non conventionnelle, mais avec une production de gaz. La formation est composé essentiellement d'un mélange de matière organique type II et III.
- 3.- La Formation Eagle Ford. Initialement décrite par Roemer (Römer, 1852). Désignée comme un *shale* calcaire-charbonée avec une stratification laminaire foncé à noir, elle montre des alternances avec les corps "mudstone" argileux sombre. Cette formation est aussi considérée comme une roche mère (Santamaria et al., 1991), avec des valeurs de carbone organique total de 0,5% à 1% (Gonzalez Holguin, 1992). La formation montre clairement un système de production non conventionnel de type *Shale gas*.
- 4.- La Formation Olmos. Initialement désigné par Stephenson (1927), la formation est définie en 5 zones par Robeck et al. (1956). Cette formation est considéré comme favorable pour l'exploration et l'extraction du charbon industriel (Barboza et al., 1997). Cette unité joue un rôle important dans la génération associée au gaz de houille (CBM), (Eguiluz et Amezcua, 2003).

Nous avons aussi étudié le Bassin de Chihuahua. Depuis 1906, ce bassin a été considéré comme un prospect avec potentiel pour l'exploration. Depuis 1946, la compagnie PEMEX a commencé à conduire une série d'études de géologie, de géophysique et de forage d'une trentaine de puits jusqu'à l'année 1980. Les études ont été réalisées afin d'établir et comparer les similitudes entre les roches de cette zone avec les bassins du sud-ouest du Texas, dans les États-Unis.

Plus tard, PEMEX abandonne l'exploration de ce bassin, et sauvegarde les informations concernant la genèse d'hydrocarbures de manière confidentielle. Dans ce contexte, il y a seulement quelques articles publiés dérivés de la mémoire de Master de Limón (1988), et d'autres articles liés à une approche pétrolière du bassin (Eguiluz, 1984).

Dans l'étude rapportée pour ce bassin (De la O Burrola, 2013), les zones d'intérêt pour l'exploration de *Shale gas* ont été établies par une étude de caractérisation géochimique des Formations San Carlos et Ojinaga, ceci nous a permis de connaître le potentiel pétrolier du Sous-Bassin de Ojinaga.

Dans le Bassin de Chihuahua, il est possible d'identifier le système pétrolier à partir de la bibliographie de ce bassin. La bibliographie montre qu'on doit considérer principalement comme roches mères avec un potentiel pétrolier, les formations:

1. La Formation La Casita : Défini en 1936 par Imlay (IMP, 1991), comme une formation d'une importance économique. C'est la principale roche mère du Bassin de Chihuahua, avec un contenu en CO₂ entre 1,4 et 4%, et une réflectance de la vitrinite entre 1,5% et 2% (Limon, 1986).
- 2.- La Formation Cuchillo: A été déterminée par Burrows (1910). Du point de vue économique, la formation est importante, car elle est considérée comme une roche mère avec un CO₂ qui va de 1,40% à 3,80%, et une réflectance de la vitrinite entre 1,2% et 1,6% (Limon, 1986).
- 3.- La Formation Ojinaga: Défini par Burrows (1910). Cette formation est maintenant considérée dans le système pétrolier comme une roche mère non conventionnel du type *Shale gas* (PEMEX, 1988).

4.- La Formation San Carlos: Déterminée originellement par Vaughan (1900). Ensuite, Tovar-Rodríguez (1981), la décrit comme un schiste noir charboné avec des caractéristiques géochimiques qui semblent avoir produit des hydrocarbures, et que des nombreuses émissions de gaz, asphalte et d'huile à la surface des puits ont été recensées. D'après Burrows (1910), la formation « Ojinaga » a été considérée comme roche mère non conventionnelle. Maintenant est toujours considéré dans le système pétrolier comme un shale non conventionnel type de roche mère à gaz (PEMEX, 1988).

CHAPITRE II

Pour le développement de cette thèse, une campagne d'échantillonnage a été réalisée en 2012 par le Servicio Geológico Mexicano (SGM), avec le but de nous fournir de 50 échantillons. Ce programme d'échantillonnage a été divisé entre le Bassin de Sabinas et le Bassin de Chihuahua.

La caractérisation de la matière organique de ces échantillons a permis d'obtenir de l'information nécessaire pour effectuer une interprétation d'évolution thermique des roches, par rapport aux processus géologiques. Pour Afin d'obtenir des données plus précises et fiables, nous avons fait un contrôle strict de la méthodologie d'analyse a fait l'objet des contrôles rigoureux, et nous avons refait des analyses de caractérisation chimique et pétrographique. ont été refais.

Dans ce chapitre, les techniques de caractérisation de la matière organique utilisées ont été décrites, en commençant par l'analyse immédiate ou primaire avec la teneur en cendres et d'humidité, l'analyse élémentaire, l'analyse pétrographique et l'analyse de pyrolyse Rock-Eval®6.

L'analyse primaire et élémentaire nous a permis d'obtenir des valeurs d'humidité et de cendres (exprimées en pourcentage), ainsi que les valeurs de Carbone (C), Hydrogène (H), d'oxygène (O), azote (N) et de soufre (S). L'obtention de ces valeurs a permis d'identifier chimiquement le kérogène par les rapports atomiques H/C et O/C, lesquels sont présentés dans un diagramme de Van Krevelen. L'analyse nous a permis de déterminer aussi l'évolution thermique du kérogène avec l'enfouissement.

Les échantillons du Bassin de Sabinas, se trouvent essentiellement dans la branche évolutive de la matière organique du type III, avec un intervalle pour le (H/C) entre 0,56 et 0,89 ; et pour le (O/C), entre 0,08 et 0,26. Alors que, pour les échantillons de Bassin de Chihuahua, pour le (H/C) se trouvent dans un intervalle entre 0,61 et 5,04 ; et pour le (O/C) entre 0,18 à 0,30. Ces valeurs se placent aussi principalement dans la branche évolutive de la matière organique du type III.

L'analyse pétrographique au microscope a permis de confirmer le type de matière organique de nos échantillons, mais aussi d'identifier les groupes de macéraux (vitrinite inertinite et liptinite). Des composants minéraux (matières minérales) ont été également observés, et la mesure des valeurs de réflectance de la vitrinite (% Ro) ont été réalisées.

Pour le Bassin de Sabinas, des intervalles de %Ro ont été mesurés (0,80% à 1,53%). Pour le Bassin de Chihuahua, les intervalles de %Ro se trouvent entre 0,20% et 0,46%. Clairement on peut en déduire que les échantillons du Bassin de Sabinas présentent une maturité thermique plus élevée que le Bassin de Chihuahua.

La pyrolyse Rock-Eval®6, nous a permis de déterminer le carbone organique total (COT), le potentiel pétrolier, les températures de la vitesse maximale de la transformation du kérogène (Tmax) et les index d'hydrogène (HI) et oxygène (IO) de nos échantillons. L'index d'hydrogène (HI) et l'oxygène (OI), nous a permis de les présenter dans le schéma "Pseudo Van Krevelen", et de confirmer d'un point de vue chimique, le type de kérogène qu'il s'agit.

Avec la diminution de l'intensité du pic S2, la pyrolyse Rock-Eval®6 nous a permis de mettre en évidence, que les échantillons du Bassin de Sabinas ont atteint la maturation thermique nécessaire pour la production d'hydrocarbures. L'évolution thermique est moins importante pour les échantillons du Bassin de Chihuahua, où certains échantillons sont immatures. Ce phénomène est aussi observé clairement avec le paramètre Tmax, il a augmenté plus dans le Bassin de Sabinas.

Les résultats de toutes les analyses réalisés nous ont permis de sélectionner un groupe de 10 échantillons de deux bassins (Sabinas et Chihuahua). Afin d'étudier la diversité des propriétés des isothermes de gaz des roches concernant les systèmes non conventionnels, des analyses d'adsorption/désorption de gaz ont été conduites dans chaque échantillon.

Les échantillons ont été préparés auparavant, par broyage et pulvérisation, jusqu'à l'obtention d'une taille de grain inférieure à 212 μm , puis soumis à l'équilibre des conditions d'humidité (MHC).

La méthode volumétrique d'analyse a été adoptée pour la réalisation des essais en laboratoire d'adsorption/désorption de CH_4 . Dans ce contexte, durant tout l'essai, l'échantillon est scellé dans la cellule d'échantillon, à température constante (35 °C).

Pour le Bassin de Sabinas, ont été observés des capacités de stockage de gaz méthane à partir de 202,11 scf/tonne (7,07 m^3 /tonne) à 364,76 scf/tonne (10,47 m^3 /tonne) alors que les capacités de sorption du Bassin du Chihuahua ont présentés valeurs plus faibles, variant de 0,84 scf/tonne (0,023 m^3 /tonne) à 3,48 scf/tonne (0,084 m^3 /tonne).

Les résultats des essais d'adsorption/désorption, nous ont permis de procéder à une interprétation des caractéristiques physiques et chimiques sur les échantillons, et qui influencent leur capacité de stockage de gaz dans le kérogène. En général, l'adsorption de gaz sur les échantillons étudiés augmente avec le rang/maturité.

Nous avons également étudiée l'influence de la composition macérale sur le processus de sorption, et nous avons observé que la capacité de stockage de gaz est liée directement au contenu de la vitrinite. Des résultats similaires ont été aussi observés par Chalmers et Bustin (2008), et Zhang et al. (2012). Ces recherches ont démontré que la capacité d'adsorption du gaz augmente par rapport au COT dans l'ordre suivant: Type I < Type II < Type III. Cela a été attribué à la capacité d'adsorption plus élevée de la vitrinite par rapport à d'autres types de macéraux.

Pour cela, nous avons voulu approfondir la connaissance des modèles cinétiques, principalement sur le facteur d'adsorption (W), lequel a été proposé dans la dernière version du logiciel de modélisation de bassins PetroMod®12 (Type I, $W = 0,80$), (Type II, $W = 0,75$) et (Type III, $W = 0,68$). Un écart de ce paramètre a été constaté. Cela a été aussi démontré par Chalmers et Bustin (2008), et Zhang et al. (2012).

Nous avons donc utilisé nos résultats d'adsorption/désorption du gaz pour effectuer le calcul du facteur d'adsorption (W) pour les deux bassins étudiés, afin de construire et proposer un nouveau modèle cinétique applicable aux processus de simulation de logiciel PetroMod®. Dans ce contexte, nous avons généré des hydrocarbures dans la simulation, avec l'adsorption des hydrocarbures produits dans nos kérogènes.

Avec le nouveau modèle cinétique, un ajustement à la modélisation géochimique du Bassin de Sabinas est présenté, et une comparaison de l'influence des facteurs d'adsorption au moment de la production et de l'expulsion d'hydrocarbures avec la subsidence thermique a été réalisée au même temps.

Le modèle cinétique par moyen du facteur (W), tient en compte la quantité d'hydrocarbures adsorbés dans le kérogène des roches mères. Ce facteur induit clairement un contrôle dans le comportement non conventionnel de la roche mère, produisant ainsi un changement dans le bilan de l'expulsion des hydrocarbures de kérogène.

CHAPITRE III

Les résultats obtenus à partir de la méthodologie, la mise en place des analyses et la mise en œuvre de la construction du modèle cinétique utilisé dans cette recherche, nous a permis de découvrir et mettre en évidence des progrès sur la recherche du comportement pétrolier du kérogène du Bassin de Sabinas. Ces informations peuvent être présentes en deux parties.

1.- Interprétation de l'adsorption / désorption du gaz dans les bassins de l'étude.

2.- La proposition d'un nouveau modèle cinétique appliquée aux processus de la simulation 1D et 2D du Bassin de Sabinas.

1.- Concernant l'interprétation des propriétés d'adsorption/désorption du gaz, les variables physico-chimiques qui affectent principalement la capacité de sorption de gaz du charbon et de *Shale gas* sont: maturation/rang, la composition macérale et le contenu de la matière minérale. Il faut dans la démarche d'interprétation prendre en compte les conditions de l'humidité, de la température, de la pression et de la composition du gaz. Ces trois derniers paramètres influencent directement le facteur de compressibilité fluide.

Si l'on considère les résultats de l'analyse de pétrographie organique, il est possible d'observer et vérifier qu'il y a une capacité de sorption plus élevée de méthane dans des échantillons de charbon lorsque la maturité/rang augmente. Ceci est lié à une grande richesse, conservation, transformation thermique et composition de la matière organique. Le contenu de vitrinite est un paramètre très important en termes de capacité de stockage de gaz, par rapport aux autres macéraux, en raison de sa structure microporeuse.

Dans cette étude il a été déterminé que la quantité de gaz adsorbée augmente avec la teneur en vitrinite. Cependant, nous avons aussi retrouvé des courbes inférieures d'adsorption de gaz dans des échantillons à forte teneur en inertinite. De même, pour l'augmentation de la teneur en matières minérales implique une diminution de la capacité de sorption de gaz dans le charbon.

2.- Concernant le nouveau modèle cinétique proposé, sa mise en œuvre dans le processus de simulation du Bassin de Sabinas, a permis d'effectuer un nouveau calcul du bilan d'expulsion des hydrocarbures dans la roche mère.

Pour connaître vraiment l'effet de l'adsorption/désorption du modèle cinétique pendant le processus de simulation de la formation et l'expulsion des hydrocarbures dans les bassins, nous avons réalisé une analyse comparative du modèle cinétique avec deux facteurs (W). Nous avons proposé un facteur $W = 0,92$ que nous avons comparé avec un facteur (W) = 0,68 ; proposé par le logiciel PetroMod®12 pour le kérogène type III. Cette démarche nous a permis d'observer les variations produites par ce paramètre dans la simulation de bassin.

Concernant la calibration thermique de la simulation de % Ro à partir du modèle de Sweeney et Burnham (1990), le modèle ne présente pas de changements significatifs. Pour l'étalonnage de T_{max} , nous avons trouvé seulement des légères variations, observées dans le déplacement de la courbe. Par contre, nous avons observé que le bilan de l'expulsion des hydrocarbures des roches mères avaient une variation de 0,5% ; ce qui augmente la quantité des hydrocarbures résiduels. En conséquence, le modèle indique qu'il y a aussi une légère augmentation de la pression de pore, comme résultat d'une plus grande accumulation et saturation en hydrocarbures dans les kérogènes.

Les observations relatives à la variation de ces paramètres indiquent que le modèle est très sensible au facteur (W) au moment de l'expulsion des hydrocarbures. Cela induit évidemment des changements lors de la migration des hydrocarbures et du remplissage des réservoirs, comme le montré ce travail.

En conclusion, pour continuer l'exploration de gisements de gaz non conventionnels au Mexique, la méthodologie utilisée dans cette thèse, s'avère un outil essentiel dans les processus d'analyse du fonctionnement des systèmes pétroliers. Il est donc recommandé de prendre en considération l'analyse de l'adsorption/désorption des roches mères des bassins à étudier, et la construction de modèles cinétiques avec le facteur (W) doit être faite au moment de la simulation géochimique pour réaliser les évaluations des ressources de type PetroMod®.

RESUMO ALARGADO DOS CAPÍTULOS I, II, III Y IV.

O objectivo deste projecto de investigação é, essencialmente, o estudo das propriedades de adsorção/dessorção nos reservatórios não-convencionais do México. Para o efeito foi, outrossim, realizada uma extensa revisão da literatura dos estudos anteriores sobre prospecção/pesquisa de gás. A estrutura do presente trabalho divide-se em doze secções, integradas em três capítulos.

No CAPÍTULO inclui-se a introdução aos reservatórios não-convencionais, a descrição da tecnologia de captura e armazenamento de CO₂ para a estimulação de reservatórios, a da geologia das bacias estudadas e os aspectos teóricos da caracterização da matéria orgânica sedimentar.

No CAPÍTULO II expõe-se a metodologia para a caracterização da matéria orgânica nas bacias estudadas, o desenvolvimento das análises por isotérmicas de adsorção de gás e a interpretação e o desenvolvimento de um novo modelo de cinética, aplicados à modelagem PetroMod®.

Finalmente, no CAPÍTULO III incluem-se as conclusões dos resultados obtidos na investigação e as referências bibliográficas analisadas e utilizadas neste projeto.

CAPÍTULO I.

O estudo de reservatórios não-convencionais começou na década de 1930 (Wilson, 1934) sendo, na altura, classificados como de baixo interesse económico tendo em conta a tecnologia existente na época. Esta situação só foi invertida na década de 1990, por causa da necessidade de reintegrar novas reservas para suprir a demanda de energia do Mundo, sendo que, entretanto, as tecnologias de produção também evoluíram substancialmente.

O conceito de reservatório não-convencional foi proposto por Schmoker (1995) e refere-se às acumulações contínuas de hidrocarbonetos dentro da mesma rocha de produção, encontrando-se estes no estado adsorvido na estrutura porosa do cerogénio, permitindo assim a diferenciação relativamente aos reservatórios convencionais.

A este respeito, actualmente, existeno México um profundo interesse no desenvolvimento dos recursos não-convencionais, entre os quais se destacam, principalmente, o Metano do carvão em camada (CBM) e o *Shale gas*. Geologicamente, alguns destes recursos estão localizados na plataforma calcária do Nordeste do México.

No presente trabalho de investigação retomaram-se os trabalhos existentes relativos à Bacia de Sabinas e à Bacia de Chihuahua com vista a estudar as propriedades de adsorção/dessorção nas rochas de produção de petróleo e compreender a importância do seu comportamento no contexto dos reservatórios não-convencionais.

Para a Bacia Sabinas, os primeiros estudos remontam ao final dos anos 20. Boese e Cavin (1927), Müllerried (1927) e Burckhardt (1930) fizeram as primeiras descrições das unidades estratigráficas que compõem a bacia. Na década de 50, foram conduzidos estudos geológicos em depósitos de carvão da Bacia de Sabinas para estabelecer as características geológicas e as qualidades dos carvões para uso industrial. Posteriormente, a PEMEX, em 1971, começou a exploração dos campos de gás nesta área tendo desenvolvido uma campanha intensiva de cartografia geológica e sísmica 2D.

Depois da conclusão destes trabalhos, foram desenvolvidos numerosos estudos geológicos relacionados com a avaliação das reservas de carvão em locais específicos dentro das sub-bacias do Rio Escondido e de Sabinas. Entre 1984 e 1985, a *Comision Federal de Electricidad* (CFE) realizou a caracterização petrográfica de algunos carvões do México, especificamente na Bacia de Sabinas.

O contínuo desenvolvimento de pesquisas na área da Bacia de Sabinas, produziu resultados que tornaram possível uma definição mais ampla do sistema petrolífero na bacia de modo a compreender o

seu comportamento por meio de modelos que permitiram analisar a história geológica da bacia (Demetrio Santamaria O, 1991).

Trabalhos mais recentes (Camacho-Ortegón, 2009; De la O Burrola, 2013) incluem modelos que descrevem a história termomecânica da Bacia de Sabinas, os eventos geológicos que definem o comportamento do sistema petrolífero, a sua evolução e a relação com a geração de hidrocarbonetos.

Este conjunto de trabalhos permitiu definir e identificar claramente o sistema petrolífero da Bacia de Sabinas, onde existem quatro rochas geradoras com importância para a produção de hidrocarbonetos, a saber:

- 1.- A Formação La Casita, inicialmente designada por Imlay (1936). Com TOC actual de 1,25 a 3,0%, derivado principalmente de matéria orgânica do tipo III e II.
- 2.- A Formação La Peña. Inicialmente determinada por Imlay (1936), como uma rocha geradora não-convencional, com produção de gás derivado, principalmente, de uma mistura de matéria orgânica tipos II e III.
- 3.- A Formação Eagle Ford. Inicialmente descrita por Röemer (1852) como um "xisto calcário-carbonáceo", com estratificação laminar, de cor escuro a preto, alternando com corpos de "mudstone" argiloso escuro. Considera-se esta formação como uma rocha mãe (Santamaria et al., 1991), com valores de TOC de 0,5% a 1% (Gonzalez Holguin, 1992) correspondendo a um sistema de geração não convencional ou do tipo de *Shale gas*.
- 4.- A Formação Olmos. Inicialmente designada por Stephenson (1927) e definida em 5 zonas (Robeck et al., 1956) é considerada favorável para a exploração e extracção de carvão (Barboza et al., 1997). Esta unidade tem um papel importante na geração de gás associado ao carvão (CBM) (Eguiluz e Amezcua, 2003).

Por outro lado, a Bacia de Chihuahua, um dos nossos casos do estudo neste trabalho, tem sido objecto de exploração que começou no ano de 1906. Desde 1946 a PEMEX realizou uma série de estudos de

geologia, geofísica e perfuração de trinta poços, até 1980, a fim de estabelecer as bases regionais nesta bacia, comparando as semelhanças entre as rochas dessa área com as bacias do Sudoeste do Texas.

A PEMEX, mais tarde, abandonou a exploração desta bacia, mantendo em reserva confidencial os dados obtidos durante a prospecção. Neste contexto, existem poucos artigos publicados derivados da tese de mestrado de Limón (1988) e alguns outros relacionados com uma abordagem do potencial petrolífero desta mesma bacia (Eguiluz, 1984).

Em trabalho mais recente sobre esta bacia (De la O Burrola, 2013), definiram-se áreas de interesse para a exploração de *Shale gas* pela via de um estudo de caracterização geoquímica das formações de San Carlos e de Ojinaga, o que permitiu conhecer o potencial de petrolífero da sub-bacia do Ojinaga.

Com base na literatura publicada, é possível dentro da bacia de Chihuahua identificar um sistema petrolífero no qual se consideram, principalmente, como potenciais rochas geradoras de petróleo as seguintes formações:

1. Formação La Casita: Definida por Imlay(1936 *in* I.M.P., 1991) como uma formação de importância económica, já que é a principal rocha geradora da bacia de Chihuahua onde têm sido identificados conteúdos TOC que vão desde 1,4% a 4%, e uma reflectância da vitrinite variando de 1,5% a 2%, (Limón, 1986).
2. Formação Cuchillo: Inicialmente considerada por Burrows (1910), esta formação é importante do ponto de vista económico para o petróleo, uma vez que é considerada rocha geradora com conteúdos de TOC que variam de 1,40% a 3,80%, e com reflectância da vitrinite entre 1,2% e 1,6% (Limón, 1986).
3. Formação Ojinaga: Proposta por Burrows (1910), é considerada dentro do sistema petrolífero como uma rocha geradora não convencional de tipo *Shale gas* (PEMEX, 1988).
4. Formação San Carlos: Inicialmente definida por Vaughan (1900), Rodríguez-Tovar (1981), descreve-a como um “xisto preto carbonáceo” com características geoquímicas que indicam ter gerado

hidrocarbonetos. O mesmo autor menciona que muitos eventos confirmaram gás, asfalto e petróleo na superfície e em poços.

CAPÍTULO II.

Para continuar o desenvolvimento deste projecto, em 2012, foi realizada uma campanha de amostragem pelo *Servicio Geologico Mexicano* (SGM), fornecendo um total de 50 amostras divididas entre a Bacia de Sabinas e a Bacia de Chihuahua.

A caracterização da matéria orgânica permitiu obter as informações necessárias para desenvolver uma interpretação das propriedades das nossas rochas relativamente aos processos geológicos. Para obter dados exactos e fiáveis nesta fase, foi necessário executar um rigoroso controlo da metodologia analítica e refazer algumas análises de caracterização.

Neste capítulo descrevem-se as técnicas estabelecidas para a caracterização de matéria orgânica nas rochas em estudo, a saber: análise imediata ou primária, análise elementar, análise petrográfica e análise por pirólise Rock-Eval6.

A análise imediata permitiu obter os valores de humidade e cinzas e a análise elementar os de carbono (C), hidrogénio (H), oxigénio (O), azoto (N) e enxofre (S). Todos estes valores são expressos em percentagem de massa. A obtenção destes valores permitiu identificar o cerogénio pelo método químico através do cálculo da razão atómica H/C e O/C representados num Diagrama de Van Krevelen. Ao mesmo tempo, esta análises permitiram determinar a evolução térmica de cerogénio em relação com a profundidade do enterramento.

Com um intervalo de 0,56 a 0,89 para o H/C e de 0,08 a 0,26 para o O/C, as amostras da Bacia de Sabinas, posicionaram-se, principalmente, no ramo evolutivo da matéria orgânica de tipo III. Por sua

vez, nas amostras da Bacia de Chihuahua observou-se um intervalo de 0,61 a 5,04 para o H/C e de 0,18 a 0,30 para o O/C, valores que se posicionaram, também, no ramo evolutivo da matéria orgânica de tipo III.

A análise petrográfica ajudou a confirmar o tipo de matéria orgânica existente nas nossas amostras e identificar os grupos de macerais (vitrinite, inertinite e liptinite), componentes minerais (matéria mineral) e, também, os valores de reflectância de vitrinite (% Ro).

Para a Bacia de Sabinas, foram observados intervalos de Ro% de 0,80% a 1,53%, enquanto na Bacia de Chihuahua os intervalos em nossas amostras mostraram um intervalo de Ro% de 0,20% a 0,46%. Tal indica, claramente, que as amostras da Bacia de Sabinas têm uma maturação térmica mais elevada.

A pirólise Rock-Eval6, permitiu-nos conhecer o Carbono Orgânico Total (TOC), o potencial petrolífero de nossas amostras, as temperaturas da velocidade máxima de transformação do cerogénio. (Tmax) e os Índices de hidrogénio (HI) e de oxigénio (IO). Os Índices de HI e de IO, permitiram, por sua vez, a representação no Diagrama "Pseudo Van Krevelen" com vista a confirmar o tipo de cerogénio.

A pirólise Rock-Eval6, com a diminuição da intensidade do pico S2, evidenciou que as amostras da Bacia de Sabinas alcançaram uma maturação térmica necessária para a produção de hidrocarbonetos, sendo a evolução térmica menos significativa nas amostras da Bacia de Chihuahua, o que pode ser claramente confirmado com o aumento do parâmetro Tmax para a Bacia de Sabinas.

O conjunto dos resultados de todas estas análises permitiu seleccionar um grupo de 10 amostras, divididas entre as Bacias de Sabinas e de Chihuahua, destinadas aos ensaios de adsorção/dessorção e, posteriormente, a interpretar a sua relação com o comportamento das isotérmicas de gás.

Para os ensaios de de adsorção/dessorção de gases, as amostras foram previamente preparadas por um processo de trituração e pulverização com vista a obter um tamanho de grão inferior de 212 μm , sendo, posteriormente, submetidas a condições de humidade em equilíbrio (MHC).

Neste trabalho, foi adoptado o método volumétrico para efectuar os ensaios de adsorção/dessorção, no qual a amostra é mantida selada na célula de amostra, ao longo do ensaio, mantendo uma temperatura constante de 35 ° C.

Para a Bacia de Sabinas, foram observadas capacidades de armazenamento de gás metano entre 202,11 scf/ton (7.07m³/ton) e 364,76 scf/ton (10.47m³/ton), enquanto que para a Bacia de Chihuahua foram determinadas capacidades mais baixas com um intervalo entre 0,84 scf/ton (0.023 m³/ton) e 3,48 scf/ton (0.084 m³/ton).

Os resultados dos ensaios de adsorção/dessorção, permitiu-nos levar a cabo uma interpretação das características físicas e químicas das amostras que influenciam a capacidade de armazenamento de gás no cerogénio, antecipando como conclusão geral que a adsorção de gás aumenta com o *rang*/maturação.

Também se estudou a influência da composição maceral sobre o processo de adsorção tendo-se verificado que a capacidade de armazenamento de gás está intimamente relacionada com o conteúdo em vitrinite. Tal facto, levou-nos a retomar as afirmações de alguns autores (Chalmers e Bustin, 2008; Zhang et al., 2012) que verificaram que a capacidade de adsorção com base no TOC aumenta na ordem seguinte: Tipo I < tipo II < tipo III, tendo isto sido atribuído à capacidade de adsorção mais elevada na vitrinite em comparação com outros grupos de macerais.

Neste sentido e levando a cabo uma observação minuciosa nos modelos cinéticos e, principalmente, nos factores de adsorção (W) propostos pela versão mais recente do Software PetroMod®12 (tipo I, W = 0,80, tipo II W = 0,75 e tipo III W = 0,68), verificou-se existir discrepância em relação à literatura referida por Chalmers e Bustin (2008) e por Zhang et al. (2012).

Neste contexto, retomaram-se os resultados de adsorção/dessorção de gás obtidos na presente investigação para calcular o factor de adsorção (W) e, assim, construir e propor um novo modelo cinético aplicável na simulação do Software PetroMod® para o processo de geração dos hidrocarbonetos, tendo em consideração a adsorção de hidrocarbonetos produzidos.

O novo modelo de cinética permitiu propor um ajustamento à modelagem geoquímica da Bacia de Sabinas, levando, ao mesmo tempo, a cabo uma comparação do efeito e influência dos factores de adsorção (W) no momento da geração e expulsão de hidrocarbonetos.

Este modelo cinético pelo factor de adsorção (W) é importante, uma vez que leva em conta a quantidade de hidrocarbonetos adsorvidos na rocha geradora, factor este que induz, claramente, um controlo do comportamento não-convencional para a rocha geradora produzindo, assim, uma variação do balanço da expulsão de hidrocarbonetos do cerogénio.

CAPÍTULO III

Os resultados obtidos a partir da metodologia, as análises efectuadas e a construção do modelo cinético utilizado na presente investigação permitiu estabelecer uma série de novas contribuições para o cerogénio da Bacia de Sabinas nas seguintes vertentes:

- 1.- Interpretação da adsorção/dessorção de gás nas bacias estudadas.
- 2.- Proposta de um novo modelo de cinética com aplicação nos processos de simulação 1D e 2D da Bacia de Sabinas.

Assim, pormenorizando, temos:

1. Para a adsorção/dessorção de gás, foram estudadas as variáveis físico-químicas que afectam a capacidade de adsorção de gás nas amostras de carvão e de *Shale gas* (*rang*/maturação, composição maceral e conteúdo em matéria mineral), considerando condições constantes de humidade,

temperatura, pressão e composição do gás. Estes três últimos influenciam directamente no factor de compressibilidade do fluido.

Com base nos resultados das análises de Petrografia orgânica foi possível observar e verificar que há maior capacidade de adsorção de metano em amostras de carvão, quando o *rang*/maturação aumenta. Tal está relacionado com uma maior riqueza, preservação, transformação térmica e composição orgânica. O conteúdo da vitrinite é outro parâmetro importante em termos de capacidade de armazenamento de gás quando comparado com outros grupos de macerais, devido a sua estrutura microporosa.

Nesta investigação, verificou-se que a quantidade de gás adsorvido aumenta com o aumento do teor em vitrinite; pelo contrário, as curvas correspondentes às menores adsorções de gás ocorrem em amostras com conteúdos mais elevados de inertinite. Verificou-se, também, que o aumento do teor em matéria mineral implica uma diminuição na capacidade de adsorção de gás pelo carvão.

2. O novo modelo cinético proposto neste trabalho e a sua implementação no processo de simulação da Bacia de Sabinas, permitiu um realinhamento no balanço de expulsão dos hidrocarbonetos da rocha geradora.

Para conhecer, realmente, o efeito do modelo cinético durante o processo de simulação, realizou-se uma análise comparada do modelo cinético com o factor de adsorção (W) = 0,92 proposto neste trabalho, com o mesmo modelo cinético utilizando o factor (W) = 0,68, isto é, o parâmetro padrão proposto no Software PetroMod®12 para cerogénio do tipo III. Este procedimento permitiu observar as mudanças verificadas com a sua aplicação.

Para a calibração térmica Sweeney e Burnham (EASY %Ro, 1990) o modelo não mostra qualquer mudança, enquanto que para a calibração do parâmetro T_{max} foram observadas apenas ligeiras

variações no deslocamento da curva. Finalmente, observou-se que o balaço da expulsão de hidrocarbonetos experimentou uma variação de 0,5%, aumentando assim a estimativa da quantidade de petróleo acumulado no estado adsorvido na rocha geradora. Consequentemente, o modelo indica que houve também um ligeiro aumento na pressão nos poros, como resultado do aumento da acumulação de hidrocarbonetos no estado adsorvido na rocha geradora.

As observações sobre a variação de alguns parâmetros indicam que o modelo é altamente sensível ao factor de adsorção (W) no momento da expulsão dos hidrocarbonetos. Isto, obviamente, induz mudanças na expectativa de migração de hidrocarbonetos e do enchimento de reservatórios, como demonstrado neste trabalho.

Finalmente, concluí-se que para prosseguir trabalhos futuros sobre a exploração de reservatórios de gás não-convencional, a metodologia agora utilizada na pesquisa é pertinente. Por isso, recomenda-se que se tome, sistematicamente, em consideração a realização das isotérmicas de adsorção/dessorção nas rochas geradoras de qualquer bacia a estudar, com vista a poder construir os modelos cinéticos com o factor de adsorção (W) mais adequado a cada bacia aquando das simulações PetroMod®.

EXTENDED ABSTRACT OF THE CHAPTERS I, II, III Y IV.

To perform the study of the gas adsorption/desorption properties in unconventional reservoirs of Mexico, first, a literature review of previous studies in gas prospecting was carried out. The structure of this work is composed of twelve sections divided into three chapters.

In CHAPTER I, the introduction to unconventional reservoirs, the description of the technology of CO₂ capture and storage for use in the stimulation of reservoirs is included. Besides, the geology of the study area, and theoretical aspects of the characterization of sedimentary organic matter is showed.

In CHAPTER II, the methodology is presented, describing the analysis performed for the organic matter characterization in our study basins. The development of gas sorption isotherms, interpretation and development of a new kinetic model applied to PetroMod®12 modeling method.

Finally, Chapter III includes the conclusions of the results of our research and bibliographic references reviewed and used in this document.

CHAPTER I

The study of unconventional reservoirs began in the 1930s (Wilson 1934). But, due to existing technology at that time, they were classified as low economic value for extraction. Until the 1990's, this study began to play a role more important, because new reserves are needed to supply the world's energy demand.

The concept of unconventional reservoirs suggested by Schmoker (1995). It is related to the continuous hydrocarbons accumulation within the same production rock, and founded in the kerogen porous structure in adsorbed state, therefore are different from conventional reservoirs.

Presently in Mexico, exists a renewal interest in developing unconventional reservoirs, the Coal Bed Methane (CBM) and Shale gas included. Geologically, some of these resources are located on the calcareous platform in Northeast Mexico.

In this research, the existing works concerning to Sabinas Basin and Chihuahua Basin were reviewed, with the objective of to study the adsorption/desorption properties in hydrocarbons-producing rocks and comprehend the importance of their behaviour, from a unconventional reservoirs point of view.

In Sabinas Basin, the first studies were conducted at the end of 1920s. Boese and Cavin (1927), Müllerried (1927), Burckhardt (1930) performed the first descriptions of stratigraphic units of the basin. In the 50's, geological studies were conducted to coal deposits from Sabinas Basin, in order to establish the geological characteristics and qualities of coal beds for industrial use. Later in 1971, PEMEX began the gas fields' exploration in this area with the implementation of an intensive campaign of geological mapping and 2D seismic.

Once finished this studies, numerous geological studies were developed related with the coal reserves evaluation, in specific locations within the Sub-basins of Rio Escondido and Sabinas. Between 1984 and 1985, the *Comisión Federal de Electricidad* (CFE) performed the petrographic characterization of some coals in Mexico, specifically in the Sabinas Basin.

The continuous research developed in the Sabinas Basin area, allowed to obtain a broader definition of the petroleum system in the basin, to better understand their behavior using models that investigated the geological history of the basin (Santamaria et al., 1991).

Recently, (Camacho-Ortegón 2009, De la O Burrola, 2013) including models that describe the thermomechanical history of the Sabinas Basin, the geological events that define the behaviour of the petroleum system, their evolution and their relationship with hydrocarbons generation.

This findings, allowing at the same time to define and clearly to identify the petroleum system of Sabinas Basin, where there are 4 source rocks, with major relevance in the generation of hydrocarbons, which are:

1. La Casita formation was initially identified by Imlay (1936). With a current TOC from 1.25 to 3.0%, mainly derived from organic matter type III and II.
2. La Peña Formation. Initially determined by Imlay (1936), as an unconventional source rock, gas producer mainly, consisting a mixture of organic matter type II and III.
3. Eagle Ford Formation. Initially described by Roemer (Römer, 1852), as a calcare-carbon dark to black shale, with laminar stratification in alternating with "mudstone" dark clay bodies. This Formation is considered to as a source rock (Santamaria et al., 1991), with values of total organic carbon of 0.5% to 1% (Gonzalez Holguin, 1992), and corresponding to an unconventional generation system or Shale gas type.
4. Olmos Formation. Initially described by Stephenson (1927), and after defined in 5 zones by Robeck et al. (1956), is considered favorable for coal exploration and extraction (Barboza et al., 1997). This unit have an important role in the gas generation associated with coal (CBM), (Eguiluz and Amezcua, 2003).

Furthermore, the Chihuahua Basin, one of our studies case in this work, has been a potential site exploration, which began since 1906. Since 1946, PEMEX began to conduct a studies of geology, geophysics and drilling roughly thirty wells until 1980. The study was done with the objective of to establish regional base line in this basin, comparing the similarities of the rocks of this area with the south-west basins Texas, in the USA.

Then, the exploration research conducted by PEMEX in the basin was abandoned, keeping confidential the data obtained during the prospection work. There are few published papers, from the master thesis of Limón (1988) mainly, and others with an oil focus of the basin (Eguiluz, 1984).

In a recent work reported for this basin (De la O Burrola, 2013), areas of interest for the exploration of shale gas were defined by a geochemical characterization study of the formations San Carlos and Ojinaga, which allowed knowing the hydrocarbon potential for Ojinaga Sub-basin.

According with the available literature, in the Chihuahua Basin, it is possible to identify the petroleum system for the basin. It is considered mainly as a source rocks with petroleum potential in the formations:

1. La Casita Formation: Defined in 1936 by Imlay (IMP, 1991), as a formation of economic importance, because it is the main source rock of the Chihuahua Basin, TOC contents has been reported ranging from 1.4 to 4%, and vitrinite reflectance ranging from 1.5% to 2% (Limón, 1986).
2. Cuchillo Formation: initially assigned by Burrows (1910). This formation is important from the economic-petroleum point of view, and it is considered as source rock. TOC contents ranging from 1.40 to 3.80% were measured, and vitrinite reflectance was between 1.2% and 1.6% (Limon, 1986).
3. Ojinaga Formation: it was defined by Burrows (1910). Currently is considered within the petroleum system as an unconventional source rock Shale gas type (PEMEX, 1988).
4. San Carlos Formation: initially defined by Vaughan (1900). Tovar-Rodríguez (1981), described as a carbon shale black with geochemical characteristics, that indicate hydrocarbons generation. The same author confirms numerous manifestations of gas, oil and asphalts in surface and wells.

CHAPTER II

In order to perform this thesis work, the Servicio Geológico Mexicano (SGM) conducted in 2012a sampling campaign, and provides 50 samples for their characterization, divided between the Sabinas Basin and the Chihuahua Basin.

With the characterization of the organic matter, relevant information was obtained, in order to make a right properties interpretation of our rocks, related with the geological processes. To get accurate and reliable data, it was necessary to carry out a strict control of the analytic methodology and to repeat some characterization analysis.

In this chapter, the techniques for the organic matter characterization of our study rocks are described and established, starting with the immediate or primary analysis of moisture and ash, elemental analysis, petrographic analysis, and the Rock-Eval®6 pyrolysis analysis.

With the primary and elemental analysis we obtain the moisture and ash values, as well as the values of Carbon (C), Hydrogen (H), Oxygen (O), Nitrogen (N) and Sulfur (S); all of them expressed in percentage. Obtaining of these values, once the kerogen was measured by the chemical method, the atomic ratios H/C and O/C were calculated, and presented in a Van Krevelen diagram. At the same time, we understood the thermal evolution of the kerogen in relation to the burial.

With an interval of 0.56 to 0.89 for the H/C and the 0.08 to 0.26 for the O/C, the samples of the Sabinas Basin, were located in the evolutionary branch of the organic matter Type III mainly. The samples of the Chihuahua Basin was observed an interval of 0.61 to 5.04 for the H/C and 0.18 to 0.30 for the O/C. These values were located in the evolutionary branch of the organic matter Type III as well.

The petrographic analysis by microscopy, allowed us to confirm the type of organic matter in our samples and to identify the macerals groups (Vitrinite, Inertinite and Liptinite), the mineral components (Mineral Matter) and also to obtain the values of the Vitrinite reflectance (%Ro).

For the Sabinas Basin, %Ro intervals from 0.80 % to 1.53 % were observed. In the Chihuahua Basin the intervals of %Ro were between 0.20 and 0.46. Obviously, that means that samples of the Sabinas Basin show a higher thermal maturity.

The Total Organic Carbon (TOC), was obtained by Rock-Eval[®]6, and to know the petroleum potential of our samples, the maximum speed kerogen transformation temperatures (Tmax), as well as the rates of Hydrogen Index (IH) and Oxygen Index (IO). With the rates of (IH) and (IO) a “Pseudo Van Krevelen” diagram was performed, in order to confirm the type of kerogen, by comparison of the chemical method for the kerogen determination.

With the decrease of the intensity of the S2 peak, the Rock-Eval[®]6 pyrolysis proved that the samples of the Sabinas Basin reached a thermal maturation necessary for the hydrocarbons production, the thermal evolution is less important for the Chihuahua Basin samples. This is showed by the increase of the Tmax parameter for the Sabinas Basin.

The results of the set of these analyses allowed us to select a group of 10 samples of the Sabinas and Chihuahua basins, and to conduct tests of Adsorption/Desorption. Then, to interpret their relationship with the behavior of gas isotherms.

Some of the samples of both, the Sabinas Basin and Chihuahua Basin were selected regarding their atypical behaviour, because they not correspond completely to the kerogen type III.

To realize the tests of gas Adsorption/Desorption, the samples were prepared previously, by trituration and pulverization procedure, with a grain size smaller than 212 μm , and submitted to Moisture in Equilibrium (MHC) conditions.

In this work, the volumetric method was adopted to carry out the tests of Adsorption/Desorption, in which the sample is kept sealed in the cell sample, during the whole test. Maintaining a constant temperature of 35°C.

For the Sabinas Basin, there were observed methane gas storage capacities from 202.11 scf/ton (7.07m³/ton) to 364.76 scf/ton (10.47m³/ton), whereas for the Chihuahua Basin presented lower capacities of sorption, with a range from 0.84 scf/ton (0.023m³/ton) to 3.48 scf/ton (0.084m³/ton).

The Adsorption/Desorption tests results let us to carry out an interpretation of the physical and chemical characteristics of the samples influencing the capacity of gas in the kerogen. Anticipating as a general conclusion that, the gas adsorption increases with the range/maturity.

Also, the influence of the maceral composition in the process of sorption was studied and, it was confirmed that the gas storage capacity is closely related to the vitrinite content. Some authors (Chalmers y Bustin, 2008; Zhang et al., 2012) confirmed that the TOC adsorption capacity increases in the next order: type I < type II < type III. This was attributed to the higher adsorption capacity of the vitrinite in comparison with other kind of macerals.

With this in mind, and carrying out a review of the kinetic models, and the adsorption factors (W) mainly, proposed by the most recent version of PetroMod®12 Software (Type I, W=0.80), (Type II W=0.75) and (Type III W=0.68), a discrepancy was found related with the results founded by Chalmers y Bustin (2008), and Zhang et al, (2012).

The results of gas adsorption/desorption of this research were taken, in order to make the calculation of the adsorption factor (W), to build and propose a new kinetic model applicable to the simulation process of the PetroMod® Software for the hydrocarbons generation, taking into account the adsorption of the hydrocarbons produced.

The new kinetic model propose a readjust to the geochemical modeling for the Sabinas Basin, making at the same time a comparison of the effect and the influence of the adsorption factors at the moment of the generation and hydrocarbons expulsion.

The Factor (W) of this kinetic model results important, since it takes the amount of adsorbed hydrocarbons into the source rock. This factor evidently induces a control on the unconventional character behavior for the source rock, producing a change into the hydrocarbons balance expulsion of the kerogen.

CHAPTER III

The results obtained from the methodology, the implemented analysis and the kinetic model construction applied in this research, allowed us to establish a number of new contributions for Sabinas Basin kerogens, which can be divided mainly into two parts:

- 1.- Interpretation of the adsorption/desorption gas in the study basins.
- 2.- The proposal for a new kinetic model applied to simulation process 1D and 2D for Sabinas Basin.

1.- For the gas adsorption/desorption, the physical-chemical variables affecting the ability of sorption gas in Coal and Shale gas samples were studied (Maturity/range, maceral composition and mineral matter content), considering constant conditions of moisture, temperature, pressure and gas composition. These last three have a directly influence in the fluid compressibility factor.

With the results of organic petrography analysis was possible to observe and to verify high sorption capacity of methane in coal samples when the range/maturity increases. This is related with richness, preservation, thermal transformation and organic composition. Vitrinite content is another important parameter in terms of gas storage capacity when it is compared with other macerals, due to its microporous structure.

In this research it was highlighted that the amount of gas adsorbed increases with the increasing vitrinite content. However, lower gas adsorption curves are produced in samples containing more inertinite. It was also observed that the increase in the mineral matter content implies a decrease in the sorption capacity of gas in the coal.

2.-The new kinetic model proposed in this work and their implementation in the simulation process of Sabinas Basin, allowed a adjustment in the balance of hydrocarbon expulsion of the source rock.

To really know the effect of the kinetic model for the simulation process, a comparative analysis was performed between the kinetic model with a factor (W) = 0.92 proposed in this work and the same kinetic model using a factor (W) = 0.68 as standard parameter proposed by the PetroMod®12 Software for kerogen type III. This allowed us to observe the changes generated during the application.

For thermal calibration % Ro of Sweeney and Burnham (1990), the model did not show any changes, for Tmax calibration only slight variations were observed in the shift of the curve. Finally, the balance of hydrocarbon expulsion experimented a variation of 0.5%, thereby increasing the hydrocarbons amount accumulated in the source rock in adsorbed state. Consequently, the model indicates that there was also a slight increase in pore pressure, as result in increased hydrocarbon accumulation in adsorbed state in the source rock

The observations on the variation of some parameters indicate that the model is highly sensitive to factor (W) at time of the hydrocarbons expulsion. This obviously induces changes in the hydrocarbon migration expectations and the charge of reservoirs, as has been demonstrated in this work.

Finally we can conclude that to develop further works on the unconventional gas reservoirs exploration, the methodology used in this research is pertinent. It is highly recommended to take in consideration the adsorption/desorption analysis of the source rocks of the study basin, in order to be adopted in the kinetic models construction with the factor (W), in PetroMod® simulation.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL.

El objetivo general de esta tesis, se centra en realizar un estudio de las propiedades de adsorción/desorción de gas en los reservorios no convencionales para el aprovechamiento de los recursos energéticos en los yacimientos no convencionales del norte de México.

OBJETIVO ESPECIFICO.

Desarrollo de un estudio experimental para el futuro diseño y aplicación de la tecnología para el aprovechamiento de las reservas profundas del gas asociado al carbón y el Shale gas de las cuencas mexicanas, el cual comprende las regiones carboníferas de los estados de Coahuila y Chihuahua, así como la utilización de técnicas analíticas para aplicarse a los diferentes sistemas petroleros no convencionales mexicanos.

Para alcanzar estos objetivos, se considera necesario el desarrollo de las siguientes etapas:

- 1.- Investigación bibliográfica de las cuencas de estudio y de las tecnologías aplicables para el aprovechamiento del gas metano.
- 2.- Caracterización de las rocas madre de las cuencas de estudio, mediante análisis elemental, petrográficos, geoquímicos y análisis de simulación de adsorción/desorción de gases.
- 3.- Construcción de modelos numéricos de adsorción/desorción de gases para definir el potencial de producción y recuperación de hidrocarburos en las rocas de estudio.
- 4.- Desarrollo y construcción de un modelo cinético a partir de los resultados de adsorción-desorción de gas para su aplicación al modelado PetroMod® 1D y 2D en la evaluación del potencial de hidrocarburos de la Cuenca de Sabinas, México.
- 5.- Definición de estrategias para el aprovechamiento de los yacimientos no convencionales de las cuencas mexicanas.

CAPÍTULO I

1.- INTRODUCCIÓN

1.- INTRODUCCIÓN

Para abordar este trabajo y poder desarrollar una interpretación pertinente del estudio de las propiedades de adsorción/desorción de gas, fue preciso en primer lugar comprender los mecanismos de funcionamiento de los reservorios no convencionales, ya que su comportamiento se encuentra ligado principalmente a sus características físicas, químicas y petrográficas.

En esta primera sección se presenta una breve introducción a los reservorios no convencionales haciendo énfasis en los recursos petrolíferos no convencionales de tipo *Coal Bed Methane* (CBM) y *Shale gas*, ya que son prioritarios en este trabajo de estudio.

1.1.- INTRODUCCIÓN A LOS RESERVORIOS NO CONVENCIONALES

El estudio de los yacimientos de hidrocarburos no convencionales se remonta a la década de 1930. Wilson (1934) mencionó un yacimiento de petróleo no convencional en su categoría de clasificación de los depósitos petroleros, y fue considerado hasta ese momento sin ningún interés comercial. En esa época, los Geólogos petroleros no habían prestado suficiente atención a los recursos petrolíferos no convencionales debido a la baja calificación de los recursos, las pobres propiedades físicas de los yacimientos y a los complejos mecanismos de formación.

Después de la década de 1990, algunos geólogos comenzaron a dar importancia al estudio de los recursos petrolíferos y gasíferos no convencionales, que coincidió con el desarrollo de tecnologías que permitieron su extracción. Como resultado de esto, las nuevas reservas aumentaron y fueron atribuidas a los recursos de tipo no convencionales, en particular el *Tight-sandstone gas* (Masters, 1979), el *Shale gas* (Nielson, 1990), el *Basin-centered gas* (Law, 2002) y el *Coal Bed Methane* (CBM) (Ayers, 2002).

En la actualidad, se han logrado grandes progresos en muchos aspectos de la geología del petróleo no convencional, incluyendo su definición, tipos, características geológicas, los métodos de evaluación de los recursos y las tecnologías de desarrollo.

Schmoker (1995) del United States Geological Survey (USGS) propuso el concepto de “acumulaciones continuas de hidrocarburos”, el cual se refiere a aquellas acumulaciones de petróleo o de gas que tienen grandes dimensiones espaciales y límites definidos indistintamente. El concepto fue útil para evaluar la cantidad y el potencial de exploración de los recursos de gas no convencionales en los Estados Unidos, como el *Shale gas*, el *Basin-centered gas*, el CBM, el gas biogénico poco profundo, los hidratos de gas (Schmöker, 1999, 2002; Klett y Charpentier, 2003; Crovelli, 2004; Cook, 2004; Klett y Schmoker, 2004; Schmoker, 2005; Pollastro, 2007).

Law (2002) propuso el concepto de un sistema petrolero no convencional, haciendo una breve introducción a varios tipos de recursos no convencionales de gas, como CBM y los hidratos de gas. En 2007, la *Society of Petroleum Engineers* (SPE), *American Association of Petroleum Geologists* (AAPG), el *World Petroleum Council* (WPC) y la *Society of Petroleum Engineers Evaluation* (SPEE) publicaron el “Sistema de Gestión de Recursos del Petróleo”, que cubre los conceptos básicos de los recursos petrolíferos no convencionales.

1.1.1.- COAL BED METHANE (CBM)

El CBM es un tipo de gas no convencional que se produce en las capas de carbón. Aquí el carbón juega el papel de roca generadora y reservorio de forma simultánea, lo que resulta en una definición clara de trampa.

El CBM se compone principalmente de CH₄ (más del 95%), cantidades menores de hidrocarburos más pesados (principalmente C₂H₆ y C₃H₈), y otros gases no carburantes, es decir, N₂ y CO₂. El CBM es un depósito típico de gas. Las fallas ortogonales que presentan este tipo de reservorios, son sistemas de fracturas que se desarrollan en el carbón, cuya dirección es perpendicular a la del carbón. Las fracturas pueden ofrecer vías de infiltración para el gas y los factores que controlan la saturación del CBM incluyen el espesor en capas de carbón, los componentes del carbón adsorbidos, la saturación de gas y los componentes de gas natural (Zou et al, 2008).

Los componentes del carbón se definen como las cantidades y tipos de componentes orgánicos, que tienen una influencia significativa en la saturación del gas adsorbido. Los componentes del gas natural varían mucho con la madurez, la historia de sepultamiento, y aumento de la cantidad migrada de calor o gas biogénico. El CBM se distribuye principalmente en las superficies de los granos de carbón como gas adsorbido y también en el sistema de fracturas como gas en estado libre o gas disuelto en el agua. El poder calorífico de CBM es del orden de $33\,494,4\text{ J/m}^3$ (8000 cal/m^3) (Kvenvolden, 1988; He et al, 2004; Eaton, 2006; Y Zou et al, 2008.).

La distribución de CBM se produce a lo largo de la zona estratigráfica. Estos depósitos son el resultado de la generación continua de gas. Por otra parte, la profundidad media de sepultamiento, buenas propiedades físicas y la alta producción de gas, hacen en conjunto el principal objetivo de la exploración de CBM.

A nivel mundial, el volumen total de recursos de CBM se estima en 91 a $260 \times 10^{12}\text{ m}^3$ (Wang, 2005). Según las estadísticas del United States Energy Information Administration (EIA) en el 2001, el volumen de recursos de CBM en los Estados Unidos y Rusia son de $21.19 \times 10^{12}\text{ m}^3$ y de 17 a $113 \times 10^{12}\text{ m}^3$ respectivamente. Los principales países productores de carbón se han centrado en el CBM. De los 74 países con la producción de carbón, 35 países han estudiado el CBM y en 37 países se han llevado a cabo tareas de exploración y de pruebas de CBM. La explotación del CBM en los Estados Unidos, Inglaterra, Alemania y Rusia se produjo antes que en otros países (Zou, 2013).

Desde finales de 1970 hasta la década de 1980, Estados Unidos explotó el CBM. Su producción anual aumentó de $1.7 \times 10^8\text{ m}^3$ a $250 \times 10^8\text{ m}^3$, y la producción de CBM en 2005 fue de más de $500 \times 10^8\text{ m}^3$ (Zou, 2013), que representa entre el 8% y el 10% de la producción total de gas.

Canadá también ha llevado a cabo experimentos de explotación de CBM desde 1978, y la producción aumentó de $1.0 \times 10^8\text{ m}^3$ a $15.5 \times 10^8\text{ m}^3$. En Australia, la producción de CBM en 2004 alcanzó $12.85 \times 10^8\text{ m}^3$. La principal producción de CBM correspondía a las cuencas del Pérmico-Triásico, incluyendo Sydney, Galilea, y las cuencas de Bonn. El 78% de la producción de CBM provenía de la Cuenca Bonn en Queensland (Zou, 2013).

La exploración de CBM en China ocurrió años más tarde en comparación con la del resto del mundo, y la única producción comercial hasta ahora ha sido en la Cuenca Qinshui en 1994. China actualmente está alcanzando rápidamente avances importantes. Sin embargo, la producción en 2010 alcanzó apenas $50 \times 10^8 \text{ m}^3$. Otros países, como la República Checa, Polonia, Bélgica, Inglaterra, Ucrania, India y Zimbabwe también han llevado a cabo la evaluación y exploración de CBM muy recientemente (Zou, 2013).

En 2007, la producción total de CBM a nivel mundial fue de $700 \times 10^8 \text{ m}^3$, los Estados Unidos, Canadá y Australia fueron los tres primeros en la lista de la producción. Su producción en 2007 fue de $540 \times 10^8 \text{ m}^3$, $100 \times 10^8 \text{ m}^3$ y $50 \times 10^8 \text{ m}^3$, respectivamente (Zou, 2013).

En México, la Cuenca de Sabinas ha sido estudiada ampliamente desde el punto de vista geológico y petrolero. Sin embargo, el CBM no ha sido desarrollado aun en la Cuenca de Sabinas, En 2011, el Servicio Geológico Mexicano estimó para el bloque San Patricio, reservas de CBM por $10.6 \times 10^9 \text{ m}^3$.

En este trabajo, se estimaron reservas de CBM en el orden de los $9.7 \times 10^9 \text{ m}^3$ para las subcuencas: Baluarte, Sabinas, Las Adjuntas, Las Esperanzas, Saltillo-Lampacitos y San Patricio. En nuestra hipótesis, estos recursos se podrían encontrar en estado adsorbido en la estructura porosa del carbón.

1.1.2.- SHALE GAS.

El *Shale gas* es otro de los recursos no convencionales de gran importancia, actualmente se está produciendo en todo el mundo una revolución del *Shale gas*. El éxito del *Shale gas* es de gran importancia, y la evaluación de este recurso tiene como objetivos principales:

- 1.- Aumentar el tipo de recurso y la cantidad de reservas.
- 2.- El desarrollo de las tecnologías de los recursos petroleros convencionales y no convencionales.
- 3.- La generación de nuevas tecnologías.

El *Shale gas* es un tema relativamente nuevo en el mundo. Si bien en EE.UU. su desarrollo lleva más de 30 años, este ha sido enfocado principalmente a la producción de gas, más que de petróleo. El *Shale gas*, es una roca compleja en términos de estructura física y el principal problema en términos de producción de hidrocarburos se debe a su permeabilidad demasiado baja.

El *Shale gas* es un tipo recurso que se desarrolla en una roca de grano muy fino con una mineralogía y un contenido de arcilla variable, alto contenido orgánico y suficiente grado de madurez que lleva a la generación de hidrocarburos (gas o petróleo). Se caracteriza por presentar muy baja permeabilidad, baja porosidad efectiva y un sistema de porosidad dual de dimensión micro a nanométrica (orgánica e intergranular), y de gran extensión territorial.

El *Shale gas*, con contenidos ricos en materia orgánica es simultáneamente una roca generadora, reservorio y sello, siendo considerados por ello reservorios no convencionales. A diferencia de los yacimientos convencionales, éstos no necesitan de trampa estructural y no presentan contacto hidrocarburo-agua y no existe proceso migratorio (Boyer et al., 2006).

El *Shale gas* se define como el gas natural proveniente de formaciones de pizarra, donde está la roca madre, el depósito y la roca sello, al mismo tiempo. Teniendo en cuenta la pizarra como un depósito, hay principalmente poros intergranulares y poros orgánicos, así como un sistema de poros de tamaño nanométrico.

El *Shale gas* se caracteriza por tener una porosidad bien desarrollada a escala nanométrica, con un diámetro de entre 100 a 200 nm (Zou, 2013). El *Shale gas* es casi impermeable, lo que implica que necesita de pozos horizontales y fracturación para producir algunas fracturas artificiales.

En este tipo de recursos, el gas se encuentra en estado adsorbido y gas libre en un área continua y se caracteriza por un alto contenido de carbono orgánico con un grado moderado de maduración térmica, un alto porcentaje de minerales frágiles y una profundidad de sepultamiento relativamente poco profunda.

Hay muchos factores que pueden desempeñar un papel en la formación del *Shale gas*, entre los que tres factores son los más importantes:

1.- El primero es el Carbono Orgánico total (COT) donde un contenido más alto significa una mayor saturación de gas. En general, el *Shale gas* requiere rocas generadoras con un contenido superior a 2%.

2.- El segundo factor es la madurez, y por lo general un *Shale gas* con un %Ro mayor a 1,1% puede generar gas mediante pirolisis térmica.

3.- El tercer factor corresponde a las propiedades de las rocas, que pueden tener un gran efecto en la productividad. Generalmente, el porcentaje de minerales frágiles (es decir, cuarzo, feldespato, y otros) debería alcanzar el 30% a 40%.

Por otra parte, el gas adsorbido se puede desorber fácilmente si se desarrollaron fracturas en la roca. El *Shale gas* es el producto de la pirolisis térmica del kerógeno maduro, produciéndose gas en estado libre y adsorbido.

Para producir gas económicamente explotable, se requiere de fracturas naturales o estimulación por fracturamiento inducido (*Fracking*). Para este fin, se necesitan las tecnologías microsísmicas de fracturamiento en múltiples etapas en los pozos horizontales. La producción de gas por pozo no es muy alta, por lo general menos de $1 \times 10^4 \text{ m}^3$, pero los pozos pueden producir por más de 30 a 50 años.

La producción de *Shale gas* en América del Norte alcanzó $200 \times 10^8 \text{ m}^3$ en 2006 y $950 \times 10^8 \text{ m}^3$ en 2009. Hasta el momento, ocho obras de *Shale Gas*, incluyendo el *Barnett*, *Fayetteville*, y *Haynesville*, se han desarrollado en América del Norte, y las reservas recuperables son $1.0 \times 10^{12} \text{ m}^3$. En 2009, la producción de *Shale gas* en América del Norte fue de $878 \times 10^8 \text{ m}^3$ (Zou, 2013).

En China se producen tres facies de *Shale gas*, incluyendo: (1) La pizarra marina, (2) La pizarra marítimo-terrestre, y (3) La pizarra terrestre. El *Shale* marino es el más extendido, y el Paleozoico Inferior en la Cuenca de Sichuan meridional es la zona principal.

PetroChina ha establecido la primera demostración de industrialización de *Shale gas* y ha obtenido resultados importantes. Sin embargo, algunas características específicas del *Shale gas* en China, tales como alta evolución térmica, gran profundidad de enterramiento, superficie compleja y la deficiencia de agua, requieren un mayor estudio.

China ha puesto en marcha un proyecto pionero industrial de extracción de *Shale gas* en la cuenca de Sichuan, con una superficie de 4×10^4 a 5×10^4 km² y reservas de 5×10^4 m³, y ha alcanzado un flujo de gas industrialmente viable con una producción diaria de 1×10^4 a 6×10^4 m³. En el contexto del rápido aumento de la demanda mundial de energía y el progreso tecnológico de la exploración y el desarrollo, el *Shale gas* está siendo explotado y puesto en uso de manera eficiente en un corto período de tiempo.

En los Estados Unidos, el *Shale gas Barnett* tiene un COT de 4,5% y un %Ro con valores entre 1,0% y 1,3%. Las fracturas se presentan bien desarrolladas, y las reservas de la abundancia son de $3,28 \times 10^8$ a $4,37 \times 10^8$ m³/km², lo que significa excelentes beneficios económicos. En China, el descubrimiento principal del *Shale gas*, se encuentra en la cuenca suroccidental de Sichuan. El *Shale gas* varía en COT de 0,44% a 2,7%, y con %Ro de entre 1,83% y 3,23%. La profundidad de enterramiento es de 3200-5000 m, y las reservas son del orden de entre $0,87 \times 10^8$ y $5,79 \times 10^8$ m³/km², mostrando un buen potencial de exploración.

En México, PEMEX, a través de la Sub-dirección de Exploración y Producción PEP (2012) identificó las provincias geológicas de Burro-Picachos - Sabinas, Burgos, Tampico-Misantla, Veracruz y Chihuahua como precursoras de *Shale gas* y Shale Oil. En estas provincias se estimó un recurso técnicamente recuperable de 4.24×10^{12} a 12.9×10^{12} m³, con una media de 8.41×10^{12} m³.

En este trabajo, se estimaron reservas de *Shale gas* en el orden de los $12.7 \times 10^9 \text{m}^3$ para la Sub cuenca de Ojinaga en la Cuenca de Chihuahua, que para su extracción se requiere fracturamiento masivo (*fraking*) o estimulación del reservorio mediante técnicas de recuperación asistida por inyección de CO_2 para provocar el desplazamiento eficiente del CH_4 que se encuentra en estado adsorbido en las rocas generadoras de la Formación San Carlos.

2.- SECUESTRO Y ALMACENAMIENTO DE CO₂

2.- SECUESTRO Y ALMACENAMIENTO DE CO₂

Ante la explotación excesiva de los recursos energéticos debido a su alta demanda en la generación de energía, se están tomando medidas a nivel mundial, ya que sin duda impacta severamente en el equilibrio natural de nuestro planeta por la contaminación generada.

En países de la comunidad europea, se desarrollan proyectos científicos que puedan garantizar una sustentabilidad ambiental mediante el desarrollo tecnológico, un ejemplo de ello es la tecnología para el secuestro del CO₂, y su inyección a los mantos de carbón como una alternativa viable que contribuye a contrarrestar el efecto del gas invernadero.

No obstante y a pesar que el CO₂, es un agente contaminante al medio ambiente, es también un recurso potencialmente útil y aprovechable para la aplicación de las técnicas de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos (EOR).

La preocupación de las potencias mundiales ante los informes de cambio climático y efecto de las emisiones de CO₂ generó gran interés en la investigación de tecnologías eficientes de captura, desarrollándose rápidamente métodos eficientes para implementar en las industrias de producción de energía, responsables de casi el 50% de las emisiones de este gas en la Unión Europea.

En este sentido, el estudio de la adsorción/desorción de CO₂ en reservorios no convencionales en México representa una alternativa para incrementar el potencial energético de nuestro país, obteniendo como resultado una reducción de gases invernadero por las emisiones de CO₂, contribuyendo de esta forma a la disminución del impacto ambiental, protegiendo así a las nuevas generaciones, y propiciando medidas ambientales necesarias hoy en día a la legislación en México.

En México los principales yacimientos de carbón se localizan en tres regiones que por orden de importancia actual, corresponden a los estados de Coahuila, Oaxaca y Sonora. También se encuentran evidencias de carbón en otros estados de la república mexicana: Colima, Chihuahua, Chiapas, Durango, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Nuevo León, Michoacán, Puebla, San Luis Potosí, Tabasco y Veracruz. (Corona et al 2006)

En términos de producción de carbón, la Región Carbonífera de Coahuila es la más importante del país, se ubica en la porción norte-central del estado de Coahuila y se extiende al oriente hasta incluir una pequeña área del estado de Nuevo León. Esta región, también designada “cuenca de sabinas”, puede dividirse en dos sub-regiones.

La primera situada al sur de Nueva Rosita y Sabinas, extendiéndose hasta las cercanías de Monclova y cubre una superficie aproximada de 10,000 Km². la segunda se localiza en el área de Nava-Piedras Negras, se extiende en una franja paralela al Río Bravo del norte cubriendo una superficie de aproximadamente 2000 Km². y se designa como “Zona de Fuentes –Río Escondido”, aportando más del 90% de la producción nacional de carbón, de acuerdo a las últimas cifras indicadas por el Consejo de Recursos Minerales (2003).

Considerando el escenario geológico para la Cuenca de Sabinas y la Cuenca de Chihuahua, que cuentan con mantos profundos o bien condiciones que resultan económicamente inexplorables por las técnicas convencionales de extracción conocidas (subterránea y cielo abierto), estas cuencas representan un amplio potencial para el aprovechamiento de las reservas remanentes en el subsuelo, mediante el desarrollo y aplicación de tecnologías ECBM y EOR-CO₂ desarrolladas por otros países con grandes reservas de carbón.

En este mismo contexto hoy en día en México, dada la madurez alcanzada por la explotación de la mayoría de sus campos petroleros, es de gran interés y de suma importancia probar técnicas alternativas de recuperación de aceite y/o gas que le permitan atenuar la tendencia en la declinación de la producción. Actualmente, más de dos terceras partes del hidrocarburo producido provienen de yacimientos donde el mantenimiento de la presión, es la principal estrategia de producción; en un poco menos de la tercera parte fluye por medios naturales y solo una pequeña fracción proviene como resultado de la aplicación de técnicas de recuperación mejorada.

Evidentemente, el hecho de modificar propiedades originales involucra cuestiones físicas, químicas y termodinámicas que deben ser consideradas a detalle, las cuales hacen que los procesos de recuperación mejorada sean mucho más complejos y costosos.

Por lo anterior, es de gran relevancia conocer las variables que interactúan en los procesos de adsorción/desorción en nuestras cuencas de estudio, con el fin de obtener datos más precisos que permitan de esta forma proponer y/o generar estrategias para el óptimo aprovechamiento de los recursos energéticos en México.

El aspecto geológico en este proyecto, juega un papel importante, ya que los eventos que dieron origen a las características genéticas de las rocas y de la materia orgánica que contienen, es un complemento indispensable para comprender su comportamiento, todo esto junto con la tecnología de almacenamiento de CO₂ ayuda a identificar posibles zonas de interés para su almacenamiento y aprovechamiento del CH₄ en reservorios no convencionales.

Así mismo, la caracterización de las muestras, será indispensable, para relacionar correctamente todos los parámetros (físico-químicos) que permitan definir una propuesta viable para el incremento del potencial energético de ambas cuencas.

2.1.- PANORAMA MUNDIAL DEL CO₂ Y LA IMPORTANCIA DE SU ALMECENAMIENTO.

El CO₂ es un gas de efecto invernadero y se encuentra naturalmente presente en la atmósfera. Su concentración ha sido influenciada por las actividades humanas desde la revolución industrial. Con el uso de combustibles fósiles las emisiones de CO₂ se han incrementado ampliamente. Entre 1800 y 2010, se estima que la concentración atmosférica de CO₂ aumentó de 280 a 379 ppm (ICCP, 2007).

Actualmente, las centrales eléctricas de carbón y gas natural, con una capacidad de generación de 500 megawatts de electricidad (MWe), producen alrededor de entre 180 y 400 toneladas de CO₂ por hora, a partir de la combustión del combustible. El reto para capturar el CO₂ implica la dilución a la que se encuentra con otros gases de los que debe ser separado: la concentración de CO₂ en los gases de la combustión de ciclo combinado alimentada por gas natural es de alrededor de 4% (en volumen); más alto, en relación al 14% para una planta de carbón. (EASAC, 2013).

Durante las últimas décadas, una manera prevista por los investigadores para reducir la cantidad de gases de efecto invernadero en el ambiente es el almacenamiento geológico de CO₂. Esta medida en el mediano plazo de tiempo, permitiría reducir los riesgos del cambio climático.

Para lograr el aprovechamiento del CO₂, este puede ser capturado de los gases de combustión procedentes de fuentes tales como plantas de energía de carbón o de gas. Este gas es luego transportado típicamente por tubería a un sitio de almacenamiento en el que se inyecta en formaciones geológicas profundas pudiendo permanecer durante miles de años y esperando que nunca llegue de nuevo a la superficie (Mangal, 2010).

Reportes del ICCP (2005), sobre la captura y almacenamiento de dióxido de carbono, indican que la capacidad de las capas de carbón no explotables, podría llegar desde 3 hasta 200 Gt CO₂, por lo tanto el almacenamiento de CO₂ en los mantos de carbón es uno de los tipos de almacenamiento posibles en estudio.

Si la primera ventaja es la capacidad de adsorción, la segunda ventaja del almacenamiento de CO₂ puede ser también en algunos casos, la posibilidad de la recuperación de metano a través de la Recuperación Mejorada en Capas de Carbón (ECBM, de sus siglas en inglés *Enhanced Coal bed Methane*) (Ozdemir, 2009). Para Bachu (2000, 2002), Srivastava y Harpalani (2004) y White et al. (2003, 2005), el concepto de secuestro de CO₂ combinado con recuperación ECBM se considera que ofrece una buena sinergia para el desarrollo económico y beneficios ambientales a largo plazo.

Uno de los principales parámetros necesarios para seleccionar el lugar de almacenamiento es la evaluación de la capacidad de adsorción y desorción del CO₂ y CH₄ (Goodman, 2004, 2007; Gensterblum et al. 2009). Para determinar este parámetro, se pueden utilizar modelos de isotermas. Otros parámetros importantes son afinidad, y el coeficiente de hinchamiento (Day et al., 2008.), la permeabilidad (Siriwardane, 2009; Mazumder, 2008). Aquí es preciso recalcar que la capacidad de hinchamiento del carbón es una cuestión clave para la inyección CO₂ en capas de carbón.

2.2.- TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂.

La capacidad técnica de remover CO₂ de las fuentes puntuales de emisión ya ha sido establecida; sin embargo actualmente existen pocas manifestaciones a gran escala de esta tecnología, principalmente por los costos que implica y en la mayoría de los casos las tecnologías individuales no han sido integradas al nivel que estaba previsto.

En el aspecto técnico, el objetivo del proceso es producir una corriente concentrada de CO₂ que pueda transportarse fácilmente a un lugar de almacenamiento seguro. La tecnología se aplica principalmente en centrales eléctricas de carbón, lignito (tipo de carbón mineral) y gas natural. El desarrollo continuo de estas tecnologías puede ampliar su uso a refinerías, plantas de cemento y químicas o también en procesos de biomasa los cuales implican emisiones netas negativas.

Existen tres tipos básicos de captura de CO₂; en Post-combustión (o Secuestro de CO₂), en Oxi-combustión y en Pre-combustión. El uso de cada uno de estos métodos dependerá entre otros aspectos, de la concentración de CO₂, la presión del gas y el tipo de combustible que se utiliza.

1.- Captura en Post-combustión (PCC), se refiere a aquella que reduce al mínimo las modificaciones introducidas en el proceso de combustión y aborda el problema de la separación de grandes cantidades de CO₂ diluido, mediante la instalación de un proceso de separación para el tratamiento de los gases de combustión.

En la captura posterior a la combustión (PCC), el CO₂ se separa del gas de combustión después de un proceso de combustión convencional. Por lo tanto, la PCC se puede aplicar a las plantas de energía de reciente construcción o bien, reequipar a las instalaciones ya existentes tanto de gas como de carbón o de ciclo combinado.

2.- Captura en Oxi-combustión, es aquella en la que se reduce el volumen de gas de combustión, y se incrementa la concentración CO₂, mediante la sustitución de aire con oxígeno para quemar el combustible.

Para proporcionar un gas de combustión rico en CO_2 como método de recuperación mejorada de petróleo se propuso en 1982 "La Oxicombustión" (Abraham et al., 1982). Desde principios de la década de 1990, y derivado de la necesidad de reducir las emisiones de CO_2 procedentes de la generación de energía y de la industria, varias instituciones y empresas en Europa, EE.UU., Canadá y Japón han realizado estudios a escala piloto. La tecnología de oxicombustión actualmente cuenta con un desarrollo rápido hacia la comercialización con varias plantas piloto y proyectos de demostración iniciales o en curso (Wall y Yu, 2009). Sin embargo, para las centrales eléctricas, la oxicombustión aún no se ha implementado comercialmente.

Durante la oxicombustión, una combinación de oxígeno, con una concentración de más del 95% en volumen y gas de combustión reciclado se utiliza para quemar el combustible, produciendo un gas que consiste principalmente de CO_2 y H_2O que, después del tratamiento de purificación de gases de combustión y compresión, la mezcla de gases está lista para su transporte y almacenamiento.

3.- Captura en Pre-combustión, la cual evita la producción de CO_2 en la combustión, desplazando el componente de carbono basado en combustible de hidrógeno donde se quema al agua (H_2O) y se separa el CO_2 antes de la combustión cuando es mucho más concentrada. Aquí es necesario un paso inicial de gasificación si el carbón es el combustible.

La captura de pre-combustión de CO_2 se aplica principalmente en las plantas de energía de ciclo combinado de gasificación integrada (GICC). El carbón se utiliza por lo general como el combustible en tales plantas de energía, a quise gasifica con oxígeno puro o aire antes de la combustión. También es posible utilizar otros combustibles sólidos, por ejemplo biomasa y residuos del petróleo, como fuente de energía.

Los resultados del proceso de gasificación, llamados "gas de síntesis" compuestos de una mezcla de hidrógeno (H_2), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), agua (H_2O), nitrógeno (N_2), componentes de azufre y otras impurezas traza en función de la materia prima inicial. Este gas de síntesis se obtiene a alta presión (30-50 bar, dependiendo del gasificador), lo que permite que la purificación y el proceso de separación sea más fácil.

2.3.- TECNOLOGÍAS DE TRANSPORTE DE CO₂.

Existen 2 tipos de transporte: Continuo y Discontinuo, ambos requieren de recursos sustanciales en términos de energía y costos. Debido al comportamiento bajo diferentes presiones y temperaturas del CO₂, el transporte debe ser tratado adecuadamente para evitar solidificaciones.

Previo al inicio del transporte del gas, este debe ser tratado mediante un proceso rápido y simple dependiendo cual sea el tipo de transporte. En el caso de que el transporte sea continuo, es decir, a través de una tubería el CO₂ debe ser manejado con cambios de temperaturas y de presión, con esto una mayor cantidad de flujo puede ser manejado en menor tiempo. En el caso del transporte discontinuo podemos ejemplificar con el caso de un buque o barco que transporta el CO₂ líquido, este debe de ser criogenizado antes de su trasportación.

Aunque se estima que la mayor parte de transporte de CO₂ entre la captura y el almacenamiento debe de ser a través de gasoductos, el transporte marítimo en buques especialmente diseñados, puede ser favorecido en algunas circunstancias (*Global CCS Institute, 2011b; ZEP, 2011b*), por ejemplo para:

- Pequeñas y/o lejanas instalaciones de almacenamiento en alta mar.
- Tasas bajas de inyección en instalaciones de almacenamiento en alta mar.
- Durante la fase de puesta en marcha de plantas de CCS cuando la flexibilidad es un bien escaso.

Los costos de transporte por tubería están determinados en gran medida por la inversión de capital y son proporcionales a la distancia, mientras que los costos de envío por buque son menos sensibles a la distancia.

En consecuencia, existe una distancia de equilibrio en la cual el transporte por buque es más barato que por tubería. La tabla 1 de ZEP (2011b) ilustra este efecto. El cálculo del punto de equilibrio de la distancia, depende de los rangos: que van de 150-1500 kilómetros de tubería alejada de la costa (*Offshore*), según estudios revisados por el *IEA Greenhouse Gas R&D programme (2004)*, Decarre et al. (2010), *IEA Greenhouse Gas R&D programme (2011a)*, Vermeulen (2011) y ZEP (2011b).

Tabla 1. Costos de transporte por tubería/buque en función de la distancia (ZEP, 2011b).

Demostración a escala de costo anual en Euros (2.5 M ton CO₂)				
Distancia (Km)	180	500	750	1500
Tubería terrestre	5.4	n.a	n.a	n.a
Tubería marina	9.3	20.4	28.7	51.7
Barco (Incluyendo licuefacción 5.30€ Ton/CO ₂)	13.5	14.8	15.9	19.8
Demostración a gran escala de costo anual en Euros (20 M ton CO₂)				
Distancia (Km)	180	500	750	1500
Tubería terrestre	1.5	3.7	5.3	n.a
Tubería marina	3.4	6	8.2	16.3
Barco (Incluyendo licuefacción 5.30€ ton/CO ₂)	11.1	12.2	13.2	16.1

El transporte de CO₂ por tuberías es uno de los casos más desarrollados, se han instalado por ejemplo, 6000 km de gasoductos de CO₂ en Norte América, que han sido utilizados en técnicas de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos desde hace 40 años (EASAC, 2013).

Una consideración clave en este tipo de transporte, es garantizar la seguridad de la operación de gasoductos, ya que un aruptura de la tubería, aunque improbable sea, podría liberar rápidamente grandes cantidades de CO₂ y provocar circunstancias desfavorables donde podría alcanzar concentraciones críticas en los alrededores de la zona. El CO₂ es un asfixiante y potencialmente tóxico en concentraciones elevadas (concentraciones volumétricas en el aire superior a 10-15%), lo que representa una amenaza inmediata para la vida, (Rice, 2004; Harper, 2011).

Si consideramos el transporte marítimo de CO₂ líquido es 'probado' (IEA *Greenhouse Gas R&D Programme*, 2011a), la experiencia hasta ahora ha sido solo a pequeña escala (buques capacidad de 1000 t CO₂), aún falta por demostrar el aumento de esta escala. Varios estudios han desarrollado conceptos integrados para el envío de grandes cantidades de CO₂. Véase, por ejemplo, Vermeulen (2011), Tetteroo and van der Ben (2011), Chiyoda Corporation (2011).

A mayor escala prevista de operación, el CO₂ podría ser transportado a presiones de 7-9 bar y a temperaturas de -55 °C: condiciones análogas a la gran flota actual de buques transportadores de gas licuado de petróleo. Por ejemplo, Maersk Tankers, actualmente diseña buques capaces de transportar hasta 45,000 toneladas de CO₂ por cada viaje en función de sus buques de tamaño medio, usados para el transporte del gas licuado de petróleo.

Un estudio de evaluación reportado por Vermeulen (2011) llega a la conclusión de que el transporte marítimo de CO₂ es técnicamente factible, pero aun falta por realizar una gran cantidad de mejoras en la optimización de la cadena logística. Se recomiendan las plantas CCS de demostración de la Unión Europea para incluir una opción de transporte marítimo (ZEP, 2008), las cuales son importantes para probar este concepto y permitir que pudieran resolverse las dificultades operativas.

2.4.- ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO₂.

Corresponde al confinamiento del CO₂ en una formación geológica idónea, cuya estructura favorece su acumulación de forma estable y segura en el tiempo (escala geológica: cientos a miles de años). Las formaciones geológicas sedimentarias son idóneas para el almacenamiento de CO₂, destacando aquellas que han retenido petróleo, gas natural, agua salada y/o capas de carbón.

Actualmente, el aprovechamiento del CO₂ es aplicado en técnicas para la producción de petróleo (EOR):

- Desde la década de los 70's se aplica dicha tecnología (CO₂-EOR) para mejorar la recuperación de petróleo, denominada como "tercera fase de producción".
- La técnica se aplica con éxito en campos de producción de EEUU, Canadá, y Oriente medio (Turquía, entre otros).

El CO₂ inyectado en la porosidad de la formación almacén, migrará a través de la roca, desplazando y expulsando el fluido original contenido en los poros. Para que el CO₂ pueda desplazarlo debe ser inyectado a una presión mayor de la existente en la formación.

El almacenamiento geológico del CO₂ (Figura 1), se puede llevar en tres tipos de configuraciones geológicas, considerando:

- Yacimientos maduros o agotados de petróleo y gas.
- Acuíferos salinos profundos.
- Capas de carbón, consideradas antieconómicas o poco prácticas para la explotación minera, posiblemente en combinación con la recuperación de metano.

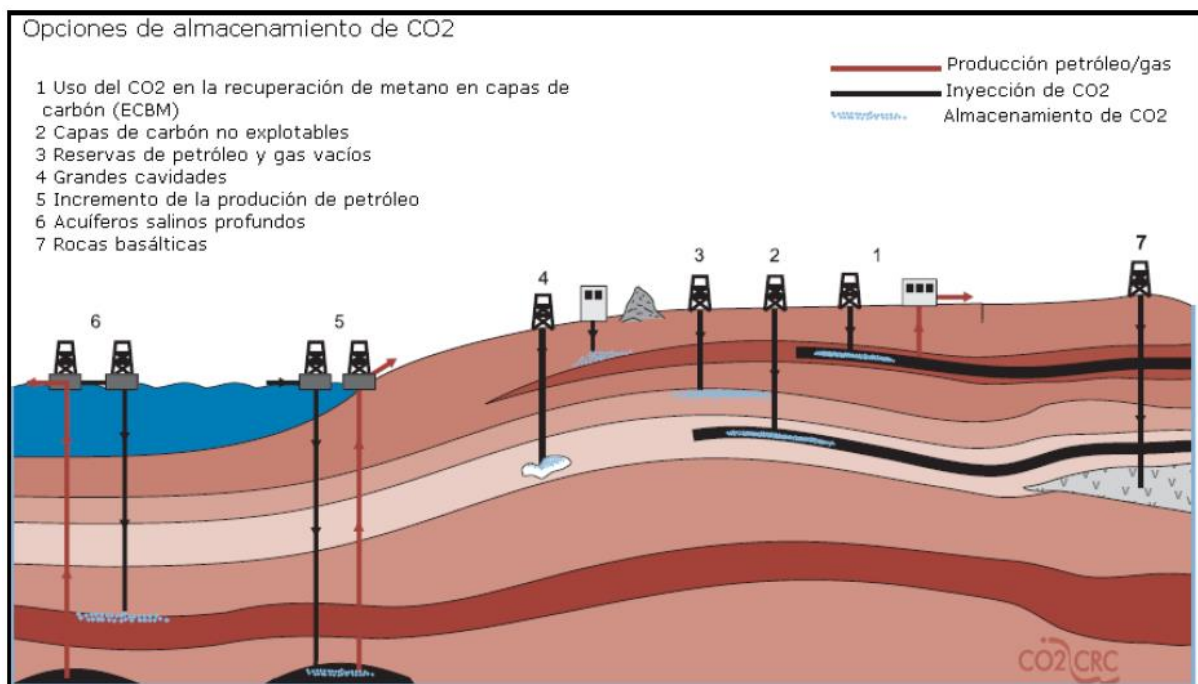


Figura 1. Formaciones geológicas consideradas: yacimientos/reservas de hidrocarburos. (ICCP 2005)

Los yacimientos de petróleo, maduros o agotados, aun pueden contener cantidades apreciables de hidrocarburos y aquí, la inyección de CO₂ ofrece una alternativa viable para incrementar la producción hacia el final de la vida operativa de un campo, mediante la implementación de técnicas de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos y/o técnicas de Recuperación de Gas con CO₂ (EOR/EGR).

Cuando el CO₂ se inyecta en un campo maduro de aceite, el CO₂ se disuelve en la fase de hidrocarburos restante, disminuyendo su viscosidad y aumentando su volumen. La fase de

hidrocarburos en consecuencia recupera su continuidad por efecto de la presión necesaria para su extracción y también puede entonces ser removilizado fácilmente mediante la inyección de agua.

La inyección de CO₂ puede aumentar de 4 a 12% de la producción inicial de aceite (Goodyear et al., 2002), que puede llegar a representar una cantidad bastante significativa de las reservas adicionales, ya que en promedio el factor de recobro de los yacimientos de petróleo es de alrededor de 35% y rara vez supera el 50%.

Los acuíferos salinos a gran profundidad, existen en todo el mundo y tienen el potencial para almacenar grandes cantidades de CO₂. Sin embargo, la geología y el efecto del CO₂ en estos acuíferos aún no se conocen por completo y es necesario el desarrollo de más investigación.

Una vez que el CO₂ ha sido inyectado en un acuífero salino, el CO₂ se extenderá lateralmente, mientras que simultáneamente se levanta, ya que es más ligero que el agua de la formación. Este transporte vertical de flotabilidad impulsada, termina su efecto hasta que se alcanza una capa de baja permeabilidad (roca sello). Este atrapamiento por la roca sello de baja permeabilidad se llama captura estructural o estratigráfica dependiendo de las características de las formaciones rocosas.

Durante la movilización del CO₂ en la formación, una fracción del CO₂ queda atrapada en los poros de la roca convirtiéndose al estado inmóvil por las fuerzas capilares. Esto se denomina “atrapamiento residual”. Una parte del CO₂ en estado supercrítico se disolverá en el agua salina (salmuera) presente en la formación, este proceso es denominado “captura por disolución”. La disolución de CO₂ provocará una salmuera densa, causando potencialmente un flujo de la salmuera más densa en sentido descendente. Esta disolución también acidifica la salmuera y puede causar reacciones químicas con la roca circundante que a su vez, conducen a la disolución de minerales inestables y potencializa la precipitación de materiales carbonatados en otras partes del complejo de almacenamiento. Como resultado de esto, una parte del CO₂ se puede incorporar en la fase mineral denominada “atrapamiento mineral”.

La figura 2 ilustra una representación conceptual de la contribución de estos diferentes mecanismos de retención en función del tiempo, de acuerdo con el ICCP (2005).

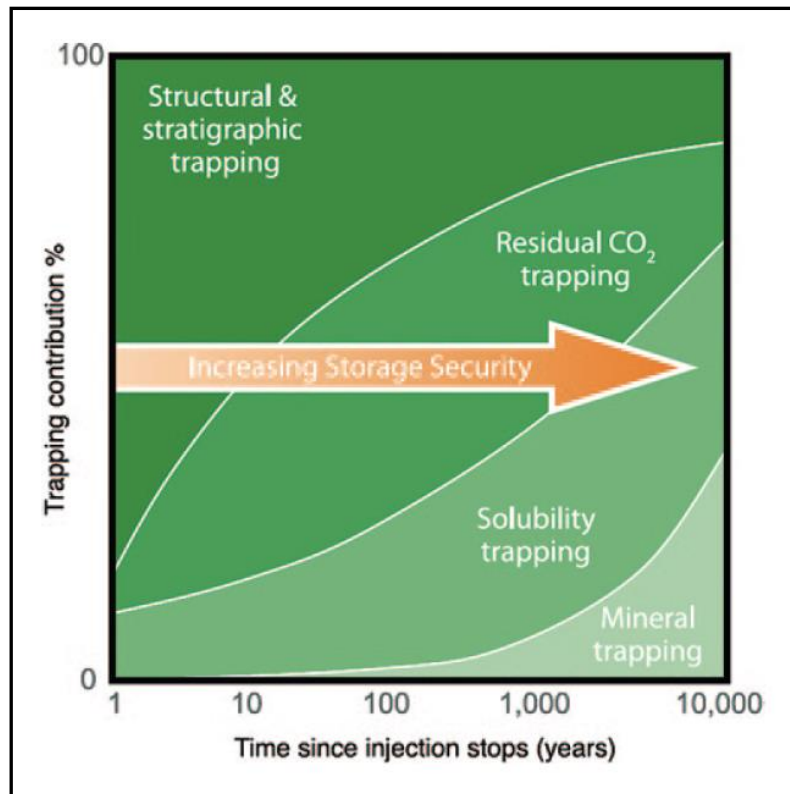


Figura 2. Mecanismos de retención de CO₂ en función del tiempo. (ICCP 2005)

También el CO₂, puede ser almacenado en las capas profundas de carbón, donde se puede acumular en las fracturas (*Cleats*) y en la estructura de la porosidad interna de la materia orgánica del carbón. Esto tiene la ventaja adicional de forzar el desplazamiento del metano (CBM), que puede ser usado como combustible, obteniendo ventajas económicas adicionales.

El mecanismo para el almacenamiento de CO₂ en capas o mantos de carbón es diferente, basándose principalmente en el principio de adsorción del CO₂ en la estructura interna de la materia orgánica del carbón. La cantidad de CO₂ que puede almacenarse en el carbón depende de la presión, la temperatura y las características petrográficas del carbón (por ejemplo, el rango del carbón, composición maceral y contenido de materia mineral).

Por otra parte, la porosidad y la permeabilidad del carbón disminuyen típicamente con la profundidad. Esto reduce la capacidad de adsorción. Sin embargo, en consideración de estos parámetros juntos, la capacidad de adsorción del carbón tiene un punto óptimo que normalmente se encuentra a una profundidad de alrededor de 1,000 m (Hildenbrand et al., 2006).

3.- GEOLOGÍA DE LAS CUENCAS DE ESTUDIO

3.- GEOLOGÍA DE LAS CUENCAS DE ESTUDIO

Las muestras de este proyecto fueron colectadas en la Cuenca de Sabinas y la cuenca de Chihuahua, por lo que consideramos necesario realizar una revisión del marco geológico del área de las cuencas de estudio para comprender sus características diagenéticas una vez que sean caracterizadas.

En esta sección, se describe de manera general, la localización, superficie, estratigrafía, la historia geológica, así como también, los yacimientos de Carbón y *Shale gas* de la Cuenca de Sabinas y de la Cuenca de Chihuahua, que ya han sido definidos principalmente por las compañías petroleras, públicas y privadas (Monclova Pirineo Gas, PEMEX) y diversos autores como Camacho-Ortegón, (2009) y De la O Burrola, (2013) en trabajos más recientes.

3.1.- CUENCA DE SABINAS

El marco geológico del noroeste de México, se considera complejo desde el punto de vista geológico-estructural, debido a que su historia de formación está relacionada con la apertura del Golfo de México. También es compleja en el sentido petrolero, debido a que se encuentran diversos yacimientos de hidrocarburos asociados a la Cuenca Sabinas, (gas, *shale gas* y carbón). Asociados a sus principales rocas generadoras de edad Jurásico superior-Cretácico (Padilla y Sánchez, 1986; Santamaría-Orozco, et al., 1991; Michalzik y Schumann, 1994; Rueda-Gaxiola, 1998; Eguiluz de Antuñano, 2001).

Los primeros estudios geológicos de la cuenca de Sabinas corresponden a Boese y Cavin(1927), Mullerried (1927), Burckhardt (1930) quienes realizan la primera descripción de las unidades estratigráficas que conforman la cuenca y les asignan edades de acuerdo a unidades cronológicas europeas; Imlay (1940) introduce los nombres de las principales formaciones.

En el año de 1956, Robeck, Pesquera-Ulloa, realizan para el Instituto para la Investigación de los Recursos Minerales y el United States Geological Survey (USGS), el estudio de Geología y Depósitos de Carbón de la Región de Sabinas, Coahuila, el cual tuvo como objetivo conocer las características geológicas de las subcuencas y poder determinar las calidades de los mantos de carbón que se encuentran presentes en cada una de ellas.

A principio de la década de 70s, Pemex inicia la ejecución de numerosos estudios geológicos que concluyen con la localización de varios campos de gas, como son: Merced, Buena Suerte y Monclova, así mismo durante los siguientes años se realizó una intensa campaña de mapeo geológico y la aplicación de sísmica 2D, ésta última en áreas previamente seleccionadas; se cubre la totalidad de la superficie de la cuenca con estudios geofísicos de gravimetría y magnetometría (SGM, 2011).

En los años de 1976-1982 el Consejo de Recursos Minerales (CRM, hoy Servicio Geológico Mexicano, SGM), desarrolló el “Programa Nacional de Exploración de Reservas de Carbón”, en donde realizó una extensa campaña de barrenación enfocada a conocer las características de los mantos de carbón existentes en cada una de las subcuencas, se efectuaron en diferentes épocas y concluyeron con una evaluación parcial y preliminar de las reservas existentes.

Posterior a la realización de estos trabajos se desarrollaron, numerosos estudios geológicos relacionados con la evaluación de las reservas de carbón en algunas localidades específicas dentro de las subcuencas, entre 1984 y 1985 la Comisión Federal de Electricidad (CFE) realizó la caracterización petrográfica de algunos de los carbones en México, específicamente en la Cuenca de Sabinas.

En el año de 1991, Demetrio Santamaría O., y colaboradores, realizan por parte del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), el trabajo “Evolución Geodinámica de la Cuenca de Sabinas y sus Implicaciones Petroleras”; en donde a partir de distintas disciplinas geológicas (estratigrafía, sedimentología, análisis secuencial, estructural, geoquímica orgánica e inorgánica, análisis de la termicidad) se establecieron varios modelos que se conjuntaron para tratar de conocer la historia geológica de la cuenca desde un punto de vista dinámico e identificando los parámetros geopetroleros asociados.

El Consejo de Recursos Minerales (CRM, hoy Servicio Geológico Mexicano), realizó dentro de su programa de cartografía Geológico-Minera, en escala 1:250 000 las cartas Nueva Rosita, (2000), Piedras Negras (2003) y Monclova (1998); con lo cual se cubre la totalidad de las subcuencas carboníferas; este mismo organismo elaboró en el año 2003, las cartas geológico-mineras en escala 1:50000: Múzquiz, Nueva Rosita, Barroterán y Esperanzas, y en el año 2005, Primero de Mayo, Candela y El Oro. Estas cartas cubren una gran superficie de la Cuenca carbonífera de Sabinas.

3.1.1.- LOCALIZACIÓN DE LA CUENCA DE SABINAS.

Los carbones de estudio en este trabajo, corresponden a la región carbonífera del estado de Coahuila la cual se encuentra localizada en la porción noreste del estado, a 300 Km. de la capital de la entidad y su principal vía de acceso es por la carretera federal No. 57 (Figura 3).

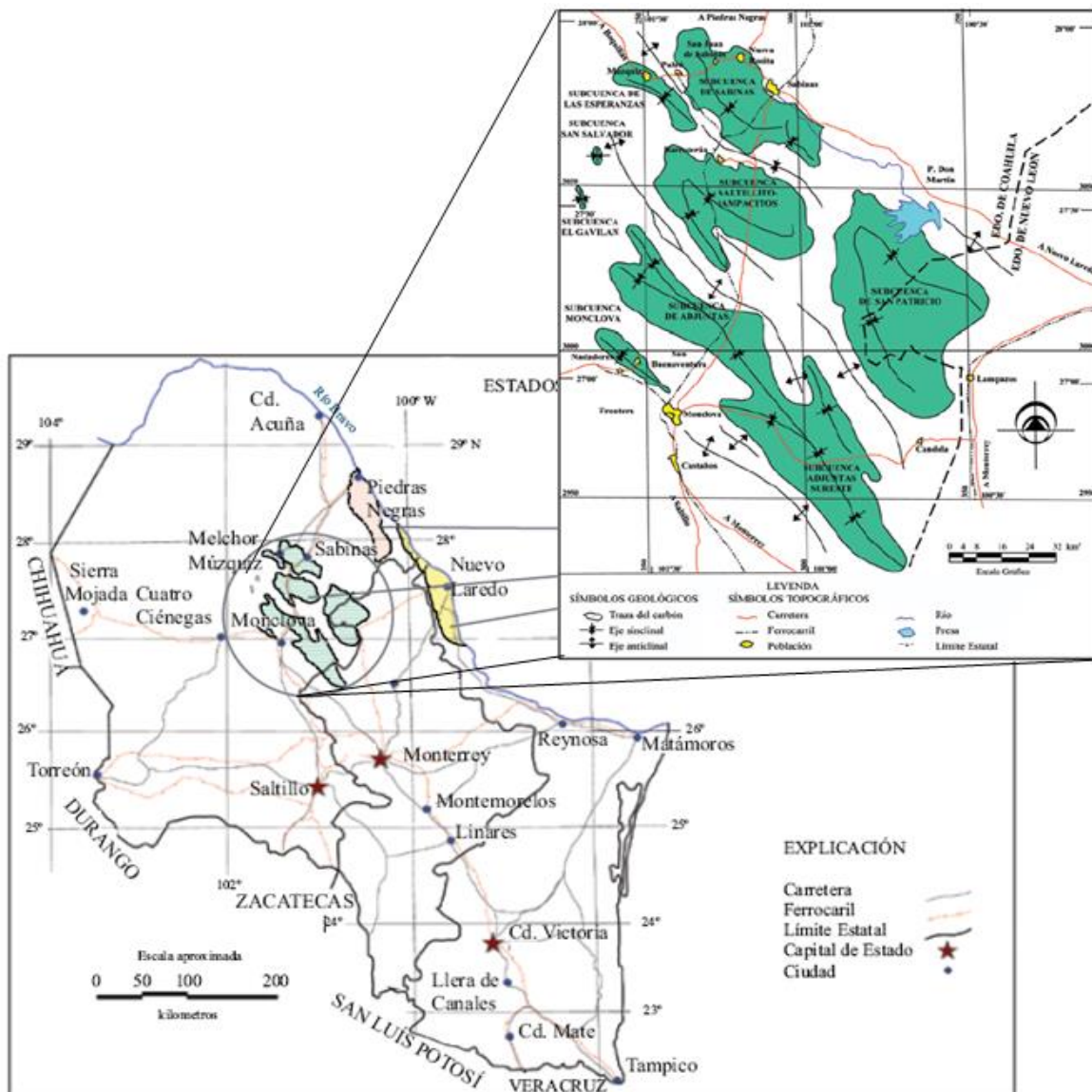


Figura 3: Localización de las cuencas carboníferas de Coahuila, México (Chávez-Cabello, 2005).

La Región Carbonífera, también es designada como “Cuenca de Sabinas”, y está constituida por ocho “sub-cuencas” que corresponden a sinclinales amplios, cuya orientación SW-NE se ajusta a la estructura regional. Estas “sub-cuencas” se designan localmente como Sabinas, Esperanzas, Saltillito, Lampacitos, San Patricio, Las Adjuntas, Monclova y San Salvador (Flores-Galicia, 1988).

3.1.2.- GEOLOGÍA DE LA CUENCA DE SABINAS.

La Cuenca de Sabinas es una depresión delimitada por la Península de Coahuila al Sur, Burro – Peyotes al Norte, y el Arco de Tamaulipas al oriente. Su origen está íntimamente relacionado al rompimiento y separación de Pangea que propició la formación de pilares y fosas tectónicas que contribuyeron a la distribución de altos y bajos estructurales que, a su vez, controlaron los patrones sedimentarios del Mesozoico en la región (Padilla y Sánchez 1986a, 1986b) y posteriormente determinaron los estilos estructurales de la Orogenia Laramide (Wilson, 1990).

La Cuenca de Sabinas está constituida principalmente por rocas sedimentarias tanto marinas como continentales, y estas varían en edad desde el Jurásico Tardío al Cuaternario. Los materiales Mesozoicos están representados por roca sedimentarias de ambientes marinos, mientras que los sedimentos del terciario y cuaternario son representadas por rocas tipo continental. También se tienen algunos derrames de basaltos, que fueron originados principalmente por Los Campos Volcánicos Las Esperanzas y el de Ocampo. En general estas rocas han sido afectadas por intensos esfuerzos compresivos, que han dado origen a fuertes plegamientos y con ello a la formación de anticlinales y sinclinales relativamente de gran tamaño. La geología de esta región es afectada por los eventos ocurridos durante el Jurásico Tardío y el Cretácico Temprano.

Al término del Cretácico Tardío (Campaniano), la región experimentó los primeros efectos, de la deformación Laramidica, lo que motivó una regresión general del mar hacia el oriente. Finalmente en el Mastrichtiano, la zona que corresponde en la actualidad a la Región Carbonífera, forma parte de una extensa planicie deltaica, caracterizada por una vegetación exuberante y la presencia de amplias e irregulares zonas pantanosas, en la cual se acumuló y preservó la materia orgánica. Inicialmente este material se transformó en productos carbonosos de bajo grado, como turba y lignito; sin embargo los eventos tectónicos de la deformación Laramidica, motivaron su conservación en carbones de grado más elevado, carbón bituminoso y subbituminoso, que se explotan hoy en día en la Formación Olmos, cuya edad es del Cretácico Tardío (Robeck et al. 1956). También es conocida como la “Formación del Carbón”, es la de mayor importancia económica ya que contiene los principales mantos de carbón. Esta formación se encuentra constituida principalmente por arcillas lutíticas de coloración gris verdosa y arcilla arenosa fina, interestratificada irregularmente con areniscas gris verdosa, fina a gruesa, blanda a dura, más o menos diastratificada, contiene algunas capas con ondulitas y capas de carbón y lignito.

3.1.3.- HISTORIA TECTÓNICA DE LA CUENCA DE SABINAS

La apertura del Golfo de México y la formación de su margen pasivo inicio aproximadamente durante el Triásico Tardío, este fenómeno se dio a partir de la fragmentación del continente Pangea. Derivado del rifting continental en la zona sur de la placa de América del Norte, evento que derivó por la instauración de una gran pluma del manto que disparó la inestabilidad cortical (May, 1971).

Dicho evento produjo la ruptura total y separación de las placas de América del Sur y África. El evento de rifting generó corteza continental transicional, como producto de adelgazamiento e intrusión de magmas máficos, evento que duró hasta el Jurásico Temprano y Medio, y que se ubicaría en la parte central de la cuenca (Chávez-Cabello, 2005).

Simultáneamente al evento de rifting, se desarrolló el arco magmático del Triásico Tardío-Jurásico, localizado en el norte y noroeste de México, por lo que las condiciones tectónicas fueron complejas (Dickinson y Lawton, 2001).

Se infiere que durante la ruptura continental se formaron grandes fallas de desplazamiento lateral en el norte y suroeste de México que desplazaron terrenos tectono-estratigráficos del noroeste hacia el sureste (Silver y Anderson, 1974; Anderson y Schmidt, 1983; Grajales-Nishimura et al., 1992; Sedlock et al., 1993; Jones et al., 1995 y McKee et al., 1999).

Se desarrollaron estructuras de grabens, horsts y medios grabens de forma alargada que fueron rellenados inicialmente por depósitos fluviales de origen continental conocidos como lechos rojos (Formaciones Huizachal, Newark, entre otras), y rocas volcánicas del Triásico Tardío - Jurásico Temprano conocidas en el este de México y sureste de E.U.A., (Goldhammer et al., 1991; Wilson y Ward, 1993; Goldhammer, 1999; Barbosa-Gudino et al., 1999; Chávez-Cabello, 2005).

El inicio de la etapa de rompimiento de la Pangea duró aproximadamente 50 Ma (Triásico Tardío-Jurásico Temprano a Tardío). Esta etapa se le designa como “La etapa de Rift” y, en la que posiblemente ocurrieron las primeras rupturas dentro del terreno de Coahuila, que produjeron las

principales fallas de basamento en la región conocidas como La Babia y San Marcos (McKee et al., 1984, Padilla y Sánchez, 1986 y McKee et al., 1990).

La deformación en la etapa de rift se caracterizó por ser puramente extensional en el área del Golfo y es considerada como la que inicia la traslación del bloque de Yucatán hacia el sur-sureste (Pindell, 1985; Buffler y Sawyer, 1985; Salvador, 1987). Al finalizar la extensión, las áreas de bajo relieve de origen continental, que se produjeron a partir del rifting, experimentaron una trasgresión marina proveniente del este (Mar del Tethys), evento que se produjo durante el Jurásico Medio (Calloviano).

Este evento transgresivo controló el depósito de secuencias evaporíticas gruesas y extensas conocidas hoy en los márgenes de la cuenca del Golfo de México, sur de Texas y noreste de México incluyendo la Cuenca de Sabinas (Salvador 1987, 1991b, 1991c; Goldhammer et al., 1993; Goldhammer, 1999; Goldhammer y Johnson, 2001).

A partir del Jurásico Tardío-Cretácico Temprano la evolución tectónica del Golfo de México fue un margen pasivo sin la influencia de actividad ígnea (Pindell, 1985; Salvador, 1987; Ross y Scotese, 1988; Pindell et al., 1988; Pindell y Barrett, 1990; Salvador, 1991a, 1991b, 1991c; Pindell, 1993; Bartok, 1993; Marton y Bufler, 1994).

Así mismo, se ha definido la existencia de fallas de basamento y altos estructurales que se cree son claves en la interpretación de la evolución geológica y estructural, además de que frecuentemente separan zonas con estilos de deformación diferentes.

Goldhammer (1999), presentó un mapa regional integral base sobre las diferentes cuencas, altos estructurales, plataformas, zonas de cabalgadura y sutura, generadas a partir del Paleozoico Tardío en el noreste de México y sur de E.U.A. (Figura 4).

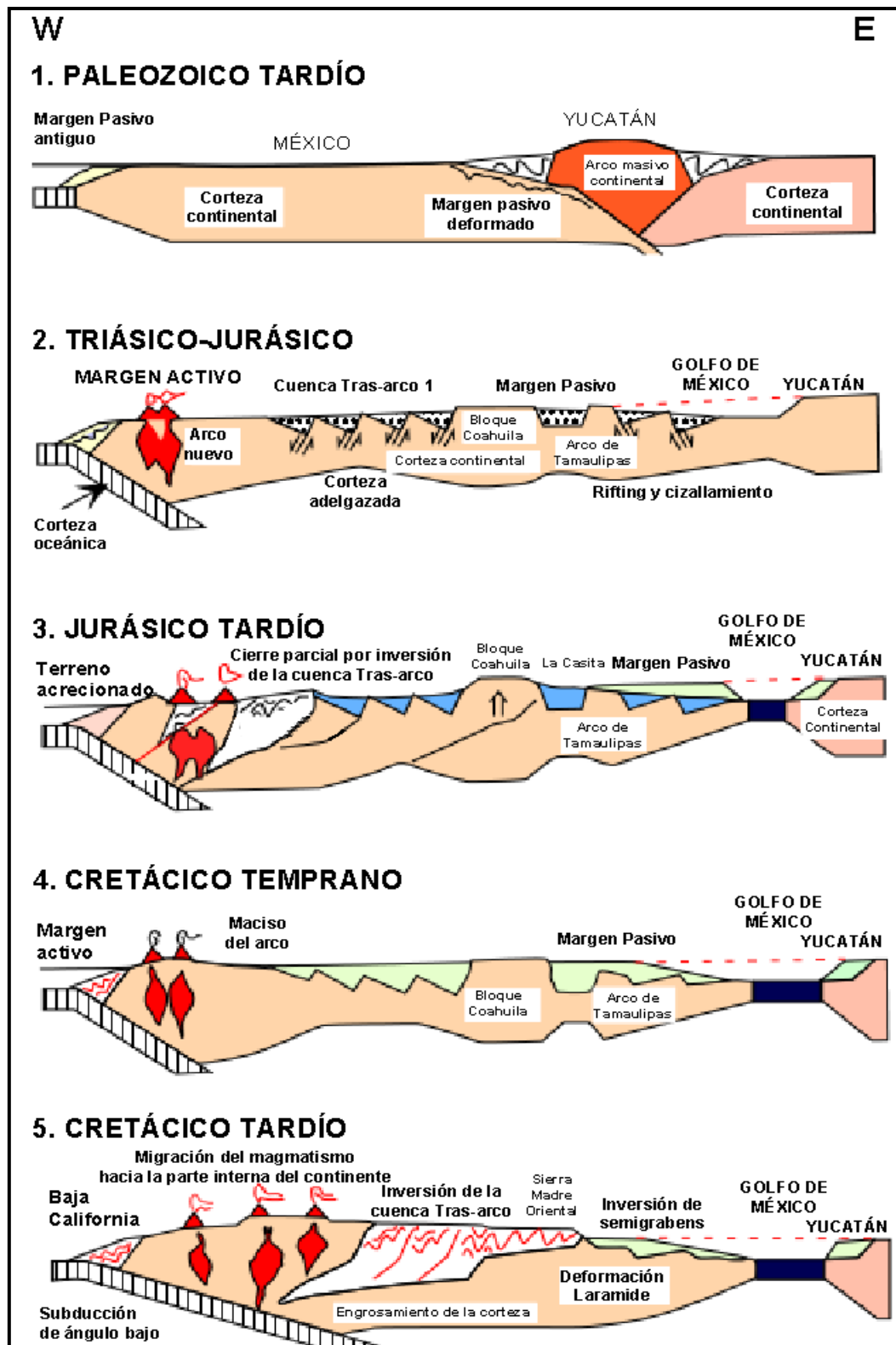


Figura 4. Evolución geológica del norte de México representado mediante secciones este-oeste. La cuenca del Golfo de México a partir del Jurásico Tardío actuó como un margen pasivo. (Modificado de Goldhammer, 1999, tomado de Chávez-Cabello, 2005).

El Bloque de Coahuila, al norte la Península de Tamaulipas, y entre ambos la Isla de Monclova y la Isla de la Mula (Márquez, 1979), Estos elementos paleo-tectónicos localizados al sur influenciaron de manera significativa la sedimentación posterior y delimitaron el Golfo de Sabinas.

En resumen, Cuevas (1988), propone tres etapas de evolución para la conformación de diferentes estructuras para el noreste de México y sur de E.U.A:

1. Durante el Mesozoico, inicio la etapa de rompimiento o rifting que comprendió el fallamiento de bloques y la formación de grabens.
2. Del Mesozoico superior, inicia la etapa de subsidencia termotectónica, durante la cual se depositó la secuencia sobreyacente (Jurásico tardío- Cretácico tardío).
3. (Cretácico tardío–Terciario temprano), finalización de la etapa de subsidencia debido a la intensa deformación y fallamiento inverso que provocó el levantamiento de la región durante la Orogenia Laramide.

Para el área de la Cuenca de Sabinas, se dio la formación de grabens y horsts debido a la separación de las placas americana y pacífica durante el Mesozoico. La etapa de subsidencia fue continua con ligeros cambios del nivel del mar, es en esta etapa que se conforman los elementos paleogeográficos durante el Jurásico Tardío al Cretácico Tardío.

En la Figura 5, se define la topografía del jurásico Tardío, con todos los elementos paleogeográficos, (*horsts* y *grabens*), que conformaron la Cuenca de Sabinas, Eguiluz de Antuñano (2001).

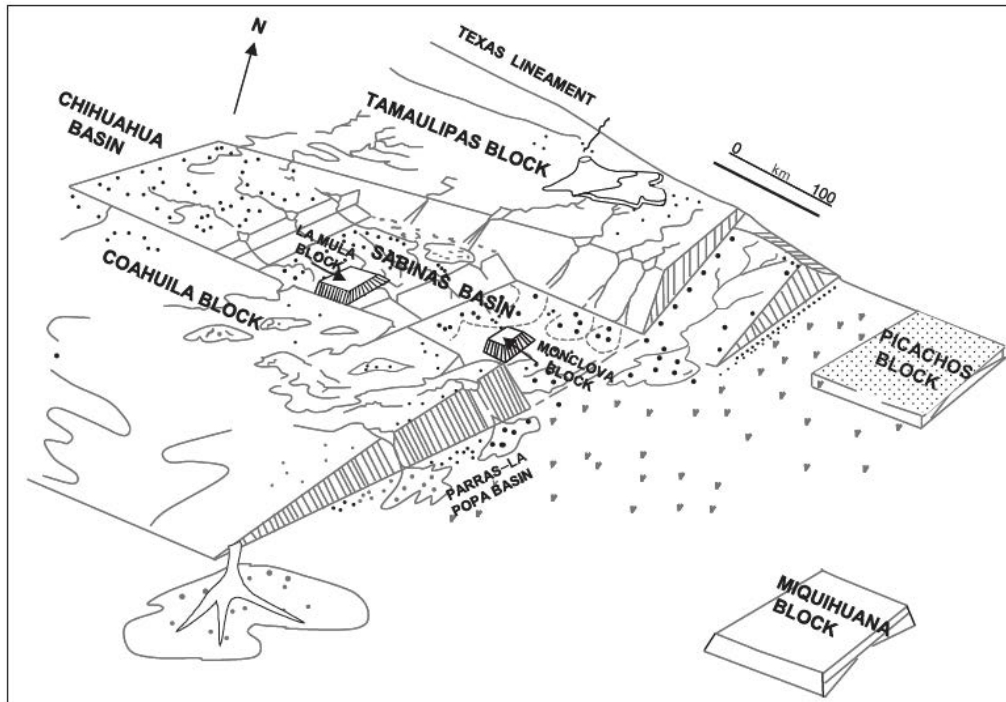


Figura 5. Configuración estructural de la Cuenca de Sabinas durante el Jurásico Medio. Tomado de Eguiluz de Antuñano (2001).

La orogenia Laramide fue el último evento tectónico de importancia que modificó la configuración estructural en el noroeste de México. Esta se desarrolló en dos fases, la primera fase estuvo controlada por desprendimiento y separaciones sedimentarias de la secuencia marina del Mesozoico Tardío y debió ocurrir antes de 46 Ma (Figura 6). La segunda fase involucró al basamento, ocurriendo principalmente reactivaciones de fallas mayores y secundarias a estas, que generaron relaciones complejas entre las estructuras previas y las generadas por esta segunda fase entre 46 y 41 Ma Chávez-Cabello (2005), (Figura 7).

Chávez-Cabello (2005), propone que la sobreposición de las estructuras resultantes de las dos fases de deformación explica de una manera más completa las relaciones de los ejes de pliegue con respecto a la Falla San Marcos en lugar de un solo evento de deformación tipo transpresivo.

Por otro lado, indica que la Falla San Marcos corresponde a una falla de basamento antigua multi-reactivada, la cual debió acomodarse principalmente en extensión cortical más que en desplazamientos laterales durante su instauración en el Jurásico. Su primer evento de reactivación del Neocomiano.

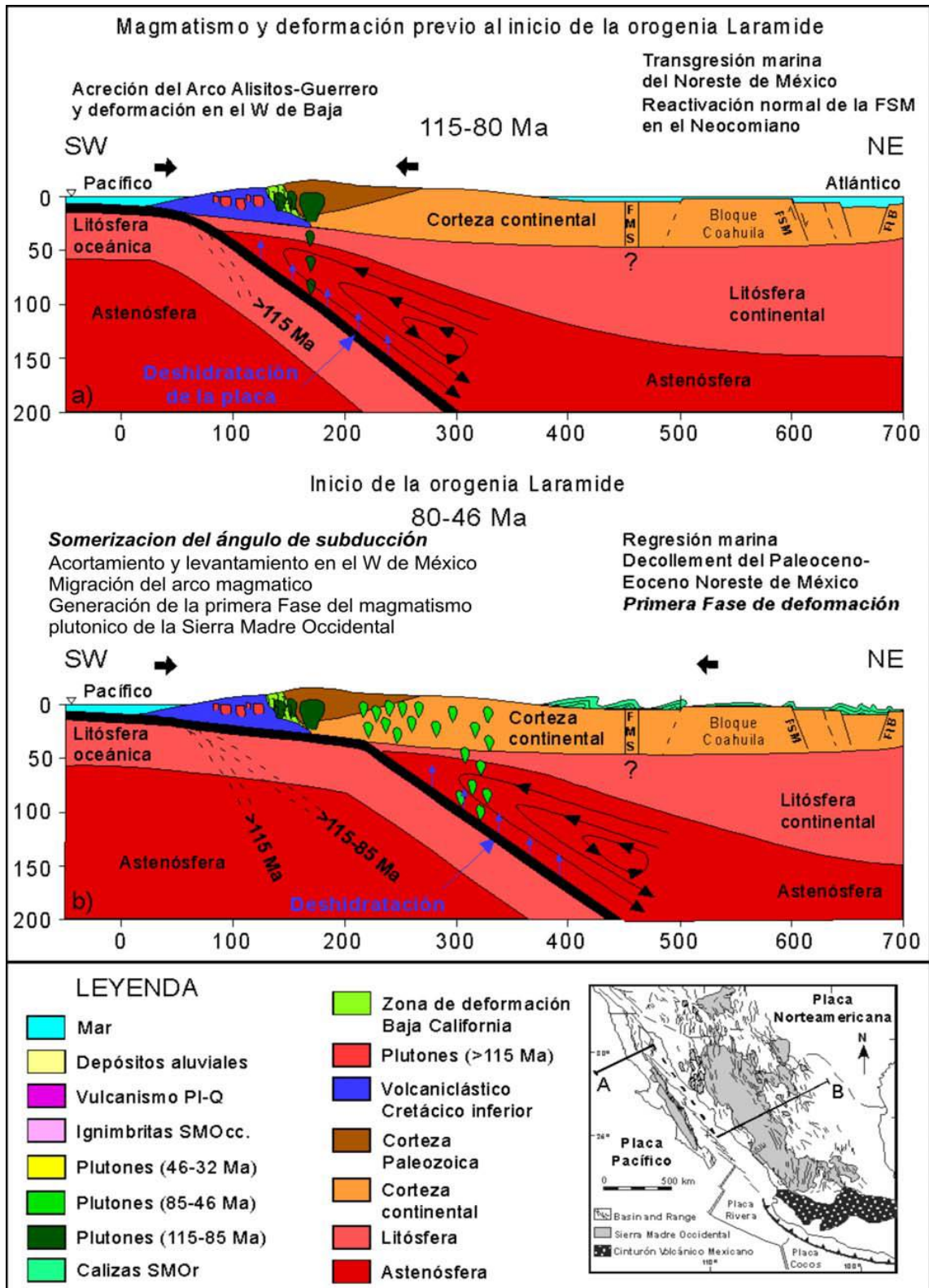


Figura 6. Secciones geológicas idealizadas que sintetizan los eventos magmáticos y tectónicos más importantes en los últimos 115 Ma para el norte de México. Nótese que la línea de sección fue desplazada por la creación del Golfo de California. a) 115-80 Ma, b) 80-46 Ma, c) 46-32 Ma y d) 32-0 Ma. Abreviaciones: FMS, Falla Mojave-Sonora; FSM, Falla San Marcos; FLB, Falla La Babia. Tomado de Chávez-Cabello, (2005).

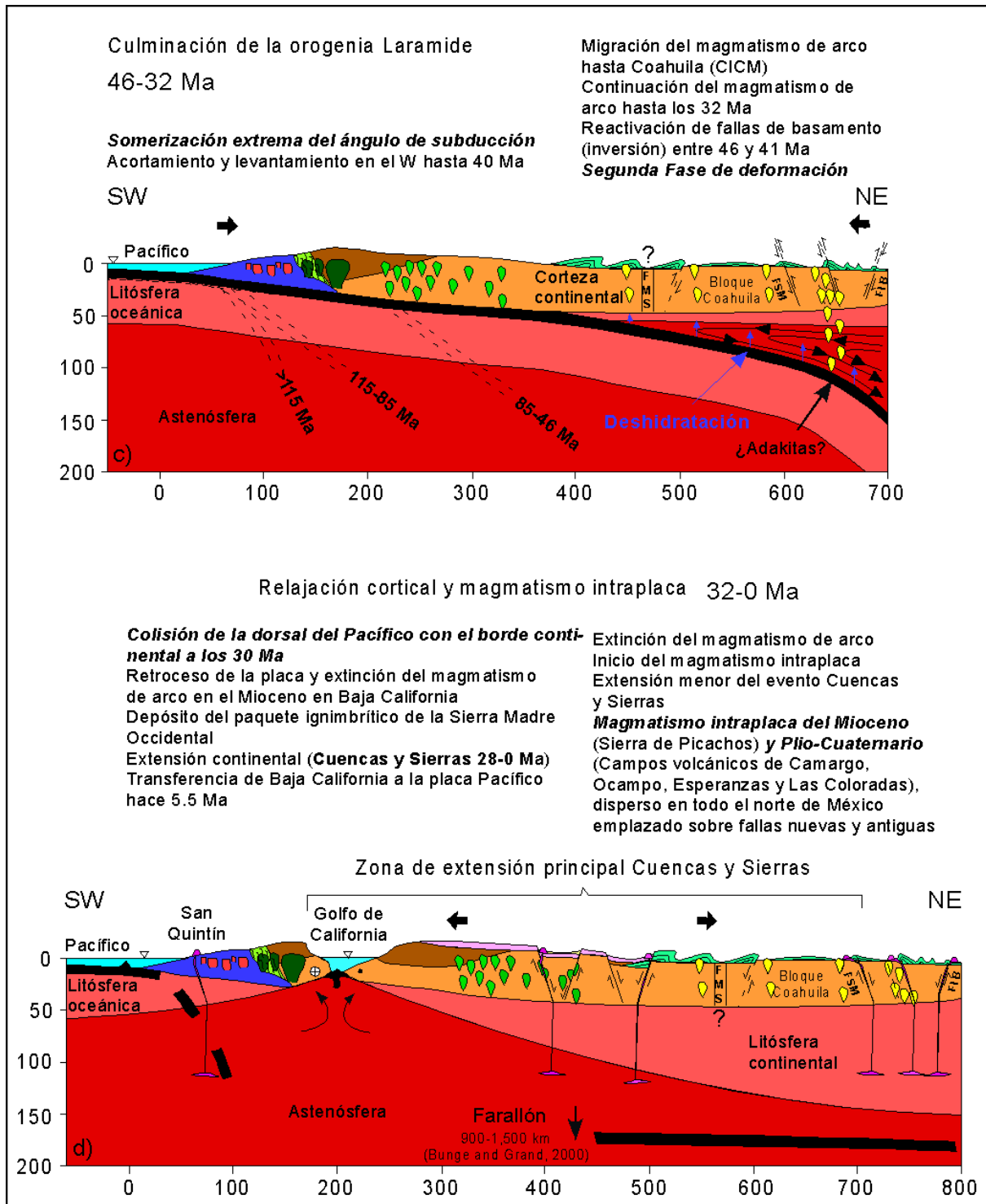


Figura 7. Continuación. Leyenda como en a y b de esta misma figura. Tomado de Chávez-Cabello, (2005).

La Orogenia Laramide, dio origen a las estructuras de la Sierra Madre Oriental (Figura 8), que se caracteriza por ser el área que presenta el más alto relieve en el noreste de México (Eguiluz de Antuñano, et al., 2000).

Ésta área está limitada al este por el Arco de Tamaulipas y al norte por la Cuenca de Parras, (Padilla y Sánchez, 1986). La sección deformada comprende la secuencia sedimentaria del Triásico Inferior – Cretácico Superior (Goldhammer, 1999).

Las estructuras de esta región se distinguen por su gran variedad de pliegues con orientación este-oeste, isoclinales con flancos verticales y pliegues vergentes hacia el norte, que pueden estar delimitados por cabalgaduras (Padilla y Sánchez, 1986, a, b; Johnson, 1989; Eguiluz de Antuñano, 2000, 2001).

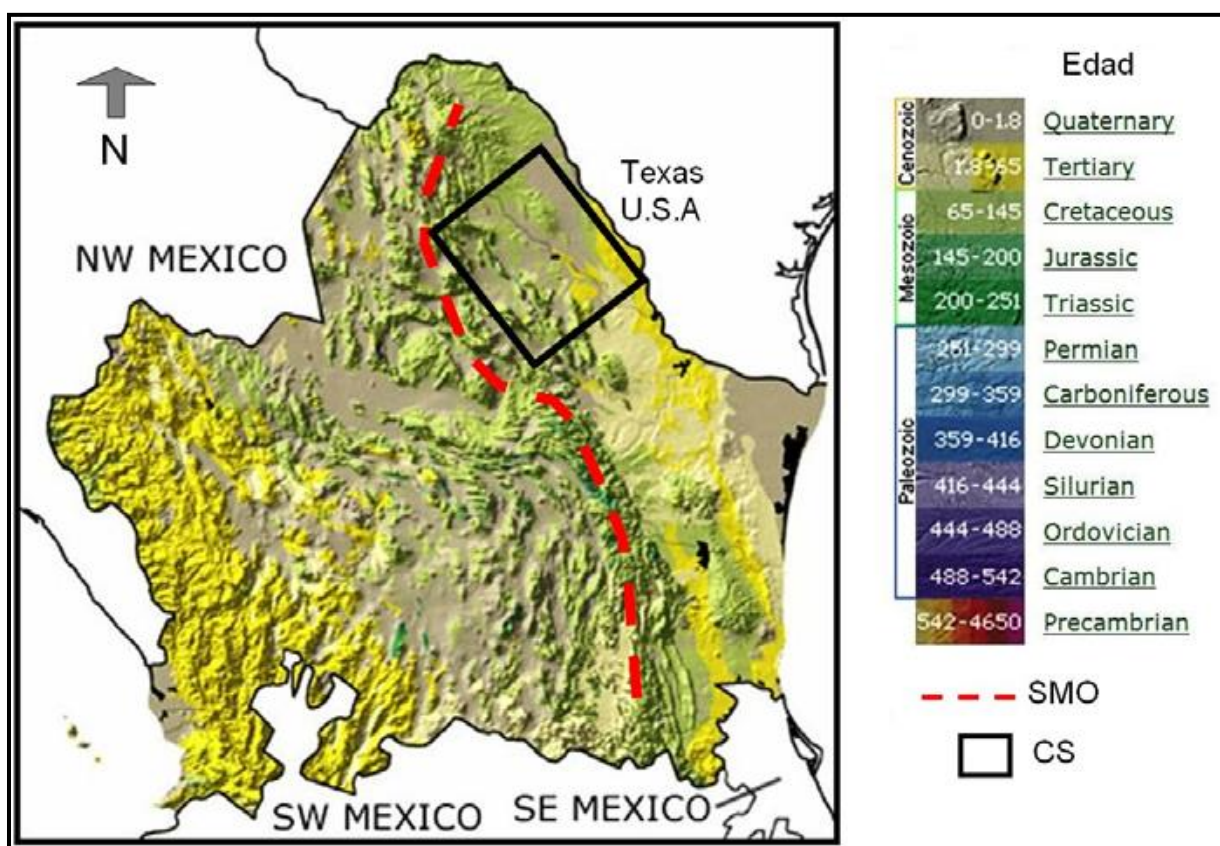


Figura 8. Distribución regional que muestra los relieves y las edades de las rocas que afloran en el noroeste de México. Abreviaciones; CS, Cuenca de Sabinas; SMO, Sierra Madre Oriental. La escala de tiempo muestra en tonos de colores, las edades de las rocas. Tomado de Camacho-Ortegón (2009).

Las fallas San Marcos al sur y La Babia al norte, delimitan la Cuenca de Sabinas (Figura 9). Actualmente estas fallas son consideradas como fallas maestras del basamento que controlaron gran parte del paleorelieve y las litofacias durante el Mesozoico en la Cuenca de Sabinas (Padilla y

Sánchez, 1982, 1986; Salvador, 1987; 1991a, 1991b, 1991c; Goldhammer et al., 1991; Wilson y Ward, 1993; Goldhammer, 1999, Chávez-Cabello, 2005).

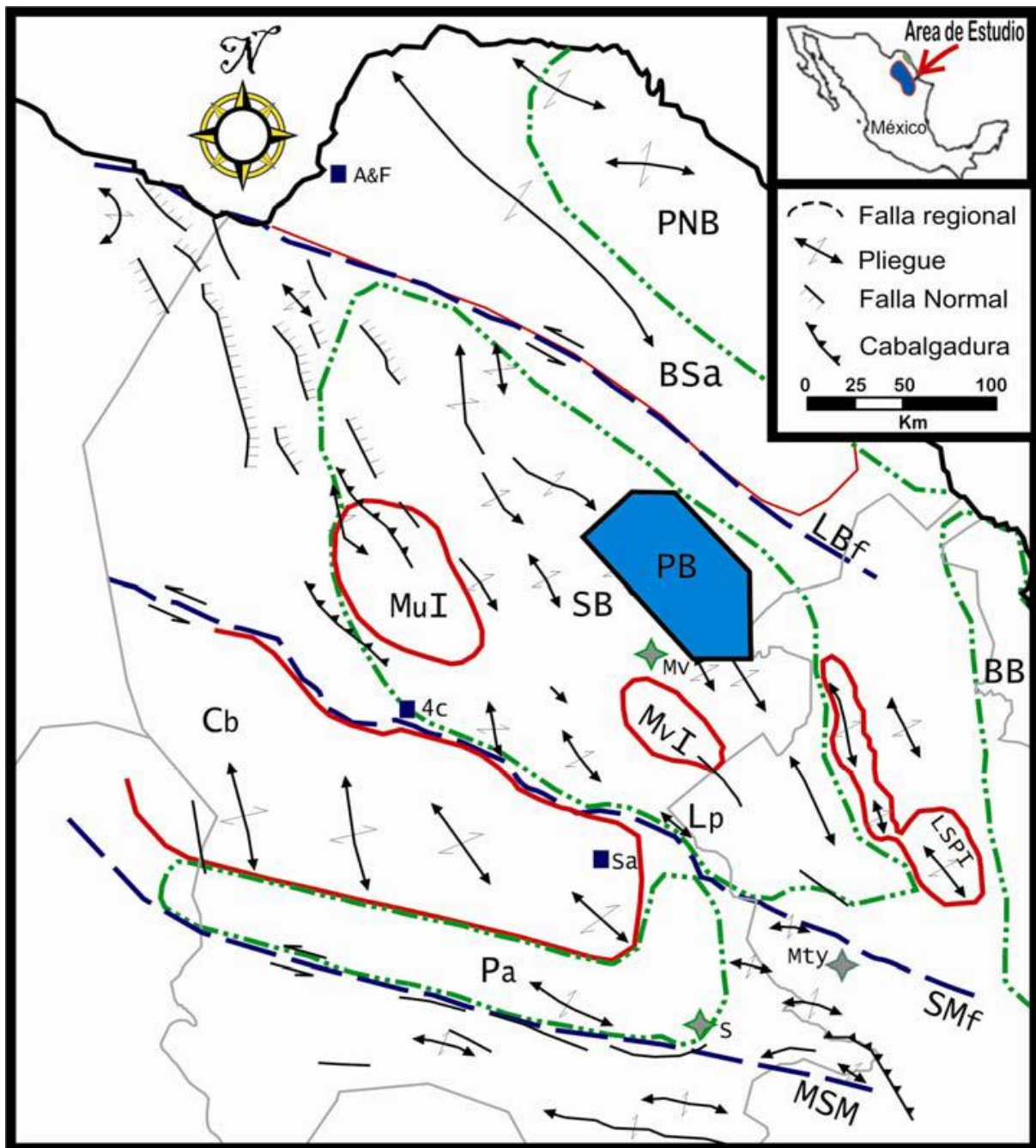


Figura 9. Localización de los sistemas de fallas en la Cuenca de Sabinas. Abreviaciones; A&F, Minas Alicia y Fácil; BB, Cuenca de Burgos; BSa, Archipiélago Burro-Salado; Cb, Bloque de Coahuila; LBF, Falla La Babia; LSPI, Isla Lampazos-Sabinas-Picacho; Lp, Cuenca La Popa; MSM, Mega-falla Mojave - Sonora; Mty, Ciudad de Monterrey; Isla La Mula; Mvl, Ciudad Monclova; Mul, Isla Monclova; Pa, Cuenca de Parras; PB, Bloque Pirineo; PNB, Cuenca de Piedras Negras; S, Ciudad Saltillo; Sa, Mina San Agustín; SB, Ciudad Sabinas; SMf, Falla de San Marcos; 4C, Mina Cuatro Ciénegas. Tomado de Camacho-Ortegón (2009).

Después de la orogenia Laramide en el noreste de México, estas fallas limitan lo que hoy se conoce como el Cinturón Plegado de Coahuila (CPC; Charleston, 1981), y separan zonas con estilos de deformación muy diferentes entre ellas (Padilla y Sánchez, 1982).

La falla de La Babia, propuesta por Charleston (1981), separa al CPC del cratón Coahuila-Texas. Al sur, en la parte central de Coahuila, el CPC limita con el bloque de Coahuila a través de la falla de San Marcos, definida por Charleston (1973) y citada por McKee y Jones (1979) y McKee et al., (1984, 1990).

En base al análisis de imágenes de satélite, Charleston (1981), Padilla y Sánchez (1982), sugieren la existencia de un evento transpresivo contemporáneo importante o más tardío que la deformación Laramide en la Cuenca de Sabinas.

Se ha sugerido que la falla de San Marcos experimentó movimientos laterales en el Jurásico Tardío, y normales en el Cretácico Temprano, que controlaron fuertemente los patrones de sedimentación al norte de la falla (McKee et al., 1984 y 1990; Chávez-Cabello, 2005).

La falla La Babia también es conocida como Falla Sabinas (Alfonso, 1978) o lineamiento Boquillas del Carmen-Sabinas (Padilla y Sánchez, 1982 y 1986). Smith (1981) sugirió que el acortamiento presente en el CPC fue consecuencia de transpresión entre el cratón Coahuila-Texas y la plataforma de Coahuila. El CPC tuvo desplazamientos laterales izquierdos acomodados por las fallas San Marcos y La Babia, en el sur y norte, respectivamente. Estos dispararon la intrusión de la secuencia evaporítica para generar las estructuras anticlinales aisladas observadas dentro del CPC.

Por otro lado, Ye (1997), sugiere que la deformación presente en el CPC es por efecto de compresión de dirección NE-SW, debido a esfuerzos impuestos sobre el borde continental durante la subducción de la placa Farallón en el noroeste de México durante el Terciario.

Chávez-Cabello (2005), sugiere que las estructuras cercanas a la falla San Marcos, son similares a lo que cita Ye (1997) pero con una componente izquierda menor (acortamiento oblicuo). Adicionalmente, propone fallas laterales más jóvenes que cortan a las estructuras de edad Laramidica, y que estas corresponderían a un nuevo evento de reactivación de la Falla San Marcos.

Los resultados de los estudios geológico-estructurales, geoquímico y geocronológicos realizados en la parte sur de la Cuenca de Sabinas reportados por Chávez-Cabello (2005), sobre la deformación y el magmatismo Cenozoicos relacionados con la orogenia Laramide, muestran que estuvieron controlados ampliamente por la dinámica de las placas tectónicas en el Pacífico durante el Cretácico Tardío – Eoceno.

El emplazamiento de los intrusivos que componen al Cinturón de Intrusivos Candela-Monclova (CICM) ocurrió entre 45 y 35 Ma (Chávez-Cabello, 2005). El emplazamiento en niveles someros de la corteza de estos cuerpos magmáticos estuvo controlado por la reactivación de fallas de basamento, por lo que estos son:

- 1.- Sin-tectónicos (p.e. Chávez-Cabello, 2005; intrusivos Cerro del Mercado y Soledad)
- 2.- Post-tectónicos (p.e. Chávez-Cabello, 2005; Providencia, Carrizal, Cerro Boludo, Marcelinos, Pánuco e Iguana), emplazados durante la segunda y última fase de la deformación Laramide en la región.

Según Chávez-Cabello (2005), la deformación Laramide debió culminar a los 41 Ma en Coahuila, aunque para el noreste de México admite que manifestaciones de este evento orogénico no se registraron a partir de 39 Ma.

La edad de cambio de fuente magmática (subducción a intraplaca) en la región ocurrió entre 32.5 y 30 Ma., donde Chávez Cabello (2005), propone que el magmatismo de arco y la reactivación de fallas de basamento para generar los estilos de deformación presentes en el suroeste del Cinturón Plegado de Coahuila, a una distancia de ~700 km del borde continental en el Eoceno, fueron controlados por subducción de ángulo bajo de la placa Farallón bajo la placa de América del Norte.

3.1.4.- VULCANISMO EN LA CUENCA DE SABINAS

Los campos volcánicos Las Esperanzas (CVLES) (Mulleried, 1941; Figura 10 y 11) y Ocampo (CVO), localizados al noreste de México en la Cuenca de Sabinas, son producto de un evento de vulcanismo alcalino intraplaca (Valdez-Moreno, 2001). Los CVLES, están formados por basaltos alcalinos con olivino, hawaiitas y basanitas con nefelina normativa y por algunos basaltos con hiperstena normativa.

Estas lavas ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ~2.78 Ma) fueron expulsadas por fisuras ubicadas al borde del anticlinal de Santa Rosa y por conductos centrales que originaron volcanes en escudo (Mulleried, 1941; Valdez-Moreno, 2001), conocidos en la región de Sabinas como volcanes Cacanapo, y que se ubican en el área que cubre el Bloque Pirineo.

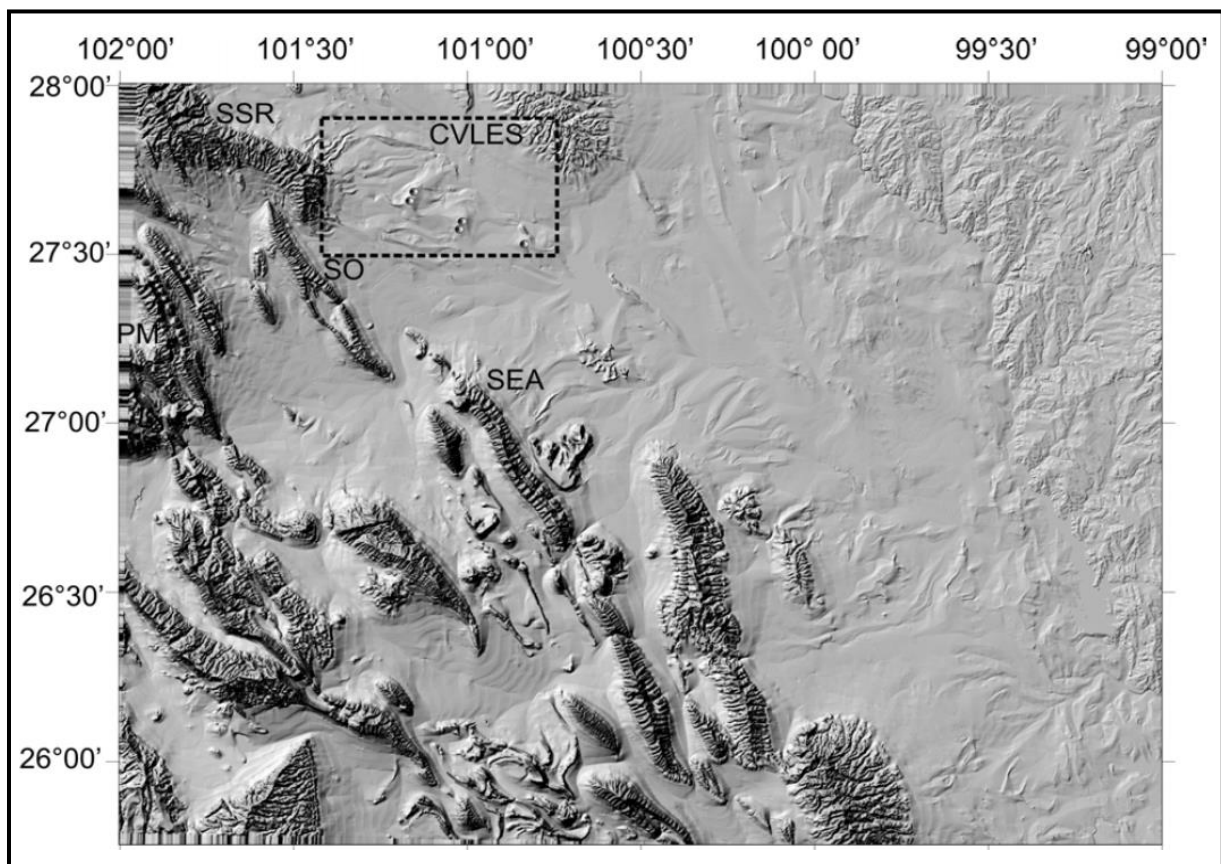


Figura 10. Modelo digital de elevación de la porción central de Coahuila. Se aprecia la transición entre las provincias morfoestructurales de la Sierra Madre Oriental y la Planicie Costera del Golfo (esquina superior derecha). Abreviaturas: CVLE= Campo volcánico Las Esperanzas; SSR= Sierra Santa Rosa; SO= Potrero de Obayos; SEA= Sierra El Azul; PM= Potrero de Menchaca. Tomado de Valdez-Moreno (2001).

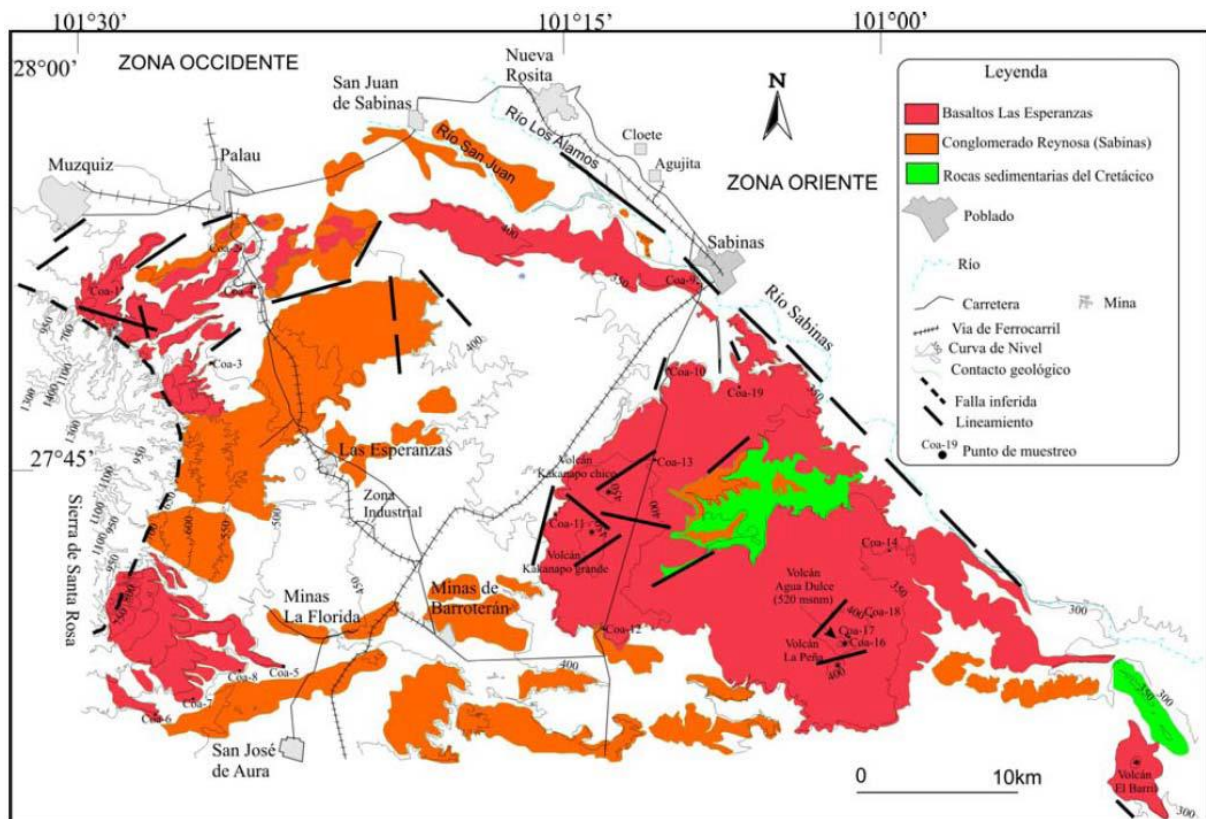


Figura 11. Mapa geológico simplificado del campo volcánico Las Esperanzas. En él solo se resaltan las rocas y depósitos del Terciario tardío y del Cuaternario. En la región occidental la distribución de los derrames de lava sugiere que fueron extravasados por fisuras ubicadas en el borde de la Sierra de Santa Rosa. Los volcanes de la región oriental tienen la morfología de escudos de lava; los puntos de emisión están marcados por conos cineríticos pequeños que aún son fácilmente reconocibles. Tomado de Valdez-Moreno (2001).

En el CVO aflora una secuencia de flujos de lava intracañón asociados a conos de escoria, y un alineamiento N-S de volcanes aislados (40Ar/39Ar ~3.41 Ma; Figura 12), este campo fue estudiado geoquímicamente por Valdez-Moreno (2001).

Todas las rocas tienen la mineralogía: olivino, clinopiroxeno, plagioclasas, minerales opacos y apatito. Algunas además contienen cuarzo accidental y otros xenocristales de olivino derivados de lherzolitas del manto. Como otras rocas basálticas intraplaca de la Cuenca de Sabinas, las lavas tienen #Mg ~59-67, enriquecimientos de elementos incompatibles relativos al manto primordial y anomalía positiva de Nb. Valdez-Moreno (2001). También presentan enriquecimiento de tierras raras ligeras respecto a las pesadas y la relación Ba/Nb es típica de basaltos intraplaca.

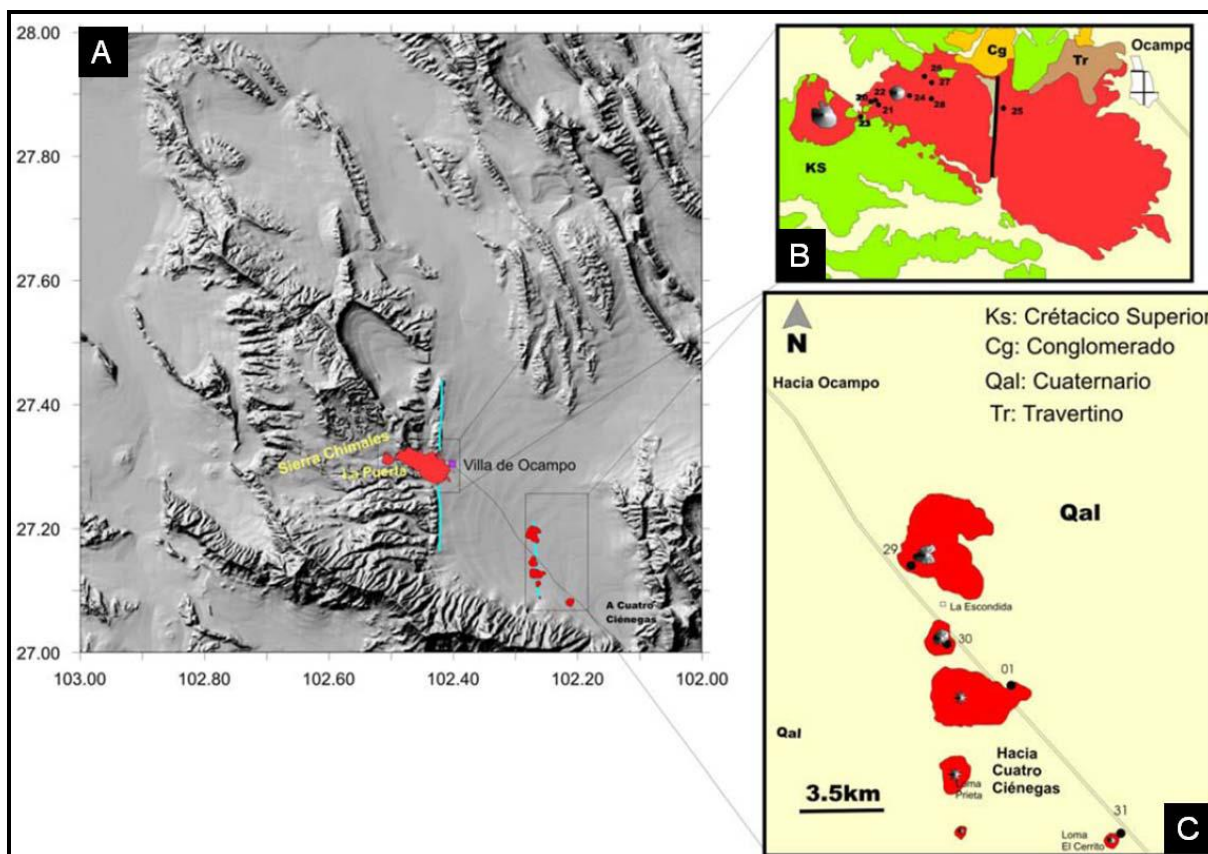


Figura 12. A) Modelo de elevación digital de la región de Ocampo, Coah. Se muestra la localización de los basaltos alcalinos y la carretera que une a la Villa de Ocampo Coahuila (VO) con Cuatro Ciénegas Coahuila. B) Esquema geológico de la porción occidental del CVO. C) Alineamiento de conos cineríticos, (Modificado de INEGI, 1975). Tomado de Valdez-Moreno (2001).

Las relaciones isotópicas de (Sr, Nd y Pb) indican que los magmas fueron generados por fusión parcial de un manto enriquecido en estos elementos (p.e. Valdez-Moreno, 2001), respecto al que originó los Basaltos de cordillera meso-oceánica (Mid Ocean Ridge Basalt "MORB").

Según Valdez Moreno (2001), la isotopía de Sr muestra que los magmas experimentaron poca o nula interacción con la corteza continental. El proceso petrogenético dominante inferido fue fusión parcial, seguido por cristalización fraccionada de olivino, augita, plagioclasas, titanomagnetita y apatito. La ausencia de xenolitos del manto sugiere una velocidad de ascenso relativamente lenta, lo que permitió su separación del magma (Valdez-Moreno, 2001).

3.1.5- ESTRATIGRAFÍA DE LA CUENCA DE SABINAS

La columna estratigráfica que se tiene identificada para la cuenca de Sabinas, está conformada por una secuencia de rocas Mesozoicas y Cenozoicas cuyo espesor es de más de 5,000 m, a continuación se describen las características de las unidades estratigráficas presentes en la cuenca (Fig. 13).

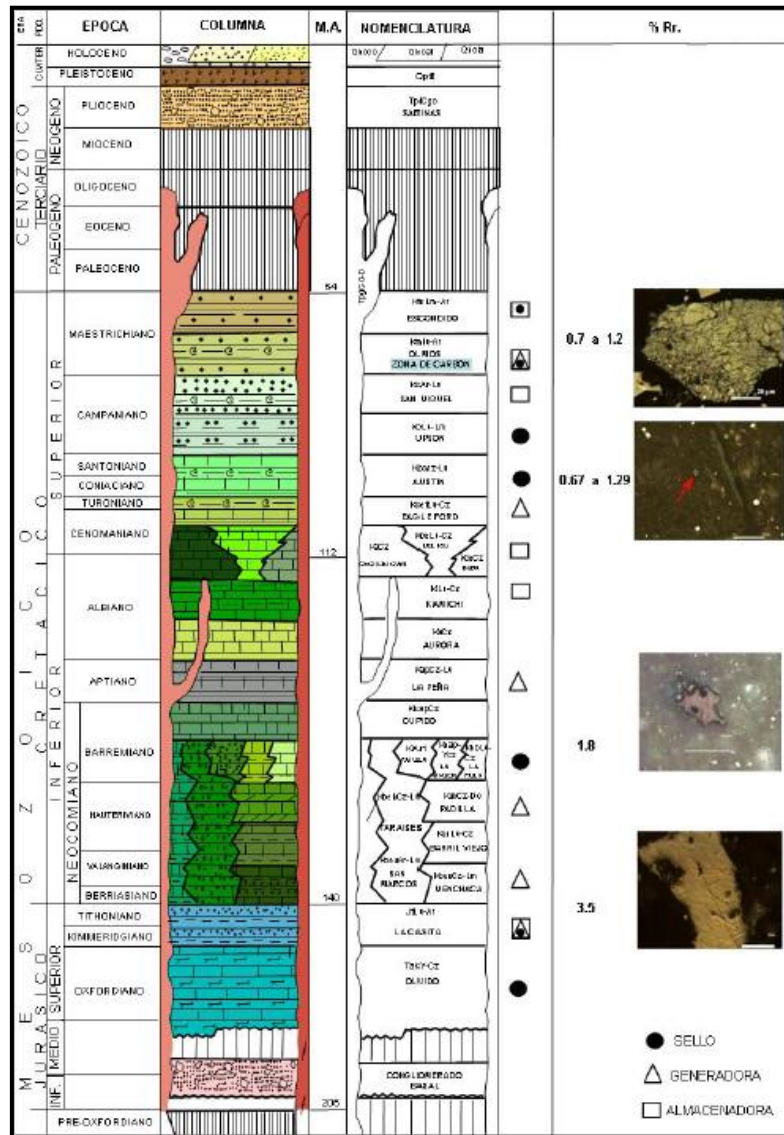


Figura 13. Columna estratigráfica de la cuenca de Sabinas (SGM, 2011).

Las unidades estratigráficas de la cuenca de Sabinas serán descritas de manera general, tratando de describir las principales características de cada unidad, (definición, litología, espesor, relaciones estratigráficas, edad, correlación, fósiles en algunas unidades, ambiente de depósito, e importancia económica desde el punto de vista del sistema petrolero), para tener una idea más clara con respecto a cómo se relacionan estos aspectos con el sistema petrolero de esta cuenca.

Jurásico

Conglomerado Basal (Jurásico inferior-medio)

De acuerdo con Santamaría (1991), el basamento sobre el cual descansa el paquete sedimentario que conforma la cuenca de Sabinas es de carácter heterogéneo, y lo conforman rocas de cuatro tipos diferentes que se han identificado mediante los cortes de varios pozos realizados por Pemex, y ocasionalmente por afloramientos.

- 1.- La primera unidad la conforman rocas metamórficas (esquistos y gneises) que se distribuyen hacia la parte norte de la cuenca, se les tiene registradas en los pozos Palau-1, La Perla-1 y Cuatrociénegas-1; de acuerdo a varios fechamientos radiométricos se le estima una edad que varía desde 215 a 400 ma.
- 2.- El segundo tipo lo representan rocas sedimentarias, volcánico-clásticas y volcánicas (andesitas y dacitas) que se ubican hacia la porción occidental y suroccidental de la cuenca (Sierra de las Delicias y Valle de San Marcos), se les considera de edad Paleozoico Superior.
- 3.- La tercera unidad basal y que se localiza hacia la parte central, la constituyen rocas ígneas intrusivas de composición granítica y granodiorítica; algunos afloramientos se tienen detectados en: Valle de San Marcos, Potrero de La Mula, Sierra El Fuste y en la zona de Acatita-Las Delicias. Su edad de acuerdo a fechamientos radiométricos es considerada dentro de un rango permo-triásico.
- 4.- El cuarto tipo de unidad basal se ubica hacia la parte oriental de la cuenca y la constituyen rocas metamórficas de bajo grado (metagrauvascas, pizarras y filitas) y cuya edad es considerada del Paleozoico Superior.

Formación Olvido (Oxfordiano)

La Formación Olvido fue definida por Heim (1924, 1940), al suroeste de Ciudad Victoria, Tamaulipas. Es de amplia distribución en el noreste de México. Sus afloramientos y continuidad en el subsuelo, se presentan desde el borde occidental de la Cuenca de Burgos, hasta la porción norte de la Cuenca de la Mesa Central, incluyendo el sector Transversal de la Sierra Madre Oriental y la Cuenca de Sabinas, donde aflora en los anticlinales de Obayos y Pájaros Azules y en la zona de El Baluarte.

Litológicamente consiste de una sección de yesos-anhidritas, calizas, dolomías y lutitas abigarradas, que hacia la parte media noroccidental de la Cuenca de Burgos (Área de Monterrey, Nuevo León) y Cuenca de Sabinas, cambia lateralmente a una potente secuencia de sal y yesos, con algunas intercalaciones de limolitas y de calizas, diferenciada anteriormente con el nombre de Minas Viejas.

En general, su espesor varía de 50 a 300 m, pero las facies con sal y anhidrita se tienen como espesores promedio de hasta 1,000 metros (Pozos Chicharra-102 A, Cristo -1, Menchaca 1 A, Primero de Mayo-1 y Minas Viejas-1).

Por las características litológicas de esta unidad, se puede establecer que su depósito ocurrió en extensas lagunas. Esta formación está considerada como roca sello.

Formación La Casita (Kimmeridgiano-Titoniano)

La Formación La Casita, fue designada por Imlay (1936), para una serie de depósitos correspondientes a sedimentos de aguas someras del Jurásico Superior, esta formación sobreyace a la Formación Zuloaga.

La localidad tipo es en el Cañón de La Casita, a 16 Km., al sur del poblado de General Cepeda, Coahuila, litológicamente consiste de 60m de lutitas fisiles, de colore gris oscuro a negro, interestratificada con capas delgadas de caliza y arenisca amarillenta. Se midió una sección de 85 m de espesor en el flanco norte de la Sierra de Presitas, al sur de Bisecas, Coahuila. Y otra sección en la parte central de Cañón del Álamo con un espesor de 86 m.

Las secciones estudiadas consisten de lutitas de color rojizo y pardo amarillento, ligeramente yesífera, con capas delgadas de caliza nodular. En la parte media y superior de esta unidad, se presentan intervalos de 3 a 20 m de lutita, limonita, caliza y fragmentos de amonitas.

El contacto de la Formación La Casita con La Formación Zuloaga (contacto inferior) es concordante, así como el contacto superior con la Formación Taraises que también es concordante. Este último está marcado litológicamente por el término de las lutitas rosadas y el inicio de calizas de estratos medios de la Formación Taraises.

La presencia de moluscos en las lutitas negras de la Formación La Casita, sugieren ambientes de depósito de plataforma somera. El color negro y la pirita indican condiciones anóxicas. La presencia de conglomerados basales, implican condiciones continentales al inicio del Kimmeridgiano.

La Formación La Casita, de acuerdo con su posición estratigráfica y su contenido faunístico, se le considera como de edad Kimmeridgiano-Titoniano, su depósito ocurrió en aguas costeras, a facies infra litorales, en las cuales existía cierta concentración de sulfatos de calcio, que al precipitarse formaron las laminillas de yeso que se encuentran en las lutitas de esta Formación.

Estas rocas son de importancia económica, ya que dentro del sistema petrolero, es la principal roca madre de la Cuenca de Sabinas, productora de gas, con COT actual de entre 1.25 a 3.0%, derivando principalmente de materia orgánica tipo III y II.

Cretácico

Formación Menchaca (Berriasiano-Valanginiano)

Definida por Kane (Imlay 1940), para los afloramientos a lo largo del Potrero de Menchaca, a 25 Km. al NE de Cuatro Ciénegas. En la parte central del Potrero de La Virgen hay un pequeño afloramiento de dolomías arenáceas de color rojizo y wackestone con fragmentos de conchas. Humphrey y Díaz (1956), asignaron estos sedimentos como transicionales entre el Jurásico tardío y el Neocomiano en base a su posición estratigráfica.

El espesor medio en el Potrero Menchaca fue de 250 m, y está formado por wackestone y limonitas calcáreas de color gris oscuro, con margas nodulares oscuras.

Su contacto inferior es concordante con una unidad que Imlay (1940) documentó como Lutita Sin Nombre; y transicional con la Formación La Casita (PEMEX, 1988; Humphrey y Díaz, 2003). El contacto superior es concordante y transicional con la Arcosa San Marcos (Imlay, 1940; Charleston, 1973); y con la Formación Barril Viejo (PEMEX, 1988; Humphrey y Díaz, 2003).

En base al contenido faunístico se le asignó una edad de Berriasiano a Valanginiano (Imlay, 1940; Charleston, 1973; PEMEX, 1988; Humphrey y Díaz, 2003). Se correlaciona con el miembro inferior de la Formación Taraises (Imlay, 1940; Humphrey y Díaz, 2003); con la parte inferior de la Formación Hosston de la Costa del Golfo en Texas (Humphrey y Díaz, 2003). En tiempo, lateralmente es equivalente a la Arcosa San Marcos (Humphrey y Díaz, 2003).

Personal de PEMEX (1988) documenta que las facies clásticas marginales de ésta formación, tienen interés económico-petrolero por la producción establecida en el área de Monclova, Coahuila; en la Cuenca de Sabinas.

Formación Barril Viejo (Valanginiano)

De acuerdo con la información geológica superficial y de subsuelo, la Formación Barril Viejo tiene amplia distribución en la Cuenca de Sabinas y localmente en la porción norte de la Península de Tamaulipas. Sus lugares de afloramiento son en la parte central de los anticlinales de Obayos, Menchaca y Pájaros Azules.

Está constituida por mudstone arcilloso de color gris oscuro, negro, carbonoso con intervalos de areniscas y areniscas calcáreas dolomitizadas, que en general son propias de la porción central de la Cuenca de Sabinas. Hacia las cercanías de los paleoelementos, está representada por calizas arenosas y areniscas, con frecuentes intercalaciones de lutitas y de mudstone que pasa hasta grainstone oolítico y de peletoides. Santamaría et al. (1991), reporta la presencia de margas nodulares, lutitas y calizas arcillosas con fragmentos de pelecípodos y gasterópodos, algunas amonitas, tubos de anélidos fragmentos de equinodermos y corales.

Se han reportado espesores de 150 a 200 m, dependiendo de su posición paleogeográfica. Su contacto inferior con la Formación Menchaca es concordante; en tanto que el superior con la Formación Padilla es también concordante. En esta formación se han colectado microfósiles representados por *Dicostephanus sp.*, *Taraisites sp.*, y *Leopodia victoriensis*, asociados con *Tintinopsella carpathica* y *Globochaeta alpina*, que la sitúan en edad Valangianiano-Hauteriviano Temprano.

Las características litológicas y la presencia de material carbonoso en esta unidad, permiten considerarla como una posible unidad generadora de gas dentro de la cuenca de Sabinas.

Formación Padilla (Hauteriviano Medio-Superior)

Al igual que la formación Barril Viejo, esta formación es de amplia distribución en la Cuenca de Sabinas. Aflora y se le ha observado en el subsuelo en la parte norte de la Península de Tamaulipas. Dentro de la cuenca se le tiene registrada en una gran cantidad de pozos que se distribuyen en una zona limitada por las poblaciones de Lampazos, en Nuevo León; y Monclova, Cuatrocinegas, Sabinas, Múzquiz y el yacimiento de hierro Hércules en el estado de Coahuila.

Aflora en el Potrero de Obayos y en la Sierra de Menchaca. Está representada por dos facies; una lagunar constituida por mudstone y wackestone con intercalaciones de packstone a grainstone oolítico y peletóide, de color gris a gris oscuro; y otra arrecifal restringida a la porción suroriental de la Cuenca de Sabinas, constituida por boundstone de corales y rudistas, así como de grainstone rudáceo de olitas y fragmentos esqueléticos derivados de la destrucción del armazón arrecifal. Estos carbonatos son de colores claros. En la Sierra de Pájaros Azules consta de dolomías en su parte inferior, un cuerpo arrecifal de rudistas y toucasias hacia la parte media y un wackestone a grainstone de miliólidos algas y bioclastos en estratos medios a gruesos en la parte superior.

Los espesores reportados en el trabajo de Santamaría et al. (1991), van de 38, 45, 74, 76 y 77 m, en los pozos Cristo-1, Escuadra-1, Bura-1, Carbón-1, Hacebuches-1 y Pectén-1 respectivamente; los mayores espesores se refieren a pozos ubicados en la porción sureste de la cuenca como son:

Relámpago-1 (290m), Don Martín-101 (297m), Patricio-1 (335m), Cartujanos-1 (360m), Primero de Mayo (421m) y Rata-1 (542m).

No se cuenta con fauna diagnóstica; sin embargo por su posición estratigráfica con respecto a la Formación Barril Viejo, se le asigna una edad Hauteriviano Medio a Superior. De acuerdo a las características litológicas observadas en la Formación Padilla, corresponde a un ambiente de plataforma interna para la porción central y noreste de la Cuenca de Sabinas; restringiéndose el desarrollo del arrecife hacia el oriente de la misma.

Por su contenido de materia orgánica se le considera como una unidad con posibilidades de ser generadora de gas.

Formación La Mula (Hauteriviano-Barremiano)

Definida por Imlay (1940), su localidad tipo se encuentra en El Potrero La Mula, a 75 km al NW de Cuatro Ciénegas, Coahuila. La formación está constituida principalmente por lutita y lutita arenosa, con menores cantidades de arenisca, caliza, dolomía y calcarenitas. PEMEX (1988b), indica que la base de la Formación La Mula está constituida por micro dolomías de color gris verdoso, intercaladas en ocasiones con capas de grainstone arenoso.

Considerando que la formación sobryace directamente por la zona de *Dufrenoya texana*. Imlay (1944) concluye que las lutitas de La Mula son del Albiano Inferior y posiblemente del Barremiano Superior. Humphrey y Díaz (1956) consideran que en su localidad tipo puede representar solamente parte del Barremiano. En otras localidades la Formación La Mula puede ser considerablemente más joven y representar el Barremiano Superior y parte del Albiano Inferior.

Por su posición estratigráfica en su localidad tipo, se asume una edad Barremiano Inferior por sobryacer a estratos del Hauteriviano Superior de la Formación Padilla. PEMEX (1988b), por posición estratigráfica asigna una edad Hauteriviano Superior- Barremiano.

Se reportan espesores de 95 m en su localidad tipo, 180 m en el Potrero de Padilla, 244 m en el Potrero Menchaca, 760 m en el Potrero de Obayos y 160 m en la Sierra de la Gavia (Humphrey y Díaz, 1956).

Su depósito fue bajo condiciones que variaron de no marinas a estuarinas (tipo “sabkha”). A lo largo del margen oriental de la Península de Coahuila, estas condiciones pasaron en dirección este a ambientes neríticos indicados por los sedimentos de La Mula en el Potrero de Obayos.

Esta formación es considerada como roca sello dentro del sistema petrolero en la Cuenca de Sabinas (PEMEX, 1988b).

Formación La Virgen (Neocomiano Superior)

Definida por Humphrey y Díaz (1956), para designar a los yesos, anhidritas y calizas del Cretácico Inferior que afloran en la porción central del estado de Coahuila. Su localidad tipo fue asignada en el Potrero de la Virgen sobre la Sierra de las Ovejas, que se localiza aproximadamente 10 Km. al NE de Cuatro Ciénegas, Coahuila.

Esta formación está constituida predominantemente por evaporitas, con algunas intercalaciones de mudstone arcilloso en capas delgadas, lutitas y un cuerpo potente de grainstone de peletoides y oolitas, en su parte media. Hacia la parte superior de la formación, los yesos son más limpios y las capas de caliza dejan de ser arcillosas.

Se le asigna una edad del Neocomiano Superior en base a su posición estratigráfica, ya que carece de fósiles que nos indiquen una edad más precisa. Se correlaciona parcialmente con la Formación Taraises y con la Formación Las Vigas de la Cuenca de Chihuahua, así como con la Formación Tamaulipas Inferior.

Se considera que los sedimentos de esta formación fueron depositados en un ambiente de plataforma somera cercano a la costa con circulación restringida, cuyas aguas contenían un alto contenido de CaSO_4 y CaCO_3 , enmarcadas dentro de un clima desértico con precipitación pluvial muy inferior al grado de la evaporación.

Está considerada como una roca sello dentro del sistema petrolero, (PEMEX, 1988), en las cuencas de Sabinas y Chihuahua, así como el miembro I, es considerado como roca reservorio (Camacho-Ortegón, 2009).

Formación Cupido (Barremiano Superior)

Inicialmente fue propuesta por Imlay (1937) como Caliza Cupido. Posteriormente, Humphrey y Díaz (2003) redefinen formalmente esta unidad, con el término de Formación Cupido, incluyendo todas las rocas carbonatadas en la Sierra de Parras entre la Formación Taraises o Formación Capulin (abajo) y la Formación la Peña (arriba); es decir, incluye en esta unidad las rocas del miembro inferior de la Formación La Peña, aflorantes en la parte media de la Sierra de Parras sensu Imlay; así como las rocas de la parte oeste de la Sierra de Parras que Imlay (1936) incluye dentro de la Formación Parritas.

Por su posición estratigráfica y el contenido faunístico presenta una edad del Hauteriviano Tardío-Aptiano Temprano. Imlay (1937) le asigna una edad de Hauteriviano tardío-Barremiano. En base a su posición estratigráfica, Mayer-Pérez (1967), Humphrey y Díaz (2003) proponen que esta unidad pertenece al Barremiano-Aptiano y Hauteriviano tardío-Aptiano temprano, respectivamente.

Por otro lado, con base en el contenido paleontológico personal de PEMEX (1988), asignan una edad de Hauteriviano al Aptiano; Eguiluz (2001), Barragán y Díaz-Otero (2004) al Barremiano-Aptiano y Barremiano-Aptiano temprano, respectivamente. Finalmente, Ángeles-Villeda et al. (2005) consideran que la unidad tiene un alcance estratigráfico del Hauteriviano tardío al Aptiano temprano con base en la presencia de los géneros de foraminíferos *Conorotalites* (bentónico) y *Caucasella* hauterivica (planctónico). Por lo anterior, en este análisis se adopta una edad de Hauteriviano-Aptiano.

Zwanziger (1978), interpreta esta unidad como una zona de posibilidades petroleras; mientras que PEMEX (1988), consideran que esta unidad es de interés económico-petrolero para la Cuenca de Sabinas y Península de Tamaulipas, debido a que se realizaron estudios petrofísicos, los cuales reportan porosidades y permeabilidades regulares, aunado a la producción de hidrocarburos en esta unidad, en el área de Monclova, y Piedras Negras, Coahuila; así como Nuevo Laredo, Tamaulipas.

Formación La Peña (Aptiano superior)

Definida por Imlay (1936) para designar a una secuencia construida por dos miembros: el inferior calcáreo y el superior arcillo-calcáreo. Su localidad tipo se encuentra en el flanco norte de la Sierra de Taraises, aproximadamente a 40 Km. al Suroeste de Parras, Coahuila. Consiste de dos unidades, la parte inferior está formada por capas delgadas a medias de caliza color gris claro con nódulos de pedernal y escasas interstratificaciones de material arcilloso. En la parte superior son más abundantes las capas de caliza las cuales se adelgazan y toman un aspecto “lajoso”, presentando transiciones a limonita calcárea. Esta unidad adopta tonos ligeramente rojizos por el Intemperismo.

Por su contenido faunístico y posición estratigráfica, se le ha asignado una edad del Aptiano Superior. Esta formación se puede correlacionar con la Formación Cuchillo, con la Formación Otates y con la Formación Uvas.

Estos sedimentos arcillosos indican la máxima transgresión marina iniciada durante el Jurásico Superior y cubre totalmente los elementos positivos (Paleo isla de Coahuila y la Paleo península de Tamaulipas). Esta formación se depositó en un medio de plataforma homogénea con sedimentación pelágica y terrígena en aguas no muy profundas (Humphrey y Díaz, 1956).

Esta formación es considerada de importancia económica dentro de la cuenca de Sabinas, ya que es una de las rocas generadoras dentro del sistema petrolero para esta región, definida como una roca generadora no convencional, con producción de gas principalmente, constituida por una mezcla de materia orgánica de tipo II y III.

Formación Tamaulipas Superior (Albiano-Cenomaniano)

Definida originalmente por Stephenson, (1922). Su localidad tipo se considera una amplia zona de la Sierra de Tamaulipas (Belt, 1925), sin establecerse una localidad tipo específica.

Muir (1936), designa al Cañón de La Borrega como sección tipo de la Caliza Tamaulipas, que en aquel lugar corresponde por edad a la formación Tamaulipas Superior (Muir, 1936). Se distribuye por el borde oriental de la Cuenca Mesozoica del Centro de México, se ha identificado en el sureste de la Cuenca de Sabinas y en la Cuenca de Chihuahua.

Carrillo (1961) en el anticlinorio de Huizachal, en las cercanías de Ciudad Victoria, Tamaulipas, describe calizas criptocristalinas, de color gris crema y gris oscuro a negro, en capas de espesor medio a grueso, con estalotitos mal desarrollados paralelos a los planos de estratificación y algunos nódulos irregulares de pedernal negro.

El espesor de esta formación que fluctúa entre 100 a 400 m, en la cuenca de sabinas, en las localidades de Pájaros Azules, Potreo de Obayos y sierra Salsipuedes y Santa Rosa. La formación Tamaulipas Superior sobreyace concordantemente a la formación La Peña y subyacen de la misma forma a la Formación Kiamichi.

Con base en las microfacies y tipo de fósiles, generalmente de tipo pelágico, la formación Tamaulipas se depositó en un ambiente marino pelágico de baja energía. Regionalmente, la formación Tamaulipas Superior se distribuye como depósitos en cuencas intracontinentales (Santamaría-Orozco et al., 1990). De acuerdo a su contenido faunístico, Castro y Martínez (1977) le asignan una edad del Albiano temprano-Cenomaniano y como Albiano–Cenomaniano por Carrillo (1961).

En el sistema petrolero de la región de Sabinas, esta formación está considerada como roca almacenadora.

Formación Kiamichi (Albiano medio-superior)

Propuesta originalmente por Hill (1891), su localidad tipo es en las planicies del Río Kiamichi, cerca de Fort Towson al Oriente del Condado de Choctaw, Oklahoma (Sellards et al., 1966). Toma su nombre de las planicies Kiamitia (Kiamichi) (Hill, 1891).

Constituida por mudstone y wackestone arcillosos, de color gris, en estratos delgados, con intercalaciones de lutita nodular calcárea, presenta además nódulos de hematita y de pedernal negro, PEMEX (1988b). Esta unidad aflora en la cuenca de Sabinas en diferentes localidades: sierras de Obayos, Santa Rosa y Salsipuedes, con espesores de 40 a 50 m, máximo.

Su contacto inferior es transicional y concordante con las formaciones Aurora y Tamaulipas Superior. Su contacto superior es concordante y transicional con el Formación Georgetown. Cambia de facies lateralmente con las formaciones Treviño, McNight, Glen Rose, Benevides y Tamaulipas Superior (Santamaría et al., 1991).

Se considera que se depositó en ambientes de plataforma externa. Dentro del sistema petrolero se le considera como una roca sello. (Santamaría et al., 1991).

Formación Georgetown (Cenomaniano)

Descrita originalmente por Shumard (1860 en Housh, 2007), como Caliza Georgetown, para afloramientos localizados en los condados de Austin, Grayson, Fannin, y Red River. Hill (1901) propone el término Formación Georgetown para los estratos expuestos en el Río San Gabriel ubicado al este de Georgetown, Texas, U.S.A.; tomando esta localidad como tipo.

Esta formación descrita originalmente por Hill (1901), está constituida de la cima a la base por: caliza color castaño, masiva, con *Kingena wacoensis* (7); material fino suave (marga dura) (6); Caliza grisácea, con fractura irregular, presencia de *Alectryonia carinata* y *Gryphaea washitaensis* (5); Lutita calcárea amarilla o rojiza (4); alternancia de caliza dura y suave con *Alectryonia carinata*, *Gryphaea*

washitaensis, *Exogyra americana*, *Lima wacoensis*, *Schloembachia leonensis*, *Epiaster elegans* (3); caliza dura, grisácea (2); caliza cretosa suave con un poco de halita y con capas fucoides (carpetas de algas) en la base (1).

En México, se estudió la unidad en la sierra de La Mojina (Hernández-Noriega et al., 1999), la cual está representada por dos miembros principales:

- 1.- Inferior que corresponde a facies de mar abierto y está constituido por caliza de estratificación gruesa a masiva, con un alto contenido de calcisferúlidos y radiolarios.
- 2.- Superior correspondiente a facies de plataforma somera consistiendo de caliza en estratos masivos con desarrollo de miliólidos y rudistas. Asimismo, contiene nódulos de pedernal de color gris oscuro a estratos masivos de caliza de la Formación Georgetown.

Inicialmente, se reportó un espesor de 24.35 m (Hill, 1901). Posteriormente, se han reportado espesores que van de 10 a 60 m (Hernández- Noriega et al., 2000), 120 m (Rodríguez-Martínez y Villareal-Sánchez, 1986), 230 m (Humphrey y Díaz, 2003), 180 m (GYMSA, 2005), 27.43 m (Housh, 2007), alcanzando un espesor máximo de 300 m (Hernández, 1977 en Hernández-Noriega et al., 1999).

Con base en su posición estratigráfica y el contenido de fósiles, a ésta unidad se le asigna una edad de Albiano tardío (Hill, 1901; Echanove-Echanove, 1986; Humphrey y Díaz, 2003; Housh, 2007).

Formación Del Río (Cenomaniano temprano)

Fue descrita por Humphrey (1956) como lutitas de color gris a verde, nodular y laminado con estratos arcillosos calcáreos intercalados, los cuales contienen amonitas y equinoideos que intemperiza a un material tipo caliche blanquecino.

Su localidad tipo se encuentra hacia el Sur en el Valle del Río Grande cerca del Río Texas, E.U.A. estratigráficamente yace concordantemente sobre la caliza Georgetown y subyace a una delgada sección de calizas correspondientes a la Formación Buda.

Por su posición estratigráfica y su contenido de amonitas y equinoideos se le atribuye una edad del Cenomaniano Temprano y según Humphrey y Díaz (1956) los sedimentos se depositaron en un ambiente de plataforma abierta pelágica con subsidencias lentas y continuas.

Formación Buda (Cenomaniano)

Descrita por Hill (1899) utilizó el nombre Caliza Shoal Creek para designar un conjunto de calizas en Texas; posteriormente, éste autor reemplaza dicho término por el nombre Caliza Buda, debido a que la unidad está bien expuesta en las cercanías del poblado de éste último nombre.

Por su parte, Vaughan (1900) establece que la unidad está constituida por calizas de color blancuzco a amarillento al fresco y rosado o amarillento al intemperismo con fractura concoidal, atravesadas por vetillas de calcita; presenta una gran cantidad de hierro. Varios años después, Castillo-Madrid (1982), indica que la unidad se constituye principalmente por mudstone de color pardo y gris claro que intemperizan a tonos amarillentos, los cuales en sus estratos, presentan un espesor variable de 20 a 60 cm; contiene vetillas rellenas de calcita, restos silificados de microorganismos y pequeños nódulos ferruginosos. Posteriormente, PEMEX (1988) menciona que está formada por mudstone y wackestone arcillosos, que en ocasiones se intercalan con margas.

Castillo-Madrid (1982), documenta un espesor de 26 m en el flanco nororiental de la parte media de la Sierra de los Borregos, Chihuahua; mientras que Humphrey y Díaz (2003) registran un espesor de 23 m en la localidad tipo. Esta unidad ha sido reconocida en varios estados del norte de México.

PEMEX (1988) menciona que el ambiente de esta unidad es de plataforma estable con influencia de mar abierto en su culminación. Posteriormente, Haenggi (2002) y Humphrey y Díaz (2003) documentan

un ambiente carbonatado de agua somera. Finalmente, Lock et al. (2007) registran posible intemperismo subaéreo y erosión previos al depósito de la Caliza Buda, así como indicios de bioturbación; además, mencionan que el ambiente de la unidad es de plataforma media y externa.

En 1927 Böse (Cobban et al., 2008) le asigna una edad de Cenomaniano tardío con debido a la presencia de los géneros *Budaiceras* y *Mantelliceras*; mientras que Stanton (1947 en Scott, 2002) reporta a *Pecten roemeri* para el Cenomaniano temprano en la Caliza Buda (centro de Texas). Años posteriores se ha asignado a esta unidad edades variables con base en los mismos géneros registrados por Böse (Cobban et al., 2008). Tal es el caso de PEMEX (1988) quien con base en *Budaiceras* le asigna una edad de Cenomaniano medio y Humphrey y Díaz (2003) con base en *Budaiceras*, *Mantelliceras*, *Pecten roemeri* y *Exogyra clarki*, la asignan al Cenomaniano temprano.

Formación Eagle Ford (Cenomaniano-Turoniano)

Descrita inicialmente por Roemer (Römer, 1852), su localidad Eagle Ford, condado de Dallas Texas (EUA). Es una Lutita calcáreo-carbonosa, con estratificación laminar, de color oscuro a negro, que alternan con cuerpos de “mudstone” arcilloso de color oscuro.

Se ha reportado un espesor mínimo de 45 m, máximo de 480 m, y promedio de 200 m (Santamaría et al., 1991), 300 m en la Cuenca de Sabinas (Eguiluz, 2001).

Alvarado-Ortega et al. (2006), Reportan la presencia de fósiles de peces del genero *Saurodon*, con rango preliminar de edad Cenomaniano-Campaniano, al menos otro *Ichthyodectiforme* distinto, y al menos una forma de *clupeomorfos*, *Nursallia sp.*, un pez semejante a *Goulimimichthys*, *Tselfatia sp.*, *Enchodus sp.*, y *Laminospondylus sp.*, así como algunos invertebrados de edad Turoniano, provenientes de la cantera La Mula, ubicada al noreste de la Ciudad de Múzquiz, Coahuila.

Su distribución es desde el noreste de Texas, E.U.A., en México se encuentra ampliamente distribuida en el noreste, en la superficie y en el subsuelo de la Cuenca de Sabinas Coahuila, y en los bordes de la

Península de Tamaulipas, así como en el borde noroeste de la Cuenca de Burgos al norte de Nuevo León (PEMEX, 1988b).

En la porción poniente del Estado de Coahuila, la Formación Eagle Ford presenta un cambio lateral de facies con la Formación Ojinaga, marcado por un aumento de niveles arcillosos (Sánchez et al., 2002). Sellards et al. (1966), describen que sobreyace discordantemente a la Formación Buda (sur y centro de Texas), y subyace discordantemente a la Formación Austin (centro de Texas). El ambiente de depósito representa un sistema transgresivo (Transgressive System Tract o TST) depositado en un ambiente nerítico-medio (Eguiluz, 2001).

Dentro del sistema petrolero se considera a esta formación como roca generadora (Santamaría et al. 1991), con valores de carbono orgánico total de 0.5% a 1% (González y Holguín, 1992), y corresponde a un sistema de generación no convencional, o de tipo *Shale gas*.

Formación Austin (Coniaciano – Santoniano)

Shummard (1860), fue el primero en utilizar el término Austin para designar a la caliza típicamente expuesta en Austin, y ubicada correctamente sobreyaciendo a la Formación Eagle Ford (capas con peces), pero incorrectamente subyaciendo a la Formación Comanche.

La formación esta constituida por mudstone a wackestone de bioclastos, en partes cretosos y arcillosos, de color café claro y oscuro, con algunas intercalaciones de lutita calcárea y margas. En México la Formación Austin, por su posición estratigráfica y contenido paleontológico, ha sido establecida con un rango de edad Coniaciano-Santoniano (PEMEX, 1988b y Eguiluz, 2001).

En México, la Formación Austin se encuentra presente en la superficie y subsuelo de la Cuenca de Sabinas, porción norte de la Península de Tamaulipas y en el borde noroccidental de la Cuenca de Burgos (PEMEX, 1988b).

En la Cuenca de Sabinas, Coahuila se reportan espesores de 200 a 300 m (Eguiluz, 2001). Su contacto inferior es concordante y transicional con la Formación Eagle Ford y el superior es de igual forma con la Formación Upson (del Grupo Taylor), cambia lateralmente de facies con las formaciones Indidura, San Felipe, Aguja y Peña.

Esta formación se depositó en facies de plataforma externa, relacionada a frentes de sistemas fluviodeltáicos (PEMEX, 1988b).

Formación Upson (Campaniano)

Dumble, (1892), fue el primero en proponer este nombre, su localidad tipo fue denominada en la localidad aledaña a la antigua oficina postal Upson, ahora poblado Quemado sobre la carretera de Eagle Pass-Del Río en el Condado de Maverick, E.U.A.

Son areniscas en capas lenticulares de menos de 1 m de espesor, y fueron formados por canales distribuidores y barras durante episodios de inundación. El color gris de las lutitas es debido a fragmentos de plantas, restos de materia orgánica y pirita.

Se distribuye en la Cuenca de Sabinas, en la parte norte de la península de Tamaulipas y porción noroeste de la Cuenca de Burgos y en la Cuenca de Río Escondido, noreste de México y Sur de Texas, E.U.A. Se le han estimado espesores de 42 m, mínimo y máximo 622 m, y en promedio 164 m (Santamaría et al., 1991).

Esta unidad se depositó en un ambiente de plataforma de aguas someras (Sohl et al., 1991) y prodelta durante un ciclo de inundación durante el desarrollo inicial en una cuenca "foreland" laramídica (Eguiluz, 2001).

Dentro del sistema petrolero se le considera como roca generadora no convencional de tipo *Shale gas* (Santamaría et al., 1991).

Formación San Miguel (Campaniano Superior)

Definida inicialmente por E. T. Dumble (1892), la sección tipo fue reportada por Adkins (1933), y se localiza en el antiguo Rancho San Miguel sobre el Río Bravo al norte de El Paso, Texas, E.U.A.

Esta unidad se encuentra aflorando en los núcleos de los anticlinales que dividen las cuencas carboníferas y en el flanco noreste de las sierras de Obayos y Santa Rosa. Está constituida por cuerpos de arenisca de color gris a gris verdoso y café con intercalaciones de limolitas y lutitas laminares. Se encuentra compuesta de 4 unidades o miembros y estos han sido estudiados debido a su importancia económica ya que contienen yacimientos de carbón:

- 1.- Concreciones calcáreas mudstone fosilíferas.
- 2.- Parte inferior de limolitas a veces sin estratificación.
- 3.- Parte superior de limolitas con arena muy fina son resistentes a la erosión y en ocasiones afloran.
- 4.- Conglomerados de poca resistencia generalmente con limolita compacta estratificada cambiando lateralmente a limolita sin estratificación.

Su espesor promedio es aproximadamente de 260 m en afloramientos de la Cuenca de Sabinas. Esta unidad sobreyace a la Formación Upson en forma concordante y subyace de igual forma a La Formación Olmos.

En base a su posición estratigráfica y su contenido fosilífero se le asignó una edad del Campaniano superior. La formación se depositó hacia el final del Campaniano al retirarse los mares se desarrolló un ambiente litoral o nerítico cercano a la costa, esto queda comprobado por la litología y la presencia de estratificación cruzada.

Formación Olmos (Maastrichtiano)

Designada inicialmente por Stephenson, (1927), la localidad tipo de esta formación no está designada, toma su nombre de la estación Olmos Creek, condado de Maverick, 7 a 8 millas al norte de Eagle Pass, E.U.A.

Inicialmente se describió como “lutita deleznable, gris verdosa, fina a gruesa, blanda a dura, de estratificación delgada a masiva, que contiene algunas capas con ondulitas y mantos de carbón y lignito, con discordancia en la base y la cima de la Formación Olmos”.

Robeck et al. (1956): establecen cinco zonas para la Formación Olmos (no se definieron al grado de poder considerarlas como miembros de la Formación Olmos):

Zona 1.- Predominantemente arcillosa y suave que presenta un doble manto de carbón y otras capas carbonosas hacia arriba. Su espesor es de 36 m.

Zona 2.- Esta unidad puede ser reconocida en cualquier sección aun cuando sus características pueden variar, constituida por arenisca de estratificación cruzada, de grano fino a medio, mal clasificado, con estratos medianos a gruesos de color claro, pueden presentar limolita y lodolita interestratificada, así como gasterópodos y madera fósil. Esta zona es importante por su carácter índice debido a sus componentes; ya que es más resistente al intemperismo y está bien expuesto. En el rancho El Cedral presenta 86 m. de espesor.

Zona 3.- Tiene espesor de 31 m. medido en la sección en el rancho El Cedral y está constituida por limolita masiva. Sin embargo, casi no es posible observarlo por ser fácilmente erosionable.

Zona 4.- Tiene 148 m. de espesor en el rancho El Cedral y consiste de arenisca de grano grueso que gradúa a limolita y lodolita.

Zona 5.- Está compuesta por limolita y lodolita masivas y algo de limolita y arenisca de estratificación delgada. Tiene un espesor de 80 m.

En una descripción más reciente, Eguiluz y Amezcua (2003), describen areniscas de grano grueso color gris con intercalaciones de lutita, su cima se caracteriza por arenas de grano grueso gris verdoso y rojizo en contacto con areniscas conglomeráticas.

Los estratos de la Formación Olmos son una mezcla de facies de ambiente marino somero y de frente deltáico, el carbón se encuentra en niveles estratigráficos más arriba de aquellos que la Formación Olmos presenta en Texas.

En base al contenido faunístico *Exogyra costata*, *Sphenodiscus sp.*, y gasterópodos y pelecípodos (Santamaría et al., 1991) se le ha asignado una edad de Cretácico Superior. Maastrichtiano Temprano-Medio.

Se distribuye ampliamente en las cuenca de Sabinas, Burgos, y Escondido al sur de Texas, E.U.A. Se han medido espesores mínimos de 10 m, a máximos de 378 m., y en promedio 175 m (Santamaría et al., 1991). Esta formación sobreyace a la Formación San Miguel (Grupo Taylor) y subyace a la Formación Escondido (Grupo Navarro).

Se le ha considerado favorable para la exploración de carbón (Barboza et al., 1997). Unidad de importancia dentro del play generador de gas-carbón (Eguiluz y Amezcua, 2003).

Formación Escondido (Maastrichtiano)

Originalmente referenciada por Dumble, E.T., 1892, su localidad tipo se encuentra en la confluencia de la desembocadura del Río Escondido con el Río Bravo, cerca de Piedras Negras, Coahuila, México., siguiendo el curso, aguas abajo por 60 km, hasta Loma Prieta, donde está expuesto el contacto entre el Cretácico y las capas del Eoceno (Dumble, 1892 en Robeck et al., 1956).

Adkins, (1933), indica que la unidad consiste de arcilla y marga oscura, interestratificada con estratos más o menos extensos de arenisca, caliza y bancos fosilíferos resistentes. En la cima se llegan a encontrar calizas (biomicriticas). Es común la presencia de estratificación cruzada.

Santamaría et al. (1991), describen la Formación Escondido como arenisca y litarenita feldespática con cementante calcáreo de grano fino a grueso en capas delgadas medias y gruesas de color gris verdoso y ocre, que alternan con capas de lutita, limolita y caliza de color verde amarillento a gris verdoso.

Eguiluz (2001), describe la unidad como arenisca de grano grueso a conglomeráticas de color gris a gris-rojizo con intercalaciones de lutita y mantos de carbón cerca de la base de la unidad, asociadas a la presencia de arenisca color blanco y ocre.

Por la presencia de *Coahuilites* y *Sphenodiscus*, Böse y Cavins (1927) consideran una edad del Maastrichtiano., además mencionan que ésta formación contiene arenisca no marina y presencia de pelecípodos de aguas salobres, en las facies el Tullilo.

En afloramientos de la Cuenca de Sabinas se ha reportado un espesor de 230 m (Barboza et al., 1997), en pozo el espesor promedio es de 800 m, (Eguiluz, 2001), llega a tener un espesor mayor a 600m en secciones de pozos, los cuales podrían llegar a más de 1000 metros considerando el material erosionado (Eguiluz y Amezcua, 2003).

Se interpreta que su depósito ocurrió en facies que varían de litorales a lagunares, probablemente de tipo de barras y de canales interdistributarios y distributarios, relacionados con zonas de ante fosa (PEMEX, 1988b).

Se considera una unidad de importancia dentro del play generador de gas-carbón (Eguiluz y Amezcua, 2003), como roca almacén de hidrocarburos (Santamaría et al., 1991).

Terciario

Conglomerado Sabinas

Se encuentra ampliamente distribuido en toda la cuenca, presenta múltiples afloramientos en las cercanías a la ciudad de Sabinas ya lo largo del río del mismo nombre; otros lugares en donde se localizan importantes afloramientos son: en los flancos de la sierra de Pájaros Azules; en los flancos de los anticlinales de Santa Rosa y Obayos, y alrededor de las Mesas de Cartujanos, dentro de la Subcuenca de San Patricio, en Coahuila.

Consiste de un conglomerado mal clasificado, constituido por fragmentos de caliza más o menos cementada por carbonato de calcio. El tamaño los constituyentes varía desde bloques angulosos, de 1 metro, cerca de las montañas, (Norte del anticlinal de Santa Rosa y flancos del anticlinal de Obayos) hasta guijarros de 5 centímetros de diámetro o menores en las cercanías de la presa Don Martín, a 70 kilómetros de las montañas. Localmente, como en el cerro Los Piloncillos, la formación consiste de 5 a 6 metros de caliza maciza en la que no hay guijarros.

Los espesores medidos son muy variables, van desde localidades en donde se presentan espesores de 4 a 5 m hasta sitios en los que mediante barrenación se cortaron espesores de 15 m. Se correlaciona por su litología y posición estratigráfica con el Conglomerado Santa Inés, presente en la zona del estado de Durango y con el Conglomerado Reynosa del noreste de México. Su origen se relaciona con una fuerte erosión de unidades cretácicas durante el Terciario (Plioceno) (SGM, 2011).

Cuaternario

Lavas Esperanzas

Las lavas cubren una importante porción de las subcuencas de Sabinas y Esperanzas; consisten en una serie de derrames lávicos de composición basáltica cuyos espesores varían desde 2 hasta 25 m; sus centros de emisión se han considerado a pequeños conos volcánicos (Los Cacanapos), localizados al suroeste de Sabinas, Coahuila. La emisión de estas lavas se considera de edad Pleistocénica y su emplazamiento se encuentra relacionado a los cambios térmicos que reflejan algunos carbonos de la porción sur de la cuenca de Sabinas (SGM, 2011).

3.2.- CUENCA DE CHIHUAHUA

Se puede decir que la exploración geológica en esta región inicia desde 1906. La exploración más detallada es descrita desde 1949, principalmente por geólogos extranjeros y en particular americanos, quienes desarrollaron trabajos para establecer las bases estratigráficas y paleogeográficas.

Existen numerosos estudios recientes de carácter geológico, estructural y estratigráfico, (Brown Dyer, 1987; Tucholke y Schouten, 1988; Woodward et al., 1999; Miller et al., 1963; Muehlberger, 1980), los cuales están relacionados a la geometría de la Cuenca de Chihuahua. Por su parte, Córdoba et al. (1970), De Ford (1964), Haenggi y Gries (1970), Cantú-Chapa et al. (1985), Monreal (1989), Monreal y Longoria (1999), abordan la estratigrafía del noroeste de México en general.

Entre los años 1946 y 1980 la compañía petrolera mexicana, (PEMEX) realizó una serie de trabajos de geología, geofísica y de perforación de una treintena de pozos. Se establecieron las bases regionales en esta cuenca, remarcando las similitudes de las rocas paleozoicas de las cuencas del sur oeste de Texas con las de la cuenca de Chihuahua.

Esto dio inicio a la exploración directa con pozos exploratorios, y en 1957 se realizó una campaña de exploración geofísica, aplicando el método de gravimetría de reconocimiento, aeromagnetometría y sismología. En este tiempo se llevó a cabo la perforación de 13 pozos con objetivos paleozoicos.

De 1973 a 1976, PEMEX efectuó una integración e interpretación de la información geológica - geofísica obtenida hasta esa fecha, esto dio como resultado lo siguiente:

- Mayor densidad de geología superficial.
- Estudios de sedimentología y geoquímica.
- Prospección gravimetría, magnetometría y sismología.
- Perforación de 7 pozos exploratorios.

Hace algunos años PEMEX, abandonó la exploración en esta cuenca por considerar que su potencial petrolero no es de importancia económica, sin embargo actualmente PEMEX, reinicio los trabajos encaminados a la exploración del *Shale gas*, (Formación Ojinaga), en esta cuenca.

La mayor parte de esta información permanece de manera confidencial, por parte de PEMEX. No obstante existen algunos trabajos como tesis de maestría, (Limón, 1988) y algunos artículos publicados relacionados a la parte petrolera de esta cuenca, (Eguiluz 1984).

3.2.1.- LOCALIZACIÓN DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.

La cuenca de Chihuahua se localiza en el estado mexicano del mismo nombre, cubre una superficie aproximada de 22,000 Km², que integra a las sub-cuencas Ascensión, Chihuahua, Guadalupe, Juárez, Ojinaga, Satevo y Zaragoza, (Figura 14).

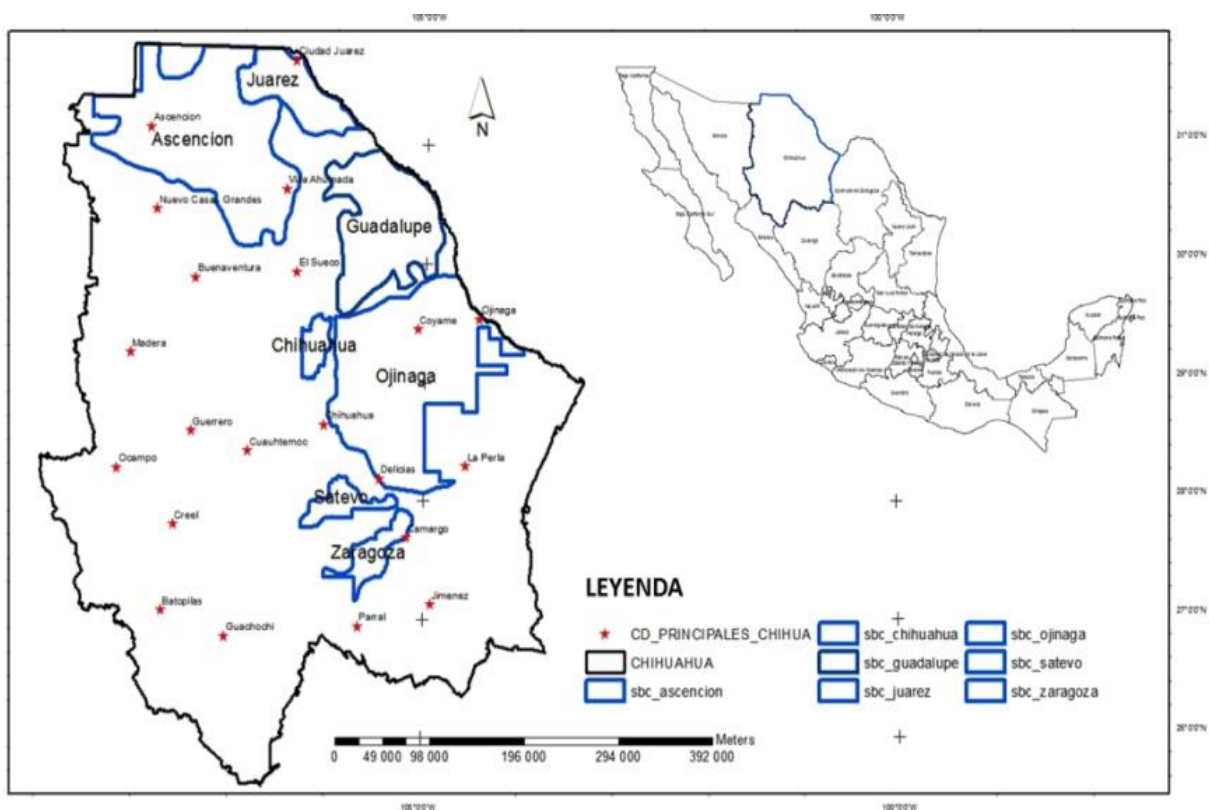


Figura 14. Localización y ubicación de las cuencas de Chihuahua, México. Tomado de De la O Burrola (2014)

3.2.2.- GEOLOGÍA A DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.

La cuenca de Chihuahua, fue inicialmente propuesta por De Ford (1964), y retomada después por Haenggi (1966). Es una zona de depósito pre-albiana, de forma alargada con dirección NW y cubre no solamente la parte oriente y norte del estado de Chihuahua sino también el extremo NE de Sonora las y partes adyacentes de Texas, New México (E.U.A).

3.2.3.- HISTORIA TECTÓNICA DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA

La Cuenca de Chihuahua, es de tipo pull-apart de movimiento lateral derecho que empezó a formarse hace 159-156 Ma (Oxfordiano) durante un periodo de rotación relativa de la placa de Norteamérica en sentido antihorario, (Busby-Spera y Kokelaar, 1991; Fackler-Adams et al., 1997; Lawton et al., 1997).

La figura 15 A y B, muestra la zona desarrollada por la interacción del Lineamiento de Texas (una zona de cizalla en el basamento con dirección casi este-oeste y desplazamiento lateral-derecho; Muehlberger, 1980) con una serie de rasgos estructurales con direcciones N-S que actuaron como zonas de debilidad cortical.

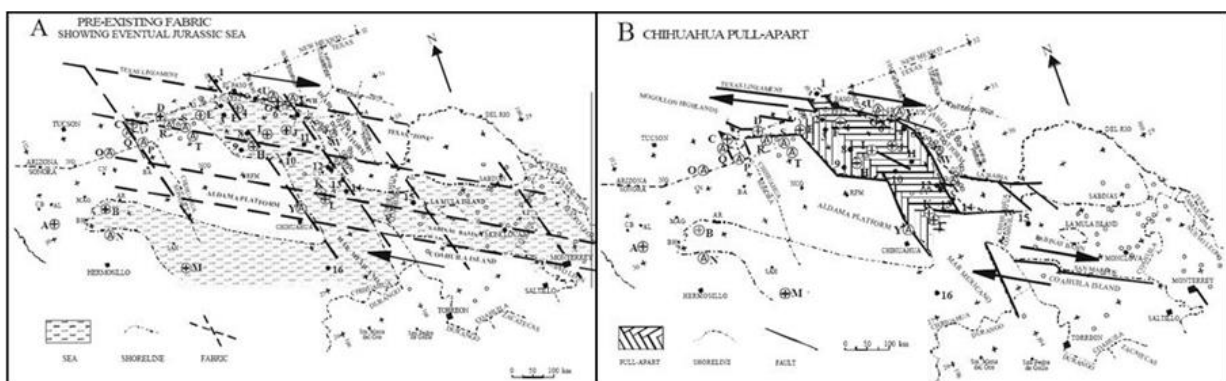


Figura 15. A. muestra la fábrica estructural pre-jurásica y la extensión del océano jurásico; B. Mecanismo de formación de la cuenca de Chihuahua como una cuenca Pull-Apart.

La figura 15. A)Fábrica estructural pre-jurásica y la extensión del océano jurásico; 15 B) Mecanismo de formación de la cuenca de Chihuahua como una cuenca Pull-Apart. Las secciones A y B. muestran las

áreas jurásicas emergidas; localización de afloramientos marinos jurásicos, pozos con reporte de rocas jurásicas, superficies o áreas donde no hay afloramientos de rocas jurásicas. (Haenggi, 2002).

Esta interacción se desarrolló durante un periodo de extensión relacionado a la apertura del Golfo de México. Se puede decir también que las cuencas de Marfa y Pedregosa (Greenwood et al., 1977) son cuencas jurásicas que se formaron al inicio de la extensión y, actualmente, se interpreta a la Cuenca de Pedregosa como el antecesor de la Cuenca de Chihuahua. La Cuenca de Chihuahua estuvo así conectada con las cuencas de Sabinas en Coahuila (al sureste) y Bisbee en el sur de Arizona y NE de Sonora.

La inversión de la Cuenca de Chihuahua tuvo lugar durante la orogenia Laramide (84 a 43 Ma), formando el cinturón tectónico de Chihuahua, (De Ford, 1958a). La deformación Laramide es el resultado de tectónica transpresiva con movimiento lateral izquierdo que involucró movimiento a lo largo de la fábrica preexistente, la cual controló el desarrollo de la cuenca en el periodo Jurásico-Aptiano.

En la porción evaporita de la cuenca (área oriental), la reactivación de fallas limítrofes de la cuenca se pueden observar como fallas inversas laramídicas. Posibles componentes de movimientos izquierdos son acompañados con el desarrollo de pliegues suaves “ancestrales”.

Este fenómeno fue seguido por una amplificación de los pliegues en rocas post- evaporíticas causados por el flujo de las evaporitas hacia las crestas de los anticlinales. Al avanzar la deformación, se desarrollaron zonas de cabalgaduras (principalmente hacia la Plataforma del Diablo) e inyección diapírica de evaporitas a lo largo de las márgenes de la cuenca evaporítica.

En el área noroeste de la cuenca, las estructuras reflejan compresión con orientación noreste-suroeste e incluye un cabalgamiento menor en dirección suroeste hacia y sobre la plataforma jurásica de Aldama, (Haenggi, 1966).

La actividad tectónica post-laramídica en la cuenca presenta una continuación del tectonismo evaporítico, intrusiones ígneas dispersas, volcanismo menor, tectónica gravitacional y fallamiento en bloques del Oligoceno tardío - Mioceno al Cuaternario.

En el área oriental de la Cuenca de Chihuahua, la erosión, posterior a la formación de la estructura laramídica y anterior al emplazamiento de las rocas volcánicas oligocénicas, creó una topografía similar a la actual. Durante este intervalo se desarrollaron deslizamientos y corrimientos gravitacionales en los flancos de algunos anticlinales de gran desarrollo.

Estructuras de colapso, relacionadas con la disolución de evaporitas, deformaron las formaciones cretácicas y terciarias en áreas de intrusión diapírica a lo largo de zonas de falla de desgarre, (Haenggi, 1966). El fallamiento normal del Terciario ocurrió después del realineamiento del sistema de esfuerzos regional, de compresión E-NE a extensión E-NE hace aproximadamente 31 Ma.

De acuerdo a Henry and McDowell (1986), McDowell y Maugher (1994), el fallamiento inicial en Chihuahua es probablemente contemporáneo, al inicio del fallamiento en bloques en Trans-Pecos, Texas (hace aproximadamente 24 Ma.)

3.2.4.- VULCANISMO DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA

La compleja evolución tectonomagmática en el NW de México y SW de los Estados Unidos de América; está relacionada con los procesos tectónicos derivados de la subducción de la placa Pacífica con respecto a la placa Norteamericana, durante el Paleoceno tuvieron lugar las últimas pulsaciones de la orogenia Laramide, iniciando la fase magmática más importante en la región norte de México.

La evolución del magmatismo en el norte de México está íntimamente ligada a la actividad tectónica compresiva a extensional, como se refleja en algunos modelos magmáticos (McDowell y Mauger, 1994). (Figura 16).

En el Eoceno durante el hiatus magmático (Damon, 1964; Coney, 1976) solo se tiene un vulcanismo aislado, principalmente de tobas y flujos andesíticos, derivado de una disminución en la velocidad de convergencia de las placas de Norteamérica y Farallón. A partir de ese momento se presenta un vulcanismo calcoalcalino con facies alcalinas, que representan las rocas más orientales del arco magmático continental durante su progresión hacia el oriente (Price y Henry, 1984), continuándose hasta el Mioceno, culminando con las emisión ignimbrítica y riolítica creadora de la sierra Madre Occidental, asociados a calderas dentro de un régimen compresivo moderado (Price y Henry, op cit), cuyo paroxismo lo sitúan entre 24 y 12 Ma en los límites del Oligoceno-Mioceno (Demant et al, 1975; McDowell et al, 1977). (Figura 17).

Las calderas de 30 a 27.5 Ma, se formaron al inicio de la extensión y marcan el final del vulcanismo riolítico por el consumo de la placa de Farallón (Coney, 1978). Es a fines del Oligoceno donde coinciden las grandes fallas transcurrente (Eguiluz de A. S., 1984) cuando la dorsal Pacífica colisiona con el borde occidental de Norteamérica en la región de Guaymas, Sonora, México. (Atwater, 1970), generando la creación de 2 juntas triples unidas por un sistema de transformación que las fue separando y cuyo resultado fue el fin de la subducción entre placas y el inicio del régimen divergente, asociado a un plutonismo comagmático, emplazado a lo largo de las trazas de falla y/o intersección de rupturas relacionadas con el basamento.

Aunado a una intensa actividad hidrotermal con mineralización económica, principalmente de plata, plomo y zinc (McDowell y Mauger, 1994); los intrusivos coinciden con una etapa de regresión magmática hacia el occidente y tiene una edad de emplazamiento o mineralización entre 35 y 25 Ma.

A fines del Oligoceno (24 Ma) se inicia el fallamiento normal de Cuencas y Sierras que comprende hasta el basáltico alcalino intraplaca. La distensión neotectónica se inició hacia el Mioceno medio, 19 Ma (Stevens,1979.) y continúa hasta el Plioceno, caracterizándose por el acomodo de bloques desplazados por fallas de gravedad, originadas por tensión y acomodo gravitacional, acompañado de vulcanismo basáltico alcalino (Cameron et al, 1992).

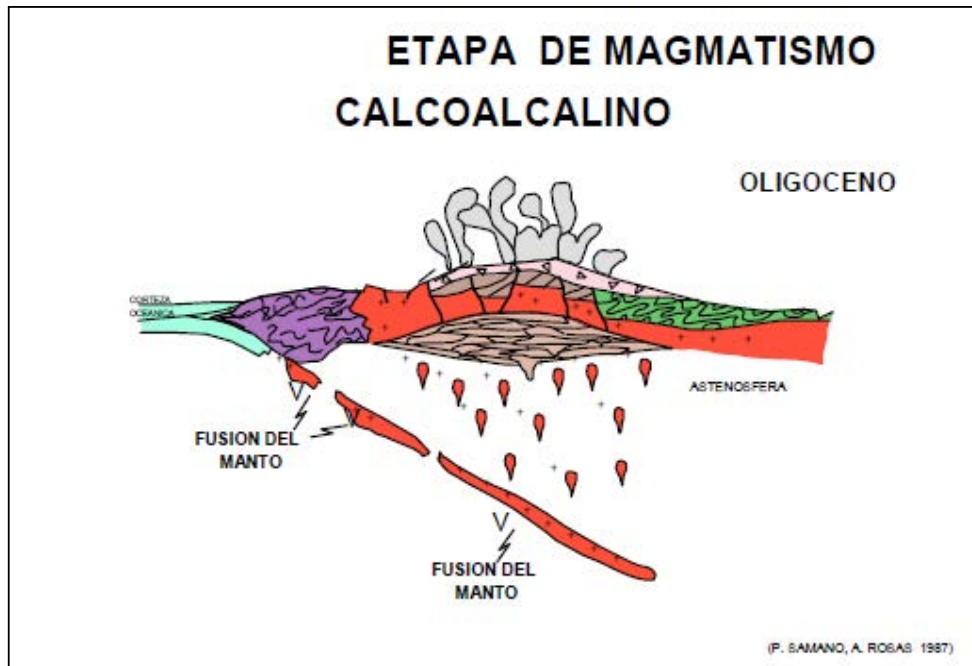


Figura 16. Etapa del magmatismo calcoalcalino durante el Oligoceno (Hernandez, 2003)

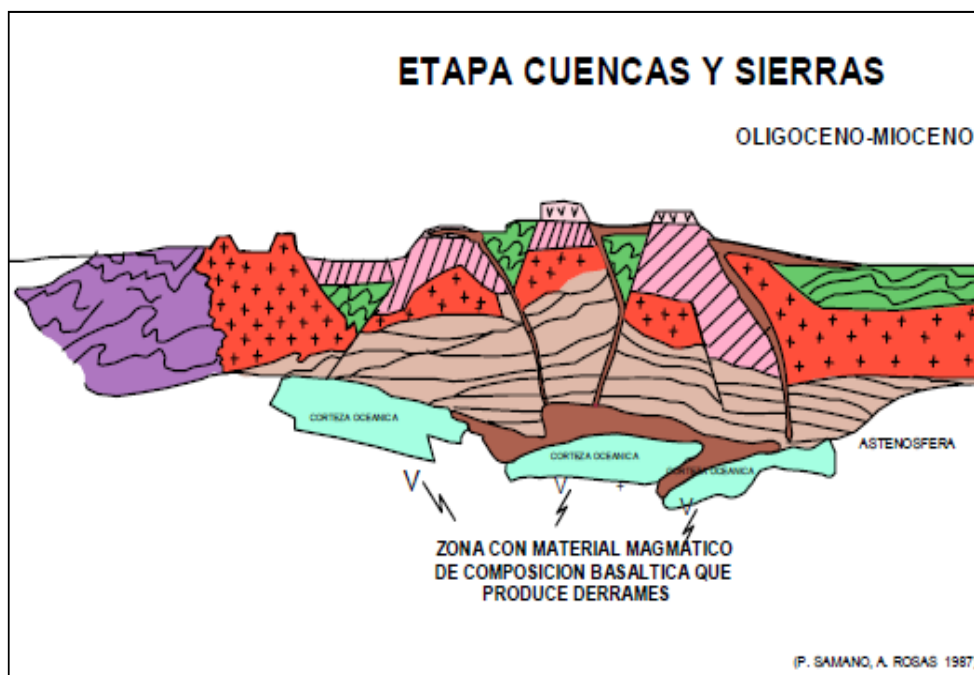


Figura 17. Etapa Cuencas y Sierras durante el Oligoceno-Mioceno (Hernandez, 2003).

3.2.5.- ESTRATIGRAFÍA DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA

Las unidades litoestratigráficas que comprenden la estratigrafía del Paleozoico, Mesozoico y Cenozoico (Figura 18).

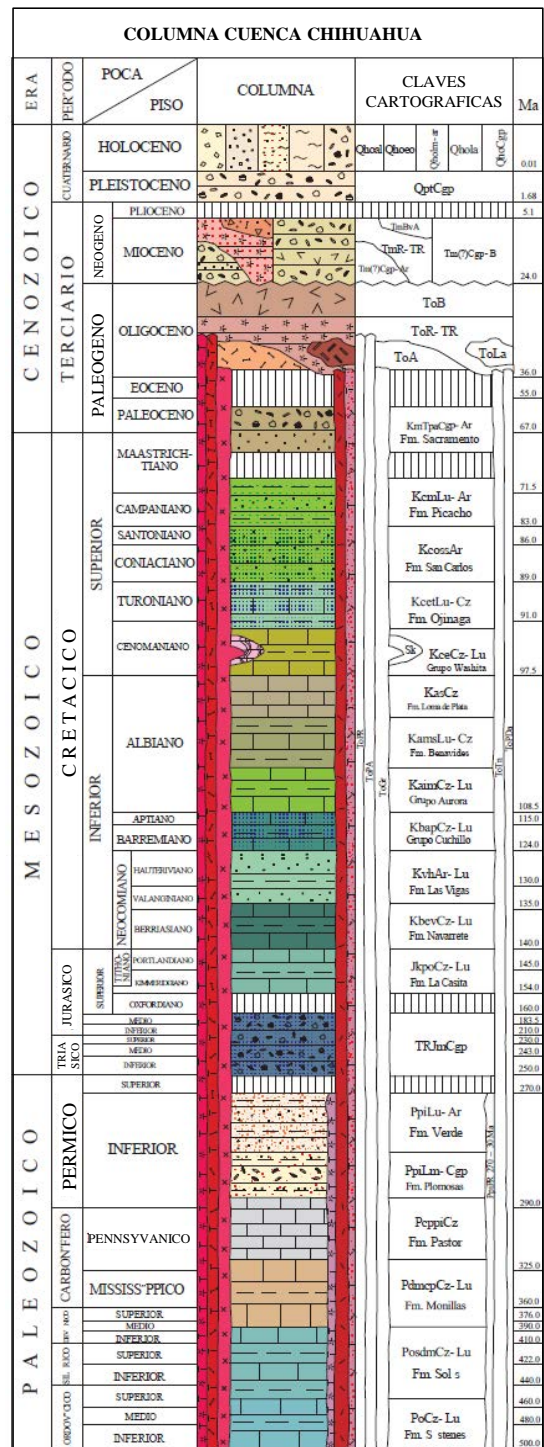


Figura 18. Columna estratigráfica de la cuenca Chihuahua, (Hernández et al., 2003) modificada en este trabajo.

Las unidades estratigráficas de la cuenca de Chihuahua serán descritas de manera general, tratando de describir las principales características de cada unidad, (definición, litología, espesor, relaciones estratigráficas, edad, correlación, fosiles en algunas unidades, ambiente de depósito, e importancia económica desde el punto de vista del sistema petrolero), para tener una idea más clara de cómo se relacionan estos aspectos con el sistema petrolero de la cuenca.

Formacion Sóstenes (Ordovícico temprano – tardío)

Las rocas expuestas en la mina Plomosas fueron descritas originalmente por Bridge-Wadsworth (1962) denominadas como Unidad 1, posteriormente, el mismo autor (Bridge-Wadsworth, 1964) propone el término formación Sóstenes.

Estas rocas se observan mejor expuestas al oeste de Placer de Guadalupe en el Cerro del mismo nombre, el cual se considera como su localidad tipo. El término de Sóstenes fue tomado de la estación de ferrocarril San Sóstenes en Chihuahua (Bridge-Wadsworth, 1964).

La formación Sóstenes está caracterizada por caliza lutítica con pedernal y pequeñas manchas de dolomita, existen secciones gruesas de caliza pura, la cual es predominantemente microspato, en estratos medianos a gruesos de color gris, los lentes dolomíticos son de un color castaño que varía a amarillo naranja, algunas capas de lutita en estratos delgados y su color varía de olivo grisáceo a negro y dos prominentes cuerpos de arenisca en estratos medianos a gruesos y de color olivo pálido a blanco con pigmentos de hematita, corresponde a una ortocuarcita y el tamaño de grano varía de muy fino a medio, contiene pequeños lentes de dolomía (Bridge-Wadsworth 1964); el cementante es silíceo-calcáreo y la matriz arcillosa, con intercalaciones delgadas de mudstone arenoso gris oscuro, que presenta esporádicos gasterópodos, también se observan crinoides y esponjas (Hernández-Ríos, 1974).

Bridge-Wadsworth (1964) reportó un espesor promedio de 300 m. Posteriormente, se reportaron espesores variables que van de 140 m (Hernández-Ríos, 1974); 264, 265 y 280 m en los Cerros de Placer de Guadalupe, Solís y Enmedio respectivamente (Malpica y De la Torre, 1980).

Hernández-Ríos (1974) sugiere que los sedimentos que integran a la formación Sóstenes fueron depositados en ambiente marino transgresivo señalado por la alternancia de areniscalutita- caliza, en condiciones de plataforma, sobre la cual se desarrollaban pequeños cuerpos de biohermas. Por otra parte, Quintal en 1983(Hernández-Noriega et al., 2003) establece que, en base a sus características litológicas y paleontológicas, se interpreta que ésta formación fue depositada posterior a un evento regresivo que propició el depósito de los terrígenos en una zona litoral dentro de un ambiente marino restringido.

Bridge-Wadsworth (1964) documenta que tomando como base el contenido fósil, la Formación Sóstenes varía en un rango de edad del Ordovícico temprano a tardío.

Los cuerpos arenosos de la parte media de ésta formación, constituyen buenos receptáculos de fluidos y por lo tanto, adquieren importancia desde el punto de vista petrolero (Hernández-Ríos, 1974).

Formacion Solís (Ordovícico tardío- Devónico medio)

Inicialmente, las rocas aflorantes en la mina Plomosas fueron estudiadas por Bridge-Wadsworth (1962) denominándola Unidad 2; posteriormente, Bridge-Wadsworth (1964) propone el término Caliza Solís. Está mejor expuesta en el cerro de Enmedio, el cual está localizado aproximadamente 5 km al sur de la mina Plomosas, y en el tercer cañón oeste de la mina Plomosas. La Caliza Solís es nombrada para la parte de la sierra entre la mina Plomosas y Placer de Guadalupe (Bridge-Wadsworth 1964).

Ésta formación se constituye principalmente de caliza lutítica, caliza con pedernal hacia la cima que generalmente corresponde a la parte devónica, la parte silúrica consiste de caliza intraclástica y frecuentemente dolomítica, los colores que muestra son variados, aunque el más común es el naranja oscuro con tono amarillento. Las rocas devónicas se presentan en estratos medios y delgados, las ordovícicas son de estratos medios.

Inicialmente, Bridge-Wadsworth (1964) reportó un espesor promedio de 250 m. Posteriormente, se han reportado espesores que varían de 150 m (López-Ramos, 1969), 201 m en el Cerro de en medio (Hernández-Noriega et al., 2003), 230 m, 255 m y 190 m (Malpica y De la Torre, 1980); 259 m (Dyer y Reyes, 1987 en Haenggi, 2001). Se distribuye en una pequeña porción del estado de Chihuahua observándose en los cerros de Enmedio, Solís, y Placer de Guadalupe (Bridge-Wadsworth, 1964).

Con base en el contenido fósil, Bridge-Wadsworth (1964) asigna a la caliza Solís una edad que va del Ordovícico tardío al Devónico medio.

Hernández-Ríos (1974) documenta que en los cuerpos de caliza masiva parcialmente dolomitizada, existen condiciones favorables en el subsuelo que constituyen zonas de interés petrolero.

Formacion Monillas (Devonico medio-Carbonifero-Pennsylvanico temprano)

Las rocas expuestas en la mina Plomosas fueron descritas originalmente por Bridge-Wadsworth (1962), parte de las cuales denominó como Unidad 3; posteriormente, el mismo autor (Bridge-Wadsworth, 1964) asignó a esta unidad el término de formación Monillas. La mejor exposición de las rocas de ésta formación se encuentra en el Cañón de Monillas (Bridge-Wadsworth, 1964), misma que se considera como su localidad tipo.

Ésta unidad comprende estratos poco resistentes de caliza; se divide en dos miembros, inferior y superior, los cuales están separados por una discordancia del Mississípico. La parte baja del miembro inferior consiste de caliza arcillosa de color gris oscuro a medio, contiene lutita gris claro intercalada con algunos estratos de pedernal negro. El miembro superior consiste de una interestratificación de caliza arcillosa, pedernalosa, con manchas de limolita rojo pálido, caliza negro grisáceo, con fracturas, parcialmente masiva y, en ocasiones se presenta en estratos medios, está compuesta principalmente de microespato, únicamente con 5 a 10% de calcita esparítica recristalizada; mientras que la lutita se observa en estratos delgados (Bridge-Wadsworth, 1962).

Los espesores reportados para ésta unidad son los siguientes: el miembro superior varía de 15.84 m, 30.48 m, y 38.40 m; en el miembro inferior se midió 5.79 m y 32.20 m (Bridge-Wadsworth, 1962). Posteriormente, se reportaron espesores totales de 90 m (Hawkins, 1975 en Malpica y De la Torre, 1980a); 70 m en Placer de Guadalupe (Hernández-Ríos, 1974), 55 m (Monge-Hinojos, 1977), 46 m en cañón Monillas y 42 m en el cerro de Enmedio (Hernández-Noriega et al., 2003).

Bridge-Wadsworth (1964) documentó que la edad del miembro inferior no fue totalmente establecida; sin embargo, consideró que parte de éste es más antiguo que el Devónico medio, mientras que el miembro superior es del Mississípico temprano-Pennsylvánico temprano.

Hernández-Ríos (1974) sugiere que las rocas de ésta formación podrían constituir trampas de tipo estratigráfico.

Formacion Pastor (Pennsylvanico-Permico temprano)

Estas rocas fueron inicialmente estudiadas por Bridge-Wadsworth (1962) en un estudio sobre las rocas expuestas en la mina Plomosas, donde las denominó "Unidad 4"; posteriormente, el mismo autor (Bridge-Wadsworth, 1964) propone el término de caliza Pastor. Las rocas de ésta formación están mejor expuestas en el lado sur del Cerro de Placer de Guadalupe, misma que se considera como su localidad tipo (Bridge-Wadsworth, 1964).

Ésta unidad consiste de estratos masivos de caliza con algunos nódulos y escasos estratos de pedernal en la parte inferior, el color gradúa desde gris oscuro en la base a gris medio y gris claro hacia la cima; también contiene coquinas de crinoides o calcarenita que mide 6.09 m de espesor y se presenta hacia la cima de la unidad.

Los espesores reportados para ésta unidad van de 250 m en el Cerro de Enmedio (Bridge-Wadsworth, 1962, 1964), 330 m (Monge-Hinojos, 1977), 362.10 m (Newell, 1956 en Bridge-Wadsworth, 1962), 392

m (Hernández-Ríos, 1974), alcanzando un máximo de 500 m al oeste de Placer de Guadalupe (Bridge-Wadsworth, 1962, 1964).

De acuerdo a su naturaleza litológica y el contenido faunístico, ésta formación debió haberse depositado en mares de plataforma (Hernández-Ríos, 1974; Malpica y De la Torre, 1980), lo cual, favoreció el desarrollo de fauna colonial; sin embargo, la abundancia de fusulínidos sugieren que el depósito se llevó a cabo en borde de plataforma, ya que las formas pelágicas pudieron ser acarreadas por las corrientes a mares más someros (Malpica y De la Torre, 1980).

Bridge-Wadsworth (1964) considera que con base en el contenido fósil, la caliza Pastor tiene un rango en edad desde el Pennsylvánico temprano a Pérmico temprano (Wolfcampiano tardío).

Considerando el espesor de ésta unidad y las características de los sedimentos, se le cataloga como favorable receptor de fluidos (Hernández-Ríos, 1974).

Formacion Plomosas (Permico)

El primero en asignar el nombre de formación Plomosas fue Burrows (1910) para designar a las rocas que afloran en la mina de Plomosas, Chihuahua, misma que es descrita como su localidad tipo; Indicando que las rocas de ésta formación están bien expuestas en los alrededores de la mina Plomosas la cual se ubica en la porción central del Estado de Chihuahua.

De la cima a la base se constituye de 49 m de lutita interestratificada con tres capas de caliza, la última capa con pequeños depósitos de plomo y zinc; el próximo en ésta sucesión es un estrato de caliza masiva de 137 m de espesor con grandes cuerpos mineralizados que se presentan como depósitos irregulares cerca de los planos de estratificación, inmediatamente abajo se observan estratos de lutita con un espesor de 55 m, los cuales son seguidos por 24 m de conglomerado bajo el cual se encuentran 61 m de caliza con minerales de fierro. Finalmente, se observan cuarcitas muy fragmentadas en algunos lugares, con abundantes vetillas de cuarzo y con escasas trazas de cobre (Burrows, 1910).

Burrows (1910) Inicialmente reportó un espesor de 350.5 m cerca de Plomosas. Los espesores reportados posteriormente varían de 697 m a 1219 m (Bridge-Wadsworth, 1962), para otros autores de 1300 m (Monge-Hinojos, 1977); 1700 m (Montgomery, 2004), 2000 m (Torres-Roldán y Wilson, 1986), 2438 m (King y Adkins, 1946), 3000 m (Olmstead, 1999), 3375 m (PEMEX, 1974), alcanzando un espesor máximo de 4000 m (Olmstead, 1999).

Originalmente, Burrows (1910) no asignó edad a ésta formación, solo sugirió que posiblemente fuera precretácica. Posteriormente, De Cserna et al. (1968), documentaron que la edad de estos afloramientos fue determinada por el método de Plomo-Alfa (Larsen) como perteneciente al Pérmico Temprano. Un año después, Araujo-Mendieta y Casar-González (1987), mencionan que de acuerdo a su posición estratigráfica dicha unidad corresponde al Pérmico.

Formacion Verde (Pérmico)

El término de formación Verde fue propuesto informalmente por Bridge-Wadsworth (1962) para definir localmente a las rocas que afloran en una parte de la Mina Plomosas. Bridge-Wadsworth (1962) documenta que las rocas de ésta formación están mejor expuestas al noroeste del poblado de Placer de Guadalupe en el Arroyo del Camino, el cual es considerado como su localidad tipo.

Ésta unidad se constituye de pizarra arcillosa, lutita, limolita, y menor porcentaje de capas de yeso; las rocas son típicamente de color gris verdoso, algunas por erosión muestran color gris amarillento, un promedio de 2-3% de clorita da a la roca el color verde; raramente las rocas contienen más del 20% de clorita, los estratos generalmente son delgados a medios. En algunos lugares la formación Verde gradúa hacia arriba en limolita, localmente contiene cristales de pirita (Bridge-Wadsworth, 1962).

Las capas de arenisca presentan estratificación gradada, laminaciones paralelas y cruzadas (Escamilla-Herrera et al., 1991). También contiene un conglomerado basal de 20 m de espesor constituido por clastos redondeados de caliza y pedernal blanco, hasta de 10 cm de diámetro, soportados por una matriz arenosa y cementada por sílice y calcita.

El espesor original reportado fue de 304.8 a 609.6 m (Bridge-Wadsworth, 1962). Posteriormente, se han reportado espesores que van desde 228 m a 500 m (Hernández-Marroquín, 1973; García, 1985 en Hernández-Noriega et al., 2000; García, 1990 en Chaparro-Meza y Loera-Flores, 2004); alcanzando un máximo de 620 m (Hernández, 1974 en Escamilla-Herrera et al., 1991).

Debido a que las rocas de la formación Verde no son fosilíferas, su edad se ha establecido en base a su posición estratigráfica asignándole una edad del Pérmico (Bridge-Wadsworth, 1962; Araujo-Mendieta y Casar-González, 1987; Escamilla-Herrera et al., 1991). Chaparro-Meza y Loera-Flores (2004) mencionan que las rocas de ésta formación no alojan ningún tipo de mineralización metálica o no metálica.

Conglomerado Polimíctico (Triásico-Jurásico medio)

Descrito por García, E., 1985, 1989 (en I.M.P., 1991), mientras que Bridges (op. cit.) a esta unidad la considera como parte de la Formación Plomosas. Consiste de clastos subangulosos a redondeados de caliza, lutita, limolita y arenisca de las formaciones El Pastor, Plomosas y Verde. Los clastos varían de 0.20 a 0.40 m de diámetro, soportados por una matriz arenosa gruesa y en partes cementados por sílice.

Los sedimentos presentan una coloración rojiza en partes debido a la oxidación y a la naturaleza de los clastos. Los espesores varían de 10 a 400 m. El mínimo espesor se reporta al norte de la presa El Granero, sobre el río Conchos, en el arroyo San Sóstenes se reportó un espesor aproximado de 120 m y en el cerro de Enmedio 135 m.

Por la posición estratigráfica que presenta se le ha asignado una edad del Triásico-Jurásico medio. De acuerdo a las características litológicas que presenta, se interpreta que su depósito ocurrió en ambientes netamente continentales de abanicos aluviales (PEMEX, 1983b).

Formación La Casita (Kimmeridgiano-Titoniano)

Esta formación fue definida por Imlay, 1936 (en I.M.P., 1991). Se refiere a sedimentos del Jurásico, conformados por lutita, arenisca e intercalaciones de caliza con abundantes amonitas, yeso y localmente sal; en su base presenta conglomerado polimíctico.

Esta formación está constituida por lutita, arenisca, con intercalaciones de limonita y arenisca. Subyace transicionalmente a la Formación Navarrete y sobreyace discordantemente a la Formación Verde y al conglomerado rojo del Triásico- Jurásico.

Las rocas de esta formación fueron depositadas en ambientes que varían de abanicos aluviales y litorales a plataforma abierta, producto de la transgresión regional que inició durante el Jurásico superior.

Esta formación es de importancia económica, ya que es la principal roca madre de la cuenca de Chihuahua, donde se han reportado contenidos de COT que van de 1.4 a 4%, y con un poder reflector que va de 1.5 a 2, Limón (1986).

Formación Navarrete (Berriasiano-Valanginiano)

Haenggi, 1966 (en PEMEX, 1983b), llamó Formación Navarrete a una secuencia de lutita, intercalada con caliza y arenisca asociadas con evaporitas, que afloran en el área del Cuervo, Chihuahua. Su localidad tipo se ubica al oriente del arroyo Navarrete, aproximadamente a 1300 m al N20°E de La Aguja, Chihuahua; donde se tiene un espesor incompleto de 132 m. Constituida por un paquete de caliza de color gris oscuro a negro, en estratos de 1 m de espesor en promedio, presenta intercalaciones de lutita carbonosa en estratos laminares que en conjunto llegan a medir hasta 2 m de espesor.

El espesor total reconocido para esta unidad varía de 55 a 600m en la sierra del Soldado 600m. Petróleos Mexicanos, en varios pozos reporta los espesores siguientes: Apache-1 con 706 m; Maijoma-

1 con 760 m; Moyotes-1 cortando 1385 m; 474 m en el pozo Villa Ahumada, alrededor de 1700 m en el Espía-1 y 658 m en el pozo Menonita-1 (IMP, 1991).

Por sus características litológicas se interpreta que su depósito se realizó en un ambiente de plataforma somera a lagunar durante una fase ligeramente regresiva. En base a su posición estratigráfica a la Formación Navarrete se le asigna una edad correspondiente al Berriasiano y probablemente llega hasta el Valanginiano (Cantú, 1983, en PEMEX, 1983b).

Formación Las Vigas (Valanginiano-Hauteriviano)

Burrows, 1910 (en PEMEX, 1983b), definió como Formación Las Vigas, a una alternancia de arenisca calcárea y lutita con espesor aproximado de 650 m que aflora en la sierra de Chorreras, Chihuahua. Inicialmente Wedd, 1902 en (PEMEX, 1983) efectuó la descripción de esta formación, en la localidad de Las Vigas, municipio de Coyame, Chihuahua. En estas localidades, los espesores reportados por Burrows (1910), alcanzan espesores de hasta 970 m.

Esta formación está constituida principalmente por arenisca de cuarzo con partes calcáreas, de grano fino a grueso, en colores marrón y verde, con tramos en color gris claro a café claro; sus estratos varían de 10 cm a 1.0 m de espesor.

El espesor de la unidad se determinó en aproximadamente 800 a 900 m sobre el flanco occidental de la sierra de Cuchillo Parado y de 1,070 m en el flanco oriental de la sierra de Puerto Frío, donde se observan afloramientos completos de esta formación.

Por su posición estratigráfica se le ha asignado una edad del Neocomiano (Valanginiano - Hauteriviano). Las características litológicas de esta unidad, permiten interpretar que su depósito ocurrió en ambientes principalmente de tipo litoral, variando hacia los flancos de la cuenca, a ambientes continentales.

Formación Cuchillo (Barremiano-Aptiano)

R.H. Burrows, 1910 (en PEMEX, 1983b), asignó el nombre de Formación Cuchillo a unos sedimentos que afloran en el valle del río Conchos, en las cercanías de Coyame Chihuahua, en la localidad tipo cercana al poblado de Cuchillo Parado, Chih. La unidad está formada por lutita gris oscura y caliza intercalada con yeso y anhidrita. Este grupo se ubica estratigráficamente entre la Formación Las Vigas y el Grupo Aurora.

Holguín y Cantú, 1979 en (PEMEX, 1983b) identifican en la Formación Cuchillo tres miembros, denominándolos con los nombres formacionales de La Virgen, Cupido y La Peña. En otros trabajos se ha dividido a la secuencia de dicha formación en las formaciones La Virgen, para facies principalmente evaporíticas; las facies calcáreas se denominaron con el nombre de Formación Cupido, a las facies terrígenas con el nombre de Formación La Peña (IMP, 1991).

Como miembro inferior se tiene a la Formación La Virgen, se encuentra constituida principalmente por yeso de textura sacaroide, color blanco lechoso en estratos medianos y gruesos con escasos horizontes de caliza biógena de 20 a 40 cm de espesor. Los espesores de esta unidad varían desde unas decenas de metros hasta aproximadamente los 500 m. Esto se determinó en la sierra El Bronce, en el subsuelo PEMEX identifica en los pozos Apache-1 un espesor de 365 m, Maijoma-1 con 418 m, Ojinaga-1 158 m y Ascención-1 701 m (IMP, 1991).

En la zona intermedia del Grupo Cuchillo se localiza a la Formación Cupido, constituida por caliza oolítica, peletoides y bioclastos, de color gris a gris oscuro, en capas de estratificación mediana de 1.0 a 1.50 m de espesor, fuertemente fosilíferas, con nódulos y concreciones de pedernal.

El espesor de la unidad es variable, desde algunas decenas de metros, hasta los 350 m aproximados, determinados en la sierra El Bronce. PEMEX, reporta los siguientes espesores en los pozos: 25 m en el Apache-1, 19 m en el Maijoma-1, 45 m en el Ojinaga-1 y 185 m en el Camello-1 (IMP, 1991).

El miembro superior está conformado por la Formación La Peña, se encuentra constituida por caliza con alternancia de arenisca calcárea, lutita y lutita calcárea en estratos delgados a medianos que contienen abundantes microfósiles, amonitas, pelecípodos y gasterópodos. Esta formación presenta un espesor máximo reconocido de 50 m determinado en la sierra El Bronce.

Por su contenido faunístico y posición estratigráfica, se le asigna una edad del Barremiano-Aptiano inferior. Los sedimentos de esta formación se depositaron en mares cálidos de plataforma somera, con aguas agitadas, ricas en oxígeno que propiciaron el desarrollo abundante de fauna o desarrollo de biohermas.

PEMEX en los pozos exploratorios reporta los espesores siguientes: 110 m en el Ojinaga-1, 179 m en el Maijoma-1, 260 m en El Apache-1, 515 m en el Ascención-1, 30 m en el Moyotes-1, 574 m en el Samayo-1 A y 136 en el Villa Ahumada-1 (IMP, 1991).

Esta formación es importante desde el punto de vista económico-petrolero, ya que es considerada como roca generadora reportando contenidos de COT, que van de 1.40 a 3.80%, y reflectancia de Vitrinita entre 1.2 y 1.6 (Limón, 1986).

Grupo Aurora (Albiano inferior-medio)

Debido a que el nombre de Formación Aurora no ha sido aplicado correctamente en las localidades de Chihuahua, se ha creado confusión con el nombre original de la localidad tipo.

La base del grupo Aurora es la Formación Coyame, conformada por caliza gris claro con bioclastos, presenta *Colomiella recta*, *Colomiella mexicana* y *favusella sp.* Aflora en estratos medianos con intercalaciones de lutita en intervalos delgados, de color gris. Cubre de forma concordante a la Formación La Peña, estando el contacto donde comienza la caliza de mar abierto con *Colomiella*, subyace de igual manera a la Formación Benigno marcándose el contacto donde inicia la caliza masiva

de plataforma. Por su contenido faunístico y posición estratigráfica, se le asigna una edad del Albiano inferior.

Por su contenido faunístico y posición estratigráfica, se le asigna una edad del Albiano medio. Los sedimentos que constituyen a esta formación, se depositaron en aguas relativamente quietas y bien aireadas, en un ambiente nerítico.

La Formación Coyame se compone de caliza arcillosa color gris con equinodermos, ostrácodos, radiolarios y miliólidos, aflora en estratos delgados con intemperismo del mismo color, presenta intercalaciones de lutita calcárea gris en intervalos de 1 y 2 m de espesor. Sobreyace de manera concordante a la Formación Benigno y subyace de la misma forma a la Formación Finlay. Por su contenido faunístico y posición estratigráfica, se le asigna una edad del Albiano medio. Esta formación se depositó en un ambiente nerítico externo, con aporte de terrígenos.

La parte superior de este grupo está constituido por la Formación Finlay, formada por caliza gris con caprinidos, equinodermos, *Dyctioconus sp.*, gasterópodos, aflora en estratos gruesos y masivos, presenta nódulos de pedernal. Sobreyace en forma concordante a la Formación Walnut y subyace de la misma manera a la Formación Benevides. Por su contenido faunístico y posición estratigráfica, se le asigna una edad del Albiano medio. Esta formación se depositó en un ambiente nerítico interno en facies de plataforma.

Formación Benevides (Albiano medio-superior)

Amsbury, 1954 en (PEMEX, 1974) asignó el término Benevides a una secuencia de 50.0 m de lutita gris oscuro y calcarenitas café amarillento, localizada entre las formaciones Finlay y Loma de Plata que afloran cerca del rancho Benevides, en el Cañón Pinto, condado de Presidio, Texas.

Está constituida básicamente de lutita calcárea color gris claro, de estructura laminar, asociada con *Dictyoconus sp.*, globigeridos y radiolarios, presenta intercalaciones de caliza arcillosa de color gris

claro que interperiza a gris amarillento, en estratos delgados, se observan bioclastos, caprínidos, peletoides y toucasias; también se han identificado Colomiella recta y Colomiella mexicana en la porción inferior. Ocasionalmente se observan esporádicos horizontes de arenisca calcárea de grano fino y color gris.

El espesor promedio es de 200 m, sobre la sierra Cuchillo Parado, se reporta en el subsuelo por PEMEX en los pozos exploratorios: Chapo-2 (130m), en el Ojinaga-1 (101 m), en El Pulpito-1 (187 m), en El Apache-1 (272 m), en El Menonita-1 (133 m) y en El Sueco-1 (152 m) (IMP, 1991).

En base a su contenido faunístico, y posición estratigráfica, la edad determinada para esta formación corresponde al Albiano medio, y la parte baja del Albiano superior; la fauna que contiene es muy variada y abundante (PEMEX, 1974). Se pueden citar la Exogira Texana, gasterópodos, equinodermos, amonitas y un cuerpo con rudistas y miliólidos.

Los sedimentos de esta formación se depositaron en un ambiente nerítico interno en aguas poco profundas; Haenggi, 1966 (en PEMEX, 1983b), menciona que la abundancia de fósiles bentónicos y nectónicos indican aguas bien aeradas y posiblemente una sedimentación relativamente lenta.

Formación Loma de Plata (Albiano medio-superior)

Amsbury, 1954 en (PEMEX, 1973) asignó el término Loma de Plata a una secuencia de 240 m de espesor, integrada por una alternancia de estratos delgados de caliza nodular, con cuerpos de estratos masivos de caliza, de color café grisáceo, con bandas de pedernal gris y horizontes de rudistas silicificados.

La sección tipo se encuentra localizada, hacia el área del cañón Pinto, en el condado de Presidio, Texas, cerca de la mina Loma de Plata, estratigráficamente se encuentra entre la Formación Benevides y la marga Grayson.

Esta formación está constituida por caliza color gris y café, de estratificación gruesa y masiva del orden de 4 a 5 m, con nódulos de pedernal, líneas estilolíticas. Contiene bioclastos, caprínidos, miliólidos, peletoides y toucasias. Ocasionalmente presenta fracturas rellenas de calcita. El espesor es muy variable, desde los 488 m en la sierra Cuchillo Parado, 432 m en La Boquilla, del Bronce 241 m y El Morrión 240 m.

La edad que se le asigna a esta formación es en base a su contenido faunístico y relaciones estratigráficas corresponde al Albiano superior. Se depositó en una plataforma semirestringida, en condiciones de intermarea e inframarea, con niveles de energía propiciando el desarrollo de bancos arrecifales.

Grupo Washita (Cenomaniano inferior)

Humphrey, 1956 (en PEMEX, 1973) identificó como Grupo Washita a unidades de sedimentos finos y rocas carbonatadas del Albiano superior, que se encuentran al noreste de México.

El Grupo Washita tiene su localidad tipo en Fort Washita al noreste de Marshall, Oklahoma, y consta de las formaciones Georgetown, Del Río y Buda. En el Grupo Washita, se integraron las formaciones Del Río y Buda, el miembro inferior lo constituye la Formación Del Río, es una alternancia de caliza arcillosa, de color gris en capas delgadas y lutita calcárea, con la misma estratificación. Se le determinó un espesor total de 30 m. Cubre de forma concordante a rocas del Albiano superior, de la Formación Loma de Plata, el contacto superior es igualmente concordante con la Formación Buda, que generalmente se presenta en los bajos topográficos.

Por la presencia de las amonitas *Remiester clavini* y *Holoctypus* sp. y los microfósiles *Calciphaerula innominata*, *Pithonela ovalis* y *Stomiosphaera conoidea* (PEMEX, 1980) y por su posición estratigráfica, se le asigna una edad del Albiano superior- Cenomaniano. Los sedimentos que conforman esta unidad se depositaron en una plataforma externa con aporte de sedimentos terrígenos, existiendo posiblemente zonas inestables.

El miembro superior de este grupo corresponde a la Formación Buda. Esta formación está constituida por caliza de color gris a crema en estratos medianos a delgados, en algunas localidades con intercalaciones de lutita calcárea de color gris claro. Contiene bioclastos, equinodermos, globigerínidos, ostrácodos y radiolarios (PEMEX, 1988). Se determinó un espesor máximo de 50 m en el flanco occidental de la sierra El Vallecillo. Sus contactos son concordantes y nítidos con las formaciones Del Río que la infrayace y con la Formación Ojinaga, que la suprayace.

Con base en su contenido faunístico y a la posición estratigráfica se le asigna una edad del Cenomaniano. Los sedimentos de la Formación Buda se depositaron en una plataforma amplia de aguas profundas y tranquilas, por su gran uniformidad en espesor sugiere estabilidad tectónica de la cuenca.

Formación Ojinaga (Cenomaniano superior-Turoniano)

Burrows, 1910 (en PEMEX, 1988), propuso el término Formación Ojinaga, para una secuencia de arenisca y lutita con subordinados estratos de caliza, dolomía y limolita, que afloran en el área de Ojinaga, en la porción noreste del estado de Chihuahua.

Constituida por lutita negra laminar en estratos de 25 cm a 3 m de espesor, con intercalaciones de calcilita laminar de 3 a 5 cm de espesor y horizontes delgados de caliza negra en estratos de 5 a 40 cm de espesor, estas constituyen paquetes de hasta 1.50 m de espesor.

El espesor total de la unidad se determinó en aproximadamente 850 m, en el valle sinclinal del arroyo La Boquilla; sin embargo en el valle de Ojinaga, la formación pudo llegar a tener hasta los 3,000 m de espesor. Su contacto subyacente con la Formación Buda es nítido y concordante, mientras que su contacto superior con la Formación San Carlos es concordante y transicional.

Considerando su posición estratigráfica y su contenido faunístico caracterizado por la presencia de *Inoceramus sp* y amonitas dentro de su macro fauna, a esta unidad se le asigna una edad que

corresponde con el Cenomaniano superior-Turoniano. Las rocas de esta formación al inicio de la sedimentación fueron depositadas en ambientes de plataforma abierta, los cuales fueron gradando a ambientes de plataforma somera y litoral con influencia deltaica. Actualmente dentro del sistema petrolero, esta formación es considerada como una roca generadora no convencional, (*Shale gas*).

Formación San Carlos (Coniaciano-Santoniano)

El nombre de Formación San Carlos fue propuesto por Vaughan (1900) para las rocas que afloran en la Mina San Carlos. Posteriormente, Miller (1957 en Nichols, 1958) propone tres miembros de la formación San Carlos, los cuales del más antiguo al más reciente son: el miembro lutita, el miembro arenoso, y el miembro bandeado. Finalmente, Lehman (1985) divide informalmente a esta unidad en un miembro inferior de arenisca, miembro medio de lutita, miembro superior de arenisca, y miembro superior de lutita. Vaughan (1900) establece que la localidad tipo se encuentra en el Rancho Mina Carbón (Coal Mine Ranch) ubicado en el oriente del Arroyo San Carlos al noroeste de Presidio County, Texas, EE. UU.

Vaughan (1900) describe que esta formación está constituida de la cima a la base por areniscas y arcillas que contienen: vertebrados cretácicos, horizontes de carbón, areniscas y arcillas las cuales contienen tres o cuatro horizontes de fósiles invertebrados.

Hernández-Noriega et al. (2000), mencionan que en el estado de Chihuahua, esta unidad se constituye por una secuencia terrígena representada por areniscas de tipo calcáreo, de color café a gris verdoso y tamaño de grano fino a grueso, en estratos delgados a gruesos, en algunas partes con estratificación cruzada, cementada por una matriz arcillosa y calcárea, en ocasiones con granos muy finos de cuarzo.

Vaughan (1900) reportó un espesor de 823 m. Posteriormente se han reportado espesores variables para esta unidad que van de 100 m (Mendoza-Romero y Guillén-Ortiz, 2004), 129 a 215 m (Wolleben, 1965); 236 a 350 m (García, 1989 en Padilla-Palma et al., 1997); 605 m (Zaldívar-Ruiz y Gallo-Padilla, 1991), 914.4 m (Nichols, 1958), alcanzando un espesor máximo de 2000 m (Hernández-Noriega et al., 2000).

Wolleben (1966) menciona que la Formación San Carlos fue depositada durante una extensiva regresión marina que ocurrió en el Cretácico Tardío. Lehman (1985) documenta que las facies sedimentarias dentro de la Formación San Carlos reflejan una depositación en el interior de una plataforma continental, prodeltaica, progradacional hacia la costa, y ambientes deltaico, de playa, costero, pantanoso, fluvial, y de planicie aluvial.

Haenggi (2002) establece que ésta unidad recorre la transición desde sedimentación marina a no marina en la Cuenca de Chihuahua.

Con base en el contenido fósil, Vaughan (1900) le asigna una edad de Cretácico Tardío, Coniaciano-Maastrichtiano; posteriormente, Wolleben (1965) restringe su edad al Santoniano-Campaniano. Años después, Young (1969) concluye que con base en la presencia de la Zona de Delawarella delawarensis, ésta unidad corresponde al Campaniano Inferior. El Instituto Mexicano del Petróleo (1991 en Hernández-Noriega et al., 2003) y Mendoza-Romero y Guillén-Ortiz (2004) mencionan que de acuerdo a su posición estratigráfica dicha formación es del Coniaciano-Santoniano.

Por otra parte, Tovar-Rodríguez (1981) documenta que la lutita negra carbonosa tiene características geoquímicas para haber generado hidrocarburos, agrega que los desarrollos arenosos pueden considerarse roca almacenadora en condiciones térmicas favorables en profundidad.

Los desarrollos arcillosos corresponden a rocas sello; Tovar-Rodríguez (1981) menciona que en general, en los sedimentos del Cretácico Superior, se han corroborado numerosas manifestaciones de gas, asfalto y aceite en superficie y pozos.

Formación Picacho (Campaniano-Maastrichtiano)

La unidad presenta aislados afloramientos: a 4 km al norte del poblado de La Paz de México, al sur-suroeste, sobre el arroyo La Boquilla, y en la parte centro oeste-suroeste, con exposiciones situadas a 5 km al norte del poblado de Álamo Chapo.

Consiste de una secuencia de lutita violácea y carbonosa, conformando horizontes de hasta 3 m de espesor. Hacia la cima de la formación gradúan a arenisca rojiza y amarilla con estratos de 0.3 a 0.5 m de espesor, con estratificación cruzada.

Se encuentran generalmente madera y huesos fosilizados y en aisladas localidades se presenta caliza color gris en estratos delgados. A esta unidad, sobre el arroyo La Boquilla, se le determinó un espesor total de aproximadamente 1,000 m. El contacto inferior es concordante con la Formación San Carlos, y el superior está erosionado y cubierto por rocas volcánicas y aluvión.

Por su posición estratigráfica se le ha asignado una edad Campaniano-Maastrichtiano y se ha interpretado que su depósito ocurrió en ambientes fluvio-litorales y pantanosos.

Formación Sacramento (Maastrichtiano-Paleoceno)

Torres J. A., 1991 (en C.R.M., 1997, carta geológica) denomina informalmente como Conglomerado Sacramento, a un conjunto de fragmentos subredondeados a angulosos de caliza, expuestos a 10 km al noroeste del poblado de Sacramento, Chihuahua.

La unidad está constituida principalmente por fragmentos subredondeados de caliza y en menor grado de arenisca, estos fragmentos se encuentran moderadamente consolidados dentro de una matriz calcárea arenosa. Los fragmentos se presentan en formas subangulosos a subredondeados y en tamaños de 1 a 13 cm de diámetro, estos constituyen estratos medianos de 2 a 4 m de espesor. Sobre el flanco poniente de la sierra La Víbora se identificaron dos horizontes de rocas epiclásticas. El espesor total de la unidad se considera que puede llegar a ser de 200 m.

La unidad cubre discordantemente a las rocas del Grupo Aurora, y a la Formación Loma de Plata. El contacto superior se encuentra cubierto de manera discordante por riolita y toba riolítica del Oligoceno. Por la composición litológica y su posición estratigráfica, a esta unidad se le asigna una edad del Maastrichtiano-Paleoceno.

Por las características litológicas que presenta esta unidad, indica una denudación de rocas pre-existentes, principalmente del Albiano medio-superior, y por su naturaleza, se interpreta que su depósito se realizó en facies continentales.

Terciario.

Para el Terciario se tienen actividad volcánica continental que inicia en el Oligoceno representada por riolitas y tobas riolíticas en su mayor caso asociado a vulcanismo de origen fisural.

Rocas intrusivas del Oligoceno como granodiorita a un cuerpo ígneo intrusivo que aflora al noreste de Chorreras se localiza en la porción centro-oeste de la carta en las inmediaciones del rancho La Fragua y parte del cerro El Coyote donde presenta su mejor afloramiento.

Megascópicamente es de color blanco a tonos grises con puntos oscuros de estructura compacta y textura granular con minerales de plagioclasa, cuarzo, feldespatos y ferromagnesianos. Este tronco granodiorítico aflora en una superficie entre 6 a 7 Km².

En el Mioceno se originan depósitos continentales constituidos por conglomerados polimícticos bien consolidados rellenando zonas de valle (fosas tectónicas) y en ocasiones derrames de basalto.

Cuaternario

Por último el Cuaternario lo representa areniscas y limolitas ligeramente compactadas del Pleistoceno y en el Holoceno, depósitos de suelos conformados por arenas y limos rellenan las zonas de planicies y como etapa final se tiene sobre los cauces de los ríos y arroyos depósitos de aluviones de río.

4.- GENERALIDADES Y ASPECTOS TEÓRICOS

4.- GENERALIDADES Y ASPECTOS TEÓRICOS

Esta sección se encuentra dedicada al estudio de los aspectos teóricos consagrados y establecidos para la materia orgánica sedimentaria, para comprender su origen, composición y naturaleza, los tipos existentes y su evolución.

4.1.-MATERIA ORGÁNICA SEDIMENTARIA

La materia orgánica sedimentaria es un aspecto importante a considerar en este trabajo, ya que una parte de esta investigación, se centra en la interpretación de las propiedades físico-químicas de la materia orgánica en relación a su capacidad de almacenamiento de gas. Para ello es fundamental considerar lo siguiente.

4.1.1.- ORIGEN DE LA MATERIA ORGÁNICA

Después de la muerte de los organismos vivos, la mayor parte de sus restos se reutiliza en el ciclo biológico del carbono orgánico, excepto una fracción muy escasa (casi 1%) que se acumula en los sedimentos (Durand, 1980; Tissot y Welte, 1984). La degradación de estas materias pasa por varias etapas de evolución que se extienden sobre tiempos geológicos variables. Los principales organismos vivos que son el origen de la materia orgánica son el fitoplancton, el zooplancton, los vegetales y las bacterias.

Estos organismos están constituidos por lípidos, proteínas e hidratos de carbono. La lignina forma parte también de los constituyentes principales de los vegetales superiores. Entre estos constituyentes, están los lípidos y la lignina que escapan más fácilmente al ciclo biológico del carbono.

4.1.2.- EL KERÓGENO, COMPOSICIÓN Y NATURALEZA.

El kerógeno es la fracción de la materia orgánica en las rocas sedimentarias que es insoluble en solventes orgánicos, mientras que el bitumen es la parte soluble. El kerógeno está formado por

macromoléculas de núcleos cíclicos condensados y encadenados por enlaces heteroatómicos o cadenas alifáticas.

El kerógeno se define como la parte orgánica de las rocas sedimentarias que no son solubles en solventes alcalinos acuosos, ni en solventes orgánicos comunes. En esta definición se entiende que la fracción extraíble con solventes orgánicos se denomina bitumen, y el termino kerógeno no incluye al bitumen soluble (Tissot y Welte, 1978), figura 19.

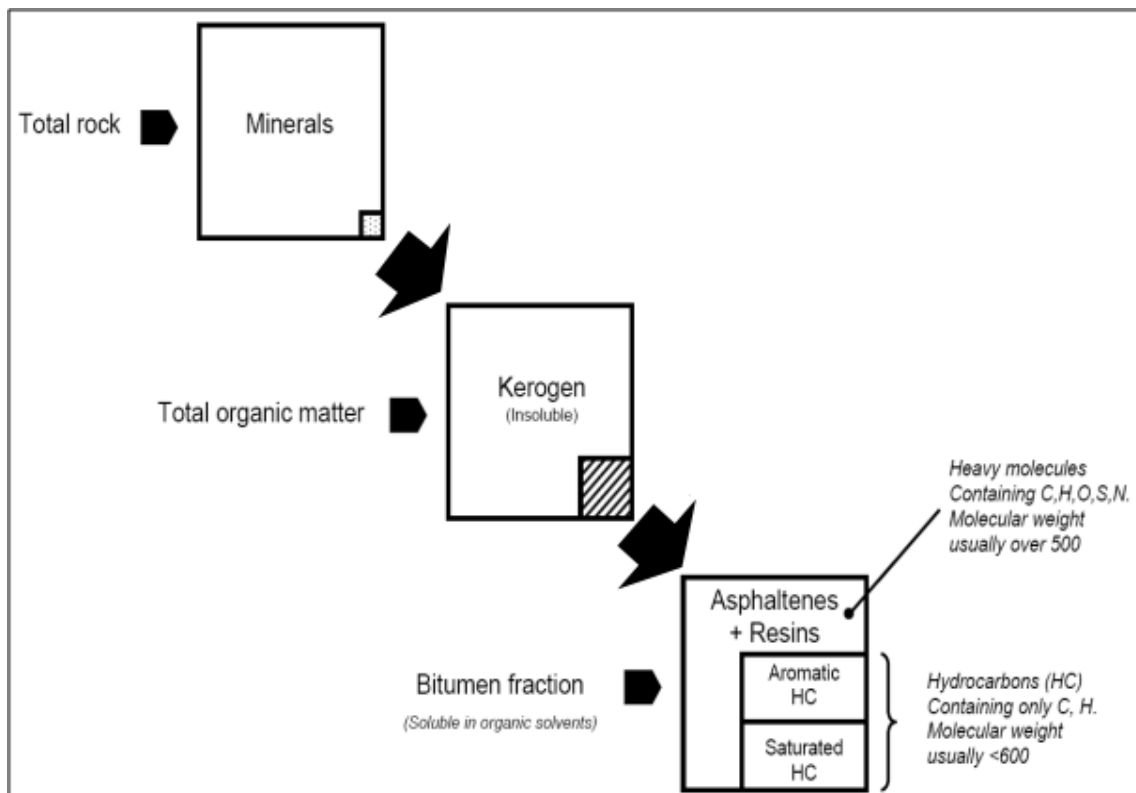


Figura 19. Composición de la materia orgánica en rocas sedimentarias, Tissot y Welte (1978).

La parte soluble de esta materia orgánica en los mismos solventes, se constituye por:

- Los hidrocarburos alifáticos que incluyen los alcanos lineales (n-alcanos), ramificados (Isoalcanos) y cíclicos (cicloalcanos).
- los hidrocarburos aromáticos incluyendo los compuestos puramente aromáticos (naftalenos y fenantrenos), los compuestos cycloalkylaromaticos 60 y los compuestos aromáticos que

contienen heteroátomos N, S, O (p.ej.:benzothiophènes, dibenzothiophènes, carbazoles, benzofuranos).

- las Moléculas dipolares (resinas), que son compuestos policíclicos ricos en heteroátomos (N, S, de O), cuyas masas moleculares se incluyen entre 300 y 1000g.mol⁻¹.
- Los Asfáltenos, que son moléculas próximas a la estructura del kerógeno pero que precipitan en el pentano, el hexano o el heptano. Implican un gran número de núcleos aromáticos policondensados que contienen cadenas alifáticas y algunos heteroátomos (N, S, O) con masas moleculares superiores a 1000 o incluso 10000 g.mol⁻¹ o más aún.

4.1.3.- TIPOS DE KERÓGENO.

Los diferentes tipos de kerógeno pueden reconocerse mediante examen óptico y análisis fisicoquímicos. Los tres tipos principales incluyen a la mayoría de los Kerógenos existentes. Están caracterizados por sus respectivas trayectorias de evolución en el diagrama de Van Krevelen mediante las relaciones atómicas (H/C, O/C) y por las rutas evolutivas del (IH) y el (IO) en el digrama de Pseudo-Van Krevelen.

El kerógeno de tipo I, contiene muchas cadenas alifáticas y pocos núcleos aromáticos, la relación H/C es originalmente alta, y el potencial para la generación de aceite y gas también es alto, este tipo de kerógeno es, o bien derivado principalmente de los lípidos algales, o de materia orgánica enriquecida en lípidos por actividad microbial.

El kerógeno de tipo II, contiene más núcleos aromáticos y neftenicos, la relación H/C y el potencial de aceite y gas son menores que lo observado en el kerógeno tipo I, pero aún sigue siendo importante, el kerógeno tipo II, normalmente está relacionado con la materia orgánica marina depositada en un ambiente reductor, con contenido de azufre intermedio a alto, hay un subtipo llamado TII-S que tiene la particularidad de un elevado contenido en azufre (8-14%). Estos kerógenos son el origen de los petróleos brutos ricos en azufre.

El kerógeno de tipo III, contiene principalmente poliaromáticos condensados y grupos funcionales oxigenados, con una proporción minúscula de cadenas alifáticas, la relación H/C es baja, y el potencial de aceite es tan solo moderado, aunque el kerógeno aún puede generar una cantidad abundante de gas a mayores profundidades, la relación O/C es comparativamente mayor que en los otros dos tipos de kerógeno, la materia orgánica deriva principalmente de plantas terrestres superiores.

Los Kerógenos pueden presentarse en el diagrama de Van Krevelen (1961, 1993) dónde la relación H/C se presenta en función de la relación O/C. este diagrama es muy utilizado por los geoquímicos, para hacer la clasificación y el seguimiento de la evolución de la materia orgánica.

Esta clasificación es la más utilizada, pero existe otro método de clasificación del kerógeno, como por ejemplo la propuesta por Pepper y Corvi (1995). Esta nomenclatura se basa en la clasificación de diferentes facies orgánicas, ligadas a medios ambientes de depósito distintos, Tabla 2.

Tabla 2. Nomenclatura de facies orgánicas, definida por Pepper et Corvi (1995).

Organofacies	Description	Principal biomass	IFP correspondance
A	Aquatic, marine siliceous or carbonate	Marine algae, bacteria	II S
B	Aquatic, marine, siliclastic	Marine algae, bacteria	II
C	Aquatic, non-marine, lacustrine	Freshwater algae, bacteria	I
D/E	Terigenous, non marine, waxy	Higher plant cuticule, resin, lignin, bacteria	III
F	Terigenous, non marine, wax poor	Lignin	III/IV

La figura 20, muestra los caminos que sigue cada tipo de kerógeno, en su curso hacia la madurez durante su transformación térmica con el enterramiento.

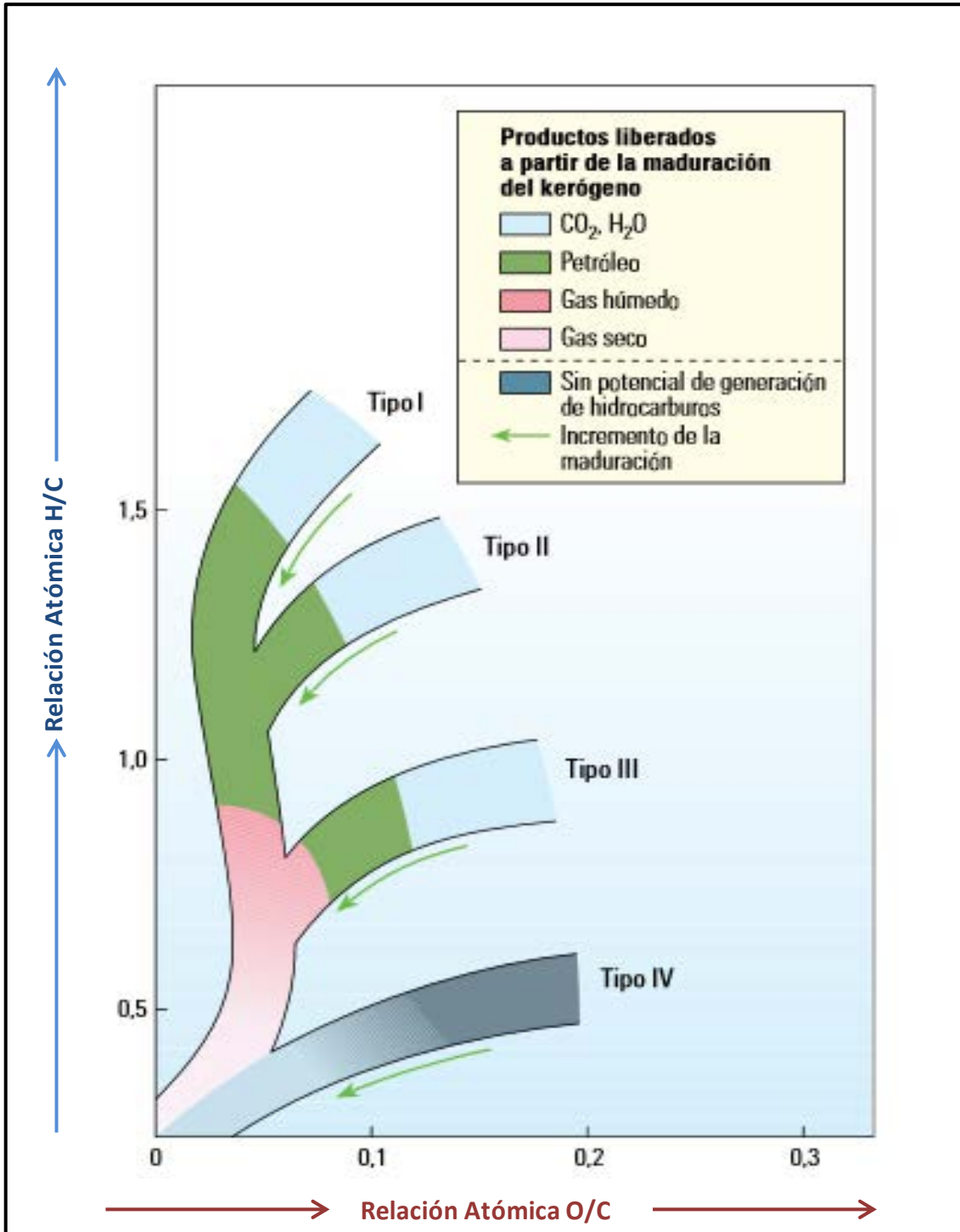


Figura 20. Evolución de las relaciones atómicas O/C y H/C, de los diferentes tipos de kerógeno (tipos I, II, III y IV), en el diagrama de modofocado de Van Krevelen (1961). Las etapas de evolución muestran los principales cambios y productos generados en la transformación de hidrocarburos no gaseosos, petróleo, gas húmedo. El kerógeno pierde principalmente oxígeno a medida que libera CO₂ y H₂O; posteriormente, comienza a perder más hidrógeno conforme libera hidrocarburos (tomado de Kevin McCarthy et al., 2011).

4.1.4.- EVOLUCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

La génesis de los hidrocarburos en una cuenca petrolera, resulta del craqueo térmico de la materia orgánica contenida en las rocas sedimentarias (carbonatadas o arcillosas), este mismo fenómeno se da para las zonas, o cuencas con mantos de carbón.

Bajo el efecto del aumento de la temperatura y la presión debidas al enterramiento en las cuencas. El kerógeno va progresivamente desestructurándose y da lugar, a la génesis de efluentes de naturaleza y composición muy variada.

La Diagénesis.

El conjunto de las transformaciones físico-químicas y micro biológicas que sufre la materia orgánica directamente después de su enterramiento, se llama diagénesis.

Son transformaciones precoces que tienen lugar a bajas temperaturas (<60°C) y poca profundidad (en el primer kilómetro del sepultamiento). En esta etapa la actividad bacteriana sigue desempeñando un papel importante y es responsable de la producción del metano biogénico.

La policondensación de las materias orgánicas, los transforma en ácidos fúlvicos y húmicos. Un elemento clave de estas transformaciones es; la pérdida de las agrupaciones funcionales, la pérdida del nitrógeno y del oxígeno (Huc, 1980).

Al final de la diagénesis la materia orgánica sedimentaria se transforma en bitumen y en kerógeno. El bitumen es la parte soluble de la materia orgánica sedimentaria y el kerógeno su parte insoluble. El kerógeno es una géomacromolécula orgánica muy compleja insoluble en los solventes usuales (Durand, 1980, Tissot y Welte, 1984). Es estable e inerte químicamente.

La Catagénesis.

Con el aumento del sepultamiento, el kerógeno sufre cada vez más un aumento de presión y temperatura elevada. En esta segunda etapa de la evolución de la materia orgánica sedimentaria, y a una temperatura superior a 60°C, el kerógeno va a sufrir la catagénesis, que es definida como un proceso de craqueo térmico del kerógeno que conduce a la formación de petróleo y gas. La pérdida de sustancias del kerógeno durante esta etapa es considerable, se transforma la mayor parte del kerógeno (50 al 90% en masa) en productos fluidos (gas y líquidos).

El kerógeno residual es más denso, pobre en hidrógeno y rico en carbono (Sallé y Debyser, 1976). Tiene un carácter aromático más señalado (Pelet, 1983). Se considera una roca como roca madre solo cuando puede producir y expulsar hidrocarburos después de haber sufrido la diagénesis y la catagénesis (Tissot y Welte, 1984).

Los factores más importantes que determinan la cantidad de petróleo que un sistema puede generar son la riqueza en carbono de la roca madre y el contenido en hidrógeno que contiene el kerógeno. La ventana a aceite es el intervalo de profundidad donde la roca madre genera y expulsa el máximo de petróleo, lo que corresponde a una temperatura de 60°C a 120°C (Hunt, 1996). Las profundidades correspondientes dependen de la cuenca (2 a 4 km).

La Metagénesis.

Es la última fase de transformación de la materia orgánica sedimentaria (Figura 21). Aquí comienza un craqueo térmico del kerógeno a alta temperatura. El metano es el único producto casi formado y su producción disminuye durante la metagénesis. Los residuos sólidos comienzan a tomar una estructura grafitica (Hunt, 1996).

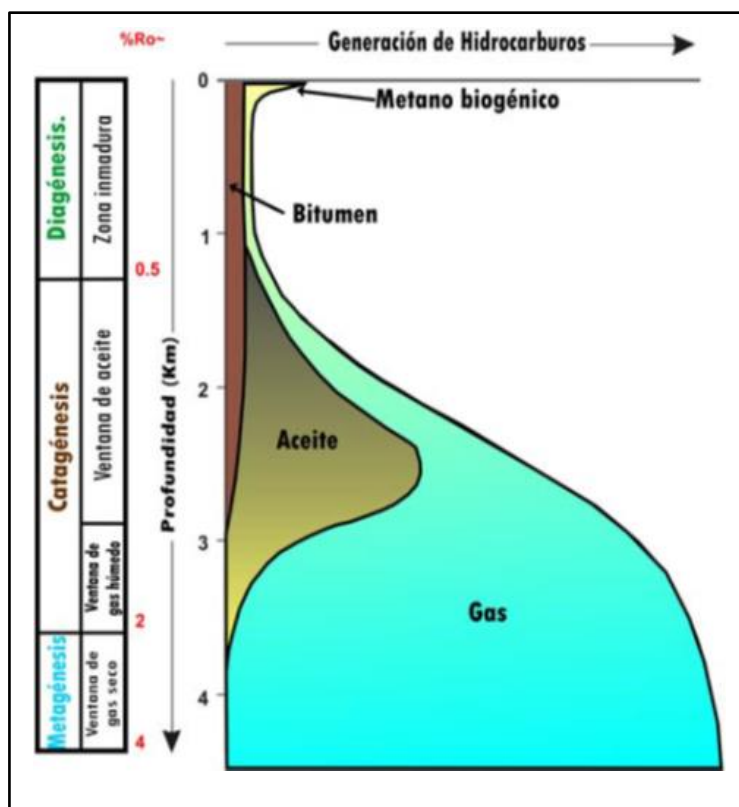


Figura 21. Evolución para la formación de hidrocarburos. Modificado de Tissot y Welte (1978).

La metagénesis tiene lugar a temperaturas superiores a 150°C. Sin embargo el metano contenido en los almacenes de la cuenca, no viene solamente del craqueo del kerógeno. Más tarde, con el aumento de la temperatura, los hidrocarburos se transformarán en gas mientras que el kerógeno residual siga generando hidrocarburos gaseosos.

La génesis de los hidrocarburos se acompaña de transformaciones que afectan a la estructura del kerógeno residual: aromatización y condensación que le conducirá progresivamente a acercarse a la estructura del grafito.

4.1.5.- EL CARBÓN

El carbón está formado principalmente de detritos de las plantas superiores, (terrestres), la mayoría de los carbones se forman en condiciones no marinas o paralicas, en contraste con lo anterior, la mayoría de los lechos generadores conocidos para la generación de hidrocarburos líquidos que han sido

depositados a en medios marinos, de modo que su materia orgánica, por lo general, tiene predominancia de plantas inferiores acuáticas y bacterias.

Casi inmediatamente después de la acumulación del detrito de plantas muertas en el suelo, se inician los procesos bioquímicos, primero, y luego los geoquímicos, una vez que se ha efectuado el sepultamiento.

Con la continuación del sepultamiento, estos procesos originan progresivamente la carbonización de la materia orgánica para formar la secuencia de maduración, de la turba, carbón café, carbón bituminoso (duro) y finalmente a la antracita. Estas etapas del proceso de carbonización se denominan niveles de categoría.

La categoría del carbón puede determinarse mediante parámetros físicos, tales como la reflectancia, el contenido de materia volátil, o por medio de parámetros esencialmente químicos, como el contenido de carbono o hidrógeno y el valor calorífico. Los cambios químicos en el carbón, durante su evolución a través de las diversas etapas de categoría, se pueden comparar con la evolución de los diversos tipos de kerógeno. Las mayores similitudes químicas y evolucionarias se observan entre el carbón y el kerógeno de tipo III.

Durante la carbonización se generan los hidrocarburos de bajo peso molecular, especialmente el metano y otros compuestos que no son hidrocarburos volátiles como el bióxido de carbono y agua.

La principal etapa de generación de metano en el carbón comienza en el carbón bituminoso volátil medio. La formación de los compuestos volátiles durante la carbonización excede de modo notable a la capacidad de almacenamiento (adsorción) de estos productos por parte del carbón.

Asimismo, se forman hidrocarburos no volátiles más pesados. Sin embargo, en contraste con las grandes cantidades de metano generado, el potencial de los carbones para la producción de

hidrocarburos superiores es muy limitado. El potencial de generación de los carbones en este aspecto es similar al kerógeno de tipo II, el cual proporciona gas, en lugar de aceite.

Teniendo en cuenta que el carbón es una roca compuesta por entidades orgánicas (macerales) e inorgánicas. La composición maceral está influenciada principalmente por las condiciones iniciales de los ambientes de depósito, aunque sufre evolución (en su mayoría en las características estructurales) durante carbonificación (Taylor y Zeidler 1958). Para entender el comportamiento de los macerales sobre las isothermas de adsorción de gases, es pertinente conocer las principales diferencias entre ellos.

Liptinita: Es un grupo maceral, rica en hidrógeno, compuesta por elementos botánicos (tales como esporas, cutículas, resinas, algas, etc.) que además de tener una composición química similar tienen un comportamiento idéntico durante el proceso de carbonización (Stach et al 1982, Lemos de Sousa, 1985).

Vitrinita: Se caracteriza relativamente por un alto contenido de oxígeno. El grupo de la vitrinita, es esencialmente el resultado de la conservación anaerobia de compuestos ligno-celulósicos. Este grupo maceral se origina a partir de células y tejidos parenquimatosos, madera de raíces, tallos y cáscaras compuestas por celulosa y lignina (ICCP 1998). Teniendo en cuenta los procesos de descomposición, el grado de gelificación y el grado de carbonización, las estructuras celulares se conservan y son visibles en diferentes tamaños.

Inertinita es un grupo maceral que comprende material de diverso origen: tejidos de hongos o plantas superiores; fragmentos detríticos finos y material amorfo gelificado de material granular que se genera preponderantemente durante carbonificación y las secreciones de células alteradas por los procesos de reducción y procesos bioquímicos durante la turbidificación (ICCP 2001). Químicamente, los macerales del grupo de la inertinita se caracterizan por un alto contenido de carbono y bajos niveles de oxígeno y de hidrógeno. El contenido de carbono depende del origen del maceral específico y/o la velocidad del proceso de desecación/reducción que el maceral ha sufrido durante turbidificación (ICCP 1998).

Para comprender mejor la entidad inorgánica que compone el carbón, Mackowsky (1968) clasificó los componentes inorgánicos en dos clases:

1.- Materia mineral inherente o singenética - introducido durante la primera etapa de carbonización (es decir, en los pantanos) o ligeramente después del proceso de deposición (es decir, durante la etapa inicial de la formación diagenética del carbón). Esta es la materia mineral típica del carbón y por lo general, aparece en grano fino e íntimamente ligado con el carbón. Por lo general, los minerales singenéticos en el carbón, que pueden haber sido transportados por el agua o por el viento, son mucho más frecuentes en el carbón que los minerales epigenéticos. El más significativo de estos minerales son los minerales de arcilla, que representan en promedio alrededor del 60% al 70% de toda la materia mineral intercrecida con el carbón.

2.- Materia mineral epigenética o extraña – es emplazada en el sistema posterior a la deposición, después de la diferenciación de las macerales procedentes de la descomposición de la vegetación, principalmente durante el entierro y la diagénesis, que ocurre a lo largo de la segunda etapa de carbonización. Por lo tanto, esta materia mineral no puede dar ninguna información sobre la génesis del carbón. Los minerales epigenéticos generalmente tienen presencia de grano grueso y están asociados con fracturas o cavidades.

Por otra parte, cabe mencionar que para el carbón, el concepto "contenido de ceniza" es utilizado frecuentemente como una aproximación del "contenido de materia mineral", aunque en los casos en que el azufre o los carbonatos presentes en el carbón son lo suficientemente importantes como para influir en el contenido de la ceniza, se deben hacer correcciones sobre la base de ecuaciones pertinentes (véase Alpern et al., 1985). Este procedimiento parece ser muy importante porque en el procedimiento estandarizado para determinar el contenido de ceniza y azufre durante la quema de la muestra, las muestras ricas en azufre y minerales de carbonatos, son expulsados como consecuencia de las altas temperaturas, lo que conduce a la subestimación del contenido de cenizas (Yee et al., 1993).

CAPÍTULO II

5.- TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

5.- TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS.

Las técnicas para la caracterización de la materia orgánica nos ayudan a conocer las propiedades de las rocas de nuestra cuenca de estudio, así como llevar a cabo una interpretación de sus características físico-químicas en relación a su comportamiento en los ensayos de adsorción/desorción de gas.

5.1.- PROCEDIMIENTO ANALÍTICO GENERAL

En esta sección se describen las técnicas analíticas de los análisis primarios y elemental, petrografía, geoquímica orgánica que han sido aplicadas a este trabajo, las cuales se consideran indispensables para la caracterización de la materia orgánica en nuestras muestras.

5.1.1.- ANÁLISIS PRIMARIOS

El análisis primario o también conocido como análisis inmediato, proporciona información sobre el comportamiento del carbón al quemarlo, en cuanto a que parte del carbón escapa como gases y vapores de alquitrán (materia volátil) y que parte permanece como carbón fijo.

Este análisis establece las cantidades relativas de humedad, materias volátiles, carbón fijo, materia mineral (cenizas), y poder calorífico. Su realización es sencilla y sus resultados sirven para la selección de un carbón en base a su utilización tecnológica.

5.1.2.- ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono (C), hidrógeno (H_2), oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2) y azufre (S) que se encuentra presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas.

La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión CO₂, H₂O y N₂, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente.

Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Los campos de aplicación de esta técnica son diversos y van desde el análisis de combustibles fósiles (carbón, coque, gasolina, aceite minerales, gasoil, etc.) hasta la industria farmacéutica y la química fina, pasando por el análisis de suelos, industrial alimenticia, cerámicas, etc.

La preparación de las muestras deben estar lo más homogeneizadas y secas posibles, la cantidad mínima necesaria para la realización del ensayo, es de aproximadamente 3mg. por combustión.

5.1.3.- ANÁLISIS DE PETROGRAFÍA ORGÁNICA.

Es una técnica analítica que tiene como objetivo caracterizar ópticamente la materia orgánica en sedimentos. Este análisis nos permite identificar los grupos macerales del carbón presentes en las muestras, medir el poder reflector de la vitrinita (%Ro) y conocer el grado de maduración de la materia orgánica. Para llevar a cabo esta tarea se realizaron las técnicas de Microscopía de Fluorescencia y Microscopía Electrónica de barrido.

Las técnicas petrográficas, son aplicadas en este trabajo, para el estudio cualitativo y cuantitativo de la materia orgánica, los minerales de las rocas y las inclusiones fluidas.

MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA Y LUZ REFLEJADA.

El estudio en fluorescencia petrográfica, es esencialmente utilizado con fines palinológicos, dado que pueden determinarse las estructuras orgánicas, las bacterias y plantas que muestran la paleobiodiversidad propia de una región, así como determinar su paleoambiente de depósito. Esta técnica nos permite determinar el tipo de materia orgánica y ubicarla en una ventana de la génesis de los hidrocarburos. Por lo tanto es esencialmente importante observar en fluorescencia, las muestras provenientes de una cuenca sedimentaria, para definir los tipos de materia orgánica que coexistieron en el depósito de estos.

El microscopio de fluorescencia funciona bajo el efecto de radiación por longitudes de onda corta, ultravioleta o azules, la porción hidrogenada de la materia orgánica emite un espectro luminoso, con longitudes de onda más largas que extiende a una pieza o al espectro visible total, este espectro es característico de la materia de emisión; se observa que en la luz de incidencia, después de filtrar los rayos ultravioleta o azules (figura 22) el reflector no es un prisma, en cuanto a medidas de la reflexión, sino una placa de cristal dicroica que favorece la reflexión de los rayos azules y la transmisión de longitudes de onda más largas.

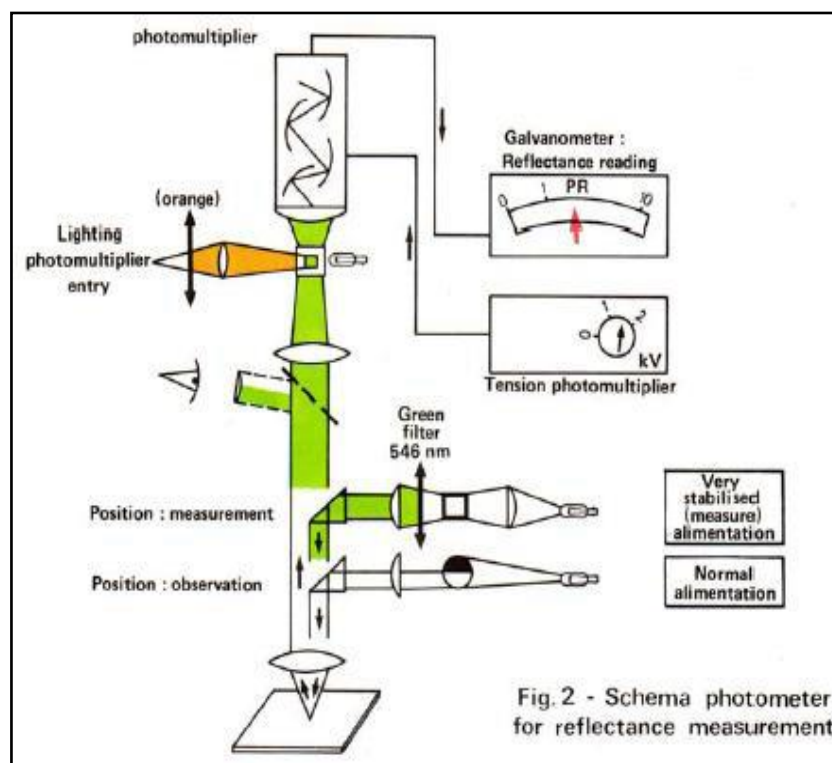


Figura 22. Microscopio con fotómetro para reflectancia. Tomado de Robert (1983).

REFLECTANCIA DE LA VITRINITA

Los parámetros de madurez térmica más fiable y más utilizada por los geólogos y petrógrafos orgánicos, es el poder reflector de la vitrinita. Utilizando un microscopio óptico de luz reflejada (PVF, R_o , R_v , R_r ; Alpern, 1970; Alpern y Lemos de Sousa, 1970; Alpern, 1984).

Este parámetro es determinante en la exploración petrolera, ya que nos muestra la evolución térmica real de la materia orgánica, toda vez que las vitrinitas son partículas originales de materia orgánica depositada en la cuenca, que no migran como los hidrocarburos (gas y petróleo).

La reflectancia de un material, es el reporte de la intensidad de la luz reflejada y de la luz incidente expresada en porcentaje. Este valor es calculado por la ecuación de Fresnel-Ver:

$$R_o = \frac{(n - N)^2 + n^2 k^2}{(n + N)^2 + n^2 k^2}$$

Donde:

N = índice reflector del aceite

n = Índice reflector del material

k = índice de absorción

$k = K \cdot C$,

Donde:

K = coeficiente de extinción molecular, que depende de la naturaleza del grupo funcional de la materia orgánica

C =concentración de esta sustancia

El R_o es uno de los parámetros capaz de evaluar la evolución de la materia orgánica en función de la temperatura y el tiempo con una cinética de orden 1 de tipo Arrhenius, ejemplificado en el algoritmo EASY R_o de Sweeney y Burnham (1990).

El número de mediciones de reflexión requeridas para estimar el R_o aleatorio medio, debe ser suficiente para asegurar una estimación correcta, de acuerdo con los métodos estadísticos, estos sugieren hacer por lo menos 100 medidas de R_o , para obtener un valor medio de R_o con $\pm 2\%$ de error (Stach et al., 1982) pero es posible encontrar un valor fiable de $\pm 5\%$ de error si se hacen 20 o 30 mediciones de R_o (Barker y Pawlewicz, 1993). Esta parte del proceso de medición es posible en carbones ricos en materia orgánica de tipo III concentrada, sin embargo en rocas con materia orgánica dispersa, donde la población de las vitritas es reducida, es muy complicado encontrar 30 de ellas en una misma muestra.

5.1.4.- PIROLISIS ROCK-EVAL®6.

El método Rock-Eval®6 fue desarrollado por el *Institut Français du Pétrole*(IFP) en el año de 1973 (Espitalié et al., 1977), para determinar el potencial petrolero actual de las rocas, en función de la cantidad de hidrocarburos libres, sobre el tipo y el estado de la evolución de la materia orgánica (Espitalié et al., 1985). Los datos se pueden adquirir en curso de un solo ciclo de análisis con una duración de 20 minutos por muestra.

El análisis por el método Rock-Eval®6, consiste en una técnica que aplica pirólisis a una pequeña muestra de roca (100 mg en promedio). Utilizando este principio (Figura 23), la muestra se calienta entre los límites de temperaturas definidas dentro de una atmosfera inerte (Helio y Nitrógeno).

Lo anterior se realiza con el fin de estimar cuantitativamente, los hidrocarburos libres en forma de gas y aceite contenidos en la muestra de roca, los compuestos en hidrocarburos y compuestos oxidados (CO_2) que son expulsados después del cracking de la materia orgánica no extraíble de la roca (Kerógeno).

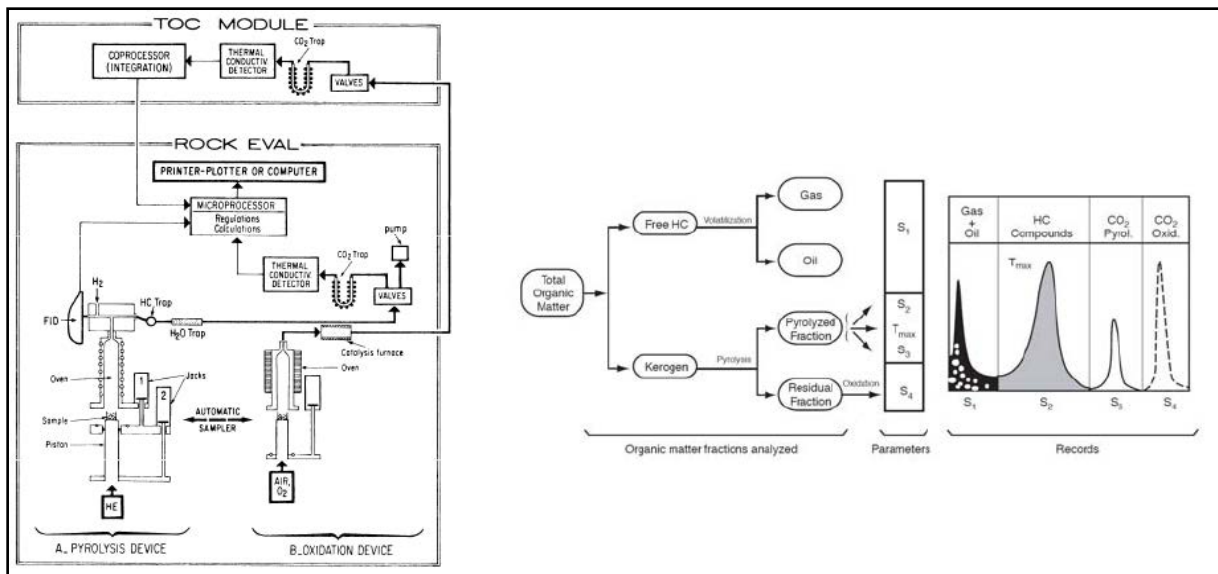


Figura 23. Principio de un equipo Rock-Eval II. Tomado de Espitalié (1983), y Diagrama general del procedimiento analítico de las diferentes fracciones analizadas para la materia orgánica total, correspondientes a los parámetros de salida de un Rock Eval 6, modificado de Espitalié (1983) por Lafargue et al., (1988).

5.1.5.- ANÁLISIS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN.

Este análisis proporciona la relación de adsorción/desorción de los gases inyectados a una muestra de roca en función de la porosidad. Los resultados son obtenidos y graficados mediante isothermas de Langmuir para determinar el coeficiente de adsorción y desorción de un determinado gas con respecto al mismo u otro diferente.

De esta manera, se considera importante este estudio para determinar el porcentaje de confinación de CO₂ y CH₄ como oportunidad de almacenamiento en mantos de carbón y *Shale gas*, y con el coeficiente de desorción, se puede establecer el valor de las reservas extraíbles con respecto al potencial generador de ambas cuencas, siendo el caso para la recuperación de hidrocarburos.

Determinación de Q1 (perdido), Q2 (desorbido) y Q3 contenido de gas residual (adsorbido)

Dos de los gases (Q2 y Q3) se pueden medir por métodos directos o indirectos. No es posible medir el Q1 ya que este gas se pierde durante la perforación de pozos. Sin embargo, el gas Q1 (perdido) se puede estimar por cálculo (Bertard et al 1970, Grisou. Gridoumetri. Anemometrie 1972 Diamond y Levine 1981, Diamond y Schatzel 1998) El Q2 está determinado por desorción controlada en el campo,

mientras que Q_3 es únicamente determinado por pruebas de laboratorio mediante las isotermas de sorción de gas.

Isotermas de adsorción de gas

Esta es la técnica volumétrica utilizada para medir la capacidad máxima de una capa de carbón como un depósito para almacenar el gas en la estructura porosa del carbón (en la matriz en forma de gas adsorbido o en las fracturas como gas libre). Las muestras deben ser preparadas correctamente en tamaño y peso.

Una isoterma de adsorción se describe como el mecanismo capaz de caracterizar cuantitativamente la relación entre el gas libre y el gas almacenado en la estructura del carbón a una temperatura constante igual a la temperatura del yacimiento.

Las isotermas de adsorción son la técnica utilizada para predecir la capacidad de almacenamiento de gas de un depósito específico, es decir, la cantidad máxima de gas que se puede retener, a diferentes presiones del yacimiento, que van desde presiones ligeras por encima de la presión atmosférica hasta presiones por encima a la presión del depósito. La gran afinidad de carbón para almacenar el gas depende directamente de su estructura física y de las fuerzas intermoleculares entre el carbón y el fluido.

Es importante realizar una medición e interpretación adecuada de datos de la isoterma de adsorción para comprender y predecir el potencial de producción de gas de una capa de carbón como un depósito, la utilización de la técnica de isoterma de adsorción no está estrictamente restringida a la predicción de la capacidad de almacenamiento de gas de un depósito específico, como un ejemplo Howard (1988) señaló la utilidad de las isotermas de adsorción para la determinación de la humedad del carbón.

Sobre la base de varios estudios (Mitchell y Fugassi; 1966, Mavor et al., 1990; Yee et al., 1993) para caracterizar el proceso de adsorción es posible subdividir este proceso en dos tipos: físicos y químicos.

La adsorción física implica una débil atracción intermolecular representada por las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas electrostáticas. Este proceso se caracteriza por un comportamiento rápido, reversible y no específico.

Por otro lado, la adsorción química implica enlaces químicos fuertes debido a la compartición y transferencia de electrones y en contraste con el proceso físico, el químico está representado por un comportamiento lento e irreversible.

La adsorción física tiene un comportamiento rápido para alcanzar el equilibrio en la superficie de un microporo, pero no en la difusión cuando el gas circula a través de la matriz microporosa del carbón. Yee et al (1993) también menciona la reversibilidad del proceso, lo que significa que las curvas de adsorción y desorción son iguales o idénticas. Algunos autores como (Yee et al., 1993) lo definen como la histéresis del proceso, lo que significa que la curva de adsorción es diferente de la desorción.

Mavor et al (1990) propuso que la histéresis puede verificarse en el proceso como resultado de los errores experimentales, relacionados con la utilización incorrecta de las condiciones experimentales, no representativas del depósito, tales como las variaciones de la humedad durante el proceso de adsorción. Sin embargo, sobre la base de nuestro trabajo experimental se defiende que la histéresis depende de la precisión en la realización del proceso de adsorción y de la utilización de mezclas de gases.

También es importante mencionar algunos autores relevantes en la investigación de isotermas de adsorción de gas (Gregg et al., 1967; en Joubert et al., 1974), Ruppel et al.(1972), Yang y Saunders (1985), Saundres et al. (1985), Mavor et al. (1990), Stevenson et al. (1991), Arri et al. (1992), Crosdale (1996)). Levine (1993), quienes propusieron la división clásica entre adsorción física y adsorción química. Cuando la adsorción física es relativamente débil, la adsorción química es más fuerte, lo que implica la formación de enlaces iónicos o covalentes.

Levine (1993), también, demostró que la adsorción física y adsorción química tienden a aumentar con la presión del fluido. Se verificó que la adsorción física es mayor a bajas temperaturas, debido a la baja energía cinética de las moléculas de gas. Además demostró, que cuando se crea un enlace entre una

molécula de metano y una molécula de la estructura del carbón, una cantidad de calor se libera proporcional a la fuerza de formación de los enlaces. Por consiguiente, la adsorción física libera a un bajo calor de almacenamiento (0,5 a 5 kcal/mol), mientras que el calor de adsorción química es, por lo general, mucho más alto (de 5 a 100 kcal/mol).

Las isotermas de adsorción de gas son una herramienta invaluable para las siguientes cuestiones:

- Para determinar la capacidad máxima de almacenamiento de gas de un carbón *in situ*;
- Para estimar el grado de saturación de gas del carbón (por la diferencia entre la capacidad máxima de almacenamiento de gas y el volumen real de gas presente *in situ*);
- Para estimar la tasa de difusión del flujo de gas;
- Para estimar el gas almacenado, el comportamiento y la composición;
- Para calcular el volumen de gas que se libera del carbón y la disminución de la presión del yacimiento;
- Para determinar la presión (llamada "presión de desorción crítica") requerida para el gas para comenzar desorción del carbón como depósito.

Isoterma de adsorción de Langmuir

Entre los diferentes modelos de isotermas, fueron adoptados a la presente investigación, los modelos que incluyen tres isotermas de Langmuir específicas: la de Langmuir, la Freundlich, y las isotermas de Langmuir/Freundlich combinados (ver Tabla 3), que se basan en un equilibrio dinámico entre la evaporación y la condensación. La isoterma utilizada con más frecuencia es la de Langmuir, seguida por la de Freundlich, mientras que la Lanfmuir/Freundlich combinada ha sido rara vez utilizada.

Las características principales de la isoterma de Langmuir son los siguientes:

- Proporciona una buena descripción de adsorción para adsorbentes microporosos tales como el carbón, donde las dimensiones de la molécula de gas y los poros adsorbentes son de tamaños comparables.

- Describe el equilibrio existente entre el gas almacenado y el gas libre en las estructuras microporosas, acercándose a un límite de saturación que corresponde al máximo de los microporos.

Tabla 3. Modelos de Isotermas para la determinación del contenido de gas (Yee et al 1993).

Isotherm	Equation	Legend
Langmuir	$V = \frac{V_L \times P}{P_L + P}$	V = gas content (scf/ton) P= pressure (psi) V _L =Langmuir volume (scf/ton) P _L = Langmuir pressure (psi)
Freundlich	$V = k \times P^n$	V = gas content (scf/ton) P = pressure (psi) K and n = constants
Langmuir/Freundlich	$V = V_L \frac{k \times P^n}{1 + k \times P^n}$	V = gas content (scf/ton) P= pressure (psi) V _L =Langmuir volume (scf/ton) K and n = constants

Además, de medir las isotermas de adsorción de gas existen tres métodos básicos para predecir las alteraciones desarrolladas durante el tiempo:

- Técnicas volumétricas o PVT (presión-volumen-temperatura),
- Técnicas gravimétricas (Ghodsí y Neumann 1983), y
- Técnicas cromatográficas.

Las dos últimas técnicas se utilizan menos que la primera debido al hecho de que el aparato gravimétrico es demasiado complejo y requiere de cierto cuidado durante el procedimiento, y la técnica cromatográfica produce resultados insuficientes en el comportamiento de adsorción de gas.

5.1.6.- MODELADODE CUENCAS.

El modelado de cuencas, proporciona un acercamiento integrado para entender y para reconstruir los procesos geológicos importantes que ocurren durante la evolución de cuencas sedimentarias (Welte y Yalcin, 1988; Poelchau et al., 1997).

Es por eso que el modelado del sistema petrolero es un procedimiento de análisis de cuencas que involucra los procesos de migración de los hidrocarburos y su evolución a lo largo del tiempo, convirtiéndolos en parte fundamental del proceso de simulación de la cuenca.

El modelado se enfoca en el reconocimiento y entendimiento de las áreas de producción y en una reconstrucción detallada de las vías de migración y de las historias de llenado de los almacenes.

Lo anterior se logra con la integración detallada de información geofísica, geológica, geoquímica, petrográfica y de yacimientos, presente en la zona de estudio. Para esto, se emplean métodos de análisis multidimensionales (1D, 2D y 3D) que permiten integrar tanto en el tiempo como en el espacio la información existente y de esta manera generar un modelo de evolución geológica coherente con los datos.

Este análisis multidimensional, especialmente en 3D, facilita la consideración del factor volumétrico dentro de los procesos de generación, migración y acumulación, con lo cual se busca minimizar los riesgos de exploración y producción de hidrocarburos.

El modelado de sistemas petroleros implica un cambio del concepto estático clásico de definición de estructuras y trampas dentro del proceso exploratorio, a un concepto de entendimiento y cuantificación de los procesos dinámicos involucrados en la formación de las trampas y sus acumulaciones.

MODELADO DE CUENCAS 1D Y 2D

La versión 2012 del Software PetroMod® de Schulmberger es una herramienta de modelado geoquímico diseñado para la evaluación de cuencas petroleras. Este software está constituido por una serie de componentes que permiten estimar hipotéticamente el potencial de hidrocarburos en una cuenca de estudio.

Para llevar a cabo el proceso de modelado el Software PetroMod® requiere de datos de entrada compuestos por una variedad de parámetros que serán abordados a continuación y que resultan esenciales para su correcto funcionamiento.

Para construir un modelo del sistema petrolero, hay que considerar los siguientes parámetros de entrada, que tienen que ser cuantificados o especificados para cada formación:

- El ajuste estructural del área de investigación (espesores actuales y originales de las formaciones geológicas y de las fallas).
- Las características físicas y químicas de cada formación (litologías, porosidades actuales y cementación o compresibilidades, comportamiento a la fractura, permeabilidades, TOC° e IH°).
- Los límites de las condiciones físicas y termales de la secuencia sedimentaria (paleobatimetría y paleotemperaturas del pasado al actual, y la historia del flujo del calor).
- Las características físicas y termodinámicas de las litologías, de los líquidos y de la materia orgánica (una base de datos de los valores petrofísicos para diferentes rocas o mezclas de estas, se incluye en PetroMod®12).
- Datos adicionales, que se requieren para calibrar los pozos dominantes, como los indicadores de termicidad (%Ro). Estos valores medidos no se utilizan como datos de entrada directa sino como parámetros para una calibración primaria y secundaria (Camacho-Ortegón et al., 2008).

Una vez definidos estos, es necesario seguir una secuencia de operación, en la construcción del modelo, con el fin de evitar fallos y falsos datos de salida.

6.- METODOLOGÍA ANALÍTICA Y EXPERIMENTAL DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN

6.- METODOLOGÍA ANALÍTICA Y EXPERIMENTAL DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN

En esta sección se describe la metodología analítica experimental aplicada en los laboratorios de la Faculdade de Ciencia e Tecnologia de la Universidade Fernando Pessoa, para llevar a cabo el desarrollo de pruebas de adsorción/desorción de gas en las muestras de Carbón y *Shale gas* de las cuecas de estudio.

La metodología experimental requiere un control estricto de los procedimientos de laboratorio con el fin de obtener datos precisos en la reproducción de isothermas de adsorción/desorción de gas (Rodrigues, 2002). En este sentido, un grupo específico de trabajo del Comité Internacional de Carbón y Petrología Orgánica (ICCP) desde 1999, ha tratado de establecer procedimientos estandarizados para mediciones de isothermas de adsorción con el fin de comparar los datos de diferentes laboratorios.

Investigaciones previas incluyen la selección y preparación de muestras de carbón, así como, las condiciones y aparatos de la técnica utilizada para llevar a cabo las mediciones, es importante señalar que las muestras empleadas se ajustan a preparaciones específicas. Por lo tanto, se desarrolló el siguiente procedimiento para dar inicio a los ensayos:

6.1.- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

El muestreo de carbón es uno de los procedimientos más difíciles previos a la preparación de la muestra, debido a la gran heterogeneidad de este combustible sólido en relación con su origen biológico y geológico.

La preparación de la muestra es también una de las fases cruciales en los experimentos de laboratorio, las características de la muestra tienen que ser representativas de las condiciones del yacimiento para poder obtener resultados fiables. La selección y preparación de muestras para pruebas de isothermas de adsorción, comprenden procedimientos estrictos en relación con la selección y trituración de la muestra.

La masa de carbón necesaria para llevar a cabo la prueba de la isoterma de adsorción es un aspecto importante, ya que la muestra se puede obtener no sólo en los núcleos, sino también en cortes de perforación, o incluso se pueden extraer del interior de la mina. Para el caso de núcleos y las minas, se deben especificar las profundidades correctas de la muestra. Sin embargo, en el caso de cortes de perforación hay que señalar que, debido al hecho de que no se conoce con precisión la posición de la muestra los resultados de adsorción pueden no ser representativos de las propiedades promedio del yacimiento.

Además las muestras deben ser lo más recientes como sea posible, evitando de este modo muestras que puedan experimentar alguna alteración y/u oxidación. Las muestras de carbón también deben mantenerse en contacto con agua para evitar el secado y contacto general con el aire. El desgaste, tales como el secado por exposición al aire y el calor, altera la estructura del carbón. El desgaste es capaz de inducir fracturas y por lo tanto los datos medidos principalmente en el caso de la permeabilidad, porosidad y sistema de fracturas puede ser significativamente diferente de la realidad (Harpalani y Chen 1992).

La preparación es otro procedimiento habitual utilizado. Esta operación consiste en mezclar las muestras de carbón de diferentes posiciones de la misma capa, o las muestras con diferentes contenidos de ceniza. Con el fin de facilitar los procedimientos de laboratorio en la realización de isotermas de adsorción, las muestras seleccionadas de bajo contenido de cenizas se deben utilizar siempre que sea posible.

En algunos casos se pueden utilizar muestras de la producción, para realizar pruebas de isotermas de adsorción. También es posible obtener resultados similares con separación por flotación ya que para algunas pruebas experimentales es importante entender el efecto de las propiedades de la estructura de carbón, inducidas en la separación por densidad de las fracciones de carbón en la capacidad de adsorción de gas (Rubiera et al, 1999).

Debido a las dimensiones de la cuenca de Sabinas y la cuenca de Chihuahua, las muestras fueron seleccionadas a lo largo de las sub-cuencas con el fin de obtener una diversidad de muestreo que comprenden zonas de carbón para llevar a cabo estudios detallados de isotermas.

Las muestras deben ser triturados a un tamaño capaz de permitir que la totalidad de la muestra pase a través de un tamiz malla 60 ($<250 \mu\text{m}$) no sólo para obtener muestras uniformes, sino también con el fin de reducir el tiempo de los experimentos, reduciendo al mínimo la distancia que las moléculas de gas requieren para difundirse a través de la muestra de carbón.

El procedimiento de trituración con el tamaño de grano inferior a $212 \mu\text{m}$ también permitirá la liberación del gas restante en la estructura del carbón que podría interferir con el gas inyectado durante el experimento de isoterma de adsorción. El tamaño de grano pequeño también conduce a una mayor área de superficie interna de la muestra y, en consecuencia, a un aumento de la capacidad de almacenamiento de gas en un rango de 0,3 a 0,1%. Por lo tanto, los resultados sobre la base de los estudios de adsorción de gases de isotermas generalmente pueden sobreestimar el depósito de carbón para almacenar el gas.

La pulverización comprende dos etapas diferentes. La primera consiste en reducir el tamaño de la muestra en un triturador de quijadas de laboratorio que permite obtener la muestra a tamaño de grano inferior a 1,18 mm. La segunda etapa consiste en la reducción de la muestra a un tamaño de grano inferior a $212 \mu\text{m}$ en un molino de discos. Se recomienda una cantidad de 300 g de muestra triturada para certificar que existe suficiente material para la realización de las diferentes pruebas (Mavor et al, 1990; McLennan, et al 1995).

Capacidad de retención de humedad (MHC).

Algunos autores (Anderson et al., 1966; Joubert et al., 1974; Greaves et al., 1993; Ruppel et al., 1972), verificaron que el contenido de humedad del carbón produce un gran efecto sobre la capacidad de adsorción de gas. En consecuencia, las muestras de carbón utilizadas en las determinaciones de adsorción deben ser sometidas a un reequilibrio de humedad en el intento de reproducir las condiciones de humedad del reservorio.

De los diferentes tipos de humedad presente en el carbón (Lemos de Sousa et al., 1997), la que debe ser tomada en cuenta en los estudios de isotermas de adsorción/desorción de gases es la “capacidad de retención de humedad” (MHC) o de “humedad de equilibrio”. La MHC corresponde a la humedad de capa, es decir, la humedad total en un manto de carbón antes de ser explotado. Existen diferentes

normas para determinar MHC que implican diferencias considerables en los resultados analíticos, Mavor et al. (1990), Lemos de Sousa et al. (1997), ha adoptado la norma ASTM D 1412 como el método más adecuado para obtener la humedad de equilibrio en el carbón. De acuerdo con la norma ASTM la prueba experimental se debe realizar en 5 g de la muestra triturada a 1,18 mm. Sin embargo, la muestra a ser utilizada en el proceso de adsorción debe ser triturada a un tamaño de grano inferior a 212 μm y una masa entre 80 y 100 g. Por este motivo y en el intento de seguir la norma ASTM, la mejor opción es ajustar los procedimientos de ASTM a las condiciones necesarias de la muestra, indispensables en una prueba de isoterma de adsorción.

Debe tenerse en cuenta que después de la obtención y la medición de la humedad de equilibrio de la muestra para la prueba de isoterma, deben ser colocados y sellados inmediatamente (100 g) de muestra en la celda de la muestra del aparato de isoterma de adsorción con el fin de mantener la humedad como en la prueba de MHC.

Es necesario tener en consideración que la prueba de MHC es altamente sensible a las condiciones experimentales, a continuación se describen en detalle, todos los materiales de laboratorio y las operaciones realizadas en la prueba de MHC, de la siguiente manera:

Reactivos

- Nitrógeno seco libre de oxígeno (menos de 10 L de Oxígeno por litro de Nitrógeno);
- Sulfato de Potasio, ya sea en formas de cristal o pasta preparada por la adicción de agua con el fin de obtener una solución saturada;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4 $\rho = 1,84$ g/mL).

Instrumento y Herramientas (Figura 24).

- Baño de agua capaz de soportar dos desecadores, provisto de una cabeza termostática para mantener una temperatura constante de $30,0 \pm 0,2$ ° C.
- Horno específico que permite mantener una temperatura uniforme en todas las partes con un mínimo flujo de aire que permite la renovación de Nitrógeno seco dos veces por minuto.
- Bomba de vacío mecánica.

- Agitador.
- Desecador.
- Botellas de vidrio de fondo plano, formato bajo, con 11.25 cm de diámetro.
- Filtro de embudo de 64 mm de diámetro.
- Desecador de columna llena de H_2SO_4 para secar el flujo de Nitrógeno.
- Recipiente cónico (Erlenmeyer).
- Balanza, sensible al centigramo.
- Transductor de presión, para controlar la presión en el desecador.
- Conexión de válvulas entre desecadores y termopar transductor de presión en baño de agua para controlar posibles cambios durante la prueba experimental.
- Ordenador con sistema de adquisición de datos y software específico adecuado para registrar todas las variaciones en los datos de temperatura y presión durante la prueba.

Técnica

Pesar aproximadamente, 200 g de la muestra triturada, colocar la muestra en un matraz cónico (Erlenmeyer), con capacidad de hasta 500 ml y añadir 100 ml de agua destilada recién hervida y enfriada. Agitar el matraz cónico durante un período de 30 minutos, y luego lo poner en un horno a temperatura constante de $30,0 \pm 0,2$ °C, durante 3 h.

Después de este procedimiento de humectación se debe eliminar el exceso de agua de la muestra de carbón utilizando un embudo con filtro en el que el agua se filtra por succión suministrada por una bomba de vacío. Con el fin de evitar el secado excesivo de la superficie de la muestra, se puede desactivar la bomba de vacío cuando todavía hay un poco de agua en la muestra de carbón. Mezclar el carbón húmedo en el embudo con la ayuda de una espátula y poner aproximadamente 100 gramos medidos con precisión de centigramos en espesor delgado, en un recipiente anteriormente pesado. Después se debe colocar el recipiente descubierto en el desecador que contiene una solución saturada de K_2SO_4 para mantener una humedad relativa del 96 al 97%.

Inducir el vacío en el desecador a una presión absoluta equivalente a alrededor de 30 mm Hg, a través de una bomba de vacío. Poner el recipiente totalmente sumergido en el baño de agua a una temperatura constante de $30,0 \pm 0.2$ ° C, durante un periodo de 48 horas (la norma ASTM aconseja una inmersión durante 48 horas para carbones de medio y alto rango, mientras que para los carbones de bajo rango de la inmersión debe ser de 72 horas).

Tan pronto como se logra la humedad de equilibrio, se debe restablecer la presión atmosférica en el desecador, con el desecador todavía en el baño de agua, permitiendo lentamente el flujo de aire seco durante un período de no menos de 15 minutos. Sacar el desecador del baño de agua y abrirlo. Cubrir el recipiente rápidamente y pesarlo.

El siguiente paso consiste en determinar el porcentaje de humedad siguiendo el mismo procedimiento que se determine "La humedad en la muestra de análisis", es decir recoger 1 g de la muestra equilibrada y poner en un recipiente y posteriormente en un horno precalentado a $105 \pm$ ° C, durante un período de 3 horas. Retirar el recipiente de la estufa, cubrirlo y dejar que se enfríe durante 30 minutos en un desecador que contiene H_2SO_4 .

Cálculo:

La capacidad de retención de humedad (MHC) de carbón se expresa en porcentaje de masa de la siguiente manera en la ecuación 1:

(Ecuación 1)

$$MHC = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) * 100$$

Dónde:

m_1 = masa del recipiente cubierto y vacío, g

m_2 = masa del recipiente y de la cubierta, más la muestra carbón después del procedimiento de humectación, g

m_3 = masa del recipiente, más la muestra de carbón seco después de calentar, g

Los resultados de la muestra de carbón en un ambiente equilibrado de $30,0 \pm 0,2$ °C y humedad relativa del 96 al 97%, se deben presentar en el porcentaje de la masa y con desviación de $\pm 0,1\%$.



Figura 24. Fotografía del instrumento de medición de MHC. Faculdade de Ciências de la Univesidade do Oporto Portugal. 1. Baño de agua; 2. Desecadores; 3. Transductor de presión; 4. Válvulas de conexión; 5. Termostato; 6. Sistema de adquisición de datos; 7. Termopar; 8. Tubo de alimentación de la bomba de vacío; 9. Solución saturada de sulfato de potasio

6.2.- METODOLOGÍA DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN

El método volumétrico, adoptado en la presente investigación, fue y sigue siendo el más utilizado (ver Figura 25): Gregg et al. (1967) (en Joubert et al., 1974), Ruppel et al. (1972), Yang y Saunders (1985), Saundres et al. (1985), (en Mavor et al., 1990), Mavor et al. (1990), Stevenson et al. (1991), Arri et al. (1992), Parra et al. (1995). En este método, durante toda la prueba se mantiene la muestra de carbón sellada en la celda de la muestra. La adsorción de gas se calcula mediante la comparación de la diferencia entre la cantidad de gas introducido en la celda y el gas presente en la misma celda como gas libre. El volumen de huecos de las celdas se determina con la utilización de helio.



Figura 25. Fotografia de instrumento de medición de Adsorción/Desorción por el método termo-volumétrico. Universidade Fernando Pessoa.

El método volumétrico tiene un conjunto de procedimientos relativamente simples que deben ser realizados en el siguiente orden correcto:

- 1.- Colocar todo el sistema en un baño, durante un mínimo de 3 horas antes de comenzar la prueba, con el fin de permitir que la temperatura alcance el equilibrio.
- 2.- Calibrar el aparato a las temperaturas, presiones y condiciones de operación, (Figura 26). (Esta etapa se lleva a cabo tres veces para minimizar los errores experimentales)
- 3.- Calibrar los volúmenes de las celdas en vacío, purgando el aparato con helio al inicio de la prueba. (Esta etapa se lleva a cabo tres veces para minimizar los errores experimentales)

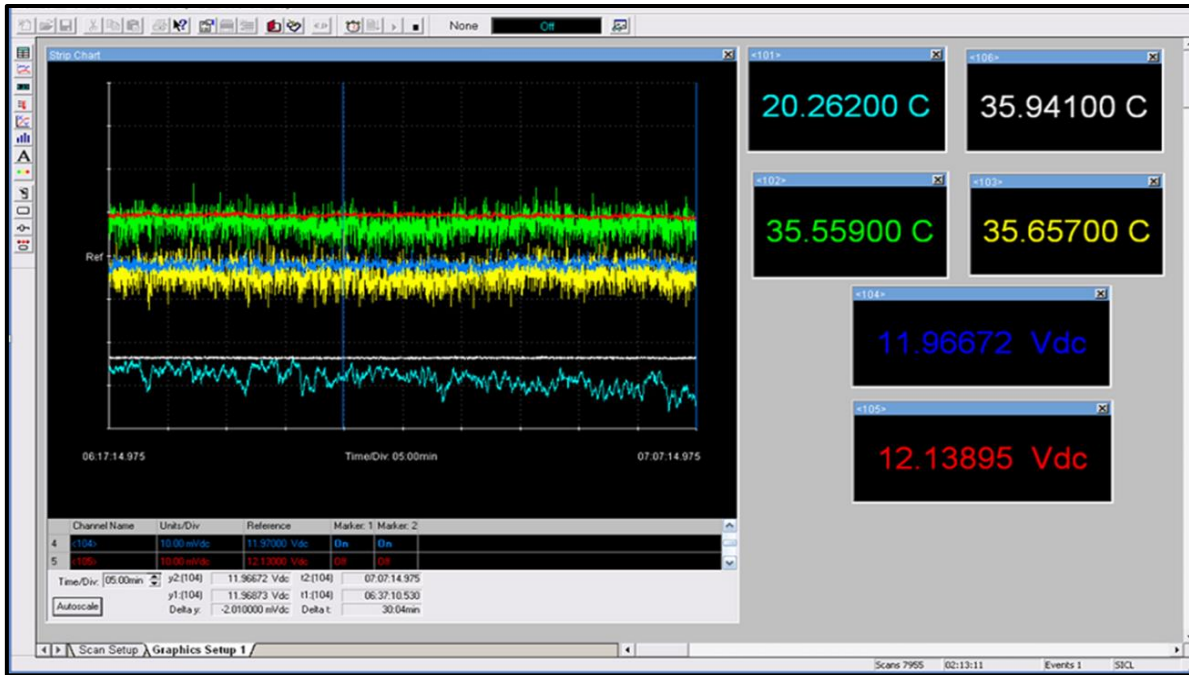


Figura 26. Calibración de Vacíos con gas helio a una temperatura promedio de 35°C.

4.- Calibrar los volúmenes de la celda de referencia y de la celda de la muestra hasta llegar a una presión estabilizada, (Figura 27). (Esta etapa se lleva a cabo tres veces para minimizar los errores experimentales).

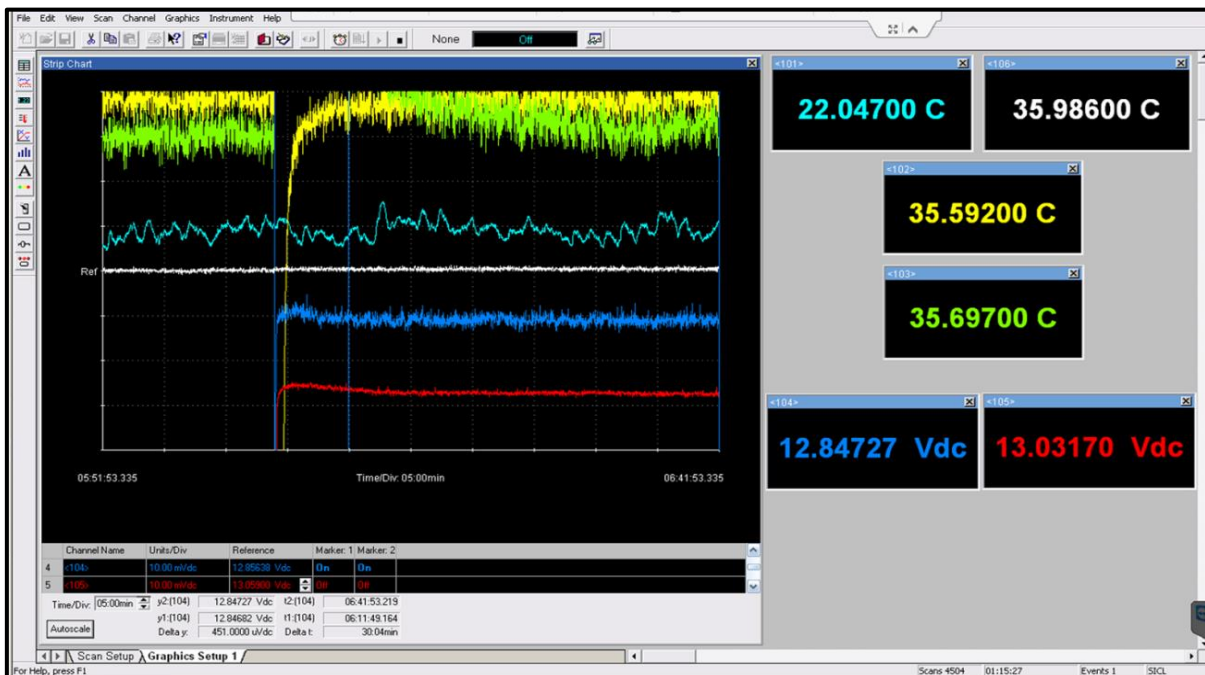


Figura 27. Calibración de Volumen con gas helio a una temperatura promedio de 35°C.

5.- Calibrar el volumen de la muestra de carbón y el volumen vacío en la celda de la muestra hasta llegar a la estabilización de la presión (Figura 28). (Esta calibración se lleva a cabo tres veces para minimizar los errores experimentales).

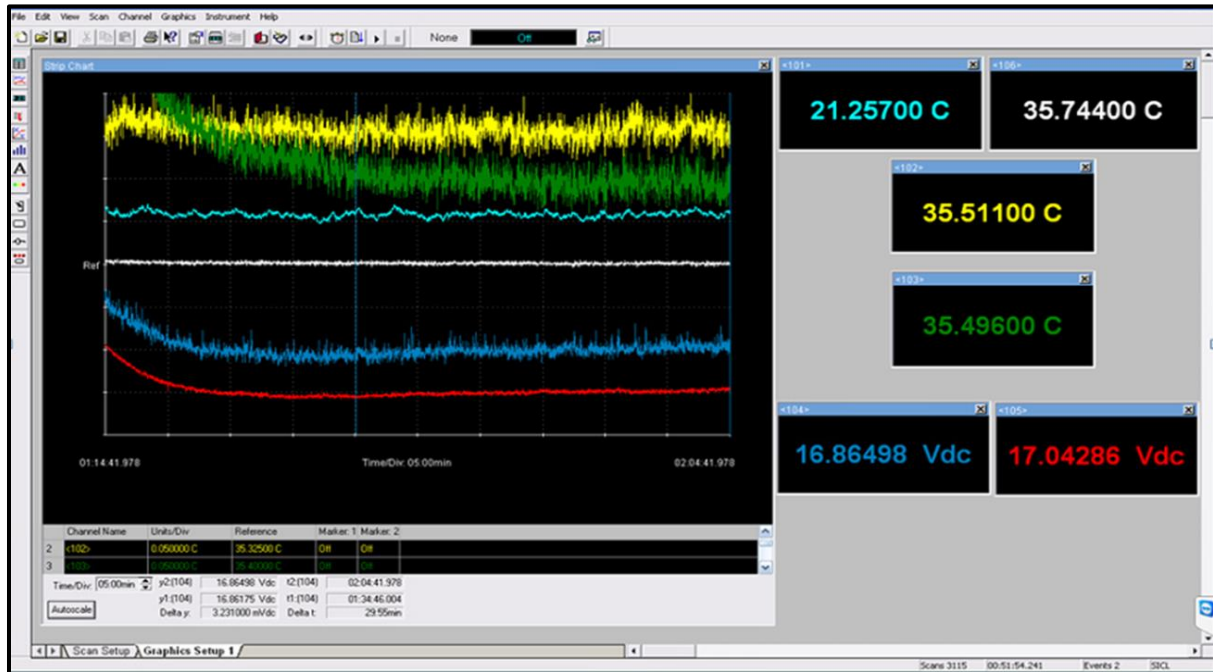


Figura 28. Calibración de la Muestra con gas helio a una temperatura promedio de 35°C.

6.- Purgar la celda de referencia con el gas a utilizar en la prueba. (CH₄, CO₂ o Mixturas)

7.- Cargar la celda de referencia a una presión mayor que la presión final esperada en la celda de la muestra al final en cada incremento de presión, tomando en cuenta la presión estabilizada (Figura 29).

8.- Abrir la conexión de la válvula entre la celda de referencia y la celda de la muestra permitiendo de este modo que la presión se iguale y comience el proceso de adsorción.

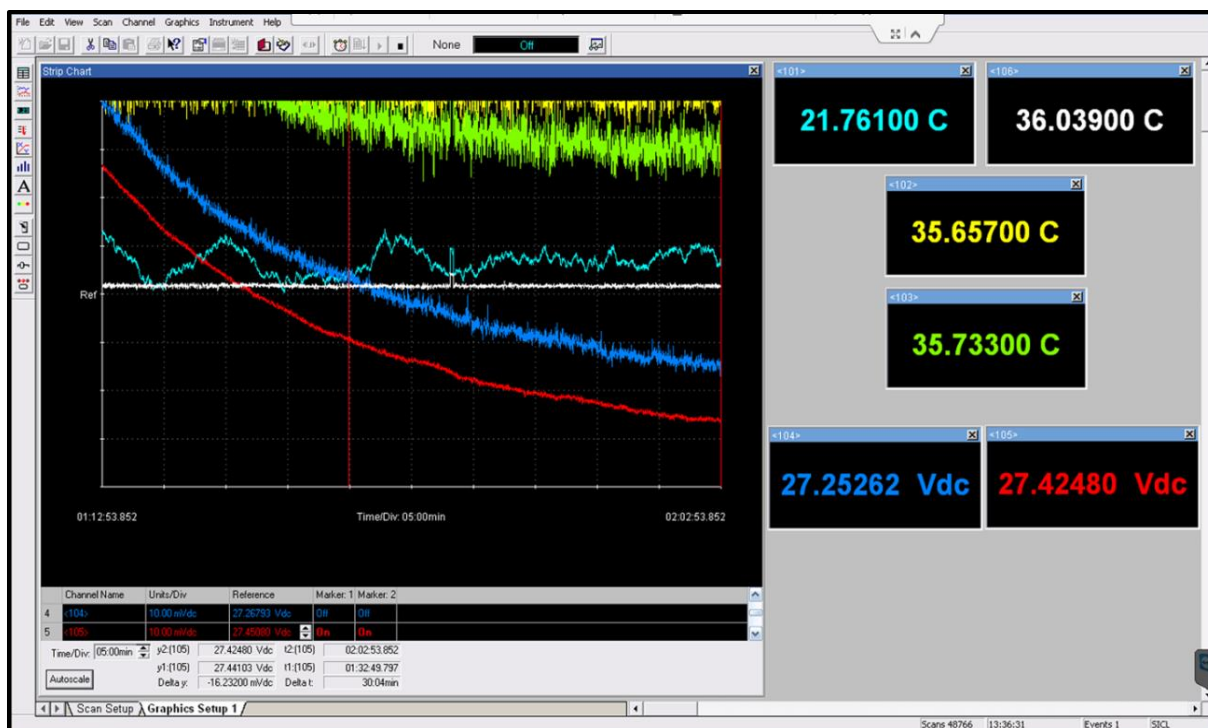


Figura 29. Proceso de estabilización de la adsorción de gas metano a una temperatura promedio de 35°C.

9.- Llevar un registro y seguimiento de la declinación de la presión en función del tiempo, en las celdas de referencia y de la muestra, para determinar cuando la presión se ha estabilizado y la adsorción se ha completado durante el paso actual hasta que los cambios de presión sean menores a 0,1 psi durante un período de 30 minutos (6.9×10^{-4} MPa).

10.- Repetir el proceso con el progresivo aumento de la presión en la celda de referencia (dependiendo de la presión máxima necesaria para realizar la prueba completa) para caracterizar toda la isoterma de adsorción a una presión mayor que la presión del depósito.

11.- Llevar a cabo el proceso de desorción después de que el proceso de adsorción se concluyó. El proceso de desorción es indispensable para entender el comportamiento de la difusión de gas a través de los datos obtenidos mediante un procedimiento equivalente del experimento de adsorción, pero en orden decreciente. Aquí nuevamente deben ser tomados en cuenta los valores de la presión estabilizada (Figura 30).

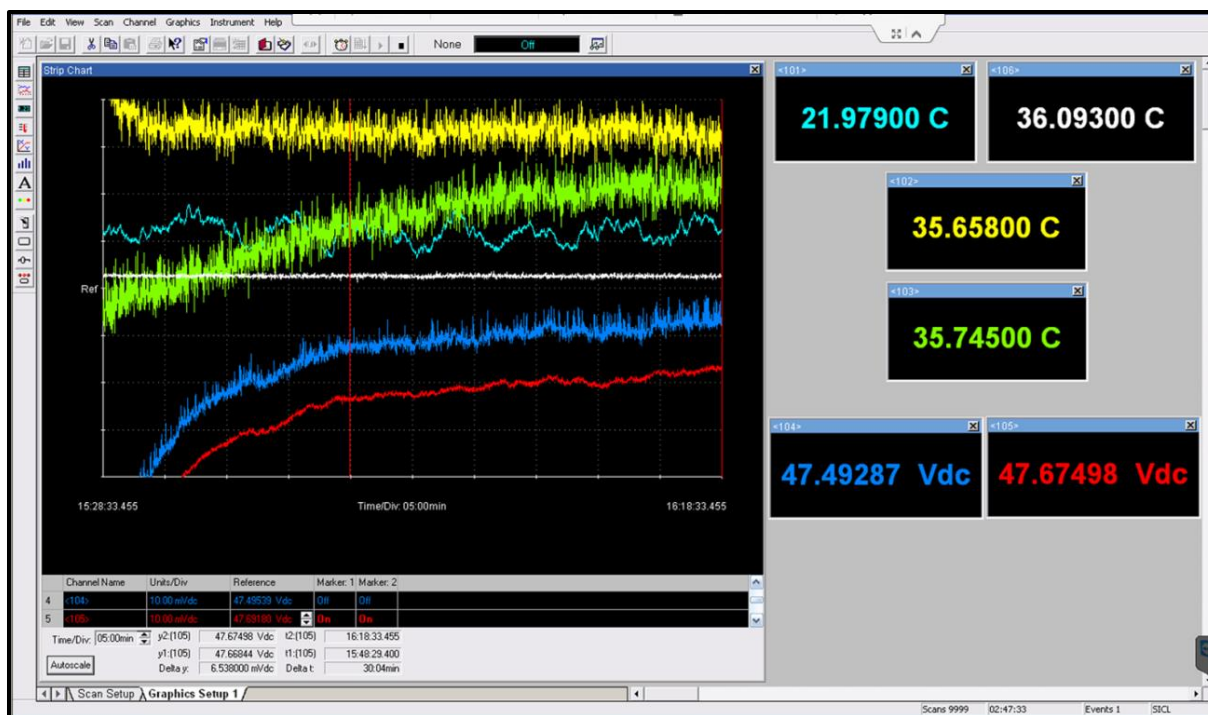


Figura 30. Proceso de estabilización de la desorción de gas metano a una temperatura promedio de 35°C.

La determinación de la capacidad de adsorción de gas depende directamente de la presión, a una temperatura específica, e implica el análisis de los datos recogidos a lo largo de la prueba experimental. Varios de estos parámetros se determinan en la muestra de carbón antes de sellar en la celda de muestra: masa de la muestra, el contenido de cenizas, capacidad de retención de humedad. La lista completa de los datos que deben ser registrados es el siguiente:

- Presión máxima de la prueba, teniendo en cuenta la media de la presión del depósito;
- Temperatura del baño, teniendo en cuenta la media de la temperatura del yacimiento;
- Volumen total de la celda de muestra;
- Volumen total de la celda de referencia;
- Volumen vacío en la celda de muestra, con la muestra de carbón;
- Masa de la muestra de carbón;
- Promedio del diámetro de las partículas de carbón;
- Contenido de cenizas de la muestra de carbón;
- Capacidad de retención de humedad de la muestra de carbón

Además, debemos calcular la densidad de carbón que influirá en varias pruebas experimentales y se expresa mediante la ecuación 2:

(Ecuación 2)

$$\rho_c = \frac{m_c}{V_{tt} - V_{tv}}$$

Dónde:

ρ_c = Densidad del carbón

m_c = Cantidad de masa del carbón, g;

V_{tt} = Volumen total, cm³;

V_{tv} = Volumen vacío, cm³.

Los datos experimentales se pueden determinar teniendo en cuenta los puntos finales de cada etapa de presión o el tiempo de comportamiento dependiente del experimento durante cada etapa de presión. En cada paso, los datos de presión son analizados por la aplicación de la ley de Boyle-Maryotte y teniendo en cuenta las relaciones de presión/volumen/temperatura para el metano (o una mezcla de gases) y el helio.

El helio debido a sus pequeñas moléculas y el comportamiento inerte se utiliza para calibrar todo el sistema antes de cada prueba de adsorción, y para determinar los volúmenes vacíos (volumen de la celda de referencia, el volumen de celda de muestra y el volumen vacío en la celda de muestra).

La Ecuación 3. Tiene la capacidad de cuantificar la relación para determinar el cambio mínimo en el almacenamiento de gas en los puntos finales de cada etapa de presión.

(Ecuación 3)

$$\Delta g_i = -32.0368 * \left(\frac{V_r}{m_c} * (B_{r2}^{-1} - B_{r1}^{-1}) + \frac{V_{va}}{m_c} * (B_{va2}^{-1} - B_{va1}^{-1}) \right)$$

Dónde:

Δg_i = cambio en la capacidad de almacenamiento de gas durante la etapa de presión, scf / ton

V_r = volumen de la celda de referencia, cm^3

V_{va} = volumen de la celda de la muestra, cm^3

m_c = masa de carbón, g

B_{r1}^{-1} = factor de volumen de formación de gas en la celda de referencia a la presión inicial, sin dimensiones.

B_{r2}^{-1} = factor de volumen de formación de gas en la celda de referencia a la presión final, adimensional

B_{va1}^{-1} = factor de volumen de formación de gas en la celda de la muestra a una presión inicial, sin dimensiones.

B_{va2}^{-1} = factor de volumen de formación de gas en la celda de la muestra a la presión final, sin dimensiones.

En consecuencia, es posible determinar la capacidad máxima del carbón para almacenar el gas por una función acumulativa de los pasos individuales de presión.

Ecuación 5 requiere un conjunto de correcciones en lo que se refiere a los cambios en el volumen de huecos debido a la evaporación de agua de la muestra de carbón, en la humedad de gas y en la pequeña presión parcial de helio, así como, correcciones en el factor de desviación de gas real (o factor de compresibilidad) del gas adsorbido para dar cuenta de un volumen muerto disminuyendo progresivamente con el aumento de la presión.

El factor de volumen de formación de gas es pertinente para determinar la capacidad de adsorción de gas: debe medirse al comienzo y al final de cada etapa de presión, tanto en las células de referencia y de muestra. El cálculo se realiza utilizando valores del factor de presión, temperatura y compresibilidad de cada gas, como sigue (Ecuación 4):

(Ecuación 4)

$$B = \frac{P_{sc}}{Z_{sc} * T_{sc}} * \frac{Z * T}{P}$$

Dónde:

B = factor de volumen de formación de gas, sin dimensiones

P_{sc} = presión en condiciones normales, psi

Z_{sc} = Factor de desviación de gas real en condiciones normales, sin dimensión

T_{sc} = Temperatura en condiciones normales, ° R

P = presión, psi

Z = Factor de desviación de gas real, sin dimensión

T = temperatura, ° R

La presión, la temperatura y el factor de desviación de gas real en las condiciones internacionales estándar tienen los siguientes valores:

$$Z_{sc} = 0,9982$$

$$T_{sc} = 403 \text{ K}$$

$$P_{sc} = 4 \text{ bar}$$

El procedimiento anterior es aplicable tanto a gases individuales como a mezclas de gases. Sin embargo, cuando se utilizan mezclas de gases, un problema adicional surge en relación con el cálculo del factor de compresibilidad. De hecho, los puntos críticos naturales para las mezclas de gases no están disponibles en la literatura, y por lo tanto deben ser calculadas como se muestra en las ecuaciones 5 y 6.

Kay (1936), propuso el uso de presiones críticas promedio y temperaturas para las mezclas que juegan el mismo papel que las presiones y las temperaturas esenciales para gases puros. Los cálculos se basan en la temperatura y la presión pseudocrítica (ecuaciones 5 y 6), que se obtiene como el punto crítico medio de los gases puros. Este procedimiento fue utilizado con éxito por Kay en el cálculo de las densidades de hidrocarburos, de una mezcla de gases (metano, etano, propano, dióxido de carbono, n - butano e isobutano) en diferentes volúmenes que convergen a un punto que corresponde a la

temperatura crítica y la pseudopresión. Los resultados del cálculo de la densidad del gas natural que se obtiene a partir del factor de compresibilidad y la composición química de la mezcla (ecuaciones 7 y 8).

(Ecuación 5)

$$\mathbf{T_{pc}} = (y_1 * T_{c1}) + (y_2 * T_{c2}) + (y_3 * T_{c3}) + (y_n * T_{cn}) = \sum_{i=1}^{\infty} (y_i * T_{ci})$$

(Ecuación 6)

$$\mathbf{P_{pc}} = (y_1 * P_{c1}) + (y_2 * P_{c2}) + (y_3 * P_{c3}) + (y_n * P_{cn}) = \sum_{i=1}^{\infty} (y_i * P_{ci})$$

Dónde:

T_{pc} = Temperatura pseudocrítica, ° K

P_{pc} = presión pseudocrítica, bar

y_i = fracción molar de los gases puros, adimensional

T_{ci} = temperatura crítica de los gases puros, ° K

P_{ci} = presión crítica de los gases puros, bar

(Ecuación 7)

$$\mathbf{\rho} = \frac{\mathbf{M * P * T_0}}{\mathbf{V_0 * P_0 * T}}$$

O alternativamente:

(Ecuación 8)

$$\mathbf{\rho} = \frac{\mathbf{P * M}}{\mathbf{z * n * R * T}}$$

ρ = Densidad del gas real, a una temperatura y presión específica, lb/cm³

M = masa molar de la mezcla, libras / mol

P = presión, psi

T = temperatura, ° R

P₀ = presión para el estado de los gases ideales, psi

T₀ = temperatura para el estado de los gases ideales, ° R

V₀ = volumen para el estado de los gases ideales, cm³

z = factor de compresibilidad, adimensional

n = número de moles, adimensional

R = constante molar de los gases, psi.cm³/(moles libra. ° R)

En cuanto a los cálculos indicados anteriormente, es importante señalar que los datos publicados en el Manual de Ingeniería de Gas Natural (Propiedades de los gases naturales y los hidrocarburos volátiles Líquidos 1959) demuestran que los resultados experimentales difieren de los calculados en un orden de unas pocas décimas de un porcentaje. En nuestra opinión, este hecho le da más apoyo al método mencionado anteriormente.

Los valores calculados por esta manera se utilizan en la práctica de la prospección de gas como el verdadero punto crítico para las mezclas de gases. Se utilizan para el cálculo de temperaturas y presiones (ecuaciones 9 y 10, respectivamente), combinadas con los datos de la figura 31, permiten calcular el factor de compresibilidad.

(Ecuación 9)

$$T_{pr} = \frac{T_{scell}}{T_{pc}}$$

(Ecuación 10)

$$P_{pr} = \frac{P_{scell}}{P_{pc}}$$

Dónde:

T_{pc} = Temperatura pseudocrítica, ° K

P_{pc} = presión pseudocrítica, bar

T_{pr} = temperatura pseudorreducido, adimensional

P_{pr} = presión pseudorreducido, sin dimensión

T_{scell} = temperatura en la celda de la muestra, ° K

P_{scell} = presión en la celda de la muestra, bar

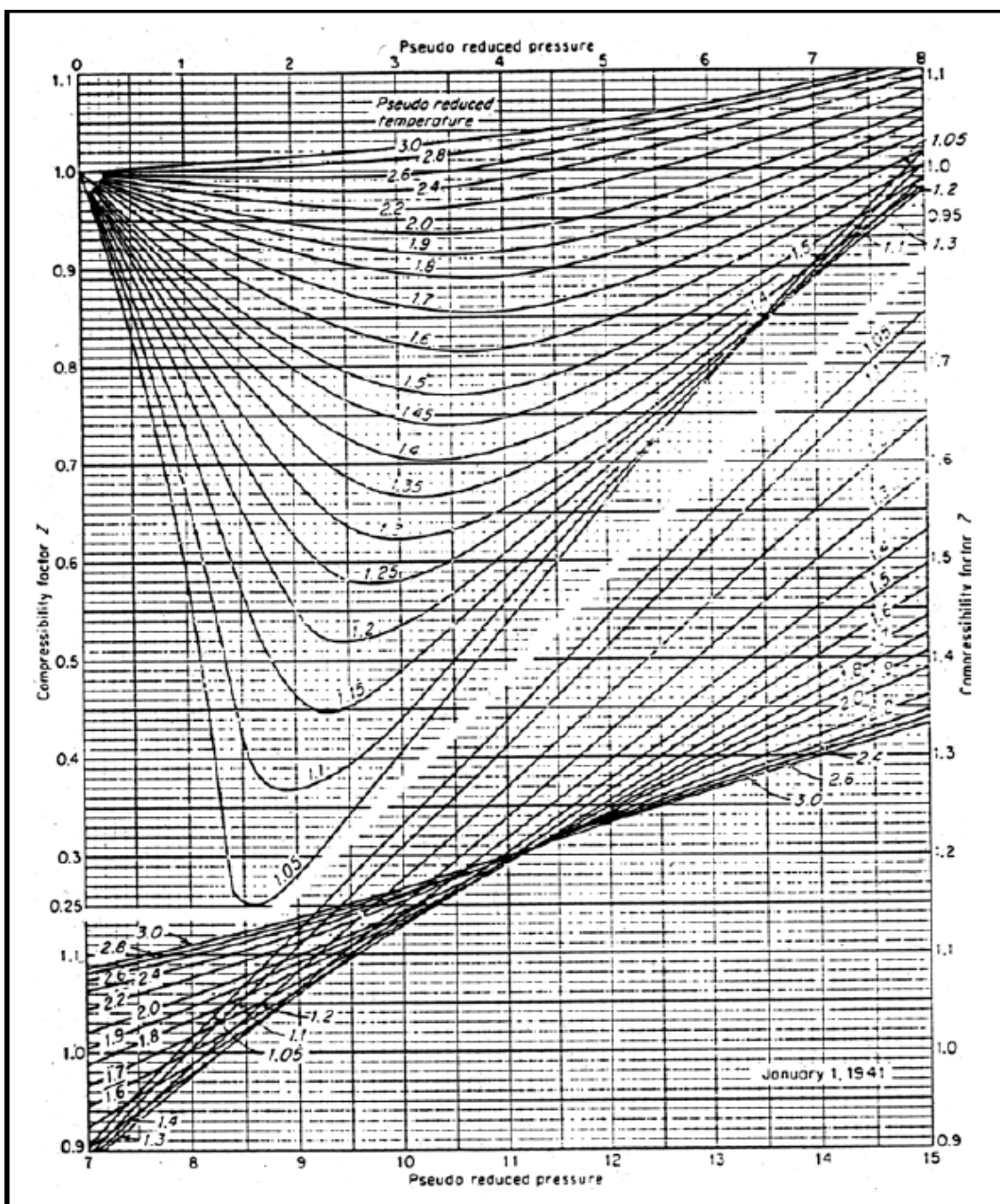


Figura 31. Factor natural de compresibilidad de los gases (Katz et al 1959).

El siguiente procedimiento consiste en la determinación de las constantes de Langmuir: Volumen Langmuir (VL) y Presión Langmuir (PL). Estos valores se obtienen mediante la proyección de un gráfico en el valor del volumen de gas adsorbido en cada etapa de presión dividida por la presión correspondiente frente a la misma presión.

Finalmente, el volumen de Langmuir, lo que corresponde a una interpretación física, se expresa por la inversa de una pendiente de la regresión lineal. La presión de Langmuir, que también corresponde a una interpretación física, se expresa a partir de la inversa de la constante b. Por lo tanto, la constante b se determina por la ecuación $\beta = (1/b \times VL)$ obtenido a partir de los datos disponibles en la figura 32.

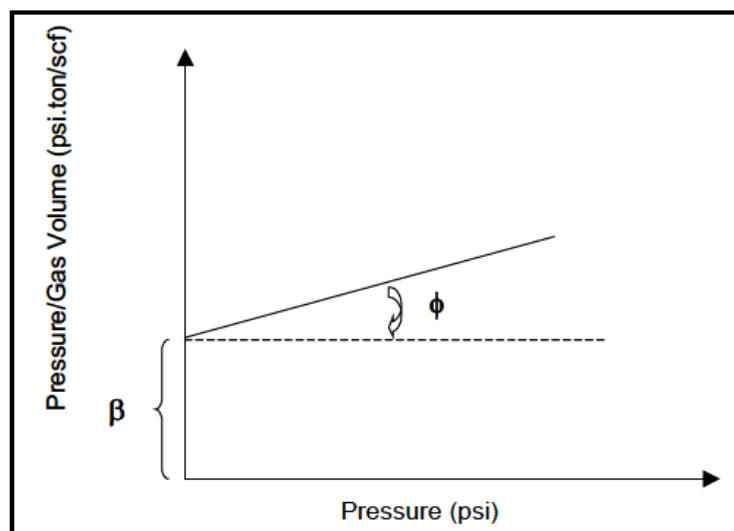


Figura 32. Esquema grafico de volumen de gas adsorbido vs presión.

Con el fin de que las constantes de Langmuir tienen una interpretación de significado físico, los datos de adsorción deben cubrir la gama de presiones muy bajas a muy altas presiones, donde se está alcanzando el límite de saturación. En muchos casos, estas constantes deben ser tratadas como nada más que constantes empíricas.

Como observación final, se debe mencionar que los resultados de las isothermas para la industria en términos de volumen de gas adsorbido se presentan actualmente en "libre de cenizas y en base seco" correspondiente a la parte de material sólido que compite con el gas para el mismo espacio en el carbón. Los cálculos son expresados por la (ecuación 11):

$$V_{(\text{DAF})} = \frac{V}{(1 - f_m)(1 - f_a)}$$

Dónde:

$V_{(\text{DAF})}$ = " libre de cenizas secas" volumen de gas adsorbido, scf / ton

f_m = fraccional ciento en peso de humedad, adimensional

f_a = fraccionada por ciento de cenizas peso, adimensional

El instrumento utilizado para la determinación de isothermas (adsorción/desorción de gas) (Figura 25) fue construido entre el Departamento de Física y el Departamento de Petrología y Geoquímica Orgánica de la Unidad de Geología de la Facultad de Ciencias de Porto Portugal (Lemos de Sousa et al 1999).

El instrumento fue idealizado sobre la base de las técnicas volumétricas que utilizan la capacidad de expansión de gas para llevar a cabo las mediciones de gas adsorbido. La determinación de los volúmenes está basada en la ley de Boyle - Mariotte para los gases ideales.

Como las isothermas de adsorción dependen dramáticamente de la temperatura, es necesario mantener todos los componentes del sistema a una temperatura constante por inmersión dentro de un baño de agua regulado con precisión la temperatura ± 0.1 °C, controlada electrónicamente por termopar T_1 . La temperatura de laboratorio durante los experimentos también debe ser controlado, así como la temperatura del baño.

El equipo consta de un grupo de diferentes válvulas (suministro; purga; conexión y seguridad), las tuberías para permitir el flujo de gas (esta tubería puede contener presiones de hasta 20 MPa = 2900.8 psi), Y dos celdas, la célula de referencia (donde la presión puede alcanzar 17.5 MPa = 2538.2 psi) y la celda de la muestra (donde la presión máxima puede alcanzar 7 MPa = 1015.3 psi).

El método implica que todos los resultados se calculan sobre la base de las determinaciones de volumen. La celda de referencia tiene un volumen de 100 cm^3 y la celda de la muestra un volumen de 200 cm^3 , que se miden sistemáticamente antes de comenzar cada prueba de isoterma de adsorción debido a las alteraciones mínimas inducidos por las condiciones de temperatura y presión de aire en el laboratorio.

Por otra parte, teniendo en cuenta la exactitud del método de todos los volúmenes se deben calcular con la precisión de 10^{-4} cm^3 . La temperatura de las celdas es controlada por los termopares (celda de referencia - T_2 , celda de muestra - T_3) para asegurar la estabilidad durante la prueba experimental. Donde la más pequeña variación de la temperatura implica un cambio en la presión de la celda.

Las presiones en la celda de referencia y celda de la muestra (P_1 y P_2) se controlan de forma independiente con transductores de presión de alta precisión.

Los datos de presión y temperatura se registran en tiempo real en otro ordenador con una tarjeta de adquisición de datos mediante 20 canales "módulo multiplexor inducido" asociada a un voltímetro digital con una resolución de $\pm 10 \mu\text{V}$. El sistema está preparado para recoger los datos cada segundo por lo tanto, esto permite tener un control perfecto de la prueba experimental.

7.- ANÁLISIS Y RESULTADOS

7.- ANÁLISIS Y RESULTADOS

Esta sección se encuentra conformada por los análisis implementados para la caracterización de nuestras rocas de estudio, llevando a cabo un control estricto de la metodología para obtener resultados confiables.

La caracterización general incluyó:

- 1.- El análisis elemental para la determinación de C, H, O, N, y S.
- 2.- Análisis petrográfico para determinar el tipo de materia orgánica
- 3.- Pirolisis Rock-Eval^{®6} para conocer el potencial de generación de hidrocarburos,
- 4.- Isotermas de Adsorción/Desorción de gas para determinar la capacidad de almacenamiento de gas.

Los análisis primarios (humedad y cantidad de ceniza) fueron realizados en los laboratorios del Servicio Geológico Mexicano - Centro Experimental Chihuahua. El análisis elemental (C, H, O, N y S) y petrográfico fue efectuado en los laboratorios de la Université de Lorraine en Nancy, Francia. La Pirolisis Rock-Eval^{®6} se llevó a cabo en la Université de Lausana, Suiza, para determinar el potencial petrolífero.

Los ensayos de adsorción/desorción, parte central de nuestro trabajo de estudio, fueron implementados en los laboratorios de la Faculdade de Ciencia e Tecnologia de la Universidade Fernando Pessoa en Porto, Portugal.

Las técnicas analíticas utilizadas durante esta etapa, se efectuaron con el objetivo principal de determinar el potencial de almacenamiento y recuperación de gas en el carbón y *Shale gas*, de las cuencas de Sabinas y Chihuahua. Además de interpretar su relación con respecto a la producción de hidrocarburos.

7.1.- MUESTREO

Para la obtención de las rocas de los campos de estudio se realizó una campaña de muestreo a cargo del Servicio Geológico Mexicano (SGM), obteniendo un conjunto de 50 muestras de carbón y *Shale gas*. Todas estas divididas entre las cuencas de Sabinas y Chihuahua. En la figura 33, se ilustra la localización del total de las muestras obtenidas en las cuencas de Sabinas (puntos verdes) y de Chihuahua (puntos rojos).

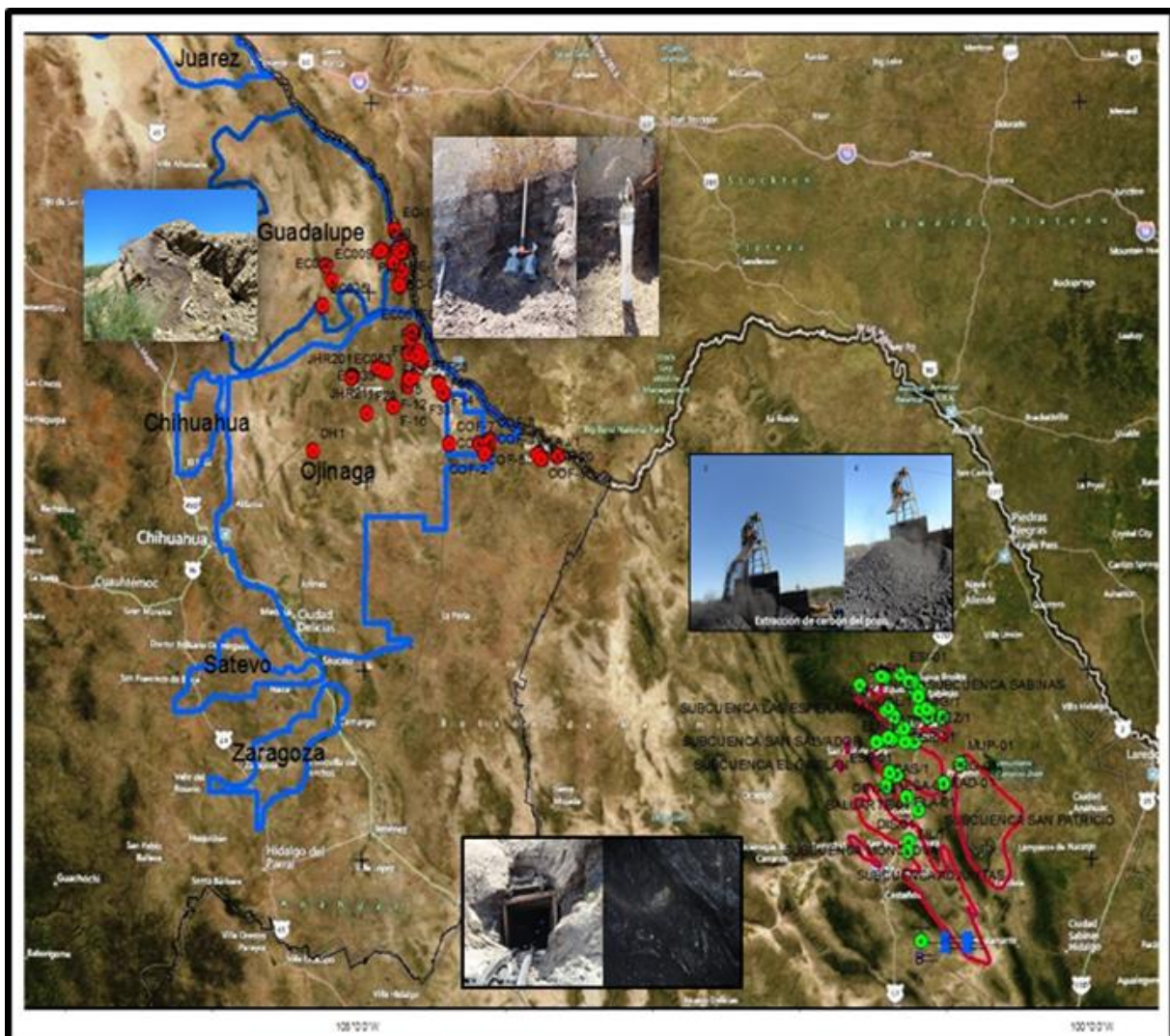


Figura 33. Localización de las muestras de las cuencas de Sabinas y Chihuahua.

Del total de las muestras, considerando el análisis elemental, fueron seleccionadas solamente 23 muestras de carbón de la Cuenca de Sabinas y 27 muestras de *Shale gas* de la Cuenca de Chihuahua. Las coordenadas y la Formación de origen de las muestras estudiadas se presentan en las tablas 4 y 5.

Tabla 4. Ubicación de las muestras de la cuenca de Sabinas.

No.	MUESTRA	X	Y	SUB CUENCA	FM.
1	MEZ-01	292271	3077177	Sabinas	Olmos
2	JUN 1 Y 2	262923	3097913	Sabinas	Olmos
3	MINA EL ALAMO	263417	3096510	Sabinas	Olmos
4	POZO SARALI	283069	3092926	Sabinas	Olmos
5	ALDINO	270211	3073126	Sabinas	Olmos
6	MUPO-01	314101	3044473	San Patricio	Olmos
7	POZO-18	280002	3094000	Sabinas	Olmos
8	NAR-01	261976	3097209	Sabinas	Olmos
9	POZO FLOR	266788	3060053	Saltillo-Lampacitos	Olmos
10	PRG-01	302245	3032910	Saltillo-Lampacitos	Olmos
11	STD-01	265888	3060833	Saltillo-Lampacitos	Olmos
12	EL AGUILA	283108	3093663	Sabinas	Olmos
13	ALPHA-01	292614	3071999	Sabinas	Olmos
14	DIS-01	277797	2999251	Las Adjuntas	Olmos
15	OBAY-01	265554	3040589	Saltillo-Lampacitos	Olmos
16	GAL-01	286947	3076834	Sabinas	Olmos
17	OAS-01	246780	3092211	Las Esperanzas	Olmos
18	BALUARTE	284460	3018176	Baluarde	Olmos
19	TITA-01	275972	3066500	Sabinas	Olmos
20	CLOETE	283456	3089825	Sabinas	Olmos
21	ELB-01	264355	3076834	Sabinas	Olmos
22	FC-01	261976	3097209	Sabinas	Olmos
23	ESB-01	257708	3058429	Saltillo-Lampacitos	Olmos

No. = **Numero** de la muestra, MUESTRA = Nombre de la muestra, X = Coordenadas (este) en proyección UTM, Y = Coordenadas (norte) en proyección UTM, SUB-CUENCA = Nombre de la Sub-cuenca, FM. = Formación de la que procede la muestra.

Tabla 5. Ubicación de las muestras de la cuenca de Chihuahua.

No.	MUESTRA	X	Y	SUB CUENCA	FM.
1	ING-1	576934	3230955	Ojinaga	San Carlos
2	JAS-7	552097	3260215	Ojinaga	San Carlos
3	JAS-9	548746	3265974	Ojinaga	San Carlos
4	LAJ-1	619058	3223283	Ojinaga	San Carlos
5	JASO-1	538077	3278147	Ojinaga	San Carlos
6	JASO-2	534474	3279768	Ojinaga	San Carlos
7	JASO-3	535924	3282290	Ojinaga	San Carlos
8	JASO-4	533109	3282027	Ojinaga	San Carlos
9	JASO-5	548179	3266242	Ojinaga	San Carlos
10	PI-01	552460	3260058	Ojinaga	San Carlos
11	PI-04	508338	3342695	Ojinaga	Ojinaga
12	PI-05	508354	3342676	Ojinaga	Ojinaga
13	PI-06	508369	3342677	Ojinaga	Ojinaga
14	PI-02	508736	3343048	Ojinaga	Ojinaga
15	COF-1	580439	3225622	Ojinaga	San Carlos
16	COF-2	580439	3225622	Ojinaga	San Carlos
17	COF-3	583669	3233493	Ojinaga	San Carlos
18	COF-5	576938	3230956	Ojinaga	San Carlos
19	COF-6	556261	3230763	Ojinaga	San Carlos
20	COF-12	617154	3226038	Ojinaga	San Carlos
21	COF-13	617154	3226038	Ojinaga	San Carlos
22	COF-14	617231	3225985	Ojinaga	San Carlos
23	COF-16	616252	3225346	Ojinaga	San Carlos
24	COF-17	619137	3223329	Ojinaga	San Carlos
25	COF-18	619137	3223329	Ojinaga	San Carlos
26	COF-19	619077	3223303	Ojinaga	San Carlos
27	COF-20	619077	3223303	Ojinaga	San Carlos

No. = Número de la muestra, MUESTRA = Nombre de la muestra, X = Coordenadas (este) en proyección UTM, Y = Coordenadas (norte) en proyección UTM, SUB-CUENCA = Nombre de la Sub-cuenca, FM. = Formación de la que procede la muestra.

7.2.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para llevar a cabo el estudio de las rocas muestreadas se utilizaron las siguientes técnicas:

- Análisis inmediato, (humedad, ceniza, carbón fijo).
- Análisis elemental (CHONS).
- Análisis petrográfico (reflectancia de vitrinita y determinación de macerales en porcentaje).
- Análisis Rock Eval®6, (*Bulk Rock*).

Estas técnicas permitieron estimar la composición petrográfica y la madurez del kerógeno en nuestras muestras de estudio, el potencial de hidrocarburos libres y el potencial residual de la roca. A partir de la caracterización de estas muestras, se permitió conformar una base de datos con el objetivo de analizar el comportamiento de estas muestras en el sistema petrolero.

7.2.1.-ANÁLISIS INMEDIATO Y ELEMENTAL

El análisis elemental es un método utilizado para determinar el origen del kerógeno por medio de las proporciones de su composición elemental: carbono, hidrógeno y oxígeno. Este análisis resulta sensible a la proporción de humedad y materia mineral en la muestra.

Para la determinación del origen del kerógeno por el método químico, este se debe complementar con el análisis petrográfico de cada muestra, con el fin de identificar las posibles mezclas de kerógeno de diferente origen y poder definir los ambientes de depósito que permitieron la preservación del kerógeno en las rocas de estudio.

El resultado del análisis corresponde a un balance de masa considerando la evolución térmica del kerógeno con el enterramiento. Es decir su transformación diagenética con respecto a la temperatura y el tiempo. Los resultados del análisis elemental, son comúnmente interpretados en base atómica por medio del diagrama Van Krevelen. Evidentemente, estos datos deben ser presentados en base libre de humedad y de ceniza. Estos datos se presentan en la Tablas 6 y 7, para la Cuenca de Sabinas y Chihuahua respectivamente.

Tabla 6. Análisis Inmediato y Elemental para las muestras de la cuenca de Sabinas

MUESTRA	% Cza	% Hum	% C	% H	% O	% N	% S
MEZ-01	23.08	0.77	66.045	3.975	3.3	1.235	0.59
JUN 1 Y 2	16.54	0.59	72.24	4.24	3.935	1.175	0.3
MINA EL ALAMO	15.28	0.74	73.145	4.53	3.79	1.195	1.62
POZO SARALI	24.14	0.61	62.43	4.09	4.42	1.12	4.62
ALDINO	16.68	0.37	72.625	4.19	3.385	1.215	0.33
MUPO-01	17.61	0.39	69.04	4.3	3.455	1.35	1.54
POZO-18	24.54	1.63	61.785	3.955	6.81	1.085	1.455
NAR-01	14.35	1.18	73.7	4.35	3.82	1.215	0.53
POZO FLOR	14.77	0.53	73.26	4.075	2.595	1.2	<0,05
PRG-01	17.7	0.7	69.92	4.135	3.19	1.255	1.685
STD-01	21.65	1.26	64.94	3.985	3.6	0.96	1.27
EL AGUILA	23.19	1.18	63.615	4.25	4.445	1.105	0.91
ALPHA-01	20.83	-1.12	66.06	4.03	2.82	1.04	0.19
DIS-01	15.87	0.56	70.21	3.745	2.795	0.975	<0,05
OBAY-01	35.23	0.2	49.38	3.61	7.725	0.725	3.77
GAL-01	20.09	0.62	66.865	4.245	2.585	1.01	<0,05
OAS-01	15.13	0.99	74.095	4.025	2.9	0.95	1.53
BALUARTE	41.78	1.51	42.12	3.005	3.925	0.78	1.485
TITA-01	26.16	1.19	62.36	3.74	4.79	1.01	0.975
CLOETE	18.58	1.52	66.7	4.285	4.335	1.14	3.175
ELB-01	35.12	1.1	54.825	3.28	3.945	0.875	1.62
FC-01	24.26	1.12	64.53	3.915	3.95	1.055	0.825
ESB-01	10.5	-0.71	74.975	4.205	2.855	1.095	0.605

MUESTRA - Nombre de la Muestra, % Cza - Porcentaje de Ceniza, % Hum - Porcentaje de Humedad, % C - Porcentaje de Carbono, % H - Porcentaje de Hidrógeno, % O - Porcentaje de Oxígeno, % N - Porcentaje de Nitrógeno, % S - Porcentaje de Azufre.

Tabla 7. Análisis Inmediato y Elemental para las muestras de la cuenca de Chihuahua

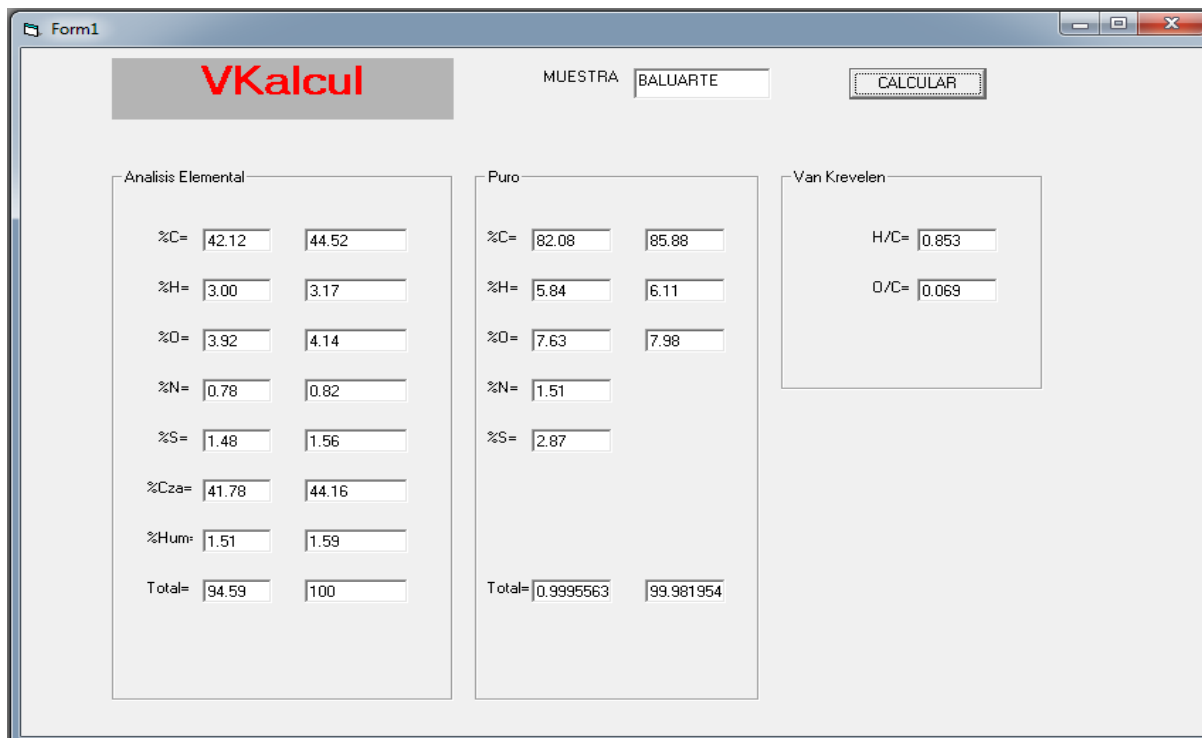
MUESTRA	% Cza	% Hum	% C	% H	% O	% N	% S
ING-1	37.04	13.07	32.26	2.22	20.04	0.71	1.33
JAS-7	51.42	8.81	20.735	2.145	0.05	0.62	2.155
JAS-9	81.26	7.93	2.57	1.075	8.18	0.165	1.01
LAJ-1	71.54	8.65	8.79	1.52	7.72	0.315	<0,05
JASO-5	83.52	5.82	5.01	1.055	8.855	<0,05	<0,05
JASO-1	75.1	4.54	9.325	0.965	10.725	0.37	<0,05
JASO-2	84.51	3.02	6.095	0.91	6.78	<0,05	<0,05
JASO-3	71.08	5.3	11.905	1.235	14.21	0.13	<0,05
JASO-4	82.12	5.4	6.28	1.07	9.285	<0,05	<0,05
PI-01	93.45	0.34	5.105	0.47	3.22	<0,05	<0,05
PI-04	78.23	0.94	7.06	0.375	13.66	<0,05	<0,05
PI-05	81.91	1.08	6.305	0.405	10.78	<0,05	<0,05
PI-06	84.19	1.25	5.62	0.42	8.59	<0,05	<0,05
PI-02	79.56	1.04	7.445	0.38	11.27	<0,05	<0,05
COF-1	53.05	9.49	21.645	1.33	8.71	0.47	0.69
COF-2	32.8	12.03	43.905	2.115	14.715	0.84	0.78
COF-3	53.53	13.43	21.73	1.105	9.58	0.48	0.81
COF-5	39.17	16.8	18.925	1.39	14.58	0.53	0.68
COF-6	9.78	21.97	59.535	3.525	21.26	1.82	<0,05
COF-12	73.62	6.74	5.605	0.71	7.035	0.345	<0,05
COF-13	67.08	7.32	8.985	1.175	8.51	0.355	<0,05
COF-14	75.32	10.58	0.355	1.06	8.345	0.21	<0,05
COF-16	80.21	6.34	0.81	0.575	6.205	0.36	<0,05
COF-17	72.43	8.54	6.1	1.07	8.59	0.275	<0,05
COF-18	77.9	10.77	2.285	1.14	7.255	<0,05	<0,05
COF-19	37.68	12.29	16.765	1.76	14.67	0.51	<0,05
COF-20	57.59	10.82	10.285	1.445	11.21	0.385	<0,05
TOF-10	58.05	3.16	27.95	2.03	6.985	0.51	<0,05

MUESTRA - Nombre de la Muestra, % Cza - Porcentaje de Ceniza, % Hum - Porcentaje de Humedad, % C - Porcentaje de Carbono, % H - Porcentaje de Hidrógeno, % O - Porcentaje de Oxígeno, % N - Porcentaje de Nitrógeno, % S - Porcentaje de Azufre.

Dado que algunas veces los elementos carbono, hidrógeno y oxígeno no provienen de la materia orgánica, se puede generar un error en la evaluación de la composición elemental (por ejemplo cuando se encuentran presentes en la muestra minerales carbonatados). Por ello una de las primeras consideraciones en el análisis elemental es la corrección de la interacción de la humedad y de la materia mineral.

En nuestro caso, para llevar a cabo la preparación de las muestras, se utilizaron ataques ácidos para la decarbonatación mineral, eliminando así los carbonatos presentes en nuestras muestras de estudio. Así mismo y posterior a la obtención de los resultados del análisis elemental, se procedió a la corrección numérica, considerando ponderalmente, la humedad y la ceniza.

Las correcciones numéricas son ponderadas con respecto a la humedad y a la materia mineral y sobre todo, a nivel del oxígeno, cuando el kerógeno está presente en la muestra en pequeña cantidad. Para efectuar las correcciones se utilizó un programa informático desarrollado en la plataforma Microsoft® Visual Basic 6 (Figura 34).



The screenshot shows a software window titled 'Form1' with the 'VKalcul' logo. The sample name 'MUESTRA BALUARTE' is entered in a text box, and a 'CALCULAR' button is visible. The interface is divided into three main sections: 'Análisis Elemental', 'Puro', and 'Van Krevelen'. Each section contains input fields for various elements and their percentages.

Element	Value 1	Value 2
%C=	42.12	44.52
%H=	3.00	3.17
%O=	3.92	4.14
%N=	0.78	0.82
%S=	1.48	1.56
%Cza=	41.78	44.16
%Hum=	1.51	1.59
Total=	94.59	100
Puro		
%C=	82.08	85.88
%H=	5.84	6.11
%O=	7.63	7.98
%N=	1.51	
%S=	2.87	
Total=	0.9995563	99.981954
Van Krevelen		
H/C=	0.853	
O/C=	0.069	

Figura 34. Interface del programa para normalizar ponderalmente los porcentajes de carbono, hidrógeno y oxígeno del kerógeno

Este programa informático, permite estimar los porcentajes de carbono, hidrógeno y oxígeno del kerógeno en base pura.

Una vez que se realizaron las correcciones, el programa permite calcular las relaciones H/C y O/C para poder hacer una representación en un diagrama de tipo Van Krevelen (Figura 35) para la Cuenca de Sabinas y (Figura 36) para la Cuenca de Chihuahua.

De los resultados de la figura 35, (diagrama Van Krevelen), se puede observar que las muestras de la Cuenca de Sabinas, se localizan sobre la parte superior de la rama evolutiva correspondiente al kerógeno tipo III, misma que corresponde a la familia de los carbones, encontrándose estos principalmente en la etapa de la catagénesis.

Esta interpretación, nos permite identificar que las muestras utilizadas en este trabajo, se encuentran ubicadas en la ventana del aceite, siendo así factibles para llevar a cabo el procedimiento de adsorción.

De los resultados de la figura 36, (diagrama Van Krevelen) las muestras de la Cuenca de Chihuahua, se ubican en la rama evolutiva correspondiente a kerógeno tipo III, encontrándose predominantemente en la etapa inicial de la diagénesis y en camino evolutivo hacia la catagénesis.

Claramente se puede observar que una porción de las muestras, se ubican fuera de las líneas representativas del Kerógeno Tipo III, lo que indica que se trata de una mezcla de diferentes kerógenos, debido a los cambios transicionales en el ambiente de sedimentación de la materia orgánica a lo largo de la Cuenca de Chihuahua.

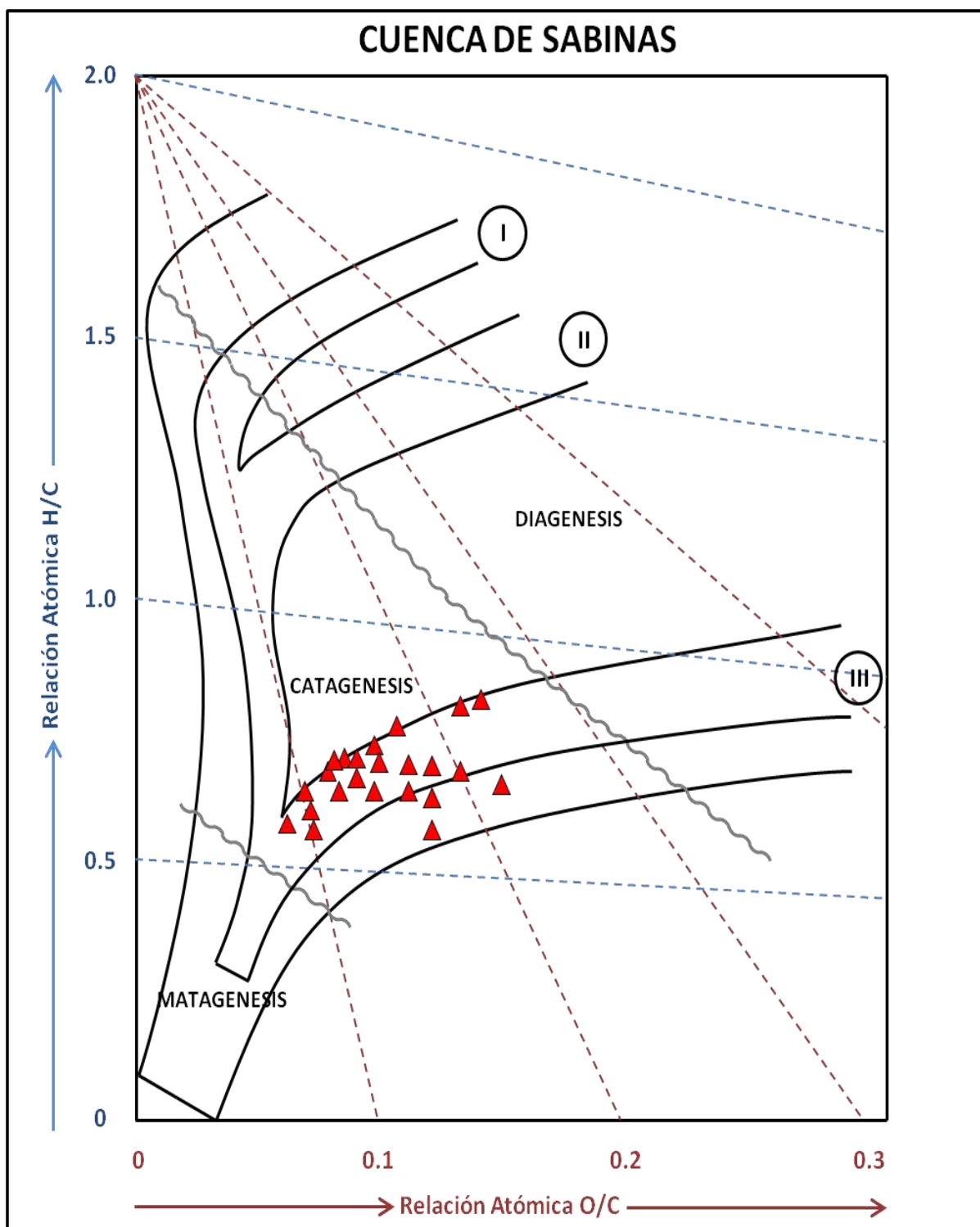


Figura 35. Relaciones H/C y O/C corregidas de la ceniza y la humedad tomando en consideración la composición maceral inicial, para la Cuenca de Sabinas.

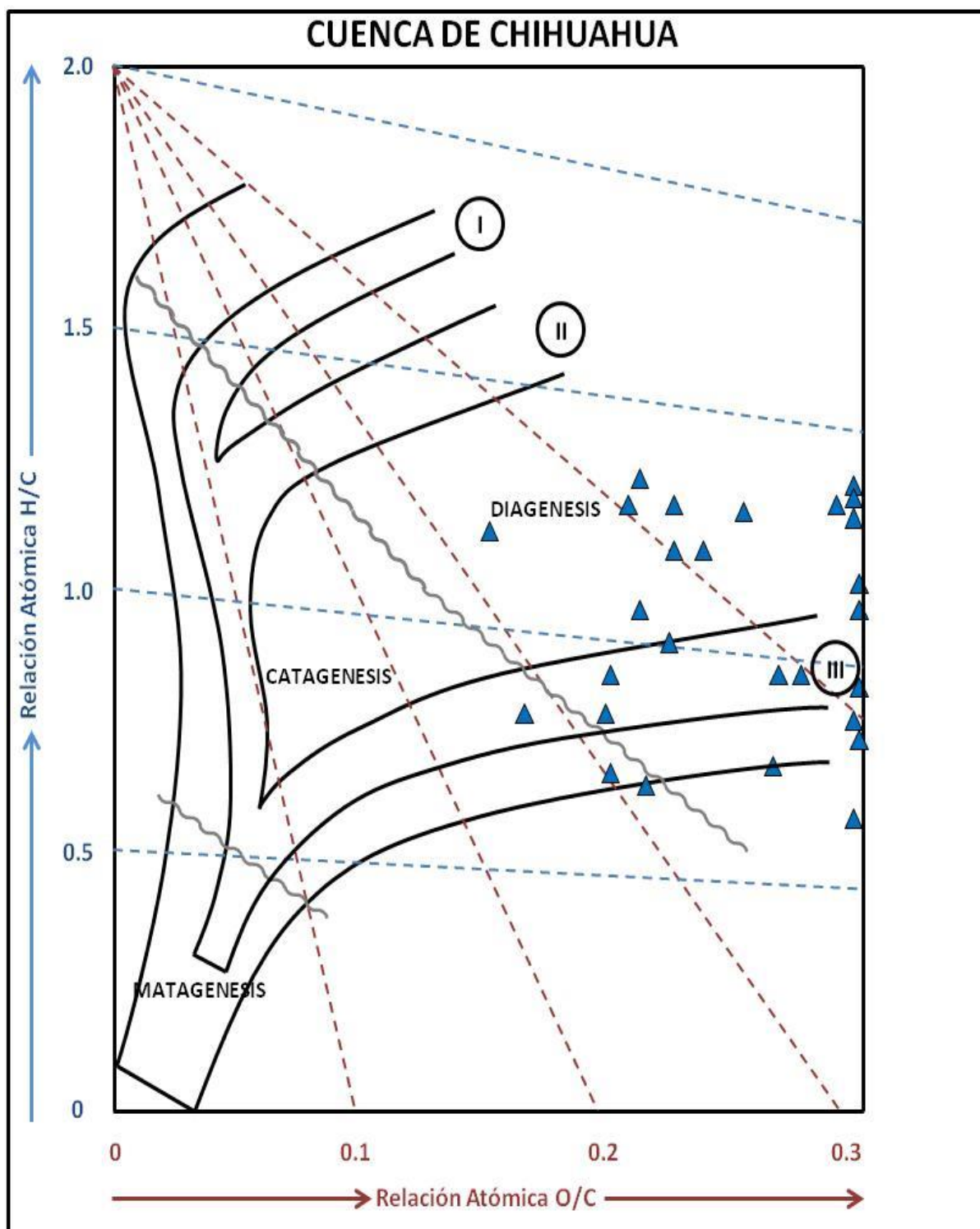


Figura 36. Relaciones H/C y O/C corregidas de la ceniza y la humedad tomando en consideración la composición maceral inicial, para la Cuenca de Chihuahua.

Para verificar que las concentraciones elementales han sido corregidas, se comparan los resultados de la composición elemental con los análisis Rock-Eval®6 (*Bulk Rock*) y los de composición maceral. Esto permite conocer si las interpretaciones de la composición química elemental corresponden con la cantidad de kerogeno estimado y de su composición petrográfica.

En los resultados de la composición maceral teórica, las cantidades de oxígeno suelen modificarse debido a la dificultad que presentan en la evaluación, especialmente cuando se tiene mucha ceniza y humedad.

7.2.2.- ANÁLISIS PETROGRÁFICO

Los resultados de los análisis de reflectancia de la vitrinita fueron realizados en los laboratorios del Instituto Nacional del Carbón (INCAR), en Oviedo, España, y en los laboratorios de petrografía del centro experimental Chihuahua del Servicio Geológico Mexicano.

La metodología y el procedimiento utilizado para las mediciones de reflectancia de la vitrinita están estandarizados en la norma ISO 7404-5 (2009) y ASTM D2798-09a (ASTM, 2010c) normas específicas de carbones, y bajo estas normas se realizó la determinación de reflectancia en vitrinitas.

Los valores de reflectancia obtenidos, se determinaron como reflectancia aleatoria o random, (R_o , %), que es la reflectancia de una partícula en la orientación en la que se encuentra, para este trabajo se tomaron en cuenta de 100 a 150, mediciones por muestra en carbones representadas en histogramas (ANEXO 11.1), y entre 50 y 100 mediciones en muestras de *Shale gas* (ANEXO 11.2).

La reflectancia de la vitrinita se correlaciona directamente con otros parámetros físico-químicos como el rango/madurez y puede proporcionar el verdadero estado de madurez alcanzado por la materia orgánica.

En este trabajo de tesis, los valores de reflectancia utilizados, fueron corroborados en un trabajo anterior (De la O Burrola 2013), principalmente con parámetros geoquímicos obtenidos de resultados de Pirolisis Rock-Eval®6 (*Bulk Rock*), T_{max} y con resultados obtenidos de los análisis elementales, relación atómica H/C y O/C.

Las tablas 8 y 9 se muestran los resultados petrográficos de las muestras en las cuencas de Sabinas y Chihuahua respectivamente, los cuales pueden ser interpretados en conjunto a los diagramas de Van Krevelen representados en la sección 7.2.1.

Tabla 8. Análisis Petrográfico de las muestras de la Cuenca de Sabinas

MUESTRA	Tipo MO	% MO	% Ro	% Vitrinita	% Liptinita	% Inertinita
MEZ-01	III	84.02	1.13	73.1	3.4	23.3
JUN 1 Y 2	III	90.06	1.15	80.5	1.3	18
MINA EL ALAMO	III	90.63	1.05	86	5.5	8.4
POZO SARALI	III	80.51	1	86.2	3.5	10.2
ALDINO	III	96.9	1.25	59.1	0.6	40.2
MUPO-01	III	92.62	0.95	70.1	1.8	28
POZO-18	III	86.82	1	69.4	1.3	29.2
NAR-01	III	97.63	1.08	64.7	0.7	34.5
POZO FLOR	III	97.35	1.2	52.9	0.5	46.5
PRG-01	III	92.55	1.05	65.3	0.5	34.1
STD-01	III	86.92	1.2	71.2	0.1	28.5
EL AGUILA	III	85.16	0.95	88.3	0.3	11.2
ALPHA-01	III	85.13	1.45	78.6	0.3	20.9
DIS-01	III	90.53	1.16	50.1	1.4	48.3
OBAY-01	III	66.29	0.8	91	7.2	1.7
GAL-01	III	83.38	1.1	90.6	4.4	4.8
OAS-01	III	93.13	1.53	53.7	5	41.1
BALUARTE	III	55.36	1.35	89.9	7.7	2.2
TITA-01	III	80.93	1.18	64.7	5.7	29.5
CLOETE	III	85.99	0.95	89.1	0.6	10.2
ELB-01	III	72.08	1.23	68.9	0.7	30.3
FC-01	III	81.42	1.25	76.8	3.9	19.1
ESB-01	III	92.21	1.3	78.4	0.6	20.8

Tipo MO - Tipo de Materia Orgánica, % MO - % de Materia orgánica, % Ro - Poder reflector de la Vitrinita, %Vitrinita - Porcentaje de Vitrinita, %Liptinita - Porcentaje de Liptinita, %Inertinita - Porcentaje de Inertinita.

El análisis petrográfico bajo el microscopio nos permitió identificar los grupos macerales presentes en nuestras rocas de estudio (Anexo 11.3), siendo la vitrinita el principal maceral. La fluorescencia nos permitió además verificar el grado de evolución térmica, situándose esta en la ventana de la generación de hidrocarburos, ubicándose esta principalmente en la ventana del aceite (Figura 37).

Así mismo, se puede observar claramente que la vitrinita se encuentra en fase de expulsión de aceite. Este fenómeno se puede observar no solamente en una muestra rica en Liptinita, sino también en aquellos que poseen una riqueza considerable en inertinita (porosidad).

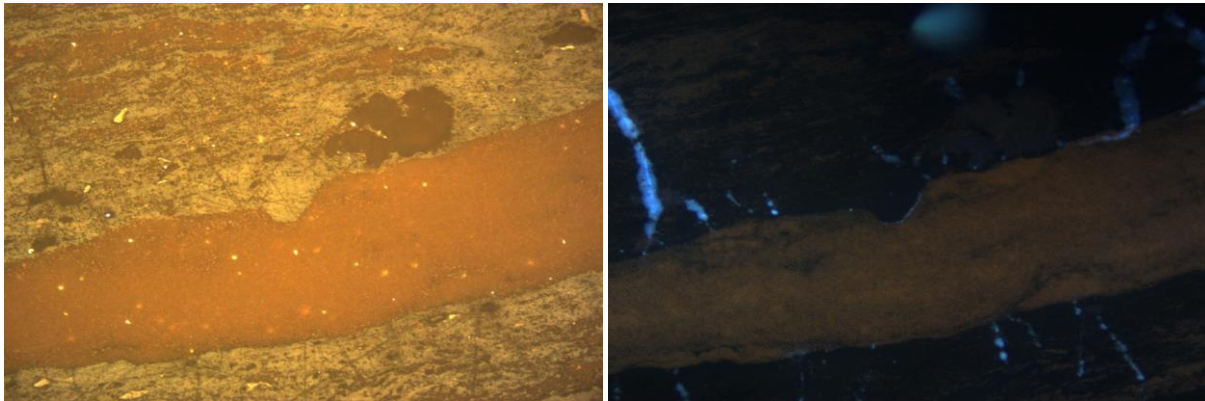


Figura 37. Fotografías A en luz reflejada y B en luz fluorescente de la muestra MUPO-01 de la Cuenca de Sabinas.

Tabla 9. Análisis Petrográfico de las muestras de la Cuenca de Chihuahua

MUESTRA	Tipo MO	% MO	% Ro	% Vitrinita	% Liptinita	% Inertinita
ING-1	III	44.76	0.32	65.9	0.8	33.1
JAS-7	III	28.74	0.298	98.7	0.4	0.7
JAS-9	III	4.54	0.2	0	0	0
LAJ-1	III	12.79	0.2	0	0	0
JASO-5	III	7.59	0.2	0	0	0
JASO-1	III	13.15	0.207	0	0	0
JASO-2	III	8.83	0.2	0	0	0
JASO-3	III	17.15	0.2	0	0	0
JASO-4	III	8.8	0.214	0	0	0
PI-01	III	10.29	0.434	70.3	3.9	25.7
PI-04	III	10.44	0.237	23	5.7	71.2
PI-05	III	8.72	0.319	67	4.5	28.3
PI-06	III	8.04	0.245	95.8	2.8	1.2
PI-02	III	10.83	0.267	28	0.6	71.2
COF-1	III	31.69	0.24	59	0.7	40.2
COF-2	III	60.75	0.362	23.1	0.7	76
COF-3	III	32.41	0.235	25.5	0.4	73.9
COF-5	III	28.22	0.207	69.4	3.9	26.6
COF-6	III	84.33	0.286	35.3	9.1	55.4
COF-12	III	8.08	0.231	80.6	8.8	10.5
COF-13	III	13.1	0.2	0	0	0
COF-14	III	11.75	0.2	0	0	0
COF-16	III	10.11	0.2	0	0	0
COF-17	III	10.41	0.2	0	0	0
COF-18	III	4.65	0.2	0	0	0
COF-19	III	23.43	0.23	0	0	0
COF-20	III	13.93	0.256	0	0	0

Tipo MO - Tipo de Materia Orgánica, % MO - % de Materia orgánica, % Ro - Poder reflector de la Vitrinita, %Vitrinita - Porcentaje de Vitrinita, %Liptinita - Porcentaje de Liptinita, %Inertinita - Porcentaje de Inertinita.

El análisis petrográfico bajo el microscopio nos permitió identificar los grupos macerales presentes en nuestras rocas de estudio procedentes de la Cuenca de Chihuahua (Anexo 11.4), siendo la inertinita el principal maceral (Figura 38). La fluorescencia nos permitió además conocer la ventana de la generación de hidrocarburos, ubicándose también para esta cuenca principalmente en la ventana del aceite.

Estas observaciones fueron encontradas también en las muestras que se encuentran en el diagrama de Van Krevelen, antes de la catagénesis.

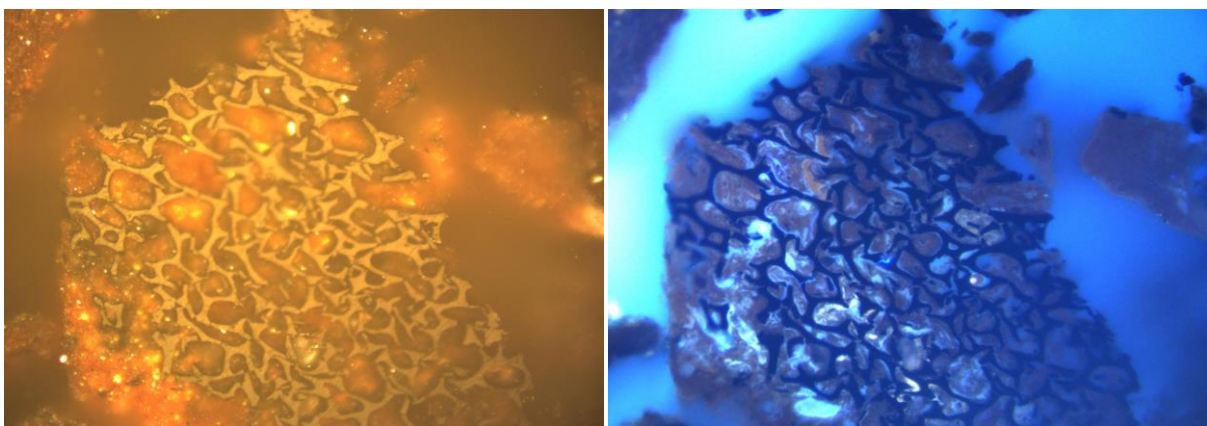


Figura 38. Fotografías A en luz reflejada y B en luz fluorescente de la muestra LAJ-01 de la Cuenca de Chihuahua.

7.2.3.-ANÁLISIS ROCK-EVAL®6

La pirolisis Rock-Eval®6 es un análisis que provee información para evaluar el potencial, la madurez y el tipo de rocas generadoras en diferentes cuencas sedimentarias (Espitalié et al., 1986; Lafargue et al., 1998). Esta técnica utiliza una pequeña fracción de roca (100 mg roca o 20 mg para el caso del carbón) y la calienta a una temperatura programada entre 180 y 600 °C en una atmósfera inerte de helio. Los parámetros que se derivan de este método, corresponden al COT, IH, IO, Tmax y principalmente los Picos S1, S2 y S3.

Algunas veces la pirolisis Rock-Eval®6 ha producido resultados inconsistentes y anómalos en carbones debido a su alto contenido de materia orgánica, ya que la cantidad de sus productos en la pirólisis pueden estar fuera del rango lineal del detector de ionización de llama (FID). Por esto Bostick y Daws,

(1994) y Behar et al., (2001), recomiendan utilizar muestras más pequeñas (10-30 mg) para carbones y (50-70 mg) para rocas. Sin embargo, esta técnica resulta más precisa que análisis elemental cuando las muestras tienen un alto contenido en materia mineral.

Peters (1986) infiere que el Rock-Eval puede sobre estimar el potencial generador de hidrocarburos en algunos carbones y sugiere que éste se determina mejor a partir del análisis elemental y petrografía. Por otra parte, Boudou et al., (1994) sugiere que para carbones de bajo rango (<0.5% Ro), el índice de hidrógeno es subestimado debido a una supresión de grupos oxígeno de la señal del FID durante el análisis Rock-Eval.

El incremento en el índice de calidad (IQ) y de hidrógeno (IH) es una característica bien conocida de las secuencias carboníferas cuando aumenta la madurez de la MO terrestre (Durand y Paratte, 1983; Sykes y Snowdon, 2002). Durand y Paratte, (1983) atribuyen este incremento en IH a una decarboxilación, que aumenta relativamente el hidrógeno con respecto al carbono.

Sin embargo diferentes análisis elementales (H/C) contradicen esta hipótesis de incremento de hidrógeno con respecto a carbono. Killops et al., (1994), realiza un buen debate sobre las diferentes hipótesis de aumento en el IH y sugiere un re-ordenamiento estructural de la materia orgánica durante la diagénesis y catagénesis. Este aumento marcaría el umbral de expulsión de aceite en forma natural del carbón (Sykes y Snowdon, 2002).

En la Tabla 10 se observan los resultados obtenidos de la pirolisis-Rock Eval[®]6 (*Bulk rock*), para las muestras de la Cuenca de Sabinas, donde se puede apreciar valores “anómalos” para el IH. Estos valores elevados van de 242 a 680 de IH en los carbones. La mayoría de las muestras tienen un COT superior al 5% hasta llegar al 40% o más.

Tabla 10. Análisis Rock Eval®6 de las muestras de la Cuenca de Sabinas

MUESTRA	Tmax-Análisis	%COT-Análisis	S1 [mg HC/g]	S2a [mg HC/g]	S3	IO-Análisis	IH-Análisis
MEZ-01	472	26.02	3.16	166.98	0.54	2.08	642
JUN 1 Y 2	463	48.52	4.13	223.96	0.87	1.79	462
MINA EL ALAMO	459	30.02	2.90	143.26	0.51	1.69	477
POZO SARALI	458	44.14	4.17	213.13	0.58	1.32	438
ALDINO	474	24.14	1.52	171.02	0.53	2.12	680
MUPO-01	462	36.06	3.95	139.24	0.57	1.59	386
POZO-18	453	47.58	3.06	213.38	1.09	2.29	448
NAR-01	462	35.48	3.00	207.48	0.80	2.25	585
POZO FLOR	471	39.82	2.79	188.53	0.94	2.37	473
PRG-01	468	25.34	1.98	122.01	0.59	2.34	482
STD-01	472	26.72	2.15	169.50	0.69	2.57	634
EL AGUILA	458	33.25	4.76	149.00	0.39	1.16	448
ALPHA-01	473	26.99	2.01	156.32	0.45	1.65	579
DIS-01	484	21.98	0.80	85.97	0.41	1.87	391
OBAY-01	439	44.06	2.43	130.95	0.58	1.31	297
GAL-01	462	31.15	3.79	197.89	0.49	1.57	635
OAS-01	489	37.52	1.34	144.24	0.88	2.33	384
BALUARTE	474	27.86	1.68	77.07	0.48	1.73	277
TITA-01	474	28.75	1.80	104.17	0.53	1.85	362
CLOETE	461	42.35	4.35	206.44	0.84	1.99	487
ELB-01	480	19.3	0.82	129.79	0.46	2.36	672
FC-01	468	30.7	2.37	173.76	1.01	3.30	566
ESB-01	466	33.81	2.25	131.60	0.46	1.36	389

Tmax Análisis – Temperatura máxima de pirólisis (°C); %COT – Carbono orgánico total (%); S1 [mg HC/g] - Volatilización de hidrocarburos; S2 [mg HC/g] – Pirolisis del kerógeno; S3 –Liberación del CO₂; IO Análisis – Índice de Oxígeno [mg CO₂/g COT]; HI Análisis – Índice de Hidrógeno [mg HC/g COT].

De acuerdo al diagrama Pseudo Van Krevelen, graficando los valores de IH contra IO se pueden identificar el tipo de materia orgánica encontrada en las muestras de la Cuenca de Sabinas, (Figura 39).

El diagrama de la Figura 39, indica que las muestras se agrupan principalmente en la región correspondiente a la materia orgánica de tipo I, II. Los altos índices de hidrógeno (de 200 a 650), junto con los valores del índice de oxígeno cercanos a cero, permiten definir que el origen es posiblemente lacustre, o marino con una materia orgánica rica en liptinita.

Por otra parte, el análisis petrográfico, nos muestra claramente que las rocas analizadas y estudiadas, corresponden a muestras de carbón rico en vitrinita principalmente. Este análisis muestra que no existe materia orgánica de tipo lacustre y por consiguiente de tipo marina.

En este sentido, podemos atribuir, que el alto contenido en hidrógeno, expresado en los valores de (IH), puede ser debido a un proceso de adsorción de CH₄, proveniente de formaciones más profundas y que se encuentran en fase de expulsión de hidrocarburos. Evidentemente, esta hipótesis se refiere a que los carbones presentes en la formación Olmos, juegan un rol importante como roca sello y roca almacén de hidrocarburos de rocas madres más profundas (Eagle Ford, Casita y la Peña), ofreciendo así, una explicación a los resultados del análisis Rock Eval®6 y a su comportamiento en la representación Van Krevelen de las muestras de la Cuenca de Sabinas.

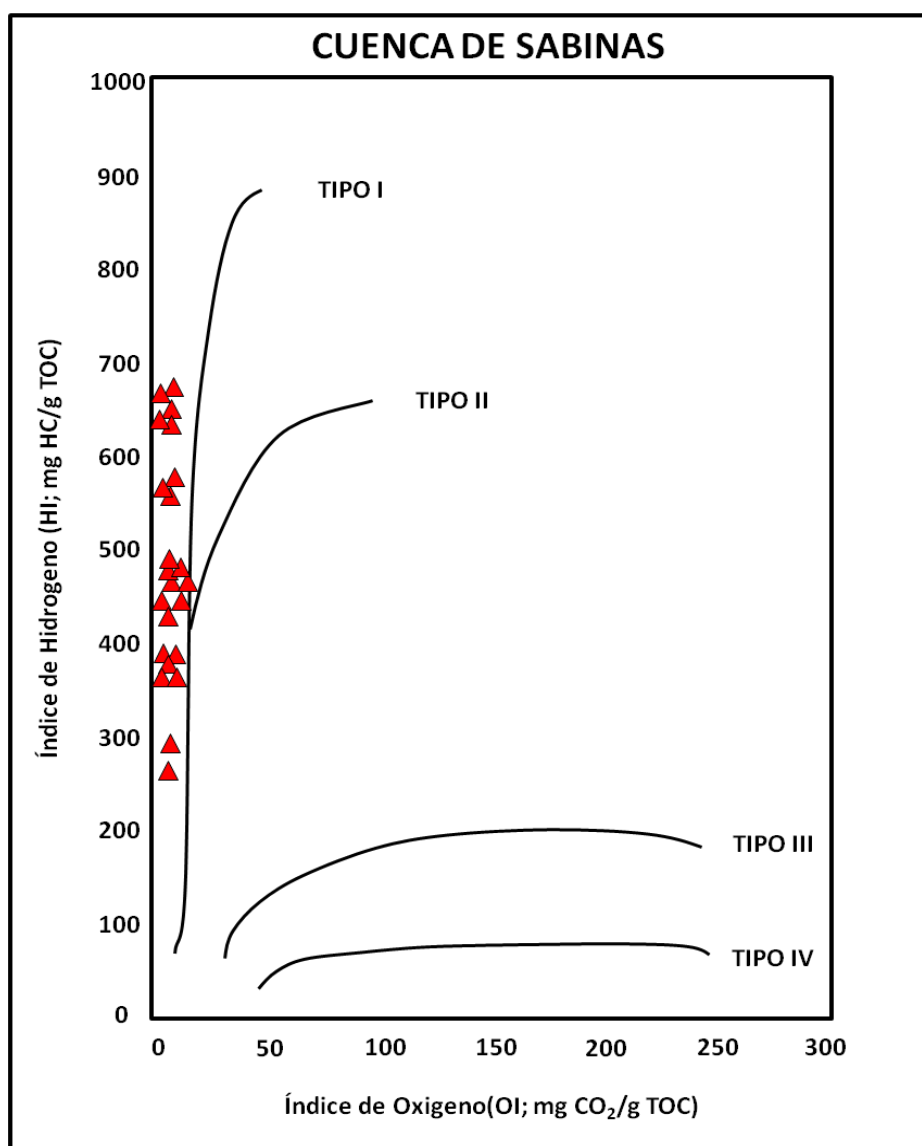


Figura 39. Diagrama Pseudo Van Krevelen para los carbones de la Cuenca de Sabinas. Análisis complementarios nos permiten afinar esta interpretación, el ambiente de depósito es tipo deltaico, y la composición petrográfica indica que la composición principal o dominante es de tipo III, con predominio de vitrinita.

En las Tabla 11, se observan los resultados obtenidos de la pirolisis Rock Eval®6 (*Bulk rock*), para las muestras de la Cuenca de Chihuahua mostrando que la mayoría de las muestras tienen un COT superior al 5% hasta llegar al 40% o más.

Tabla 11. Análisis Rock Eval®6 de las muestras de la Cuenca de Chihuahua

MUESTRA	Tmax-Analysis	%COT-Analysis	S1 [mg HC/g]	S2a [mg HC/g]	S3	IO-Analysis	IH-Analysis
ING-1	464	23.56	0.05	2.26	18.08	76.71	10
JAS-7	428	19.5	0.39	9.91	13.34	68.39	51
JAS-9	439	2.44	0.01	0.32	2.23	91.32	13
LAJ-1	431	7.62	0.21	8.60	5.89	77.33	113
JASO-5	442	2.5	0.00	0.15	3.01	120.35	6
JASO-1	443	8.31	0.05	0.82	7.25	87.26	10
JASO-2	436	3.81	0.01	0.29	3.86	101.15	8
JASO-3	431	9.21	0.03	2.45	9.49	102.99	27
JASO-4	437	3.68	0.01	0.16	5.64	153.33	4
PI-01	424	5.43	0.01	0.05	0.42	113.50	16
PI-04	593	0.77	0.00	0.01	0.37	48.69	1
PI-05	599	0.8	0.00	0.00	0.40	49.43	0
PI-06	454	0.65	0.00	0.08	0.27	40.75	13
PI-02	460	1.74	0.05	1.27	0.36	20.45	73
COF-1	587	21.68	0.02	2.84	5.49	25.30	13
COF-2	585	36.86	0.04	4.24	16.89	45.81	11
COF-3	606	30.74	0.01	0.11	12.80	36.88	1
COF-5	605	4.61	0.04	1.36	16.61	53.45	3
COF-6	448	27.84	0.05	30.64	22.32	84.32	122
COF-12	426	7.44	0.09	7.17	6.81	91.57	96
COF-13	428	6.21	0.19	3.29	4.25	68.37	53
COF-14	443	2.33	0.03	0.35	2.57	110.53	15
COF-16	432	4.91	0.03	1.24	12.12	305.24	31
COF-17	434	10.32	0.16	8.80	8.96	86.75	85
COF-18	445	1.81	0.00	0.07	1.23	66.59	6
COF-19	418	14.07	0.56	15.54	8.91	71.09	130
COF-20	420	18.53	0.32	14.01	14.56	78.59	76

Tmax Analisis – Temperatura máxima de piroólisis (°C); %COT – Carbono orgánico total (%); S1 [mg HC/g] - Volatilización de hidrocarburos; S2 [mg HC/g] – Pirolisis del kerógeno; S3 –Liberación del CO₂; IO Análisis – Índice de Oxígeno [mg CO₂/g COT]; HI Análisis – Índice de Hidrógeno [mg HC/g COT].

De acuerdo al diagrama Pseudo Van Krevelen, graficando los valores de IH contra IO se pueden identificar el tipo de materia orgánica encontrada en las muestras de la Cuenca de Chihuahua, (Figura 40).

El diagrama de la Figura 40, indica que las muestras se agrupan principalmente en la región correspondiente a la materia orgánica de tipo III, IV, y solo algunas muestras se agrupan sobre el tipo I. Los bajos índices de hidrógeno (de 03 a 167), junto con los valores del índice de oxígeno cercanos a cero, permiten decir que el origen es de tipo continental y lacustre con una materia orgánica rica en Inertinita.

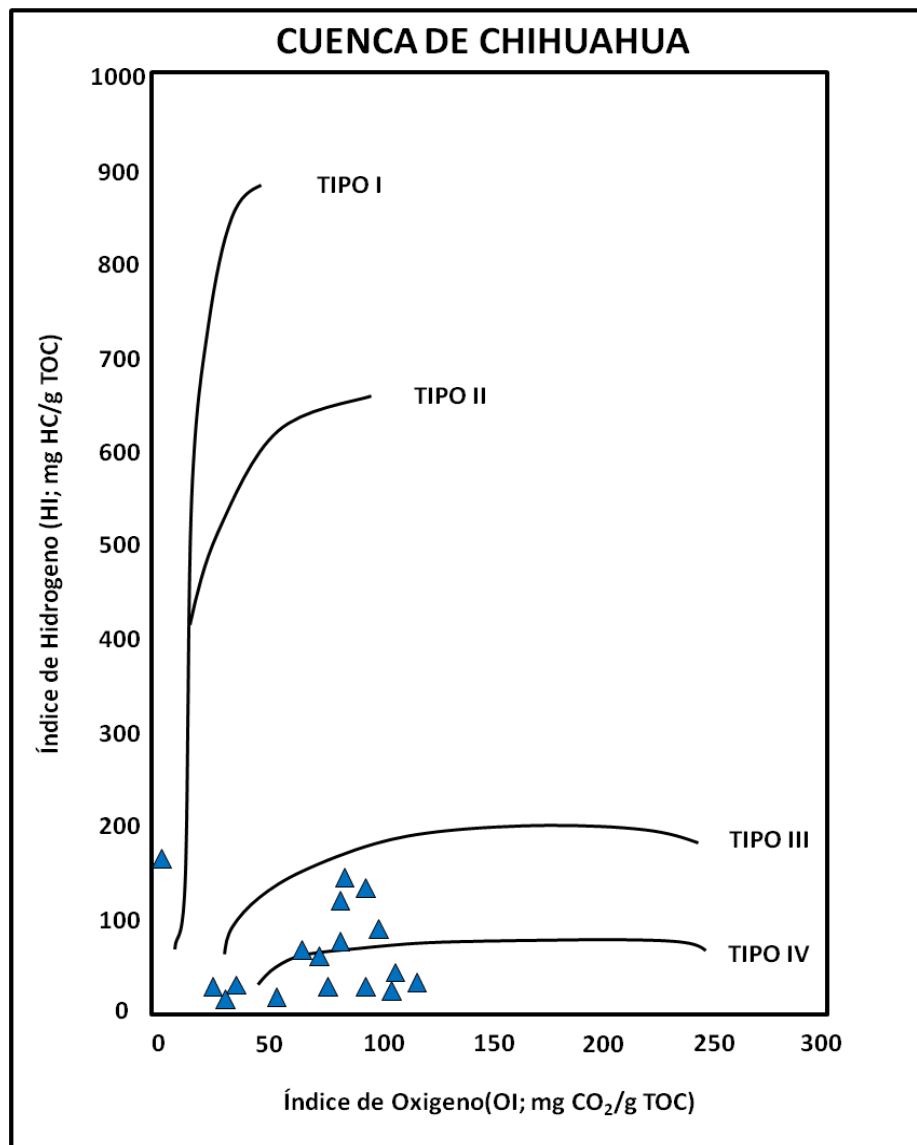


Figura 40. Diagrama pseudo van Krevelen para los carbones de la Cuenca de Chihuahua. Análisis complementarios nos permiten afinar esta interpretación, el ambiente de depósito es tipo deltaico, y la composición petrográfica indica que la composición principal o dominante es de tipo III, con predominio de vitrinita.

7.3.- SELECCIÓN DE MUESTRAS PARA INYECCIÓN DE GAS

En esta etapa se utilizaron los resultados del análisis elemental, presentados anteriormente en la sección 7.2, relevante a los resultados de los análisis de laboratorio realizados a las muestras de las 2 cuencas de estudio. Del total de 50 muestras analizadas, se seleccionaron 10 de estas muestras para efectuar los experimentos de adsorción/desorción de gas, con base en los resultados obtenidos en los análisis elemental y petrográfico, de manera que cubrieran la variabilidad composicional de la Formación Olmos para la Cuenca de Sabinas y la Formación San Carlos para la Cuenca de Chihuahua.

Desde el punto de vista químico, el carbón es una roca heterogénea, con una compleja composición química, de esta manera las muestras seleccionadas, poseen valores ampliamente variables en su contenido elemental. Tabla 12.

Tabla 12. Análisis Primario y Elemental de las muestras seleccionadas.

MUESTRA	%Cza	%Hum	%C	%H	%O	%N	%S
SABINAS							
MEZ-01	23.08	0.77	66.045	3.975	3.3	1.235	0.59
MUPO-01	17.61	0.39	69.04	4.3	3.455	1.35	1.54
OBAY-01	35.23	0.2	49.38	3.61	7.725	0.725	3.77
OAS-01	15.13	0.99	74.095	4.025	2.9	0.95	1.53
BALUARTE	41.78	1.51	42.12	3.005	3.925	0.78	1.485
TITA-01	26.16	1.19	62.36	3.74	4.79	1.01	0.975
ESB-01	10.28	0.65	74.975	4.205	2.855	1.095	0.605
CHIHUAHUA							
ING-1	37.04	13.07	32.26	2.22	20.04	0.71	1.33
JAS-7	51.42	8.81	20.735	2.145	0.05	0.62	2.155
LAJ-1	71.54	8.65	8.79	1.52	7.72	0.315	<0,05

MUESTRA - Nombre de la Muestra, % Cza - Porcentaje de Ceniza, % Hum - Porcentaje de Humedad, % C - Porcentaje de Carbono, % H - Porcentaje de Hidrógeno, % O - Porcentaje de Oxígeno, % N - Porcentaje de Nitrógeno, % S - Porcentaje de Azufre.

En la tabla 13 se puede apreciar que las muestras seleccionadas poseen un amplio rango de valores que podrían ofrecer resultados que permitan correlacionar los parámetros para determinar el comportamiento de la adsorción/desorción en base a las características petrográficas.

Tabla 13. Análisis Petrográfico de las muestras seleccionadas

MUESTRA	Tipo MO	% MO	% Ro	% Vitrinita	% Liptinita	% Inertinita
SABINAS						
MEZ-01	III	84.02	1.13	73.1	3.4	23.3
MUPO-01	III	92.62	0.95	70.1	1.8	28
OBAY-01	III	66.29	0.8	91	7.2	1.7
OAS-01	III	93.13	1.53	53.7	5	41.1
BALUARTE	III	55.36	1.35	89.9	7.7	2.2
TITA-01	III	80.93	1.18	64.7	5.7	29.5
ESB-01	III	92.21	1.3	78.4	0.6	20.8
CHIHUAHUA						
ING-1	III	44.76	0.32	65.9	0.8	33.1
JAS-7	III	28.74	0.298	98.7	0.4	0.7
LAJ-1	III	12.79	0.2	0	0	0

Tipo MO - Tipo de Materia Orgánica, % MO - % de Materia orgánica, % Ro - Poder reflector de la Vitrinita, %Vitrinita - Porcentaje de Vitrinita, %Liptinita - Porcentaje de Liptinita, %Inertinita - Porcentaje de Inertinita.

Considerando también el potencial generador de hidrocarburos para definir las áreas de mayor interés y la mejor distribución sobre el territorio de las cuencas, tenemos que en base a los resultados de Análisis Rock Eval®6 (Tabla 14), las muestras seleccionadas presentan los siguientes valores:

Tabla 14. Análisis de Pirolisis Rock Eval®6 de las muestras seleccionadas

MUESTRA	Tmax-Analisis	% COT-Analisis	S1	S2	S3	IO-Analisis	IH-Analisis
SABINAS							
MEZ-01	472	26.02	3.16	166.98	0.54	2	642
MUPO-01	462	36.06	3.95	139.24	0.57	2	386
OBAY-01	439	44.06	2.43	130.95	0.58	1	297
OAS-01	489	37.52	1.34	144.24	0.88	2	384
BALUARTE	474	27.86	1.68	77.07	0.48	2	277
TITA-01	474	28.75	1.80	104.17	0.53	2	362
ESB-01	466	33.81	2.25	131.60	0.46	1	389
CHIHUAHUA							
ING-1	464	23.56	0.05	2.26	18.08	77	10
JAS-7	428	19.5	0.39	9.91	13.34	68	51
LAJ-1	431	7.62	0.21	8.60	5.89	77	113

Tmax Analisis – Temperatura máxima de pirólisis (°C); %COT – Carbono orgánico total (%); S1 [mg HC/g] - Volatilización de hidrocarburos; S2 [mg HC/g] – Pirolisis del kerógeno; S3 –Liberación del CO₂; IO Análisis – Índice de Oxígeno [mg CO₂/g TOC]; HI Análisis – Índice de Hidrógeno [mg HC/g TOC].

7.4.- ANÁLISIS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE GAS.

Para realizar esta etapa del proyecto, se analizaron 10 muestras, de las cuales 7 de ellas corresponden a la Cuenca de Sabinas y 3 a la Cuenca de Chihuahua. Los valores de adsorción/desorción, fueron obtenidos principalmente bajo el control de los parámetros y condiciones de las cuencas de estudio.

A continuación, en esta sección (Tabla 15), se presentan los de presión final de adsorción (PFA) y desorción (PFD) expresados en psi, obtenidas en la simulación del proceso de adsorción/desorción de gas en las muestras de la Cuenca de Sabinas y de la Cuenca de Chihuahua.

Tabla 15. Presiones de adsorción/desorción con inyección de CH₄

CUENCA DE SABINAS													
ESB-01	PFA Psi		38.0446	104.4946	194.4419	304.7363	397.4521	493.6503	590.0072	685.6392	781.9835		
	PFD Psi	57.0186	86.2681	144.7167	218.1274	292.1594	363.9593	447.3562	526.4259	610.6370	691.4627	742.4857	
BALUARTE-01	PFA Psi		38.8286	107.5999	195.4098	290.6597	390.6203	485.7580	583.0930	678.6852	775.1821	871.3749	
	PFD Psi	59.5042	93.5573	148.7723	218.6996	290.3502	364.4661	440.8906	533.4571	621.0862	701.4596	778.4858	834.6995
OBAY-01	PFA Psi		41.4345	117.8301	205.6541	306.1336	399.2461	501.1294	595.9794	692.5046	789.3568	884.2842	
	PFD Psi	54.0325	86.1696	139.7771	209.3850	279.6470	351.9406	427.4670	519.0122	608.0876	692.6616	773.7674	836.3475
MEZ-01	PFA Psi		33.0044	102.9677	190.5029	290.1627	389.1151	489.2502	589.0224	686.8784	785.4461	881.8493	
	PFD Psi	63.0268	95.8291	148.6709	215.8996	285.5043	357.1897	431.2075	519.5342	608.0200	692.4742	773.3019	835.0646
TITA-01	PFA Psi		35.5906	103.9573	191.4064	293.6941	391.3474	490.2311	590.4185	688.5645	786.8326	883.1169	
	PFD Psi	61.6550	95.4930	148.7113	218.3770	286.8057	358.9586	432.1995	522.3517	610.2741	694.6573	775.1080	834.8096
MUPO-01	PFA Psi		37.5909	109.2392	197.0992	294.3394	392.9016	496.0024	596.5266	691.7536	790.6146	885.1094	
	PFD Psi	60.7177	93.2647	147.0099	215.8113	285.8345	355.0282	428.9896	521.5113	608.4353	692.2137	774.9010	836.8412
OAS-01	PFA Psi		33.8130	98.5920	187.5459	282.7086	380.5111	480.0173	576.6025	674.3496	770.2338	866.8844	
	PFD Psi	65.8550	100.6228	155.7490	225.0562	295.4118	366.9109	443.3004	533.2631	619.5897	700.6073	776.4803	832.1872
CUENCA DE CHIHUAHUA													
ING-01	PFA Psi		53.5349	132.7601	211.8798	299.8408	388.7936	485.2599	575.1322	670.7472	762.5137	858.2204	
	PFD Psi	54.9923	91.9138	151.0317	224.6300	298.7340	373.1464	450.1911	541.5630	627.9724	708.4635	781.5475	829.5888
JAS-07	PFA Psi		48.6247	123.7506	207.0471	299.9263	384.2671	478.1883	571.4514	665.2453	767.3051	858.7435	
	PFD Psi	59.5522	100.4630	166.2038	252.2000	337.0923	376.7836	454.0113	544.5080	629.0233	709.3541	782.7889	829.9659
LAJ-01	PFA Psi		51.8957	129.1066	215.4756	305.6093	395.7311	488.7117	581.4757	677.7905	770.1292	867.0108	
	PFD Psi	50.0042	85.6774	144.9238	219.3427	292.5718	366.1599	443.2514	536.1340	623.4296	707.0358	783.8482	837.7798

La simulación de los procesos de adsorción/desorción en las muestras de Carbón y *Shale gas*, fue realizada en los laboratorios de la Facultad de Ciencia e Tecnología de la Universidade Fernando Pessoa, en Porto Portugal. Implementando la metodología establecida por Rodrigues (2002), empleando una cantidad de muestra de entre 100 y 150 g.

Los valores de Adsorción/Desorción obtenidos, se determinaron por el método volumétrico en base isoterma, con 10 incrementos de presión (Adsorción) y 12 decrementos de presión (Desorción) en cada medición y por cada muestra de Carbón y *Shale gas*.

7.5.- ANÁLISIS POSTERIORES A LA ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE GAS

Con el objetivo de verificar si ocurren cambios en el potencial petrolífero de la roca después de realizar un proceso de adsorción-desorción sobre las muestras utilizadas, utilizamos nuevamente la técnica de pirolisis Rock-Eval®6.

7.5.1.- PIROLISIS ROCK-EVAL®6

Tal como ya fue referido, para verificar si existen cambios en las propiedades y en la estructura química de la materia orgánica se retomaron los Análisis Rock-Eval®6 y mediante un análisis posterior en comparación a los resultados previos, podemos determinar si existen dichas variaciones que impliquen un cambio en el potencial petrolífero de un reservorio.

En la tabla 16 se puede apreciar claramente que algunas muestras presentan cambios ligeros y otras muestras presentan cambios más significativos. En base a estas observaciones, tenemos que para:

- Tmax. Se encontró una máxima variación máxima de 89 °C en la muestra ING-01 de la cuenca de Chihuahua y una mínima variación de 2°C en la mayoría de las muestras.
- S1. La disminución más importante en el potencial de hidrocarburos libres fue de 3.04 mg hc/gr roca en la Muestra Mupo-01 de la cuenca de sabinas contra un ligero aumento de 0.21 mg hc/gr roca en la muestra ING-01 de la Cuenca de Chihuahua.
- S2. Para este parámetro, la muestra ING-01 mostró una ligera disminución de 0.21 puntos de producción de hidrocarburos, mientras que para la muestra OBAYOS, disminuyó 87.18 puntos.

- S3. La muestra Baluarte disminuyó su producción de CO₂ en 0.26 en comparación a la muestra LAJ-01 que aumentó 2.17 puntos en su producción de CO₂.
- HI. La muestra ING-01 solo disminuyó 1 punto en su HI, mientras que la muestra MEZ-01 redujo su HI 169 puntos.
- OI La oxidación más importante ocurrió con 32 puntos en la muestra LAJ-01 en comparación a 1 punto de la muestra TITA-01.

Estas observaciones, nos permiten afirmar, que existen cambios en la estructura interna de la materia orgánica, después de que las muestras han sido sometidas a un proceso de Sorción de gas.

Tabla 16. Resultados comparativos de Potencial petrolífero.

DESCRIPCION		ANTES DE ADSORCION-DESORCION							DESPUES DE ADSORCION-DESORCION						
GAS	MUESTRA	Tmax	S1	S2	S3	HI	OI	TOC	Tmax	S1	S2	S3	HI	OI	TOC
CO ₂	ING-01 Chihuahua	464	0.05	2.26	18.08	10	77	23.56	375	0.26	2.05	20.37	10	104	19.57
CH ₄	ING-01 Chihuahua	464	0.05	2.26	18.08	10	77	23.56	376	0.2	1.62	16.52	9	97	17.05
CH ₄	Jas-7 Chihuahua	428	0.39	9.91	13.34	51	68	19.5	437	0.25	2.97	9.72	30	97	10.05
CH ₄	Laj-01 Chihuahua	431	0.21	8.60	5.89	113	77	7.62	433	0.13	2.51	8.06	34	109	7.39
CH ₄	Mez-01 Sabinas	472	3.16	166.98	0.54	642	2	26.02	474	0.73	133.51	0.71	473	3	28.21
CH ₄	Mupo-01 Sabinas	462	3.95	139.24	0.57	386	2	36.06	460	0.91	141.11	1.32	386	4	36.55
CH ₄	OBAYOS Sabinas	439	2.43	130.95	0.58	297	1	44.06	424	0.48	43.77	0.96	142	3	30.83
CH ₄	OAS-01 Sabinas	489	1.34	144.24	0.88	384	2	37.52	487	0.54	85.48	0.05	377	0	22.69
CH ₄	Baluarte-01 Sabinas	474	1.68	77.07	0.48	277	2	27.86	476	0.63	74.12	0.22	339	1	21.88
CH ₄	TITA-01 Sabinas	474	1.80	104.17	0.53	362	2	28.75	474	0.7	127.99	0.93	465	3	27.51
CH ₄	ESB-01 Sabinas	466	2.25	131.60	0.46	389	1	33.81	469	0.81	121.27	1.16	455	4	26.67

Tmax – Temperatura máxima de pirólisis (°C); S1 [mg HC/g] - Volatilización de hidrocarburos; S2 [mg HC/g] – Pirólisis del kerógeno; S3 –Liberación del CO₂; IO Análisis – Índice de Oxígeno [mg CO₂/g COT]; HI Análisis – Índice de Hidrógeno [mg HC/g COT]; COT – Carbono orgánico total (%).

8.- MODELIZACIÓN E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

8.- MODELIZACIÓN E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Esta sección comprende el desarrollo del modelado utilizado para la interpretación de los resultados y la correlación de las variables utilizadas durante la implementación de las pruebas de isothermas de adsorción/desorción, parte central de nuestro trabajo de estudio.

Para desarrollar esta sección, utilizamos las herramientas del modelado numérico y el modelado PetroMod®12.

El Modelado Numérico fue desarrollado mediante las ecuaciones descritas en la sección 6 de este trabajo e implementando los valores de presión obtenidos en el desarrollo de las pruebas de adsorción/desorción de gas en laboratorio (ANEXO 11.5 y 11.6).

El modelado PetroMod®12 fue utilizado para simular y estimar hipotéticamente el proceso de adsorción de hidrocarburos de las rocas generadoras del sistema petrolero de la Cuenca de Sabinas, implementando un modelo cinético construido a partir de los resultados de las pruebas de adsorción/desorción de gas en las muestras de la Cuenca de Sabinas.

Los resultados obtenidos a partir del desarrollo de esta sección, nos permitieron llevar a cabo una serie de interpretaciones y nuevas aportaciones para las cuencas de estudio.

8.1.- MODELADO NUMÉRICO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE LA CUENCA DE SABINAS

ESB-01

Con los valores de presión final de adsorción (PFA) y desorción (PFD) expresados en psi (Tabla 17) de la muestra ESB-01 y con la aplicación de las ecuaciones descritas en la sección 6, se determinó la curva de adsorción/desorción de metano.

Tabla 17. Valores de presión de adsorción/desorción (psi), Muestra ESB-01, Cuenca de Sabinas.

ESB-01 SABINAS											
PFA PSI		38.0446	104.4946	194.4419	304.7363	397.4521	493.6503	590.0072	685.6392	781.9835	
PFD PSI	57.0186	86.2681	144.7167	218.1274	292.1594	363.9593	447.3562	526.4259	610.6370	691.4627	742.4857

En la gráfica de la figura 41 podemos observar, que la máxima capacidad de adsorción de metano a una presión de 880 Psi, es equivalente a 300 (sct/ton) de metano.

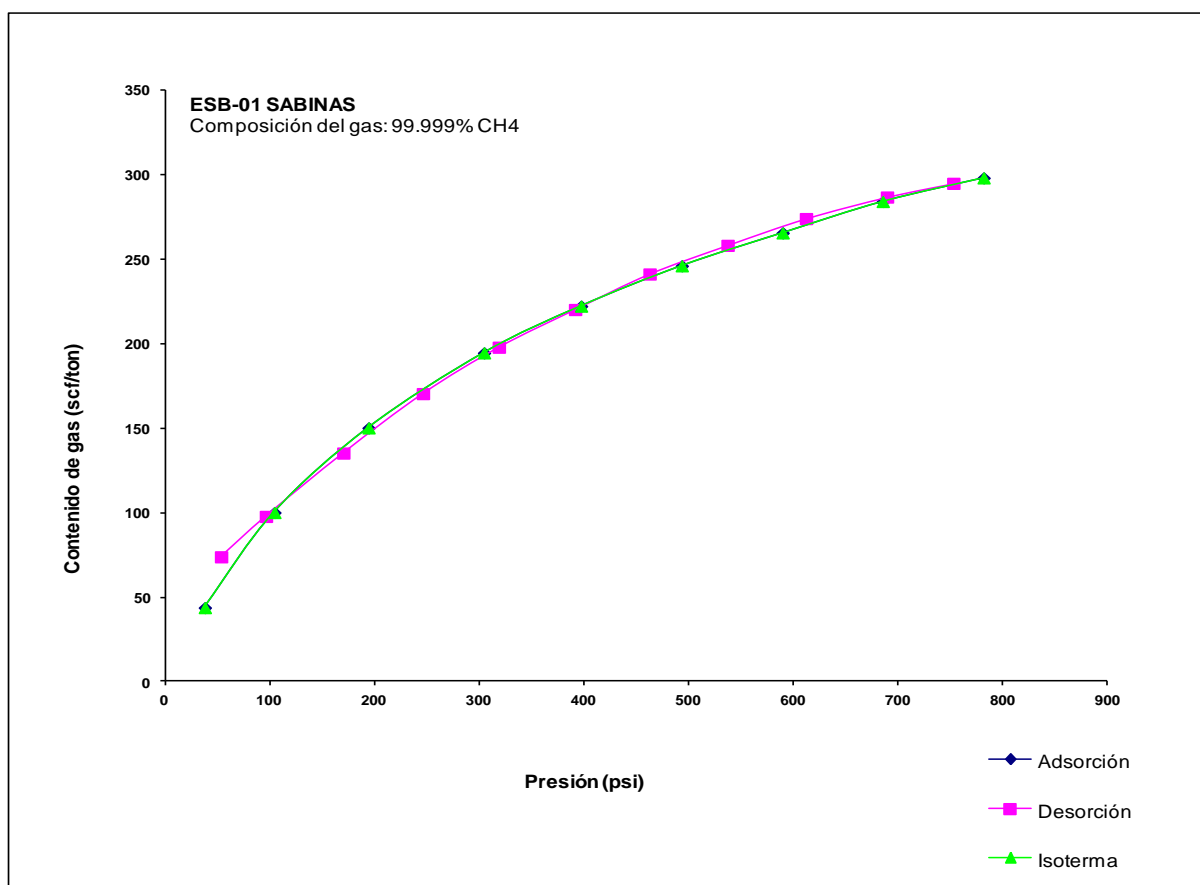


Figura 41. Gráfica de comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ en la muestra ESB-01 de la cuenca de Sabinas.

OAS-01

Con los valores de presión final de adsorción (PFA) y desorción (PFD) expresados en psi (Tabla 18) de la muestra OAS-01 y con la aplicación de las ecuaciones descritas en la sección 6, se determinó la curva de adsorción/desorción de metano.

Tabla 18. Valores de presión de adsorción/desorción (psi), Muestra OAS-01, Cuenca de Sabinas.

OAS-01 SABINAS												
PFA PSI		33.8130	98.5920	187.5459	282.7086	380.5111	480.0173	576.6025	674.3496	770.2338	866.8844	
PFD PSI	65.8550	100.6228	155.7490	225.0562	295.4118	366.9109	443.3004	533.2631	619.5897	700.6073	776.4803	832.1872

En la gráfica de la figura 42 podemos observar, que la máxima capacidad de adsorción de gas a una presión de 880 Psi, es equivalente a 300 (scf/ton) de metano.

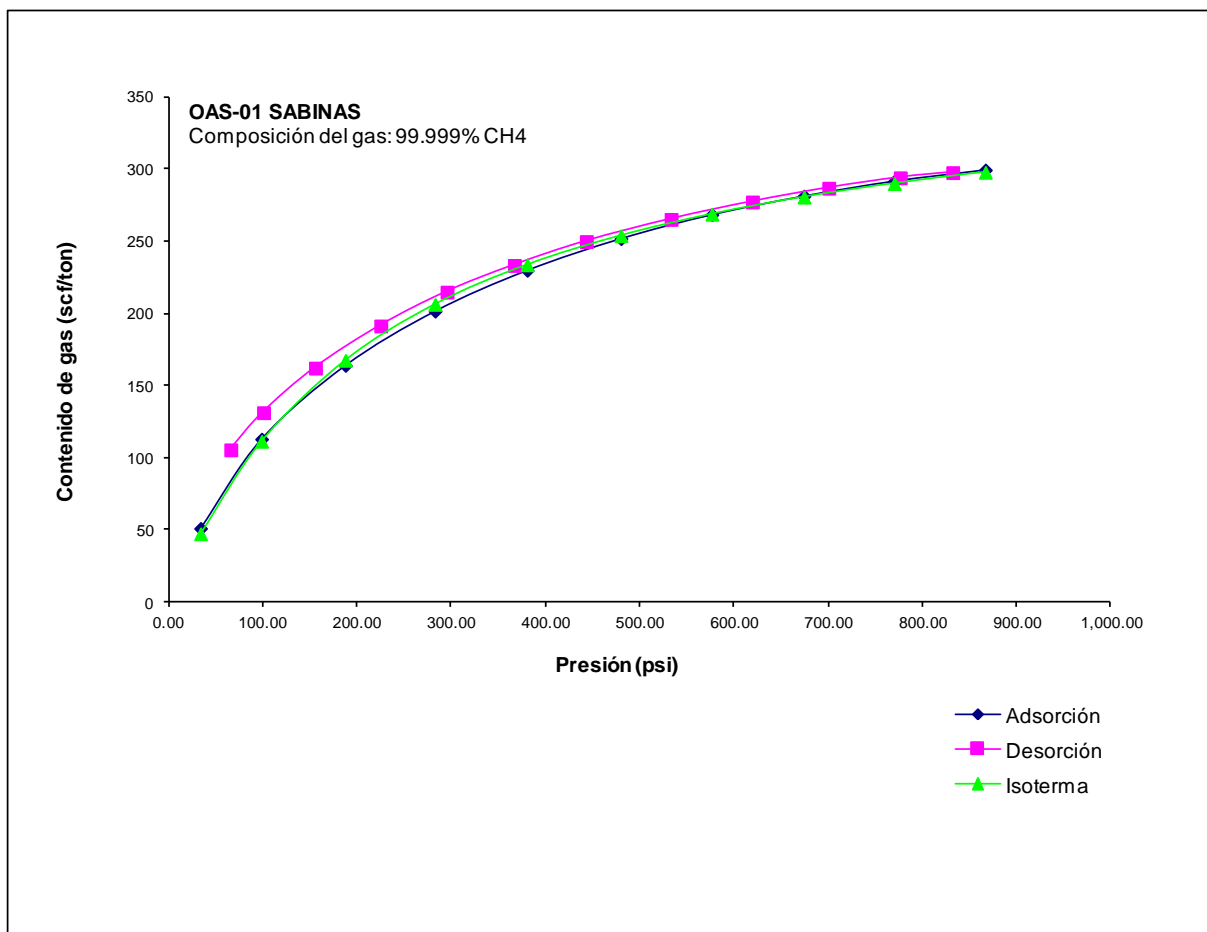


Figura 42. Gráfica de comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ en la muestra OAS-01 de la cuenca de Sabinas.

BALUARTE-01

Con los valores de presión final de adsorción (PFA) y desorción (Tabla 19) de la muestra BALUARTE-01 y con la aplicación de las ecuaciones descritas en la sección 6, se determinó la curva de adsorción/desorción de metano.

Tabla 19. Valores de presión de adsorción/desorción (psi), Muestra BALUARTE, Cuenca de Sabinas.

BALUARTE-01 SABINAS												
PFA PSI		38.8286	107.5999	195.4098	290.6597	390.6203	485.7580	583.0930	678.6852	775.1821	871.3749	
PFD PSI	59.5042	93.5573	148.7723	218.6996	290.3502	364.4661	440.8906	533.4571	621.0862	701.4596	778.4858	834.6995

En la gráfica de la figura 43 podemos observar, que la máxima capacidad de adsorción de gas a una presión de 880 Psi, es equivalente a 200 (scf/ton) de metano.

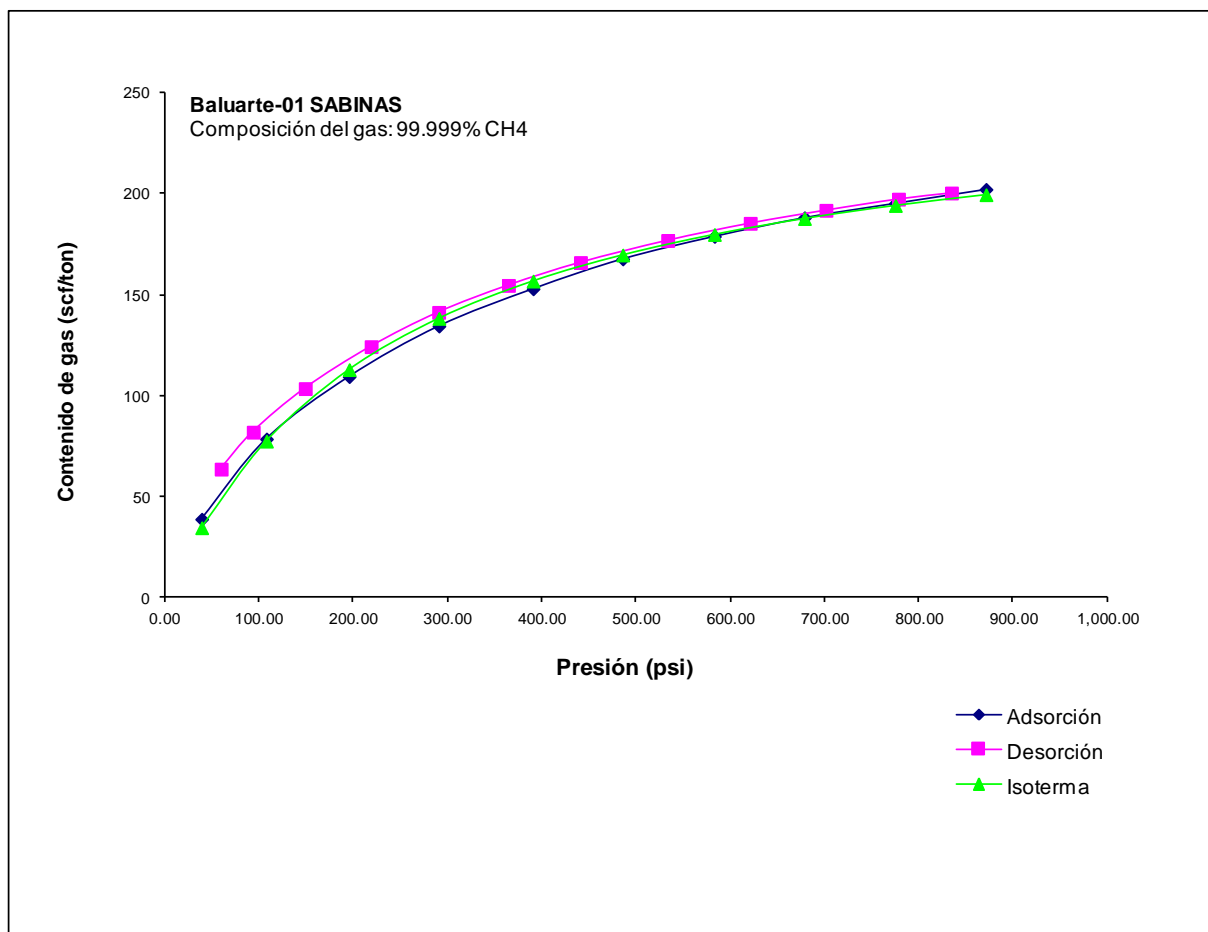


Figura 43. Gráfica de comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ en la muestra BALUARTE-01 de la cuenca de Sabinas.

TITA-01

Con los valores de presión final de adsorción (PFA) y desorción (Tabla 20) de la muestra TITA-01 y con la aplicación de las ecuaciones descritas en la sección 6, se determinó la curva de adsorción/desorción de metano.

Tabla 20. Valores de presión de adsorción/desorción (psi), Muestra TITA-01, Cuenca de Sabinas.

TITA-01 SABINAS												
PFA PSI		35.5906	103.9573	191.4064	293.6941	391.3474	490.2311	590.4185	688.5645	786.8326	883.1169	
PFD PSI	61.6550	95.4930	148.7113	218.3770	286.8057	358.9586	432.1995	522.3517	610.2741	694.6573	775.1080	834.8096

En la gráfica de la figura 44 podemos observar, que la máxima capacidad de adsorción de gas a una presión de 880 Psi, es equivalente a 340 (scf/ton) de metano.

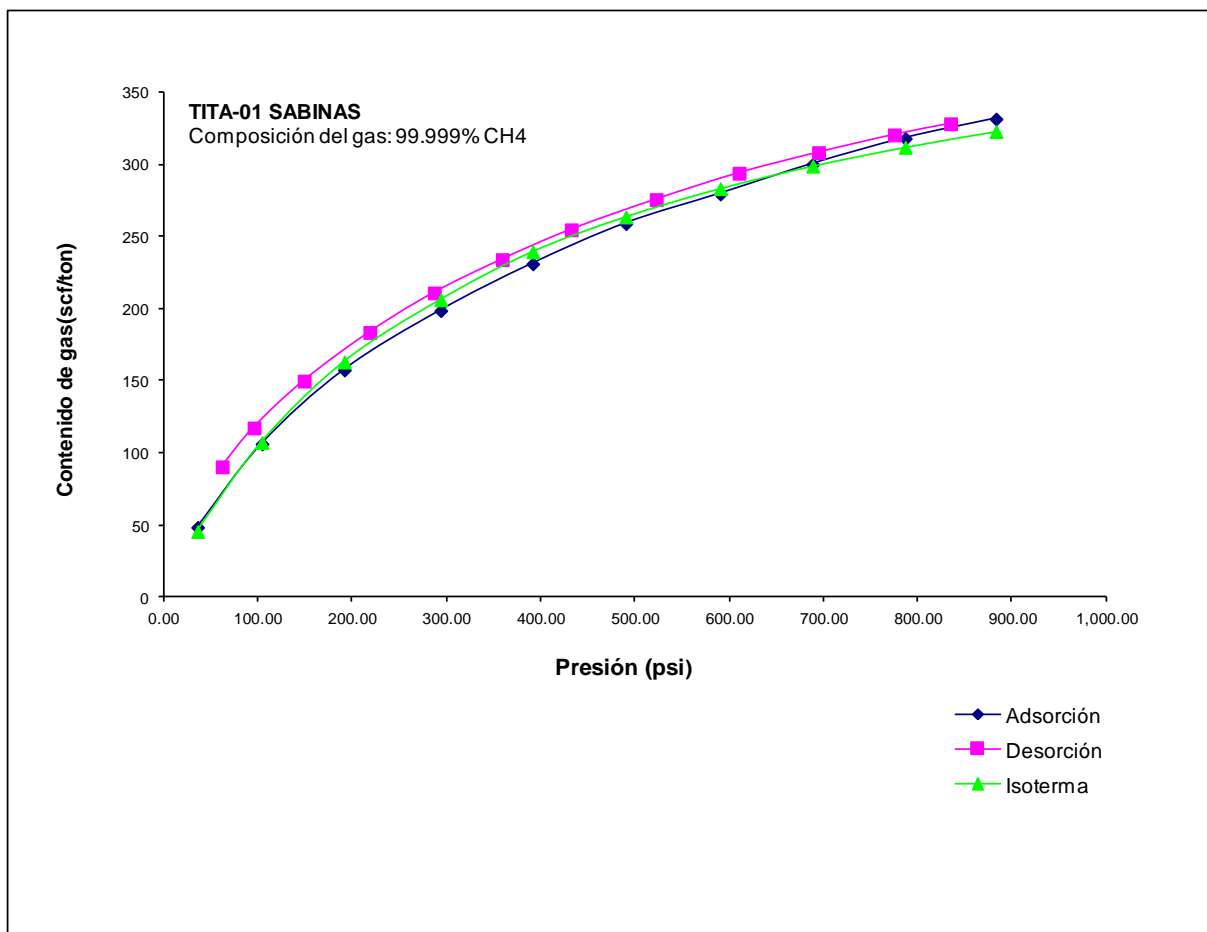


Figura 44. Gráfica de comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ en la muestra TITA-01 de la cuenca de Sabinas.

MEZ-01

Con los valores de presión final de adsorción (PFA) y desorción (Tabla 21) de la muestra MEZ-01 y con la aplicación de las ecuaciones descritas en la sección 6, se determinó la curva de adsorción/desorción de metano.

Tabla 21. Valores de presión de adsorción/desorción (psi), Muestra MEZ-01, Cuenca de Sabinas.

MEZ-01 SABINAS												
PFA PSI		33.0044	102.9677	190.5029	290.1627	389.1151	489.2502	589.0224	686.8784	785.4461	881.8493	
PFD PSI	63.0268	95.8291	148.6709	215.8996	285.5043	357.1897	431.2075	519.5342	608.0200	692.4742	773.3019	835.0646

En la gráfica de la figura 45 podemos observar, que la máxima capacidad de adsorción de gas a una presión de 880 Psi, es equivalente a 360 (sct/ton) de metano.

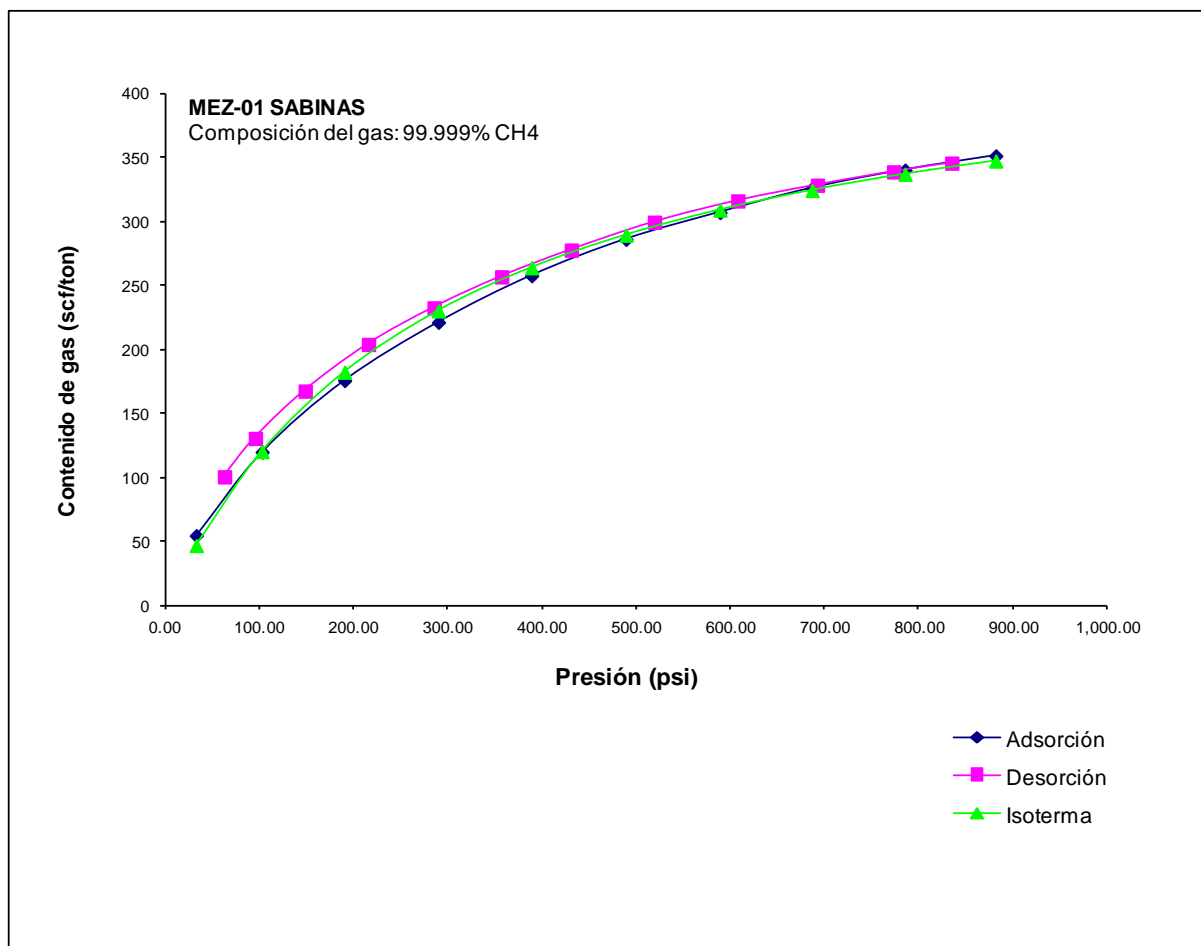


Figura 45. Gráfica de comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ en la muestra MEZ-01 de la cuenca de Sabinas.

MUPO-01

Con los valores de presión final de adsorción (PFA) y desorción (Tabla 22) de la muestra MUPO-01 y con la aplicación de las ecuaciones descritas en la sección 6, se determinó la curva de adsorción/desorción de metano.

Tabla 22. Valores de presión de adsorción/desorción (psi), Muestra MUPO-01, Cuenca de Sabinas.

MUPO-01 SABINAS												
PFA PSI		37.5909	109.2392	197.0992	294.3394	392.9016	496.0024	596.5266	691.7536	790.6146	885.1094	
PFD PSI	60.7177	93.2647	147.0099	215.8113	285.8345	355.0282	428.9896	521.5113	608.4353	692.2137	774.9010	836.8412

En la gráfica de la figura 46 podemos observar, que la máxima capacidad de adsorción de gas a una presión de 880 Psi, es equivalente a 370 (scf/ton) de metano.

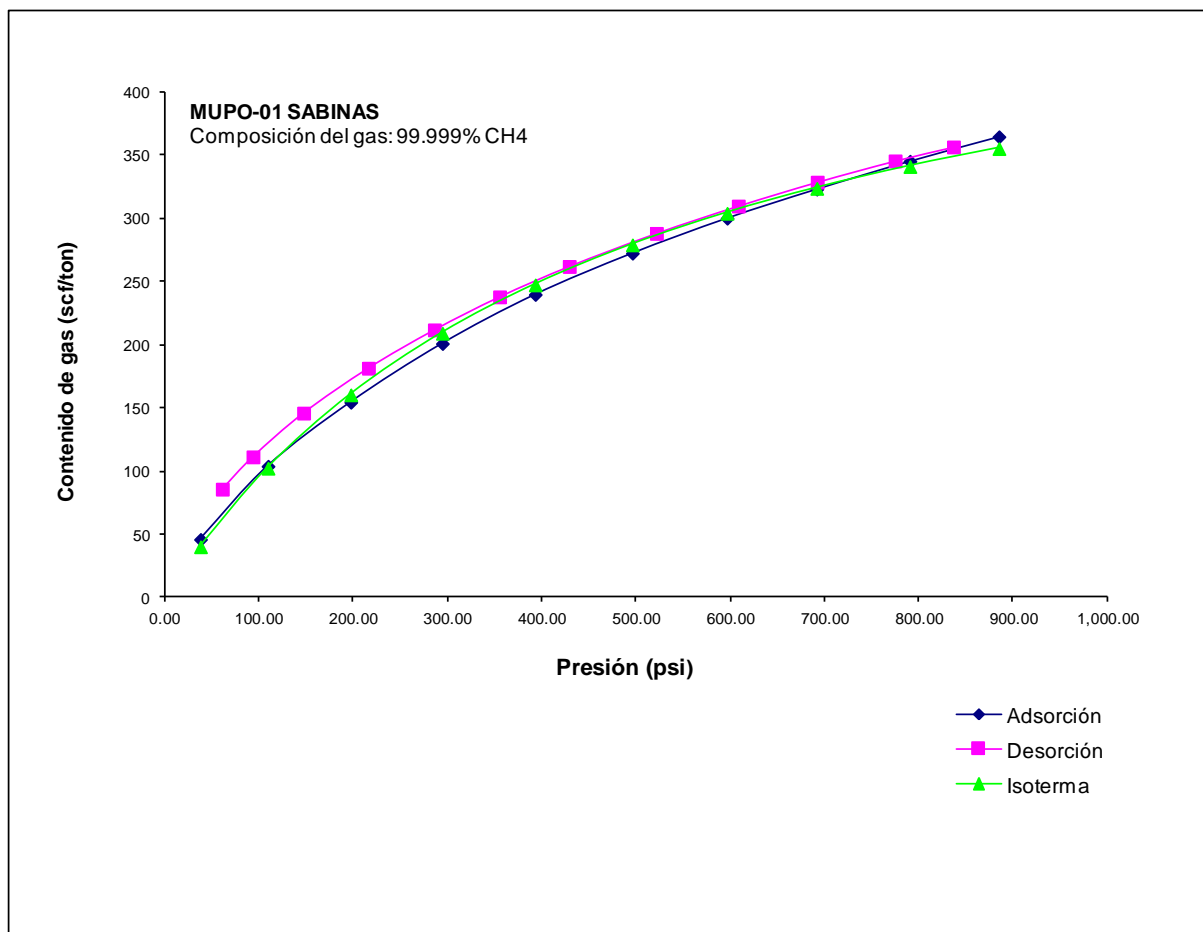


Figura 46. Gráfica de comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ en la muestra MUPO-01 de la cuenca de Sabinas.

OBAY-01

Con los valores de presión final de adsorción (PFA) y desorción (Tabla 23) de la muestra OBAY-01 y con la aplicación de las ecuaciones descritas en la sección 6, se determinó la curva de adsorción/desorción de metano.

Tabla 23. Valores de presión de adsorción/desorción (psi), Muestra OBAY-01, Cuenca de Sabinas.

OBAY-01 SABINAS												
PFA PSI		41.4345	117.8301	205.6541	306.1336	399.2461	501.1294	595.9794	692.5046	789.3568	884.2842	
PFD PSI	54.0325	86.1696	139.7771	209.3850	279.6470	351.9406	427.4670	519.0122	608.0876	692.6616	773.7674	836.3475

En la gráfica de la figura 47 podemos observar, que la máxima capacidad de adsorción de gas a una presión de 880 Psi, es equivalente a 260 (scf/ton) de metano.

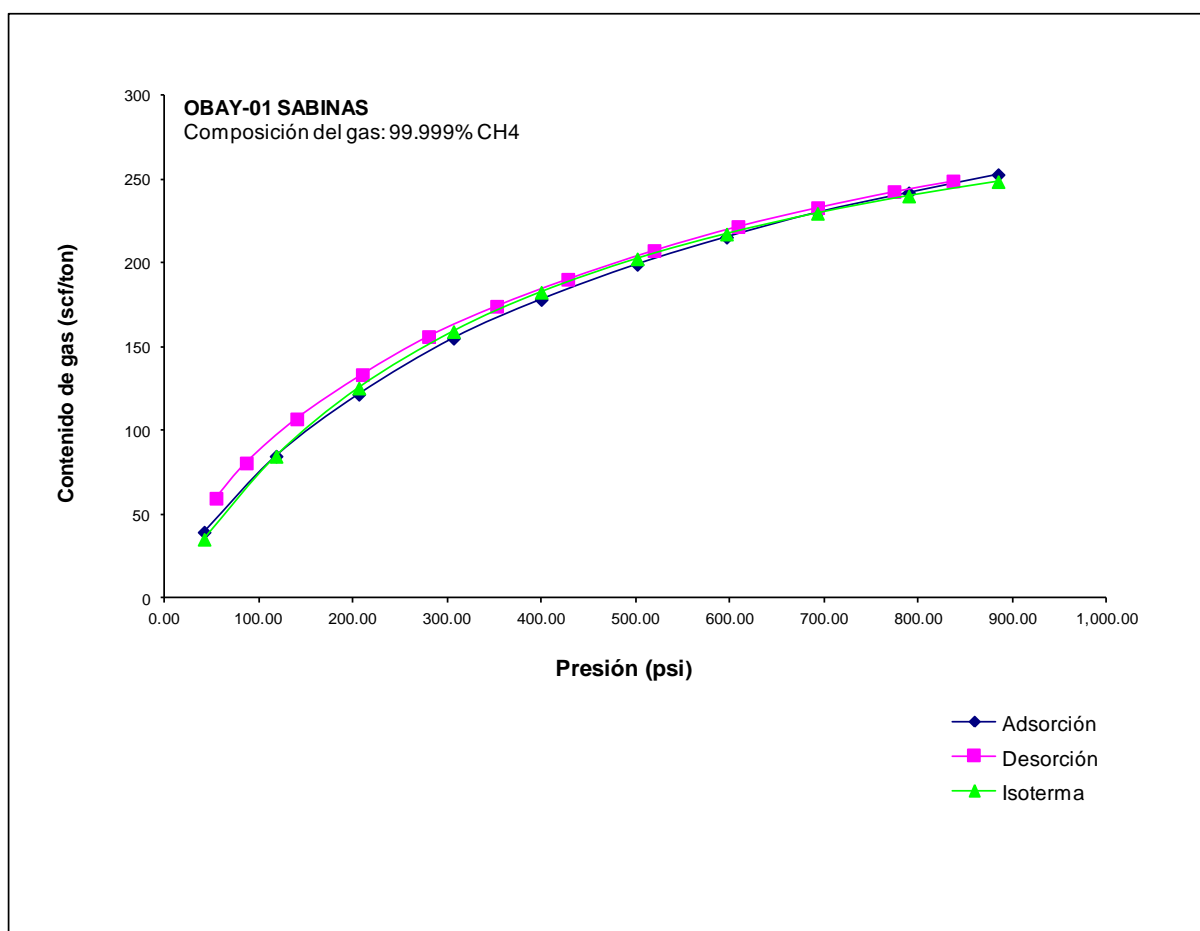


Figura 47. Gráfica de comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ en la muestra OBAY-01 de la cuenca de Sabinas.

8.2.- MODELADO NUMÉRICO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA.

ING-01

Con los valores de presión final de adsorción (PFA) y desorción (Tabla 24) de la muestra ING-01 y con la aplicación de las ecuaciones descritas en la sección 6, se determinó la curva de adsorción/desorción de metano.

Tabla 24. Valores de presión adsorción/desorción (psi), Muestra ESB-01, Cuenca de Sabinas.

ING-01 CHIHUAHUA												
PFA PSI		53.5349	132.7601	211.8798	299.8408	388.7936	485.2599	575.1322	670.7472	762.5137	858.2204	
PFD PSI	54.9923	91.9138	151.0317	224.6300	298.7340	373.1464	450.1911	541.5630	627.9724	708.4635	781.5475	829.5888

En la gráfica de la figura 48 podemos observar, que la máxima capacidad de adsorción de gas a una presión de 880 Psi, es ligeramente superior a 3 (scf/ton) cuando su determinación es efectuada con metano.

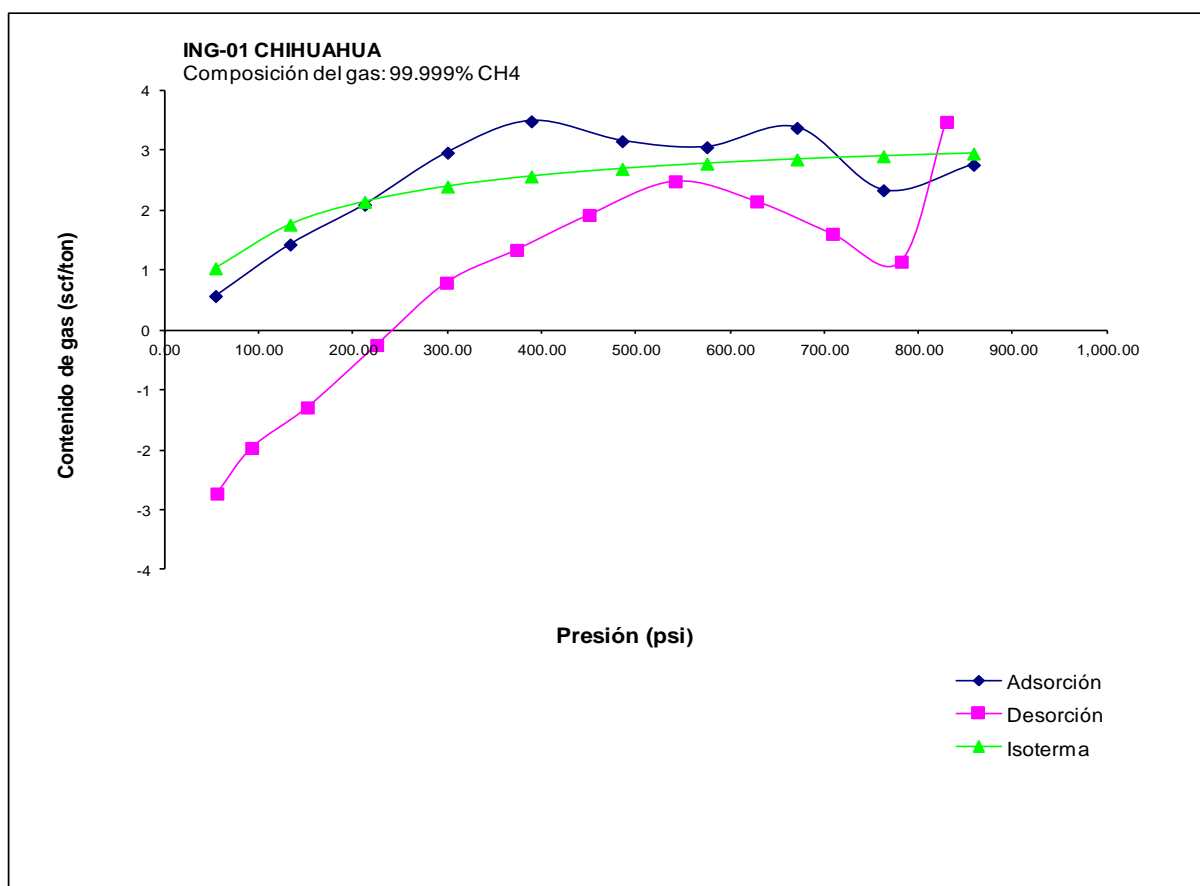


Figura 48. Gráfica de comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ en la muestra ING-01 de la cuenca de Chihuahua.

JAS-07

Con los valores de presión final de adsorción (PFA) y desorción (Tabla 25) de la muestra JAS-07 y con la aplicación de las ecuaciones descritas en la sección 6, se determinó la curva de adsorción/desorción de metano.

Tabla 25. Valores de presión de adsorción/desorción (psi), Muestra ESB-01, Cuenca de Sabinas.

JAS-07 CHIHUAHUA												
PFA PSI		48.6247	123.7506	207.0471	299.9263	384.2671	478.1883	571.4514	665.2453	767.3051	858.7435	
PFD PSI	59.5522	100.4630	166.2038	252.2000	337.0923	376.7836	454.0113	544.5080	629.0233	709.3541	782.7889	829.9659

En la gráfica de la figura 49 podemos observar, que la máxima capacidad de adsorción de gas a una presión de 650 Psi, es ligeramente superior a 1 (scf/ton) cuando su determinación es efectuada con metano.

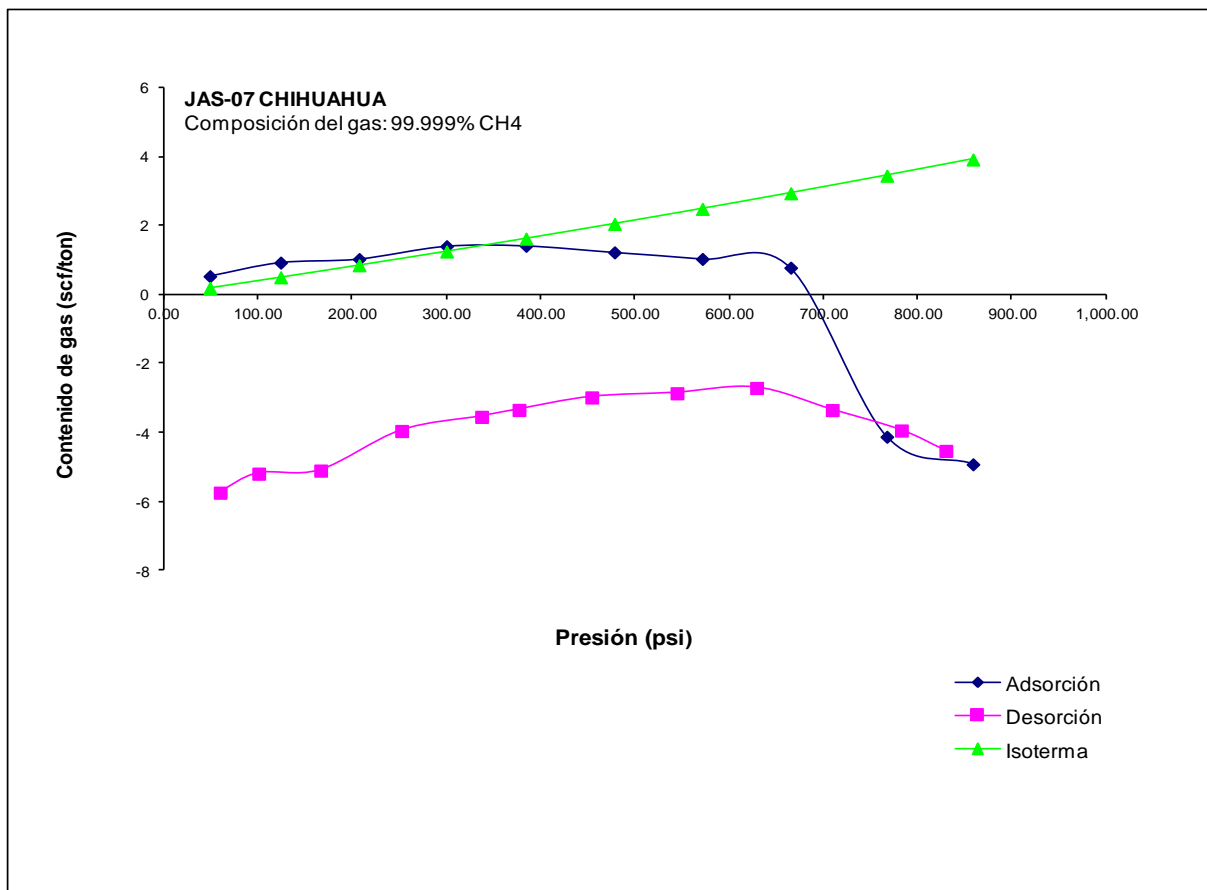


Figura 49. Gráfica de comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ en la muestra JAS-07 de la cuenca de Chihuahua.

LAJ-01

Con los valores de presión final de adsorción (PFA) y desorción (Tabla 26) de la muestra LAJ-01 y con la aplicación de las ecuaciones descritas en la sección 6, se determinó la curva de adsorción/desorción de metano.

Tabla 26. Valores de presión de adsorción/desorción (psi), Muestra ESB-01, Cuenca de Sabinas.

LAJ-01 CHIHUAHUA												
PFA PSI		51.8957	129.1066	215.4756	305.6093	395.7311	488.7117	581.4757	677.7905	770.1292	867.0108	
PFD PSI	50.0042	85.6774	144.9238	219.3427	292.5718	366.1599	443.2514	536.1340	623.4296	707.0358	783.8482	837.7798

En la gráfica de la figura 50 podemos observar, que la máxima capacidad de adsorción de gas a una presión de 880 Psi, es ligeramente superior a 1 (scf/ton) cuando su determinación es efectuada con metano.

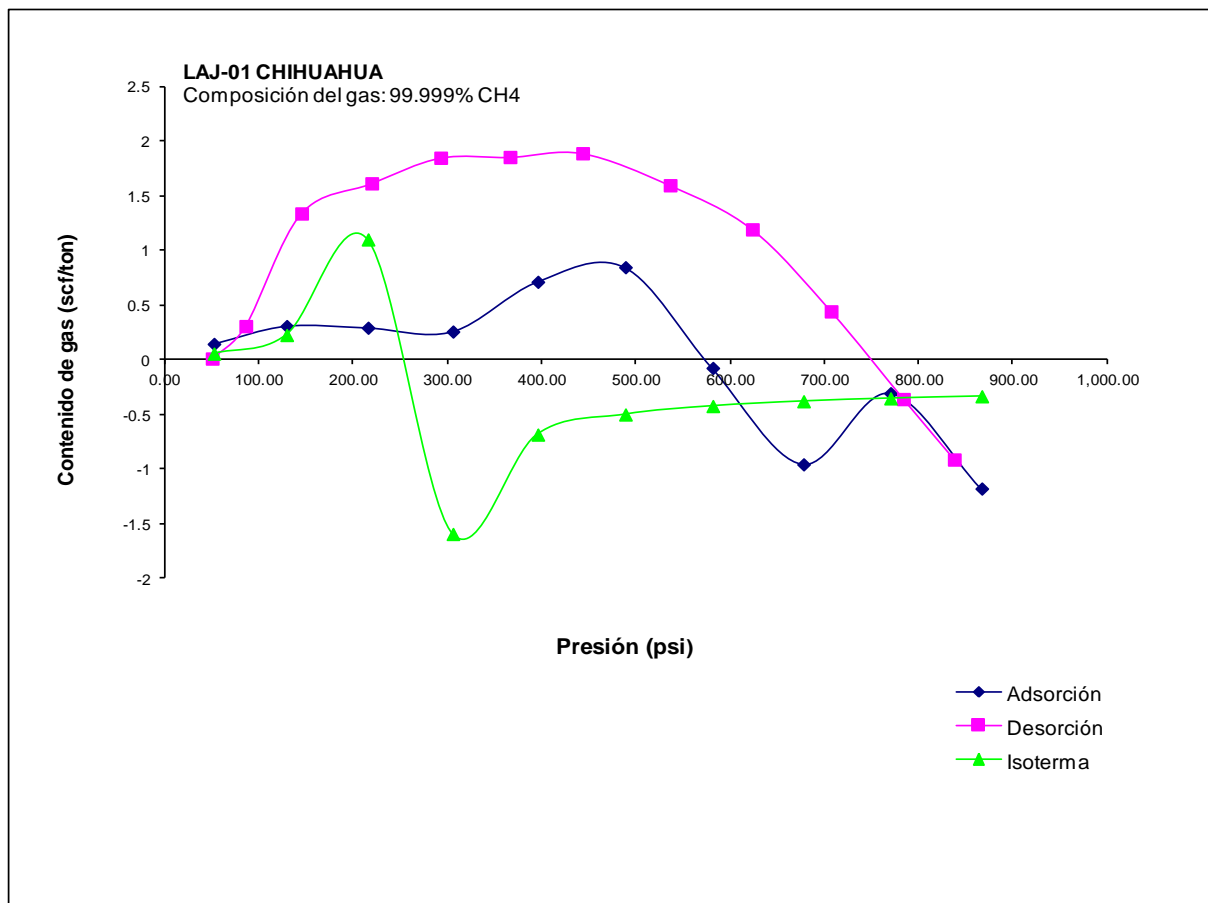


Figura 50. Gráfica de comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ en la muestra LAJ-01 de la cuenca de Chihuahua.

El comportamiento de las curvas de adsorción/desorción para el caso de las muestras de la Cuenca de Chihuahua, presentan un comportamiento irregular en comparación a las muestras de la Cuenca de Sabinas. El comportamiento irregular de las muestras de la Cuenca de Chihuahua, será discutido en la siguiente sección.

8.3.- INTERPRETACIÓN DE LA ADSORCIÓN/DESORCIÓN

La Adsorción/Desorción es una técnica capaz de determinar el verdadero potencial de almacenamiento, retención y expulsión de gas que se encuentra en la superficie interna de los poros existentes en la estructura microporosa de la materia orgánica. Este fenómeno, se correlaciona directamente con los parámetros físico-químicos, como: rango/madurez (%Ro), COT, contenido maceral, contenido de materia mineral, características de los fluidos y las condiciones de la cuenca.

Algunos autores (Beamish y Crosdale 1993; Crosdale, 1996; Greaves et al., 1993; Lamberson y Bustin 1993; Mavor et al., 1990; Stevenson et al., 1991; Clarkson y Bustin 2000; Rodrigues et al., 2002) verificaron que durante las mediciones experimentales de las isothermas de adsorción, influyen varios factores que son capaces de producir efectos en la capacidad de almacenamiento de gas.

También es importante mencionar que algunos factores causan efectos irreversibles, tales como el contacto entre el dióxido de carbono y metano con la estructura del carbón (este proceso de adsorción puede inducir inflamación en la muestra de carbón y mantenerse incluso durante la fase de desorción. En este sentido, Rodrigues (2002), determinó, que el carbón sufre un proceso de hinchamiento durante el proceso de adsorción de CH₄, y que durante la desorción el deshinchamiento, no ocurre con la misma intensidad.

Este proceso de hinchamiento durante la adsorción es ampliamente superior cuando se utiliza CO₂ y su respectivo deshinchamiento durante la desorción es mucho menor. Siendo así más acentuada la organización física de la estructura porosa cuando la isoterma de sorción es efectuada con CO₂ que cuando es efectuada con CH₄.

Para interpretar correctamente los resultados de nuestros análisis y su relación con el fenómeno de la adsorción/desorción, fue necesario evaluar cada una de las cuencas por separado, debido a las diferencias de las propiedades petrográficas y geoquímicas de las rocas de estudio.

En este trabajo se estudiaron las siguientes variables (características fisicoquímicas) que afectan la capacidad de adsorción de gas en las muestras de Carbón y *Shale gas*, considerando condiciones experimentales constantes: humedad, temperatura, y composición del gas, ya que las tres influyen directamente en el factor de compresibilidad del gas, Siendo la presión sometida a diferentes incrementos para la determinación del modelo isotérmico de cada muestra.

Características Físico-químicas evaluadas:

- Maduración/rango,
- Composición maceral
- Contenido de materia mineral.
- Contenido de COT

Cabe señalar que para el estudio de cada variable, se trabajó cuidadosamente utilizando muestras en las que todas las variables posibles tuvieran valores representativos para su interpretación.

8.3.1 CUENCA DE SABINAS

En esta sección se interpretaron 7 muestras de carbón de la Cuenca de Sabinas, con las características descritas en la tabla 14, a una presión que varió de 0 a 55Bar y en condiciones de “humedad en equilibrio” (tabla 27).

Los experimentos para determinar la capacidad de adsorción de gas se llevaron a cabo a la misma temperatura, en muestras con una composición petrográfica variable, el contenido de materia mineral y contenido de humedad. De hecho, aparte de la influencia de cualquier otro parámetro, es bien sabido que el contenido de humedad cuando es inferior al valor de “humedad en equilibrio” provoca variaciones en el proceso de adsorción principalmente en carbones de bajo rango.

Rodrigues 2002, verificó que una de las particularidades, con respecto al rango del carbón, los carbones de bajo rango tienen altas afinidades para almacenar agua, así que este parámetro puede influir drásticamente en el proceso de adsorción de gas cuando la muestra sometida al proceso de adsorción no fue correctamente acondicionada en "humedad en equilibrio".

La mayoría de las pruebas de isothermas, de la literatura de referencia se realizaron en muestras de carbón secos (Mavor et al., 1990; Ruppel et al., 1972; Youssef, 1974; Greaves et al., 1993). Sin embargo, en 1973 (Joubert et al.,) destacarán la influencia del contenido de humedad en general, y especialmente en términos de "humedad de equilibrio" equivalente a la capacidad de retención de humedad o el equilibrio de humedad de muestras de carbón, en la capacidad de adsorción.

En realidad, esto se refiere claramente a que el contenido de humedad en un carbón, disminuye la capacidad de almacenamiento de gas, debido a que el agua ocupa un espacio en la estructura interna de la materia orgánica y que podría ser naturalmente ocupado por el gas.

Los experimentos de este trabajo, se realizaron con gas metano puro (99,99%), a 35°C, y en condiciones de "humedad en equilibrio" o superior, que varían en su contenido de humedad total (Hum. Total) y en cantidad de masa (tabla 27).

Tabla 27. Condiciones de humedad de las Muestras de la Cuenca de Sabinas

Muestra	Hum. Total (%)	Masa (g)
ESB-01	29.15	181.66
BALUARTE	25.39	177.62
OBAY-01	27.09	174.69
MEZ-01	27.53	175.99
TITA-01	27.35	177.73
MUPO-01	28.04	193.65
OAS-01	27.37	160.69

Por otra parte, la variación del proceso de adsorción de gas con respecto al rango del carbón ya ha sido estudiada ampliamente por diferentes autores (Mavor et al., 1990; Crosdale y Beamish 1993, Yee et al., 1993; Rodrigues, 2002), quienes llegaron a una conclusión como regla general, que la adsorción del gas aumenta con el rango/madurez.

MADURACIÓN

Aunque, el rango de carbón de las muestras analizadas de la Cuenca de Sabinas, se extiende de 0.80% a 1.53%, fue posible seleccionar dos muestras con el fin de estudiar el efecto del rango y en la capacidad de adsorción: OBAY-01 (Ro 0.80%) y TITA-01 (Ro 1.18%).

La Figura 51 muestra los resultados que las muestras con vitrinita similar (V), inertinita (I) y el contenido de materia mineral (MM) tienen una curva de adsorción más alta cuando el rango del carbón tiene valores más altos. De hecho, la muestra TITA-01 (Ro = 1.18%) tiene una curva de mayor capacidad de adsorción que la muestra OBAY-01 (Ro = 0.80%).

Para este caso se analizó la capacidad de adsorción de las dos muestras a una presión de 800 psi. La muestra TITA-01 presentó un valor de 322.77 scf/ton y la muestra OBAY-01 un valor de 248.43 scf/ton.

Tal efecto se debe a que la muestra TITA-01 presenta un rango/maduración superior, esto representa una mayor aromatización, lo que se traduce a una mayor organización de la estructura porosa de la materia orgánica y a su vez una mayor capacidad de almacenamiento de gas.

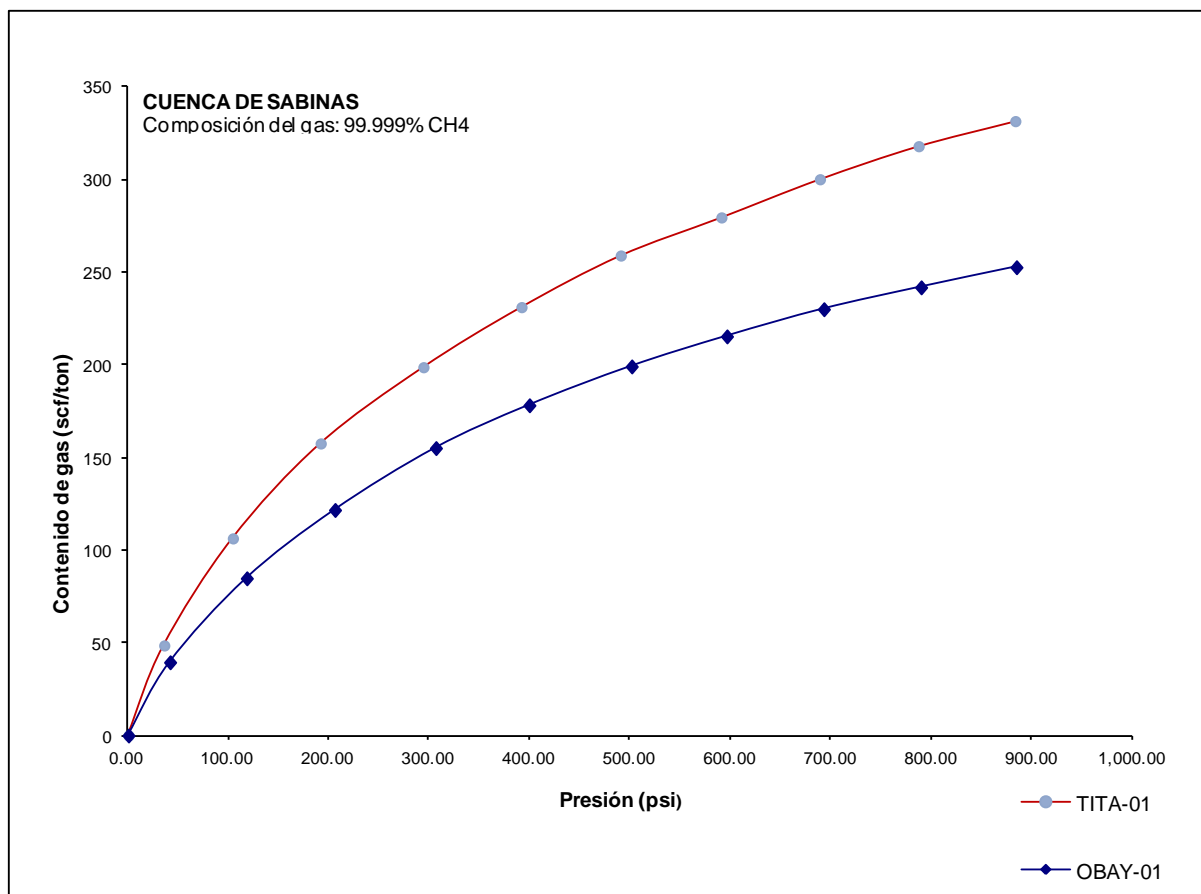


Figura 51. Gráfica comparativa del comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ de las muestras TITA-01 y OBAY-01 de la Cuenca de Sabinas.

COMPOSICIÓN MACERAL

La influencia de la composición maceral en el proceso de adsorción de gases ha sido estudiada a detalle en las muestras procedentes de la Cuenca de Sabinas. En términos de componentes orgánicos fueron utilizados en la presente investigación los análisis petrográficos de la tabla 10, donde se definen los tres grupos maceral básicos: vitrinita, liptinita e inertinita.

Otros autores (Beamish et al., 1993; Crosdale y Beamish 1993; Dawson y Kalkreuth 1994; Lamberson y Bustin 1993), demostraron que la capacidad de almacenamiento de gas está íntimamente relacionada con el contenido de vitrinita e inertinita. Para el caso de la liptinita, esta no representa una influencia importante en términos de almacenamiento de gas debido a que la estructura porosa es insignificante y en realidad está asociada principalmente a la producción de aceite. Por lo tanto, sobre una base de materia mineral libre, aumenta la cantidad de gas adsorbido cuando aumenta la vitrinita, y por el

contrario, se producen curvas que producen una menor capacidad de adsorción de gas en las muestras con el mayor contenido inertinita.

Los diferentes comportamientos de adsorción son el resultado de diferencias en la distribución del tamaño de poro de la vitrinita e inertinita. La vitrinita es predominantemente microporosa, mientras que el inertinita va de mesoporosa a macroporosa. (Cui et al., 2004; Kolesar y Ertekin 1986; Ruckenstein et al., 1971; Rodrigues y Lemos de Sousa 2002). Además, durante el aumento de la carbonización la microporosidad de la vitrinita disminuye considerablemente cuando se compara con la de la inertinita (Levine, 1993)

El área de superficie interna está representada por la suma de la superficie electrónicamente activa, incluyendo las fronteras exteriores de las partículas y las paredes internas de los poros. La superficie interna, al igual que la porosidad, varía con el grado carbonificación: en carbones de bajo rango (<75% C) es elevado, en carbones bituminosos de alta materia volátil (75-85% C) es más baja, y aumenta de nuevo en carbones bituminosos volátiles medios y carbones de alto rango. Por otra parte, el área de superficie interna es mayor en la vitrinita que en la inertinita y por lo tanto, aumenta cuando el contenido de vitrinita aumenta.

Las isotermas de adsorción de gas y los valores del área de la superficie indican que las variaciones de composición maceral en el carbón son, al menos, tan importantes como el rango del carbón para la determinación del potencial de volumen de gas adsorbido y por lo tanto el potencial de gas en capas de un depósito de carbón.

Para probar correctamente la influencia de los contenidos vitrinita e inertinita en las capacidades de adsorción de gas, se llevaron a cabo experimentos a la misma temperatura, en las muestras con el contenido de materia mineral similar y valores de reflectancia (ver Tabla 10). Al comparar las muestras es posible verificar que las muestras con un contenido de vitrinita superior MUPO-01 (V = 70.1%, I = 23.3%) y OAS-01 (V = 53.7%, I = 41.1%) tiene más capacidad de almacenar gas (ver Figura 52).

Para este caso se analizó la capacidad de adsorción de las dos muestras a una presión de 800 psi. La muestra MUPO-01 presentó un valor de 355,39 scf/ton y la muestra OAS-01 un valor de 297,71 scf/ton.

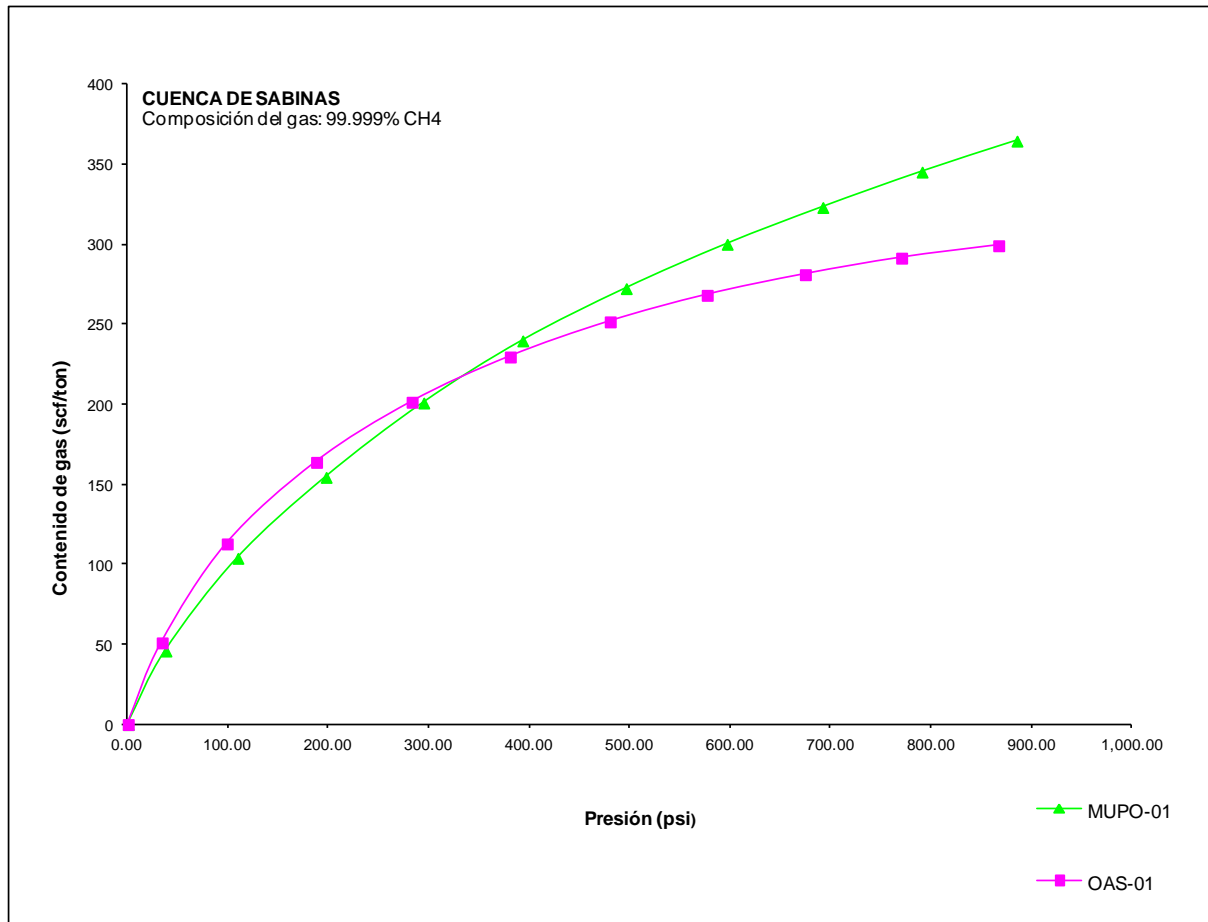


Figura 52. Gráfica comparativa del comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ de las muestras MUPO-01 y OAS-01 de la Cuenca de Sabinas.

Sin embargo, en lo que concierne al proceso de desorción, se pueden extraer algunas conclusiones adicionales. Teniendo en cuenta las mismas condiciones mencionadas anteriormente, es posible verificar que las muestras con mayor contenido de vitrinita se caracterizan por una tasa de desorción más lenta y uniforme que las de mayor contenido de inertinita (Levine, 1993; Rodrigues, 2002).

Este comportamiento se produce debido a la mayor área de superficie interna presente en vitrinita, lo que induce un mayor número de fuerzas de atracción entre el gas y los compuestos de carbón, lo que hace más difícil la liberación del gas en la vitrinita que en la inertinita cuya superficie interna es más baja.

CONTENIDO DE MATERIA MINERAL (MM)

Además del material orgánico, todos los carbones comprenden material inorgánico que a menudo adopta la designación de contenido de materia mineral (MM) (Ferguson, 1984).

Los minerales actúan como un inhibidor de la adsorción del gas y en consecuencia, reducen la capacidad de almacenamiento de gas (Gamson, 1994; Gamson et al., 1996). A fin de evitar este efecto, algunos autores han seleccionado muestras para experimentos de isothermas de gas con un contenido de cenizas de 15% o menos, seguido de cálculo de carbón libre de cenizas (Mavor et al., 1990; Yee et al., 1993).

Sin embargo, para muchas cuencas de carbón, especialmente los Gondwanicos, esta selección resulta difícil, ya que la mayoría de las muestras presentan contenidos de materia mineral superiores al 15%. Este caso corresponde a las muestras de la presente investigación (MUPO-01, MEZ-01, TITA-01, ESB-01, OAS-01, OBAY-01, BALUARTE).

La Figura 53 muestra que a partir de muestras BALUARTE (MM = 41.78%) y ESB-01 (MM = 10.28%) la primera tiene una curva de adsorción que indica menor capacidad de almacenamiento que la segunda, debido a un mayor contenido de materia mineral presente en la muestra.

Para este caso se analizó la capacidad de adsorción de las dos muestras a una presión de 800 psi. La muestra BALUARTE presentó un valor de 199.47 scf/ton y la muestra ESB-01 un valor de 298.22 scf/ton.

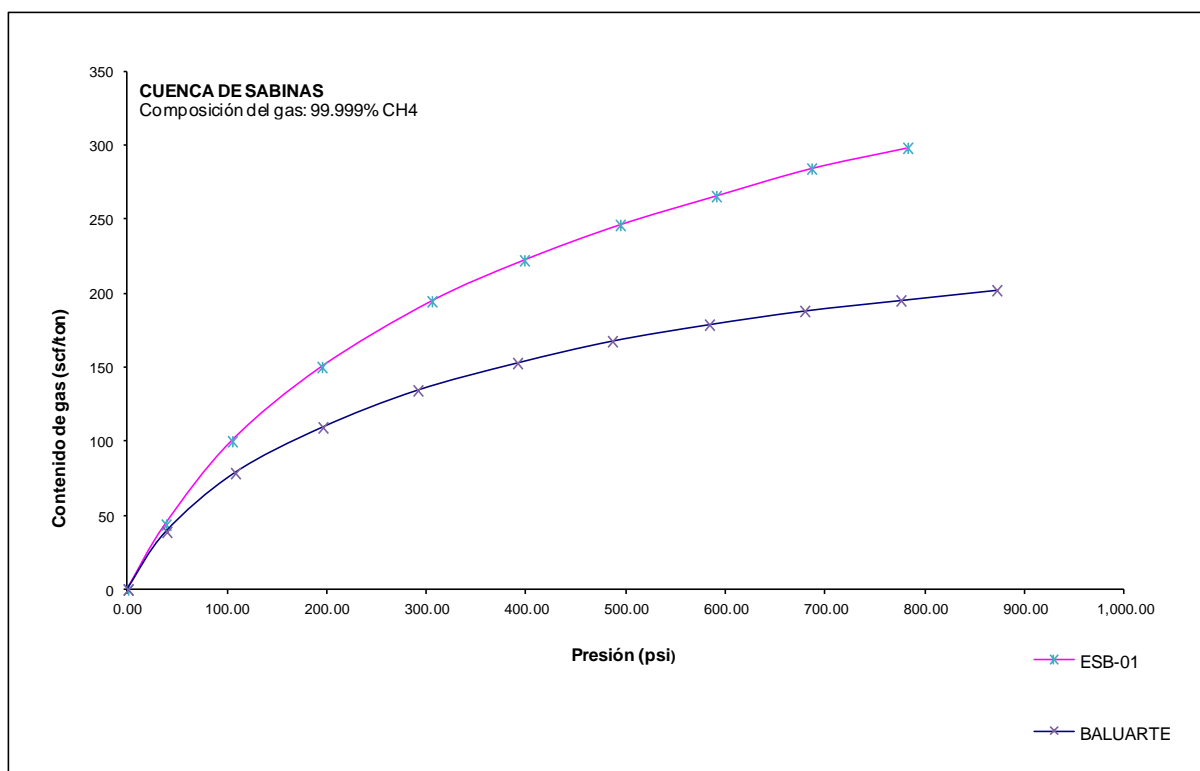


Figura 53. Gráfica comparativa del comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ de las muestras ESB-01 y BALUARTE de la Cuenca de Sabinas.

CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA

El contenido de materia orgánica de un carbón actúa como un agente estimulante de la adsorción de gas y depende principalmente de su distribución en el carbón. De hecho, la materia orgánica puede cambiar considerablemente la capacidad del carbón para almacenar gas (en su mayoría cuando se encuentra diseminada en la estructura de carbón), esto permite comprender el proceso de flujo de gas a lo largo del depósito de carbón (principalmente cuando la materia orgánica se concentra en capas o aglomerados).

En este trabajo, verificamos que el contenido de materia orgánica juega también un papel importante durante el proceso de adsorción de gas. Sin embargo, no es un parámetro aislado que puede ser analizado de manera independiente.

La figura 54, muestra claramente que la Muestra MUPO-01 (MO = 92.62%) representa un mayor valor en su capacidad de adsorción, respecto la muestra BALUARTE (MO = 55.36%).

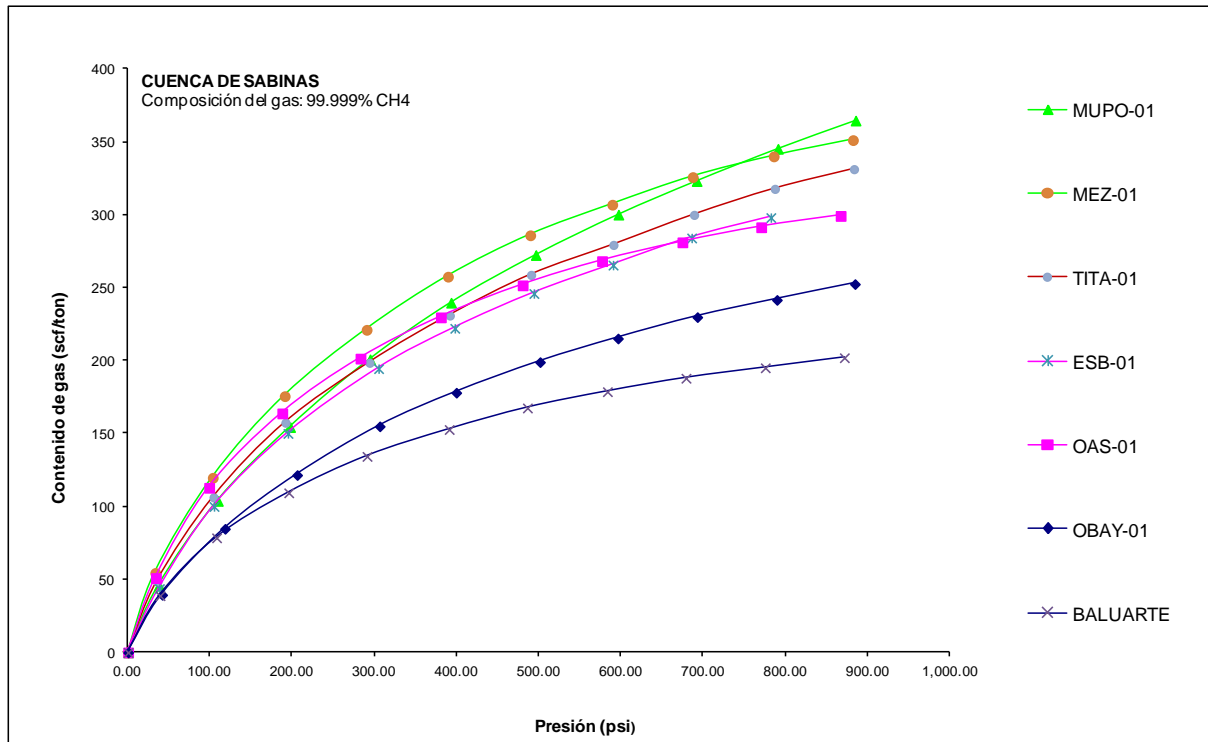


Figura 54. Gráfica comparativa del comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ de las muestras MUPO-01, MEZ-01, TITA-01, ESB-01, OAS-01, OBAY-01 y BALUARTE de la Cuenca de Sabinas.

8.3.2.- CUENCA DE CHIHUAHUA

En trabajos más recientes de otros autores como Zhang et al. (2012) y Matus Gasparik et al (2013), han estudiado y verificado el comportamiento de los procesos de adsorción de gases en muestras de *Shale gas*. Concluyendo que el COT, es también, uno de los parámetros más importantes para determinar la capacidad de adsorción.

Chalmers y Bustin (2007, 2008) y Ross y Bustin (2008, 2009) encontraron una correlación positiva entre el Contenido de Materia Orgánica, el volumen de microporos y la capacidad de adsorción de metano en muestras de *Shale gas* con un contenido rico de materia orgánica, concluyendo que la microporosidad asociada a la materia orgánica, controla la capacidad de almacenamiento del metano en el *Shale gas*. Esta correlación lineal positiva sobre la capacidad de adsorción de metano en con respecto al COT fue reportado por Lu et al. (1995), Weniger et al. (2010) y Zhang et al. (2012).

Dubinín (1975) sugirió que la superficie interna de la porosidad orgánica es el principal responsable de la adsorción de gas en la materia orgánica. En este sentido, la materia orgánica, se encuentra constituida por una estructura microporosa y por ello, esto induce su gran capacidad de almacenamiento.

Además del contenido de materia mineral en el *Shale gas*, se sabe que la humedad tiene un fuerte efecto reductor en la capacidad de adsorción como ya fue verificado anteriormente en muestras de carbón (Chalmers y Bustin, 2008; Crosdale et al., 2008; Day et al., 2008; Hildenbrand et al., 2006; Joubert et al., 1973, 1974; Krooss et al., 2002; Ross y Bustin, 2009).

En este contexto, hemos considerado y retomado la metodología de interpretación de las muestras de carbón de la Cuenca de Sabinas, presentada en el Capítulo 3, sección 8.3.1, para verificar el comportamiento del fenómeno de adsorción en relación con los mismos parámetros para las muestras de *Shale gas* de la Cuenca de Chihuahua.

En esta sección se analizaron 3 muestras de *Shale gas* de la Cuenca de Chihuahua, con las características descritas en la tabla 14, a una presión que varió de 0 a 55Bar. En nuestro caso, los experimentos se realizaron con gas metano puro a 35°C, y en condiciones de humedad en equilibrio o superior, que varían en su contenido de humedad total (Hum. Total) y en masa promedio 175 g. (véase la Tabla 28).

Tabla 28. Condiciones de humedad de las muestras de la Cuenca de Chihuahua.

Muestra	Hum. Total (%)	Masa (g)
JAS-07	19.5	180.49
LAJ-01	27.25	185.49
ING-01	33.33	160.86

MADURACIÓN

El rango de maduración de las muestras analizadas de la Cuenca de Chihuahua, se extiende de 0,20% a 0,32%, con estos valores fue posible comparar dos muestras con el fin de estudiar el efecto del rango y su capacidad de adsorción: ING-01 (Ro 0,32%) y JAS-07 (Ro 0,29%).

La Figura 55 muestra los resultados que las muestras con vitrinita similar (V), inertinita (I) y el contenido de materia mineral (MM) tienen una curva de adsorción que indica mayor capacidad de almacenamiento de gas cuando la maduración térmica (Ro) tiene valores más altos. De hecho, la muestra ING-01 (Ro = 0,32%) tiene una curva de adsorción que representa una mayor capacidad de almacenamiento que la muestra JAS-07 (Ro = 0,29%).

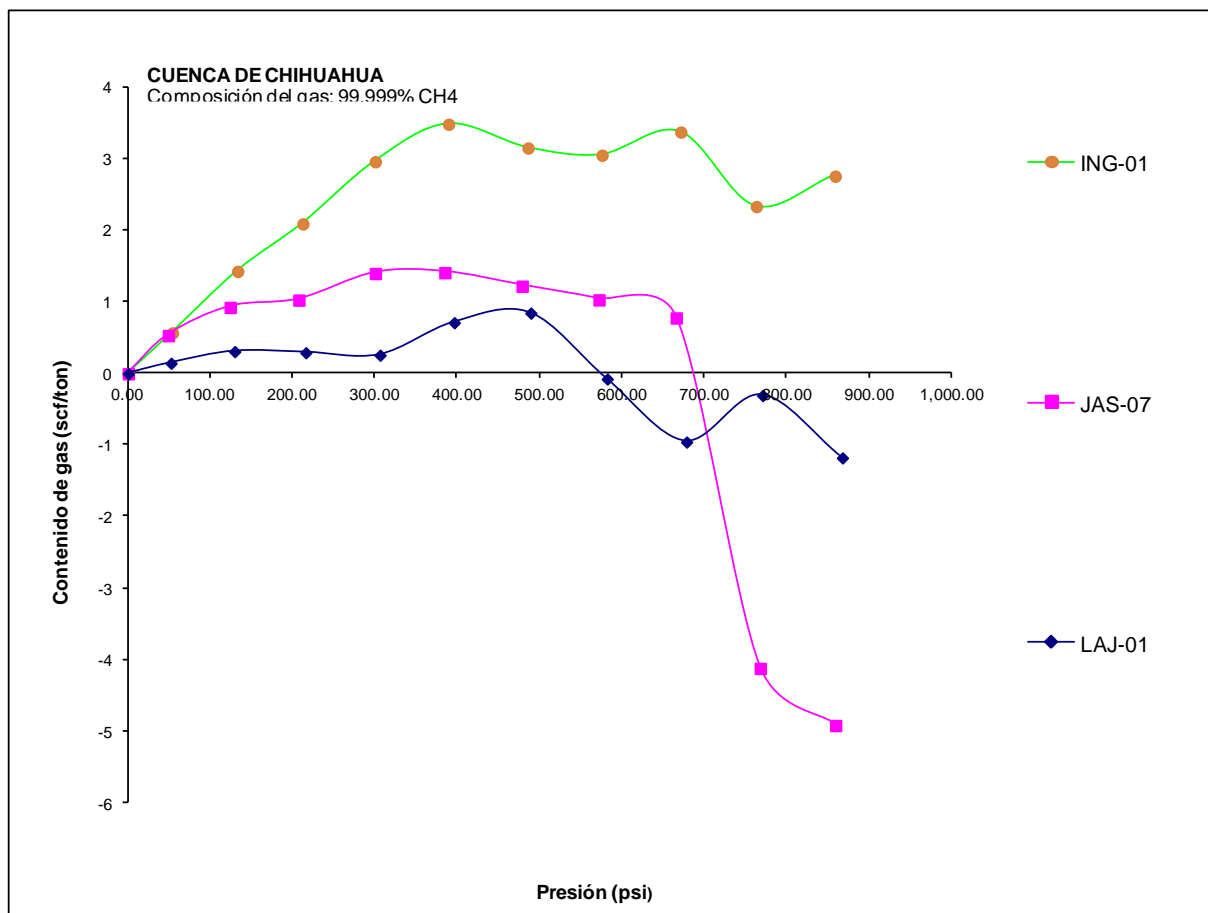


Figura 55. Gráfica comparativa del comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ de las muestras ING-01, JAS-07 y LAJ-01 de la Cuenca de Chihuahua.

COMPOSICIÓN MACERAL

Para probar correctamente la influencia de los contenidos vitrinita e inertinita en las capacidades de adsorción de gas se llevaron a cabo experimentos, a la misma temperatura, en las muestras con, el contenido de materia mineral similar y valores de reflectancia (Tabla 10). Al comparar las muestras es posible verificar que las muestras con un contenido de vitrinita superior como la muestra ING-01 (V = 70.1%, I = 23.3%) tiene más capacidad de almacenar gas que la muestra con un contenido de vitrinita inferior JAS-07 (V = 53.7%, I = 41.1%) (Figura 56).

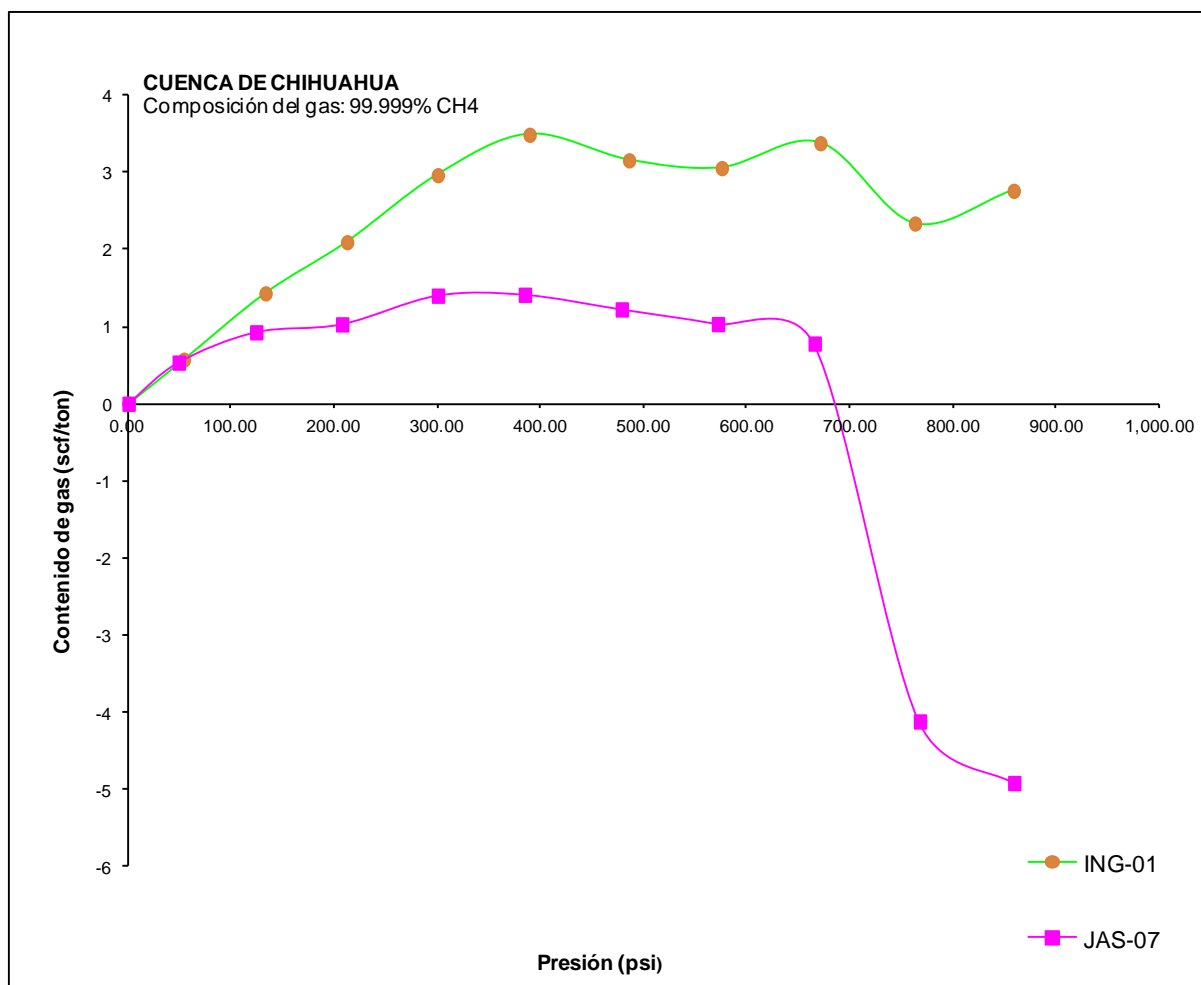


Figura 56. Gráfica comparativa del comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ de las muestras ING-01 y JAS-07 de la Cuenca de Chihuahua.

Considerando que la maduración de las muestras de la Cuenca de Chihuahua, es demasiado baja para mantener un comportamiento estable, en nuestro caso, el efecto de la inertinita juega un papel más importante que la vitrinita, ya que permite mantener un ligero comportamiento estable durante el

proceso de adsorción de gas y es finalmente el maceral de mayor importancia para almacenar gas, debido a que presenta una madurez térmica as importante que la vitrinita.

CONTENIDO DE COT

Con el aumento de la maduración a un COT-normalizado, ya se ha demostrado que la capacidad de adsorción del metano aumenta como resultado del aumento de la microporosidad por descomposición de la materia orgánica (Ross y Bustin, 2009).

También se han reportado las capacidades de adsorción para los diferentes tipos de kerógeno, verificando que la capacidad de adsorción en base al COT aumenta en el siguiente orden: tipo I < tipo II < tipo III (Chalmers y Bustin, 2008; Zhang et al, 2012). Esto se atribuyó a la mayor capacidad de adsorción de la vitrinita en comparación con otros tipos de macérales.

La mayoría de los autores atribuyen la variación de las capacidades de adsorción a los contenidos de COT, tipo de Kerógeno y maduración, siendo controlado por el tamaño de poro, otras explicaciones se basan en las propiedades químicas de la superficie, en particular aromaticidad (Zhang et al., 2012), que fue demostrado que aumenta con la madurez (Bernard et al., 2012).

En este trabajo, verificamos que el contenido de materia orgánica juega el papel más importante durante el proceso de adsorción de gas.

La figura 57, muestra claramente que la Muestra ING-01 (COT = 23,56%) representa los valores máximos en su capacidad de adsorción, respecto la muestra LAJ-01 (COT = 7,62%).

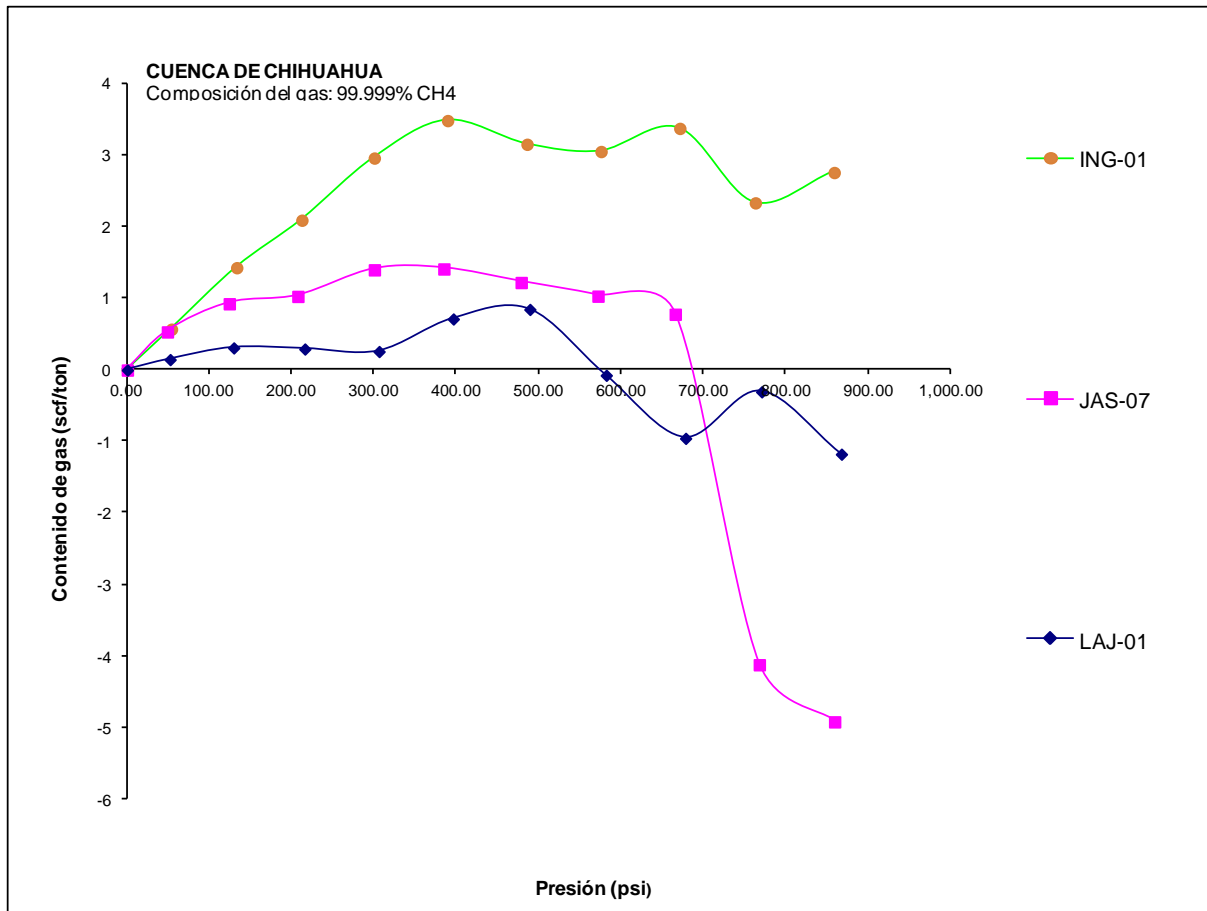


Figura 57. Gráfica comparativa del comportamiento de adsorción/desorción de CH₄ de las muestras ING-01, JAS-07 y LAJ-01 de la Cuenca de Chihuahua.

Para comprender a mayor profundidad el comportamiento en el proceso de adsorción en nuestras muestras de *Shale gas* es necesario considerar lo siguiente.

Para la clasificación IUPAC, los poros se subdividen en "microporos" (>2 nm), "mesoporos" (2-50 nm) y "macroporos" (<50 nm), basado en el mecanismo físico-adsorción de vapores (IUPAC, 1994). En este sentido (Levine, 1993; Passey, 2012) comprobaron que el potencial de adsorción se encuentra en función del tamaño de la porosidad, es decir, la eficiencia de la adsorción aumenta de macro-poros a nano-poros (figura 58).

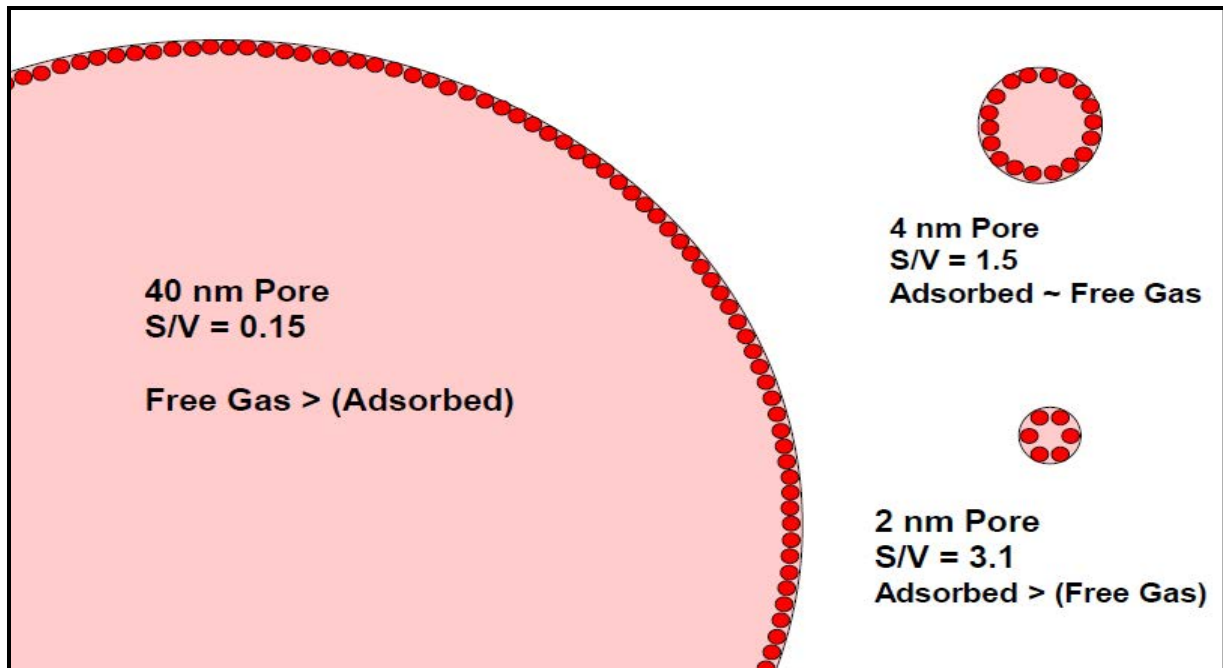


Figura 58. Representación gráfica de la eficiencia del tamaño de una partícula (Passey, 2012).

Este claro ejemplo, establece que el área superficial de los poros, presenta una mayor eficiencia cuando se trata de poros a escala nanométrica. Esto significa que la suma total de superficies internas, será siempre mayor cuando existe nano porosidad en la roca, por consiguiente la capacidad de adsorción aumenta.

En la Figura 59 (Passey, 2012) describió hipotéticamente el proceso de adsorción sobre la superficie interna de la materia orgánica, así como la interacción de fluidos como por ejemplo el agua en estado libre.

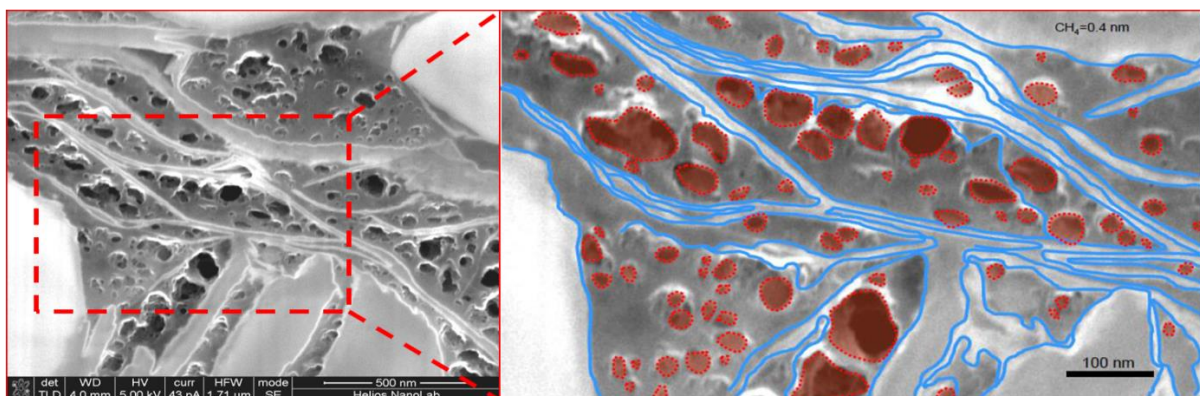


Figura 59. Interacción de fluidos con el gas adsorbido en la materia orgánica (Passey 2012)

En este sentido, retomando lo establecido por los autores referidos anteriormente, las muestras de *Shale gas*, analizadas en este trabajo, no presentan un comportamiento ideal en el proceso de almacenamiento de gas, por efecto de la baja maduración. En consecuencia esto no permitió alcanzar una aromatización adecuada en la estructura de la materia orgánica, y que finalmente juega un papel importante en el control de la adsorción y retención de gas.

Este efecto, explica claramente el comportamiento de inestabilidad de las curvas de adsorción en las muestras de *Shale gas* de la Cuenca de Chihuahua.

8.4.-BALANCE DE MATERIA

En esta sección se realizó una estimación del potencial de gas generado en el carbón de la cuenca de Sabinas y en el *Shale gas* de la Cuenca de Chihuahua. Sabiendo que la gran mayoría del gas almacenado en reservorios no convencionales, se encuentra almacenado en estado adsorbido. Para obtener una estimación del volumen de gas extraíble, a partir del potencial de gas generado, es necesario comprender los siguientes aspectos:

La influencia de la presión en los estudios de isothermas de sorción de gas ha sido un parámetro bien establecido. De hecho, desde Selden (1934), pasando por Gunther (1965) (en Bertard et al., 1970), Ruppel et al. (1972), Kim (1978), en Yee et al. (1993), Rodrigues (2002), se demostró que con el aumento de la presión, la capacidad de sorción aumenta. Además, el efecto de la presión se produce a una velocidad decreciente a medida que la capacidad de sorción se acerca al límite de saturación. La Figura 60, muestra la estrecha relación entre la capacidad de sorción de gas y la presión, en la que es posible verificar que el contenido de gas V_2 , en P_2 de presión, es más alta que el gas contenido de V_1 a la presión P_1 .

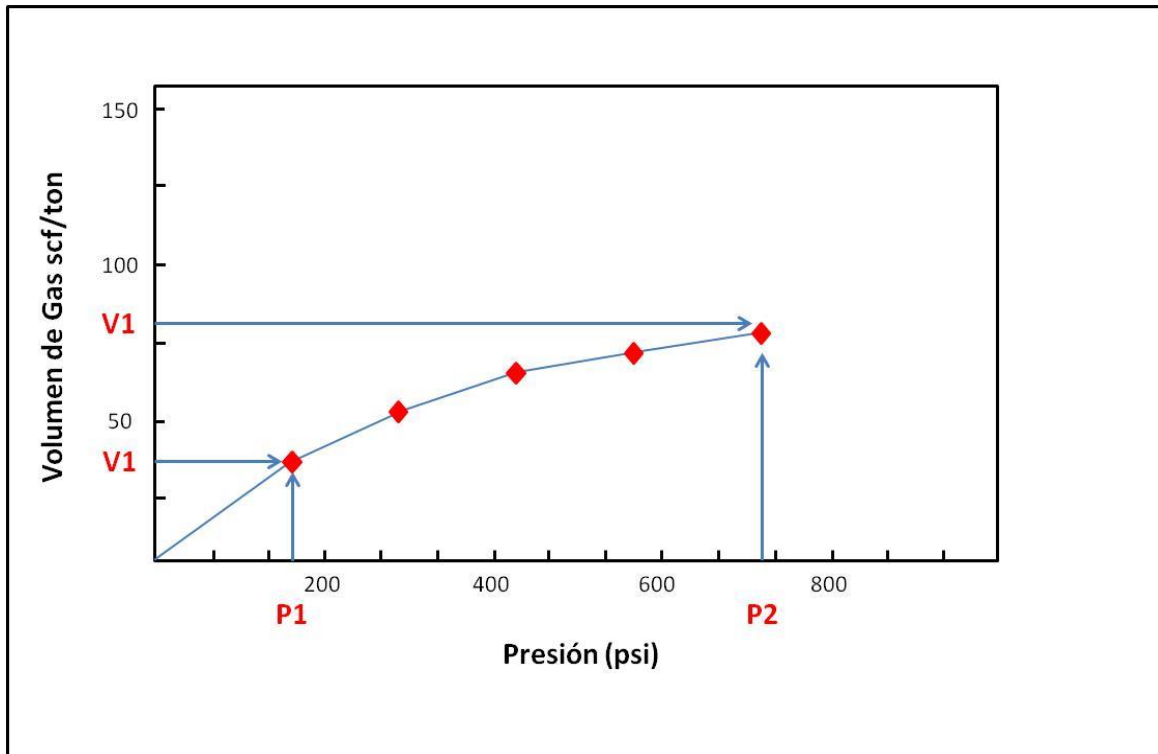


Figura 60. Efecto de la presión en la capacidad de adsorción de gas. Tomada de Rodrigues 2002 y modificada en este trabajo.

La presión crítica de desorción, es la presión en la que el contenido de gas utilizado en la isoterma de sorción, es la misma que el contenido de gas medido *in situ* (Figura 61). En términos prácticos, la presión crítica de desorción consiste en la presión a partir la cual el gas en una capa de carbón fluye libremente.

En la producción inicial, la presión de fondo de pozo es mayor que este valor, el fluido producido será agua y una solución de gas procedente del agua (Rodrigues 2002). Una vez que la presión cae por debajo de este punto, el gas se difundirá a través de la matriz de carbón y entonces se desorberá en el límite de las fracturas/matriz del carbón y finalmente fluirá a través del sistema de fracturas.

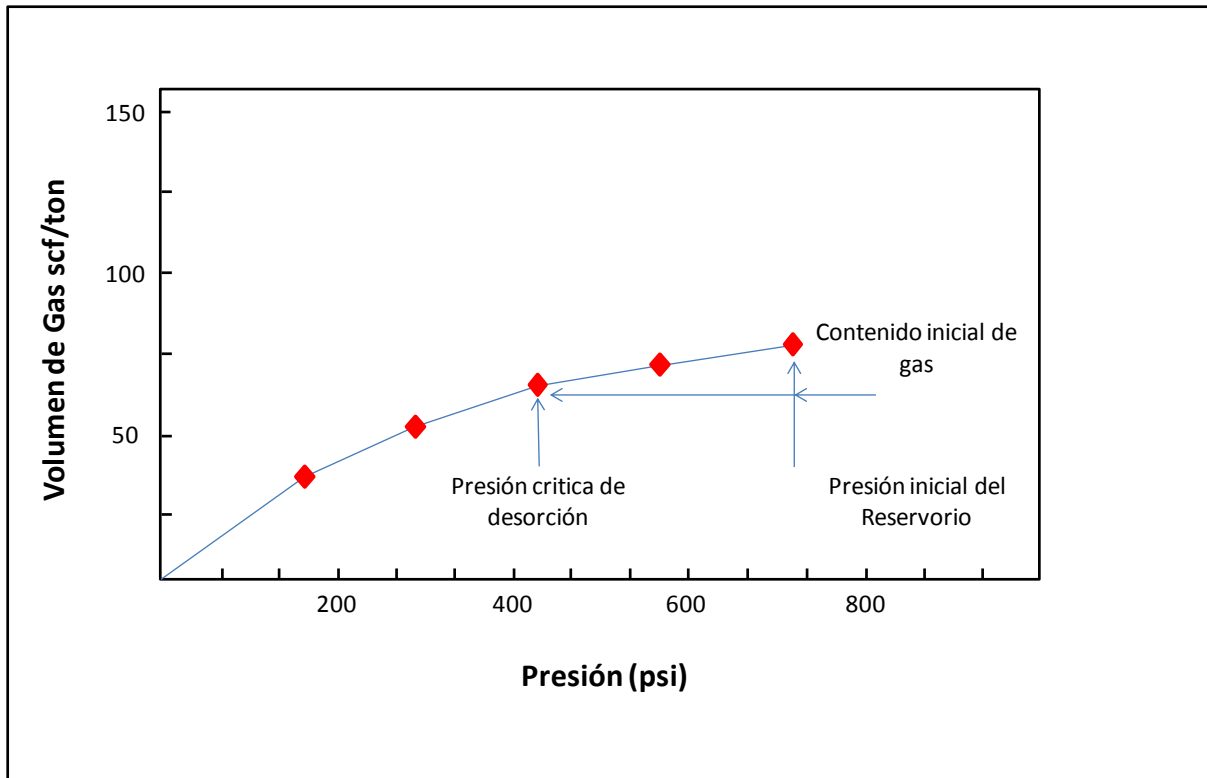


Figura 61. Ejemplo de isoterma de adsorção. Tomada de Rodrigues 2002 y modificada en este trabajo.

Debido al concepto clásico de la fuerte dependencia entre el grado de carbonización y la profundidad de enterramiento, es frecuente asociar el contenido de gas en las capas de carbón, con la profundidad y consecuentemente con la presión. Esto implica la relación entre el "gas perdido" (véase la sección 5.1.7) y la profundidad, por lo tanto a la disminución de los fluidos expulsados relacionándose estrechamente con la disminución de la permeabilidad (migración de gas en rocas adyacentes).

Aquí, el contenido de gas no depende de la distancia vertical a la superficie de carbón, sino a partir de una pequeña distancia entre la superficie de la capa de carbón (Creedy, 1988; Moffat y Weale, 1955).

La cantidad de gas almacenado no es proporcional a la profundidad de enterramiento por si sola, sino a la combinación de varios procesos como la diagénesis, la tectónica y el grado de carbonización de la materia orgánica. De hecho, la mayor parte del gas es expulsado durante la etapa de compactación, que induce progresivamente la compresión de la capa de carbón reduciendo la porosidad del carbón y en consecuencia produce la expulsión de gas.

Por otra parte, las altas presiones pueden producir la disolución de gas en el agua, induciendo la disminución de los gases emitidos (Moffat y Weale 1955), esto provoca una vez más la reducción de la porosidad implicando la expulsión de agua y gas.

Para realizar una estimación de “GAS *IN-PLACE*” a partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se utilizaron las ecuaciones (10) y (11).

La ecuación (10), es generalmente utilizada para estimar el total inicial de gas adsorbido en mantos de carbón.

Ecuación (10):

$$\text{Volumen de Gas Asociado al Carbón (GAC)} = (S_s) \times (E_{mc}) \times (D_c) \times (C_{gt})$$

Donde:

S_s = Superficie de la Subcuenca

E_{mc} = Espesor promedio del manto de carbón

D_c = Densidad del carbón

C_{gt} = Contenido de gas por tonelada estimado en este trabajo

La ecuación (11), es utilizada para estimar el total inicial de gas adsorbido en yacimientos de *Shale gas*.

Ecuación (11):

$$\text{Volumen de Shale gas(SHG)} = (S_s) \times (E_{shg}) \times (D_{shg}) \times (C_{gt})$$

Donde:

S_s = Superficie de la Subcuenca

Emc = Espesor promedio del estrato de *Shale gas*

Dc = Densidad del *Shale gas*

Cgt = Contenido de gas por tonelada estimado en este trabajo

8.4.1.- ESTIMACIÓN DE “GAS-IN-PLACE” PARA MANTOS DE CARBÓN, CUENCA SABINAS

La estimación del potencial de gas se realizó únicamente para las subcuencas; Sabinas, Saltillo-Lampacitos, Las Esperanzas, Adjuntas y San Patricio, ya que son estas subcuencas donde se cuenta con mayor cantidad de datos para poder hacer una estimación del recurso gas.

Para realizar la estimación del gas de carbón, se utilizó la ecuación de “*gas in place*” (10). Los datos de superficie para cada subcuenca se obtuvieron a partir de trabajos anteriores, SGM (2011). Los espesores promedio para los mantos de carbón fueron tomados de los cálculos realizados por De la O Burrola (2013). El volumen generado de gas por tonelada de carbón, se tomó de los resultados obtenidos en este trabajo y sustituidos en la ecuación (10), la densidad del carbón se tomó de datos de estimaciones anteriores en estas subcuencas, (SGM, 2011).

De acuerdo a esta ecuación se realizó la estimación de volumen de gas por subcuenca, obteniendo los resultados que se presentan en la tabla 29. Para la Cuenca de Sabinas, se estimaron recursos por $9,7 \times 10^9$ m³ de CH₄, que se evaluaron en este trabajo

Tabla 29. Estimación de gas metano, subcuencas, Sabinas, Las Esperanzas, Satillito, San Patricio, Adjuntas.

SUBCUENCA	DENSIDAD g/cm ³	ESPESOR m.	GAS Ton/Carbón	TONELADAS CARBON	POTENCIAL M ³ CH ₄
SABINAS	1.4	1.34	4.53	315,755,993	1,430,374,648
LAS ESPERANZAS	1.4	1.48	2.03	30,523,857	61,963,430
SALTILLITO -	1.4	1.42	3.52	52,397,578	184,439,475
SAN PATRICIO	1.4	1.31	5.98	1,327,185,132	7,936,567,089
ADJUNTAS	1.4	1.63	1.21	152,626,113	184,677,597
TOTAL				1,878,488,673	9,798,022,239

Para la Cuenca de Sabinas, De la O Burrola (2013) identificó dos zonas con valores máximos de producción de metano de 3,9 a 5,5 m³/ton de carbón (Figura 62). Estos valores concuerdan con los cálculos obtenidos y presentados en la tabla 29.

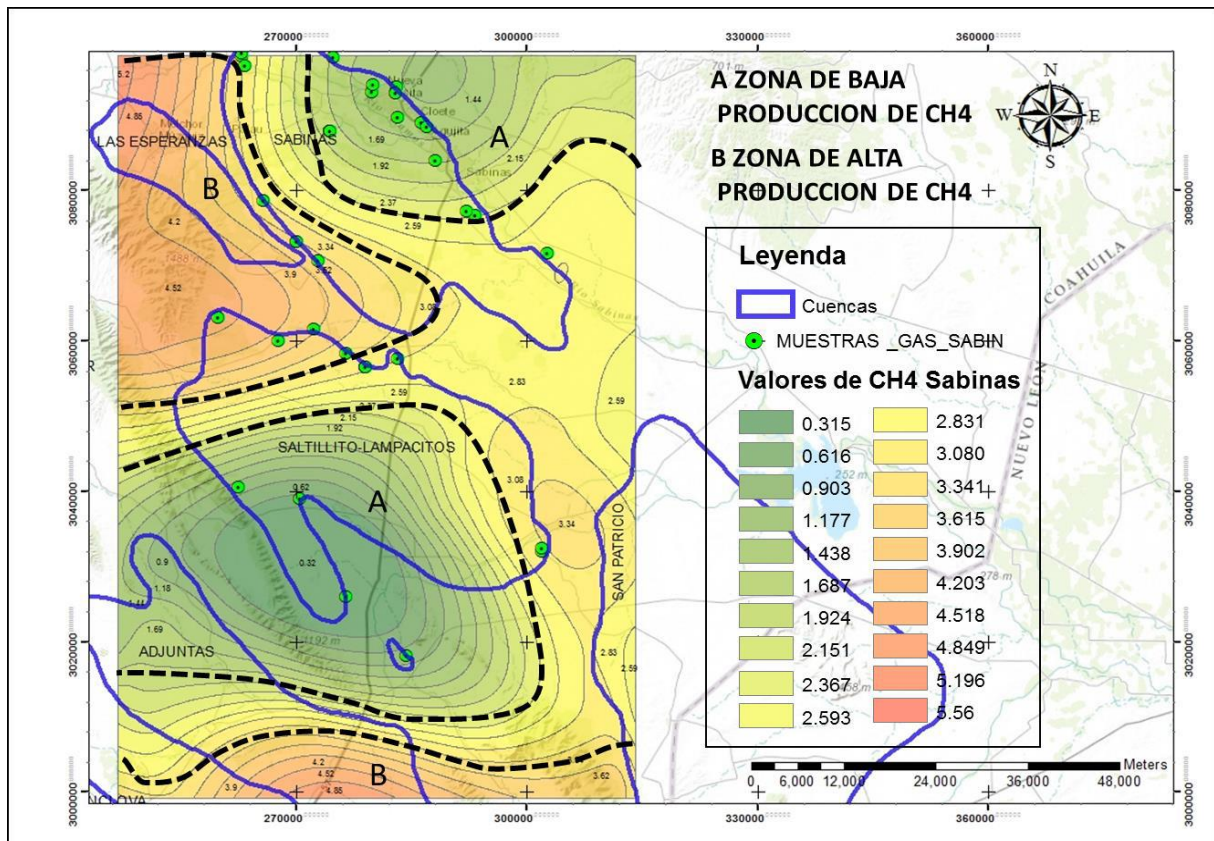


Figura 62. Plano de isovalores de generación de gas metano para la Cuenca de Sabinas (De La O Burrola, 2013).

Considerando los resultados de la técnica de adsorción/desorción para las muestras **ESB-01**, **OAS-01**, **BALUARTE-01**, **TITA-01**, **MEZ-01**, **MUPO-01**, **OBAY-01** de la Cuenca de Sabinas, con valores en su capacidad de almacenamiento de CH₄ de entre 202 y 364 (sct/ton) de CH₄, equivalentes de entre 7,0792 y 10,4772 m³/ton. Podemos definir que el potencial de almacenamiento de gas es mayor que el potencial de gas generado, propuesto en el enunciado anterior. En este sentido, las capas de carbón de la formación Olmos, actúan como trampa y almacén del gas producido por las rocas generadoras de las formaciones La Casita, La Peña y Eagle Ford.

Considerando lo expuesto en la sección 8.4 de este trabajo, y retomando la capacidad de adsorción de las muestras analizadas (tabla 30), es posible calcular el volumen de gas extraíble, a partir del potencial generado (tabla 29), considerando los valores de la presión (*IN SITU*) de la capa en el reservorio, con la Ecuación de Langmuir (Tabla 31), correspondiente con la muestra y subcuenca a evaluar.

Tabla 30. Capacidades de sorción de CH₄ para las muestras de la Cuenca de Sabinas.

CUENCA DE SABINAS				
MUESTRA	SUB-CUENCA	FM	PRESION psi	VOLUMEN scf/ton
BALUARTE	Baluarde	Olmos	871.37	202.11
ESB-01	Saltillo-Lampacitos	Olmos	880.56	301.62
MEZ-01	Sabinas	Olmos	881.84	351.36
MUPO-01	San Patricio	Olmos	885.1	364.76
OAS-01	Las Esperanzas	Olmos	866.88	299.36
OBAY-01	Saltillo-Lampacitos	Olmos	884.28	252.62
TITA-01	Sabinas	Olmos	883.11	331.44

Para las muestras de la Cuenca de Sabinas, se obtuvieron las ecuaciones de Langmuir realizadas con metano para cada muestra cómo se ilustra en la tabla 31.

Tabla 31 Ecuaciones de Langmuir determinadas para las muestras de la Cuenca de Sabinas.

MUESTRA	ECUACION DE LANGMUIR
BALUARTE	$V = \frac{P \times 256.25}{P + 248.03}$
ESB-01	$V = \frac{P \times 425.26}{P + 348.63}$
MEZ-01	$V = \frac{P \times 462.83}{P + 293.18}$
MUPO-01	$V = \frac{P \times 545.23}{P + 472.79}$
OAS-01	$V = \frac{P \times 379.08}{P + 236.92}$
OBAY-01	$V = \frac{P \times 353.56}{P + 374.19}$
TITA-01	$V = \frac{P \times 450.15}{P + 343.87}$

8.4.2.- ESTIMACIÓN DE “GAS-IN-PLACE” PARA SHALE GAS, CUENCA DE CHIHUAHUA

La estimación del potencial de gas se realizó en la Formación San Carlos de la Subcuenca de Ojinaga, ya que se cuenta con mayor cantidad de datos para poder realizar una estimación del recurso gas.

Para realizar la estimación de los recursos de *Shale gas*, se utilizó la ecuación de “gas en place” (11).

Los datos de superficie para cada subcuenca se obtuvieron a partir de trabajos anteriores, De la O Burrola (2013), el volumen generado de gas por tonelada de *Shale gas*, se tomó de los resultados realizados en este trabajo y que fue sustituido en la ecuación (11), la densidad del *Shale gas* se tomó de datos de anteriores estimaciones, en estas subcuencas, (SGM, 2011).

De acuerdo a esta ecuación se realizó la estimación de volumen de gas por subcuenca, los resultados se presentan en la tabla 32. Para la Cuenca de Chihuahua, se estimaron recursos por $12,7 \times 10^9$ m³ de CH₄, en la sub cuenca de Ojinaga, que se evaluaron en este trabajo.

Tabla 32. Estimación de gas metano, Sub cuenca Ojinaga.

SUBCUENCA	DENSIDAD g/cm ³	ESPESOR m.	GAS Ton/ShG	TONELADAS SHALE GAS	POTENCIAL M ³ CH ₄
OJINAGA	2.6	1.1	0.16	79,793,161,233	12,766,905,797

Para la Cuenca de Chihuahua, De la O Burrola (2013) reportó zonas de mayor interés con valores de producción de CH₄ en el orden de 0.56 a 2.98 m³/ton en muestras de la Sub-Cuenca de Ojinaga (Figura 63).

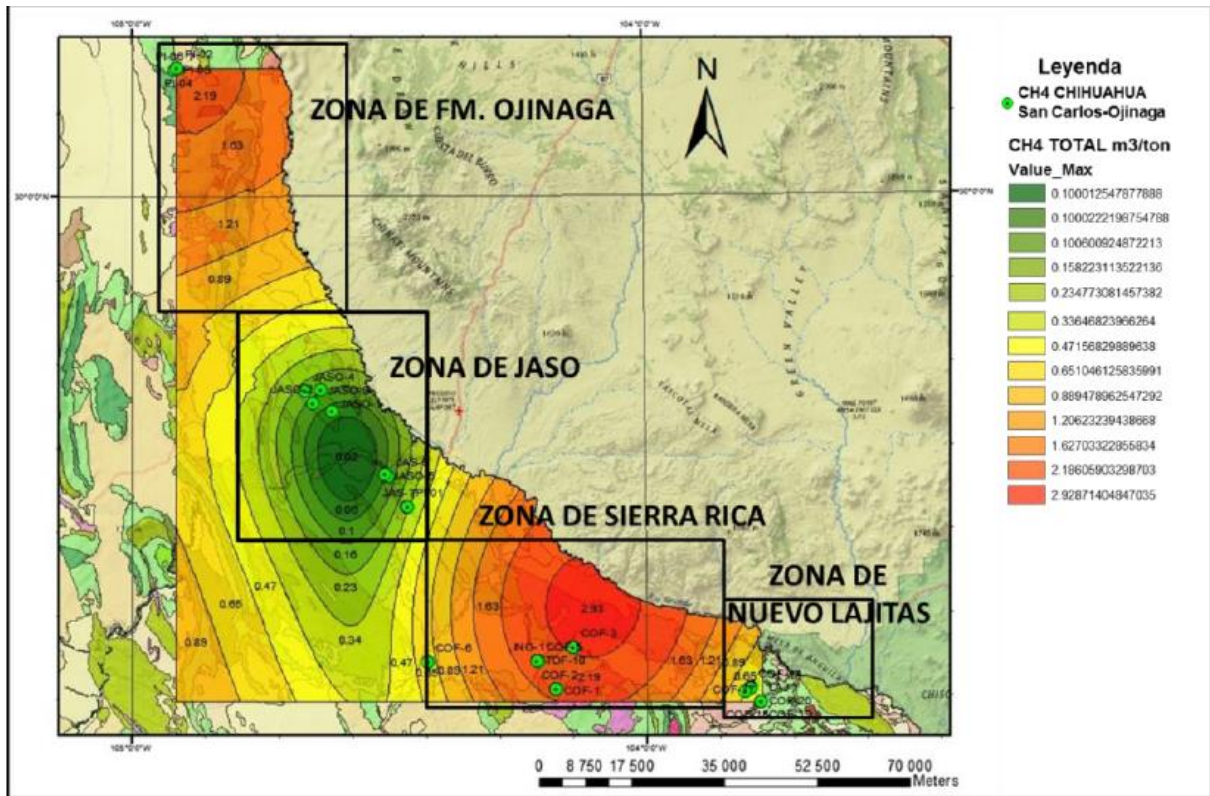


Figura 63. Plano de isovalores de generación de gas metano para la Cuenca Chihuahua. (De La O-Burrola, 2013).

Considerando los resultados de la técnica de adsorción/desorción para las muestras **LAJ-01, JAS-07, ING-01** de la Cuenca de Chihuahua, con valores de capacidad de almacenamiento de 0,84 a 3,48 (sct/ton) equivalentes a 0,023 a 0,0849 m³/ton de CH₄, podemos establecer que el potencial de almacenamiento de gas es inferior al potencial de gas generado, propuesto no solo en el enunciado anterior, sino también a los valores calculados en este trabajo y presentados en la tabla 32.

Tomando en cuenta lo expresado en la sección 8.4 de este trabajo, y retomando la capacidad de adsorción de las muestras analizadas (tabla 33), es posible calcular el volumen de gas extraíble, a partir del potencial generado (tabla 32), considerando los valores de la presión (*IN SITU*) de la capa en el reservorio, con la Ecuación de Langmuir (Tabla 34), correspondiente con la muestra a evaluar.

Tabla 33. Capacidades de sorción de CH₄ para las muestras de la Cuenca de Chihuahua

CUENCA DE CHIHUAHUA				
MUESTRA	SUB-CUENCA	FM	PRESION psi	VOLUMEN scf/ton
ING-01	Ojinaga	San Carlos	388.79	3.48
JAS-07	Ojinaga	San Carlos	384.26	1.41
LAJ-01	Ojinaga	San Carlos	488.77	0.84

Para la Cuenca de Chihuahua, se obtuvieron las ecuaciones de Langmuir realizadas con metano para cada muestra cómo se presentan en la tabla 34.

Tabla 34. Ecuaciones de Langmuir determinadas para las muestras de la Cuenca de Chihuahua.

MUESTRA	ECUACION DE LANGMUIR
LAJ-01	$V = \frac{P \times 0.23}{P - 260.95}$
JAS-07	$V = \frac{P \times 26.99}{P - 6777.3}$
ING-01	$V = \frac{P \times 3.36}{P + 120.72}$

Sin embargo, pensando desde una perspectiva para la explotación y aprovechamiento de los recursos de gas existentes en la Cuenca de Chihuahua, se puede asumir que para realizar la extracción de gas se requiere la aplicación de una técnica de estimulación en el reservorio, por ejemplo la inyección de CO₂, obteniendo como resultado un efectivo desplazamiento del metano.

Desde la década de los 70's, la Inyección de CO₂ en pozos de producción de aceite, ha sido uno de los agentes más utilizado como método de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos (EOR). Se puede considerar en este sentido, el trabajo de algunos autores (Rodrigues et al 2002, Levine 1993) quienes verificaron que el CO₂ presenta una mayor afinidad hacia la estructura de la materia orgánica con respecto al CH₄, produciendo un efecto desplazante.

INYECCIÓN DE CO₂

Retomando la evaluación de los resultados de las muestras de *Shale gas*, se realizó un ensayo de inyección de CO₂ en la muestra ING-01, la cual mostro un mejor comportamiento durante el proceso de adsorción/desorción de CH₄, evidentemente por sus características petrografías. En este sentido, elegimos esta muestra para verificar su capacidad de almacenamiento de CO₂. La figura 64 ilustra las curvas de adsorción y desorción de CO₂ para esta muestra.

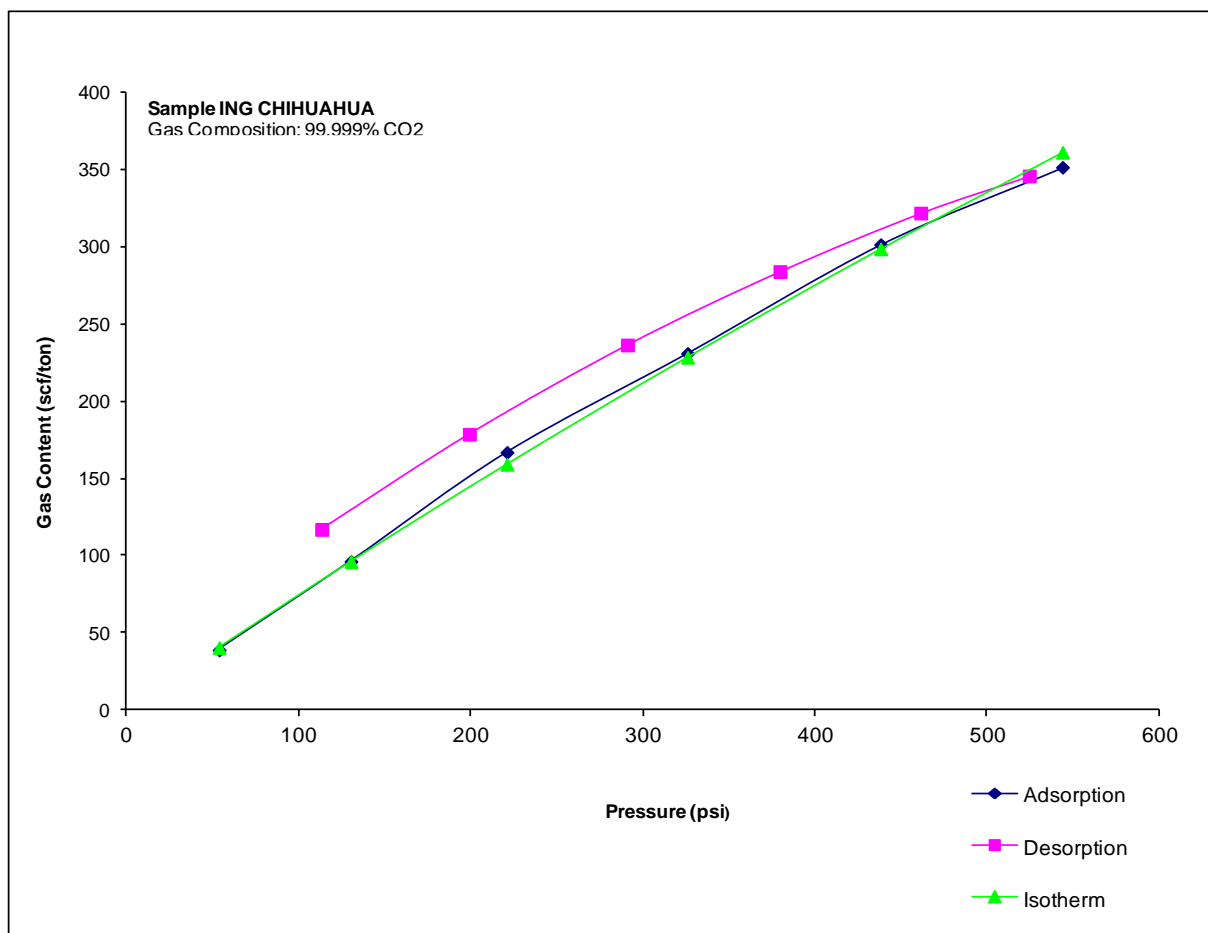


Figura 64 Gráfica de comportamiento de adsorción/desorción de CO₂ en la muestra ING-01 de la cuenca de Chihuahua

La gran capacidad de almacenamiento de CO₂, en la Muestra ING-01, en comparación a la capacidad de almacenamiento de CH₄ (figura 48), se debe básicamente a las propiedades de compresibilidad de los gases, en este caso, el CO₂ presenta un factor de compresibilidad extremadamente elevado, en comparación al CH₄ como puede apreciarse en la figura 65.

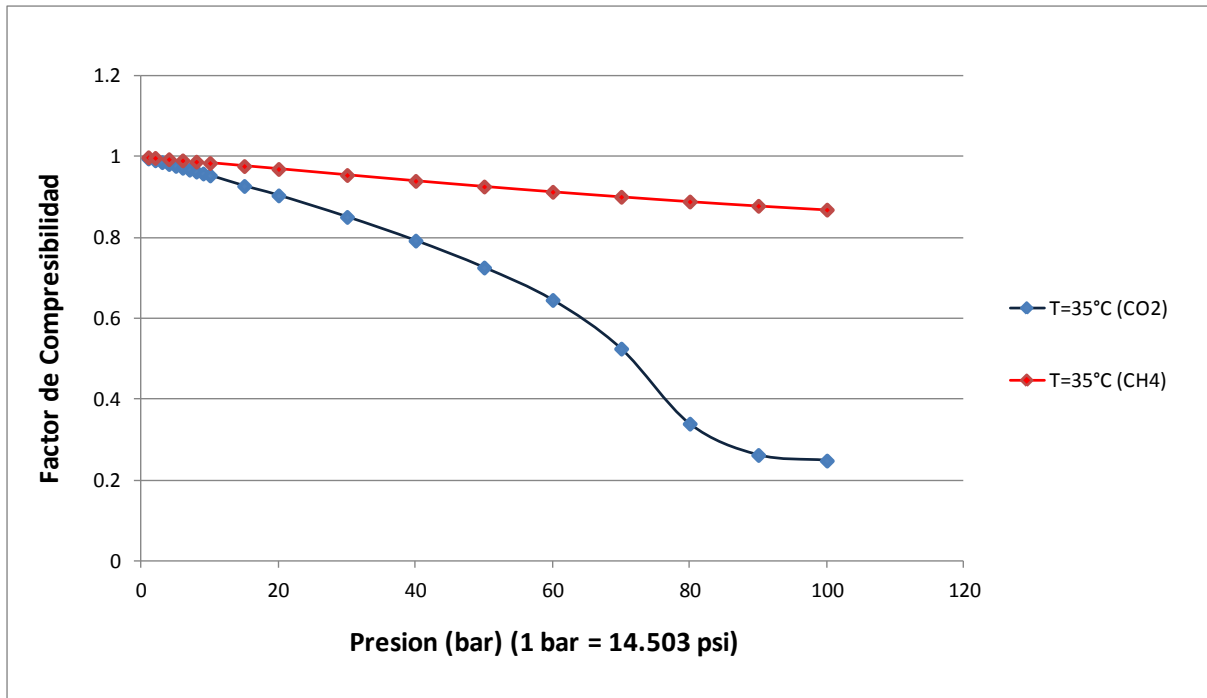


Figura 65. Efecto de la temperatura en el factor de compresibilidad en el Metano y Bioxido de Carbono.

Por otro lado es importante señalar que el proceso de adsorción, presenta una mayor estabilidad a causa de la gran afinidad del CO₂ hacia la materia Orgánica (Levine 1993, Rodrigues et al 2002).

Para la inyección de CO₂ en la Cuenca de Chihuahua, como técnica de Recuperación Mejorada de Hidrocarburos (EOR), es posible aplicar la ecuación de Langmuir de la muestra ING-01 presentada en la tabla 35, donde el volumen necesario de CO₂ a inyectar, corresponde a los valores de presión (*IN SITU*) del CH₄. Utilizando así el concepto ilustrado en la figura 60.

Tabla 35. . Ecuación de Langmuir con inyección de CO₂ para la muestra ING-01 de la Cuenca de Chihuahua.

MUESTRA	ECUACION DE LANGMUIR
ING-01	$V = \frac{P \times 2759.51}{P + 3607.75}$

8.5.- MODELADO PETROMOD®1D y 2D

El objetivo del modelado PetroMod® 1D y 2D en este trabajo consiste en reajustar el balance de la generación de hidrocarburos en el sistema petrolero y su distribución dentro de la cuenca a partir de 3 líneas sísmicas. Esto tomando en cuenta las propiedades de adsorción/desorción de CH₄ del kerógeno actual.

La intención de reajustar el modelo geoquímico de la Cuenca de Sabinas, surge a partir de la observación y revisión de los modelos cinéticos, específicamente sobre el factor (W) de adsorción, encontrando que existe una diferencia entre el factor (W) para el kerógeno tipo III que ofrece el Software PetroMod®12 y el factor (W) calculado en este trabajo a partir de los resultados de la adsorción/desorción.

Con esta idea se retomaron los trabajos del modelado geoquímico de la historia térmica y de la formación del gas en la Cuenca de Sabinas propuestos anteriormente por (Menetrier, 2005; Alsaab, 2008; Camacho-Ortegón, 2009; De La O Burrola, 2013), aplicando un nuevo modelo cinético construido a partir de los resultados de las isothermas de Langmuir de adsorción/desorción de CH₄ de este trabajo.

8.5.1.- PARÁMETROS DEL MODELADO

El Software PetroMod® requiere de datos de entrada compuestos por una variedad de parámetros que serán abordados a continuación y que resultan esenciales para su correcto funcionamiento.

ENTRADA DE DATOS GEOLÓGICOS

Durante la construcción del modelado, la determinación de la litología es muy importante ya que controla todas las propiedades petrofísicas, como la compactación, conductividad térmica y capacidad calorífica. Una vez designada la litología de todas las formaciones de la cuenca, el software asigna la porosidad, densidad y permeabilidad de cada una de las unidades en función de la litología, la edad y el espesor de cada formación. Para la construcción de este modelo, se utilizaron las unidades

litológicas, edades y espesores propuestas por Menetier (2005) en Camacho Ortegón (2009) y Eguiluz (2001) en De La O Burrola (2013), (Tabla 36).

Tabla 36. Proporción litológica de las formaciones de la Cuenca de Sabinas. (Tomado de Menetrier, 2005).

Formation	Shale	Siltstone	Sandstone	Limestone	Dolomite	Marl	Coal	Evaporite
Wilcox	20	50	30	0	0	0	0	0
Midway	50	20	30	0	0	0	0	0
Mendez	60	40	0	0	0	0	0	0
Navarro	15	10	5	50	0	20	0	0
Taylor	5	10	15	50	0	20	0	0
Escondido	60	20	15	5	0	0	0	0
Olmos	70	10	8	0	0	0	12	0
San Miguel	30	0	70	0	0	0	0	0
Upton Clay	97	0	3	0	0	0	0	0
Austin	30	0	0	50	10	10	0	0
Eagle Ford	40	0	0	60	0	0	0	0
Monclova	0	0	0	100	0	0	0	0
Buda	0	0	0	100	0	0	0	0
Del Río	80	0	0	20	0	0	0	0
G. Town	0	0	0	100	0	0	0	0
Kiamichi	30	10	0	50	0	10	0	0
Mc Knight	30	10	0	50	5	0	0	5
Edwards	5	0	0	70	10	15	0	0
Gleen Rose	50	10	10	10	10	10	0	0
Up. Tamaul.	5	0	0	80	15	0	0	0
La Peña	30	10	0	40	0	20	0	0
Cupido	10	0	0	70	10	10	0	0
Lower Tamaulipas	0	0	0	80	10	10	0	0
La Virgen	10	10	0	30	5	5	0	40
La Mula	40	10	0	40	0	10	0	0
Padilla	10	0	0	50	40	0	0	0
Taraises	20	10	0	30	0	40	0	0
Barril Viejo	50	10	0	40	0	0	0	0
Menchaca	10	30	0	40	20	0	0	0
La Casita	20	20	40	10	5	0	0	5

Estas unidades litológicas pudieron establecerse tomando en cuenta la mineralogía de las formaciones principalmente del Bloque Pirineo, adquirida por medio de análisis de difracción de rayos X (DRX) (Martínez et al., 2009). Los parámetros físicos de las rocas descritos en la Tabla 37 complementaron esta información.

Tabla 37. Propiedades físicas de las rocas en la Cuenca de Sabinas. (Tomado de Menetrier, 2005).

Lithotype	Density (kg/m ³)	Initial porosity (%)	Compressibility (Pa-1)		Thermal conductivity (W/m K)		Heat capacity (cal/g K)	
			Max	Min	0 °C	100 °C	20 °C	100° C
water	1160	0	2	1	0,6	0,68	0,999	1,008
Shale	2680	65	60000	10	1,98	1,91	0,213	0,258
Siltstone	2672	56	8000	10	2,14	2,03	0,201	0,242
Sandstone	2660	42	500	10	3,12	2,64	0,178	0,209
Limestone	2710	42	300	25	2,83	2,56	0,195	0,223
Dolomite	2836	30	250	10	3,81	3,21	0,202	0,229
Marl	2687	47	940	10	2,23	2,11	0,208	0,248
Coal	2000	52	130000	10	0,5	0,46	0,204	0,248
Evaporite	2540	10	60000	10	4,69	3,91	0,194	0,21

Con los valores propuestos por Menetier (2005) extraídos de las tablas presentadas anteriormente, se construyeron 28 tipos de unidades litológicas en el “Editor de LitologíasPetroMod®12. (Figura 66)

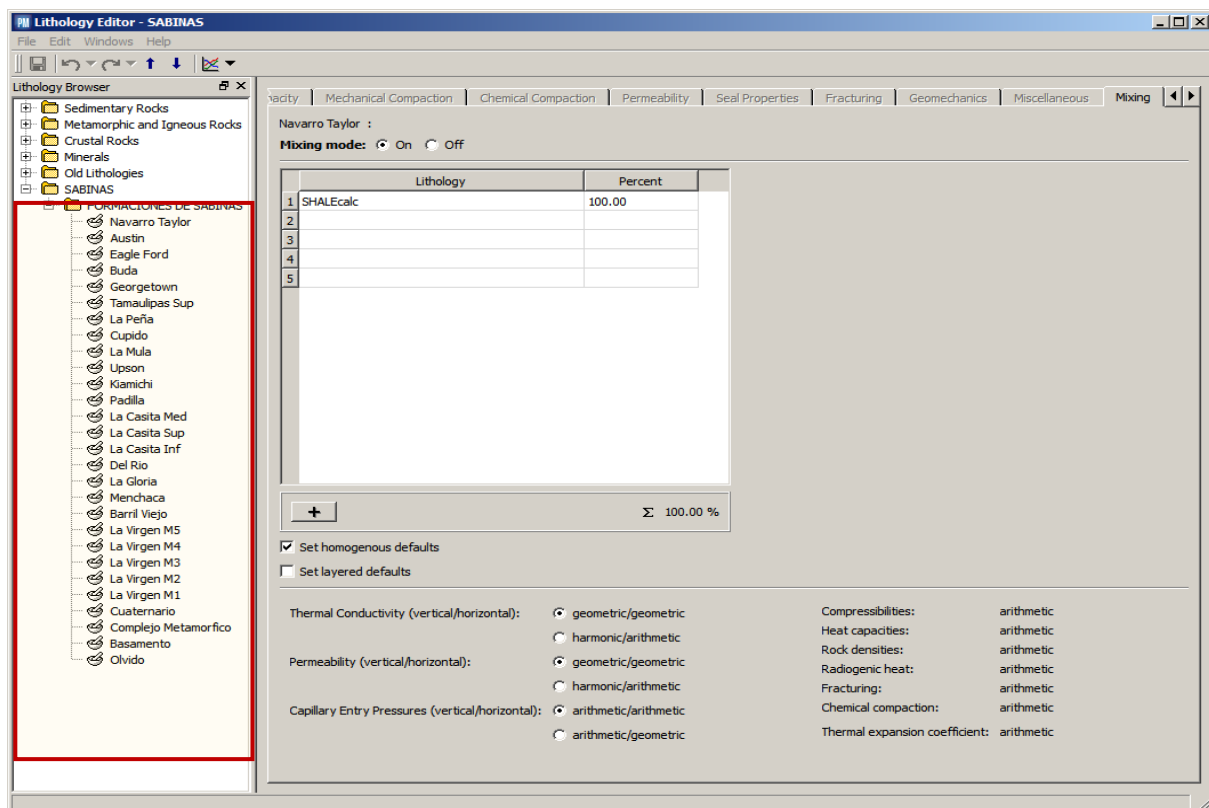


Figura66. Construcción de facies litológicas para la Cuenca de Sabinas en el editor del Software PetroMod®12.

La escala de la erosión y *Up-Lifts* son parámetros importantes, ya que influyen en la historia térmica de la tectónica de la cuenca, en particular sobre la generación, migración y acumulación de hidrocarburos. Por lo tanto, la estimación de la cantidad de erosión y *hiatus*, es esencial en la etapa de la calibración.

Los valores de erosión fueron considerados a partir de las publicaciones de Eguluz (2001) y tomando en cuenta los espesores erosionados establecidos por Camacho-Ortegón (2009) en un mapa de isovalores (Figura 67).

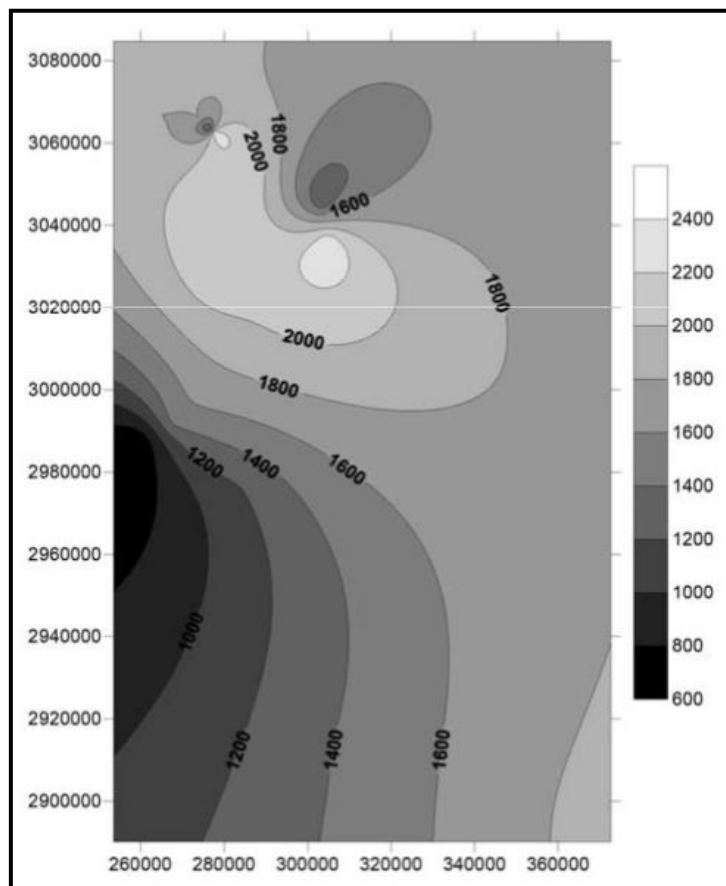


Figura67. Distribución espacial de los espesores erosionados para una sección de la Cuenca de Sabinas del Bloque Pirineo. El mapa de isovalores representa la erosión en metros. (Tomado de Camacho-Ortegón 2009).

Para realizar el modelado geoquímico, se requiere también de una calibración térmica de cronología de los flujos de calor de los pozos, los cuales fueron efectuados siguiendo los datos de madurez térmica (%Ro) a la que han sido sometidas las roca generadoras del sistema petrolero. La información concerniente a la cantidad y la calidad de la materia orgánica en los sedimentos, expresadas por los parámetros orgánicos de pirolisis Rock-Eval, como el Carbono Orgánico Total (COT), el Índice de

Hidrógeno (IH), permitieron seguir un modelo cinético utilizado en el cálculo de la conversión térmica del kerógeno en aceite y gas.

Los datos geoquímicos (Tabla 38), se obtuvieron de la literatura reportada en relación al potencial petrolífero del kerógeno observado en las rocas generadoras más importantes de la Cuenca de Sabinas.

Tabla 38. Parámetros Rock Eval reportados en la literatura. Potencial petrolero para diversas rocas generadoras en la Cuenca de Sabinas.

Formación	TOC	IH	Fuente
La Casita	0.5 - 2.0	?	Eguiluz de Antuñano (2001)
La Peña	0.5	?	
Eagle-Ford	0.5 - 1	?	
La Casita	2.6	50	Román-Ramos y Holgin-Quiñones (2001)
La Peña	1.1	50 - 100	
Eagle-Ford	1.4 - 5	50-389	

PARÁMETROS TÉRMICOS (BOUNDARY CONDITIONS)

La fiabilidad de la simulación depende en particular de las condiciones de frontera o “*boundary conditions*”. Paleobatimetría del agua PWD (de sus siglas en inglés, *Paleo Water Depth*), la temperatura de la interfase agua-sedimento SWIT (por sus siglas en inglés, *Sediment-Water Interface Temperature*), y el flujo de calor HF (por sus siglas en inglés, *Heat Flow*), que se establecieron en el modelo.

Como se mencionó anteriormente, la paleo-batimetría (PWD), temperatura de la interfase agua-sedimento (SWIT) y el flujo de calor (HF) son variables difíciles de calcular, ya que dependen de numerosos parámetros que han evolucionado durante el curso de la historia geológica de la cuenca.

En este trabajo se retomaron los valores de la paleo-batimetría (PWD), propuestos por Camacho-Ortegón (2009), reconstruidos de acuerdo al paleo-ambiente de depósito y la historia de transgresiones y regresiones del nivel del mar para la Cuenca de Sabinas.

El SWIT se puede obtener mediante cálculos, utilizando el software PetroMod®, basado en el modelo propuesto por Wygrala (1989). Este modelo consiste en un mapa de isovalores que ayuda a estimar la paleo temperatura de la interfase agua-sedimento, en función de la latitud de una cuenca respecto al tiempo. La escala geológica puede abarcar desde el Carbonífero hasta el Terciario (Figura 68).

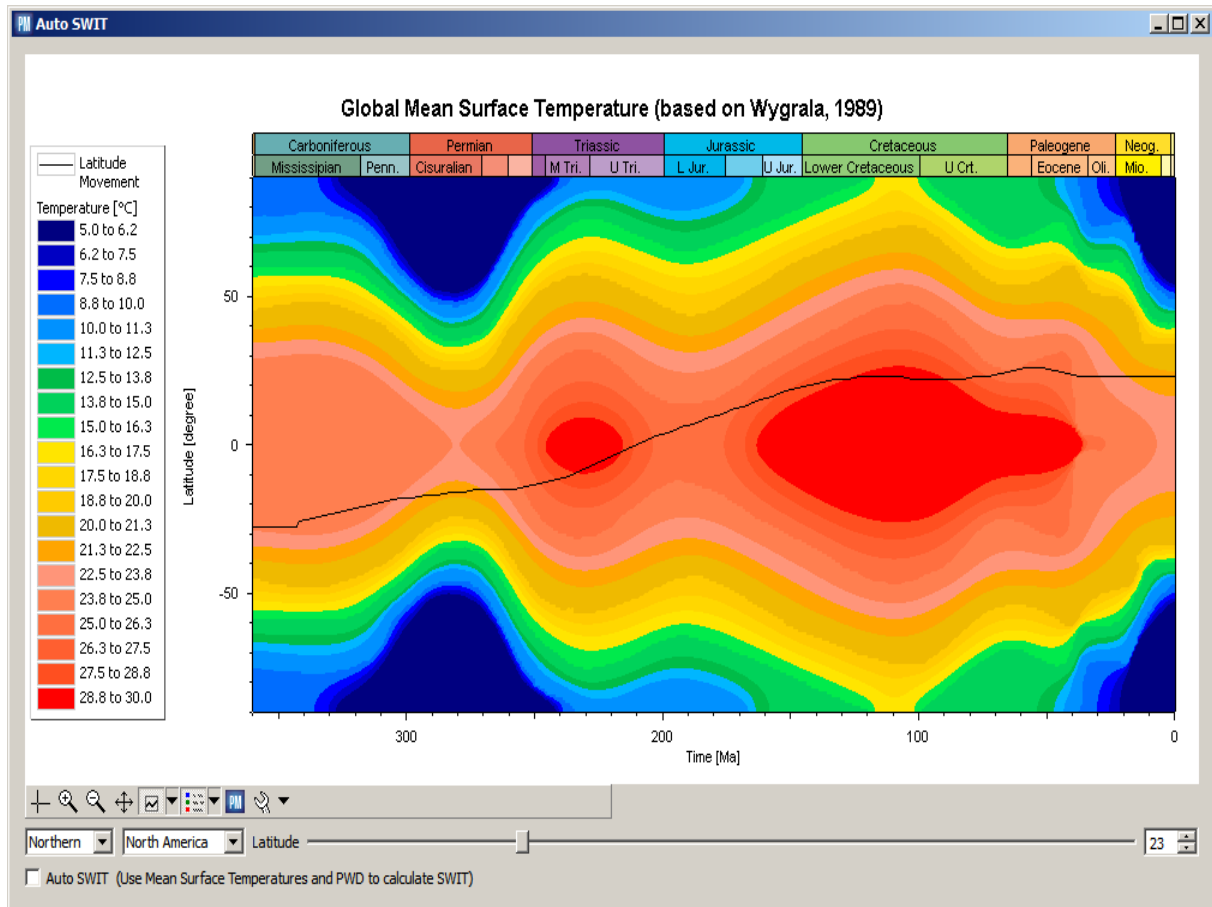


Figura 68. Paleotemperatura de superficie en función de la latitud desde el Carbonífero hasta el Terciario (Wigrala, 1989). Los colores representan la variación de las isotermas, en curso del tiempo de acuerdo a la latitud. La escala de temperatura esta definida en °C. La línea negra indica la evolución de la temperatura en la interfase agua-sedimento, para Norte America Latitud 27° Norte (ubicación geográfica actual de la Cuenca de Sabinas).

En este trabajo, aplicamos las paleotemperaturas propuestas por el modelo de Wigrala (1989) de la figura anterior. La reconstrucción del flujo de calor (HF), es crucial para la evaluación del potencial petrolífero de una cuenca, ya que la temperatura es el parámetro más sensible en la generación de hidrocarburos.

El flujo de calor (HF) para la cuenca de Sabinas, fue reconstruido y propuesto por Menetrier (2005). Este parámetro varía en función del tiempo, con la subsidencia y los eventos volcánicos que ocurrieron dentro de la cuenca de Sabinas

CALIBRACIÓN

Para llevar a cabo la calibración de la evolución térmica, se consideraron la evolución del flujo de calor propuesto por Menetrier (2005), en la figura 69. En los cuales propone pulsos de flujo de calor magmático durante la Orogenia Laramide, con respecto a las erosiones y *Up-Lifts*.

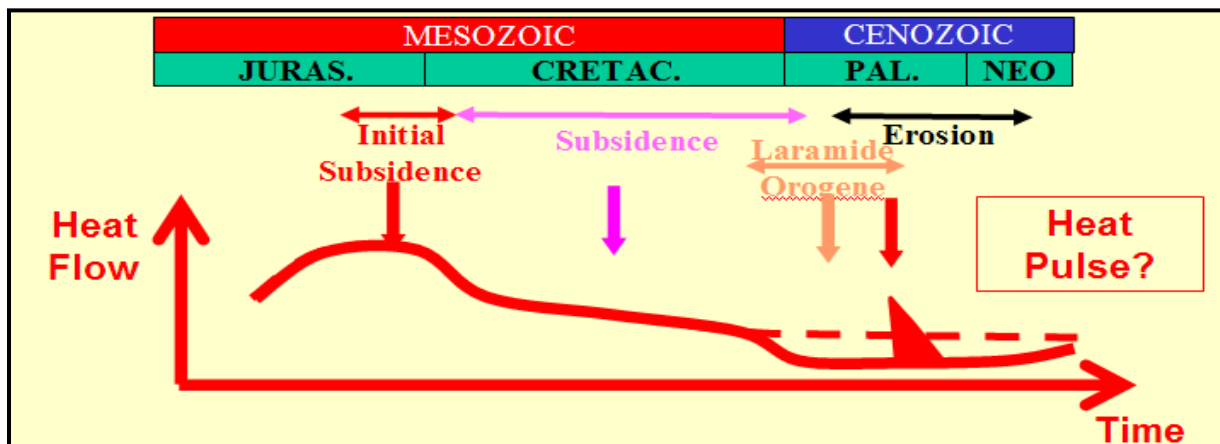


Figura69. Modelo de la evolución del flujo de calor propuesto para la Cuenca de Sabinas, Menetrier, (2005).

Este modelo de la evolución del flujo de calor para la Cuenca de Sabinas, se encuentra ligada a la cronología de las etapas tectónicas descritas para el Golfo de México por Menetrier (2005).

Los valores de reflectancia de la vitrinita se utilizaron como principal indicador de la paleotemperatura para ajustar la evolución térmica en nuestro modelo.

MODELO CINÉTICO

La cinética de las reacciones que causan la formación de hidrocarburos a partir de la descomposición del kerógeno de la roca generadora, son controladas por un mecanismo en primer orden de tipo Arrhenius (Figura 70). Las energías de activación y el coeficiente pre exponencial son los principales parámetros necesarios para esta simulación.

Kinetics Are Based on the Arrhenius Equation

Arrhenius equation is used to quantify the temperature dependency of chemical reactions. This equation is based on a thermodynamic equilibrium approach involving the concept of activation energy.

$$$k = Ae^{-E/RT}$$$

k: reaction rate [1/Ma] or [1/s]
R: Boltzmann (gas) constant: 8.31447 [Ws/(molK)]
T: temperature [K]
A: frequency (exponential) factor [1/Ma] or [1/s]
E: activation energy [kcal/mol]

Kérogène \xrightarrow{k} Bitumes

- **Frequency factor:**
represents the frequency at which the molecules are transformed
- **Activation energy:**
describes the required threshold energy to initiate the reaction

Schlumberger

Figura 70. Ecuación de Arrhenius para el calculo de las energías de activación en PetroMod®12

El software PetroMod®12, ofrece la opción de seleccionar diversos modelos cinéticos de distintos autores y que puedan adaptarse al tipo de materia orgánica existente en la cuenca de estudio. Por ejemplo Behar (1997) propone 4 cinéticas composicionales para la materia orgánica tipo I, II y III, con factores de adsorción de 0,80; 0,75 y 0,68 respectivamente para un conjunto de cuencas petroleras. (Figura 71)

En nuestro caso, se requiere construir una cinética adaptada a los tipos kerógeno existente en nuestra cuenca de estudio, considerando la capacidad de adsorción de gas por medio de los parámetros propuestos en el modelo de tipo Arrhenius.

Tipo I

Kinetics

- Bulk (21)
- Kerogen-Oil-Gas (25)
- Compositional (12)
 - Espitale(1988)_TII(Viking)
 - Abu-All(1999)_TII(Qusaba)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TII(GRS)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TII(PB)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TII-S(MontSh)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TIII(Mahak)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TIII(NorthSea)-cs
 - Ungerer(1990)_TII(NorthSea)-cs
 - Ungerer(1990)_TIII(NorthSea)-cs
 - Vandenbroucke_et_al(1999)_TII(Nor...
 - Vandenbroucke_et_al(1999)_TIII(Nor...
 - Knauss(1997)TII_KG-C1-C4+P
- Miscellaneous Reactions (11)
- KineticGroup (0)
- Biogenic Reactions (1)
- Secondary Reactions (24)

General | Secondary Cracking | Adsorption | Test | Information

Select View: ALL

HI 918.30 [mgHC/gTOC]

W-Factor 0.80

Biogenic Reaction none HI 0.00 [mgHC/gTOC]

Sort by molecular weight

	1	2	3	4	5
		Methane	C2-C5	C6-C14	C15+
1					
2	Ratio = 100.00 [%]	1.79	7.85	9.92	80.44
3	Sorption [g/gKerC]	0	0	0	0
4	Freq.Factor [1e+25/Ma]	233.00	233.00	233.00	233.00
5	Activation Energy [kcal/mol]				

Tipo II

Kinetics

- Bulk (21)
- Kerogen-Oil-Gas (25)
- Compositional (12)
 - Espitale(1988)_TII(Viking)
 - Abu-All(1999)_TII(Qusaba)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TII(GRS)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TII(PB)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TII-S(MontSh)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TIII(Mahak)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TIII(NorthSea)-cs
 - Ungerer(1990)_TII(NorthSea)-cs
 - Ungerer(1990)_TIII(NorthSea)-cs
 - Vandenbroucke_et_al(1999)_TII(Nor...
 - Vandenbroucke_et_al(1999)_TIII(Nor...
 - Knauss(1997)TII_KG-C1-C4+P
- Miscellaneous Reactions (11)
- KineticGroup (0)
- Biogenic Reactions (1)
- Secondary Reactions (24)

General | Secondary Cracking | Adsorption | Test | Information

Select View: ALL

HI 560.20 [mgHC/gTOC]

W-Factor 0.75

Biogenic Reaction none HI 0.00 [mgHC/gTOC]

Sort by molecular weight

	1	2	3	4	5
		Methane	C2-C5	C6-C14	C15+
1					
2	Ratio = 100.00 [%]	4.71	7.84	14.80	72.65
3	Sorption [g/gKerC]	0	0	0	0
4	Freq.Factor [1e+25/Ma]	78.80	78.80	78.80	78.80
5	Activation Energy [kcal/mol]				

Tipo III

Kinetics

- Bulk (21)
- Kerogen-Oil-Gas (25)
- Compositional (12)
 - Espitale(1988)_TII(Viking)
 - Abu-All(1999)_TII(Qusaba)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TII(GRS)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TII(PB)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TII-S(MontSh)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TIII(Mahak)-cs
 - Behar_et_al(1997)_TIII(NorthSea)-cs
 - Ungerer(1990)_TII(NorthSea)-cs
 - Ungerer(1990)_TIII(NorthSea)-cs
 - Vandenbroucke_et_al(1999)_TII(Nor...
 - Vandenbroucke_et_al(1999)_TIII(Nor...
 - Knauss(1997)TII_KG-C1-C4+P
- Miscellaneous Reactions (11)
- KineticGroup (0)
- Biogenic Reactions (1)
- Secondary Reactions (24)

General | Secondary Cracking | Adsorption | Test | Information

Select View: ALL

HI 212.00 [mgHC/gTOC]

W-Factor 0.68

Biogenic Reaction none HI 0.00 [mgHC/gTOC]

Sort by molecular weight

	1	2	3	4	5
		Methane	C2-C5	C6-C14	C15+
1					
2	Ratio = 100.00 [%]	14.56	12.36	8.16	64.92
3	Sorption [g/gKerC]	0	0	0	0
4	Freq.Factor [1e+25/Ma]	9780.00	9780.00	9780.00	9780.00
5	Activation Energy [kcal/mol]				

Figura 71. Modelos cinéticos para kerógenos de tipo I, II y III propuestos por Behar et al (1997) en PetroMod®12.

En la sección “Editor de Cinéticas” PetroMod®12 permite diseñar un modelo cinético deseado para una cuenca en particular, el tutorial PetroMod®12 (Figura 72), muestra como calcular el Coeficiente de Adsorción (C_{ads}) y el Factor de Adsorción (W).

How is a Langmuir Volume (scf/g Rock) converted into a sorption coefficient (g HC/g TOC)

$$C_{ads} = V_l \cdot \frac{\rho_s}{TOC_r}$$

- The Langmuir Volume V_l is surface gas volume (with density ρ_s) per kg rock measured with reference TOC_r .
- The sorption coefficient C_{ads} is gas mass per TOC mass.
- $V=100$ scf/kg and $TOC = 1\%$ and $\rho = 1.5$ kg/m³ gives $C_{ads} = 0.0138$ kg/kg
- Note, the Langmuir volume is first adjusted with the **pT** dependency before it is converted into an sorption coefficient.

The Langmuir equation allows us to estimate the amount of adsorbed gas:

$$m_{adsorbed} = \frac{1}{W} \cdot C_{ads} \cdot TOC_{kerogen}$$

with

$$W = \frac{TOC}{HC} \text{ mg}$$

and

$$HI_{max} = \frac{1}{W}$$

g HC/g TOC

C_{ads} - sorption coefficient

Schlumberger

Figura 72. Ecuaciones para le cálculo del Coeficiente de adsorción (C_{ads}) y el Factor de adsorción (W).

En realidad el Coeficiente de adsorción (C_{ads}) representa la cantidad másica de volumen total de gas adsorbido con respecto a la masa total del carbono presente en la roca; y el Factor (W) representa la relación entre la cantidad del gas adsorbido por el kerógeno total con respecto a la cantidad de gas adsorbido por la roca.

El coeficiente de adsorción y el factor (W) permiten obtener la información necesaria para realizar una comparación entre el carbón y *Shale gas* y conocer cuál es la proporción adsorbida por la parte orgánica.

De esta manera se realizó el cálculo del factor de adsorción en base a los resultados de los análisis de adsorción/desorción de las curvas de Langmuir, presentados en la sección 7 de este trabajo, obteniendo los resultados que se presentan a continuación en la tabla 39.

Tabla 39. Cálculo de los factores de adsorción para las muestras analizadas de la cuenca de Sabinas.

Muestra:	V Langmuir ftc	Eq. FTC a MC	VL MC CH4	Densidad	TOC kg/ton	Coefficiente Ads FTC	Coefficiente Ads MC	Densidad CH4 Kg/M3	Masa Ads Kg	Factor W1
MEZ-01	462.834	35.315	13.106	1.4	26.02	24.903	0.705	0.66	19.857	0.924
MUPO-01	545.238	35.315	15.439	1.4	36.06	21.168	0.599	0.66	23.393	0.924
OBAY-01	353.569	35.315	10.012	1.4	44.06	11.235	0.318	0.66	15.169	0.924
OAS-01	379.086	35.315	10.734	1.4	37.52	14.145	0.401	0.66	16.264	0.924
BALUARTE	256.259	35.315	7.256	1.4	27.86	12.877	0.365	0.66	10.995	0.924
TITA-01	450.151	35.315	12.747	1.4	28.75	21.920	0.621	0.66	19.313	0.924
ESB-01	425.266	35.315	12.042	1.4	33.81	17.609	0.499	0.66	18.246	0.924

El Editor de cinética, permite introducir los valores de las energías de activación y el Coeficiente (A_0) del kerógeno de las rocas madres de la cuenca estudiada. El cálculo de las energías de activación fueron obtenidas de los análisis Rock-Eval^{®6} de nuestras muestras, considerando un Coeficiente (A_0) adaptado a la dinámica de sepultamiento de nuestra cuenca.

Para esto se utilizó un programa informático (Figura 73) construido en la plataforma Microsoft[®] Visual Basic 6 por (Martinez, 2013), que permite reconstruir la curva de generación de hidrocarburos para cada una de las energías de activación del kerógeno estudiado. El conjunto de curvas producidas por el programa, representan la forma y la cantidad total de hidrocarburos del kerógeno inmaduro de la roca madre.

La cantidad de este kerógeno es calculada por medio del %COT₀ inicial y del IHO inicial de la roca, en la cual también es tomada en cuenta la cantidad del carbono orgánico inerte del kerógeno que no participa en la generación térmica de hidrocarburos. Sin embargo, esta masa de carbono inerte si participa a la adsorción de gas en la roca.

Con la ayuda de esta herramienta, fue posible calcular de manera inmediata la distribución de las energías de activación utilizadas en la cinética de nuestros kerógenos, considerando un Factor (A_0) calculado por la historia térmica de sepultamiento durante en la simulación de nuestra cuenca.

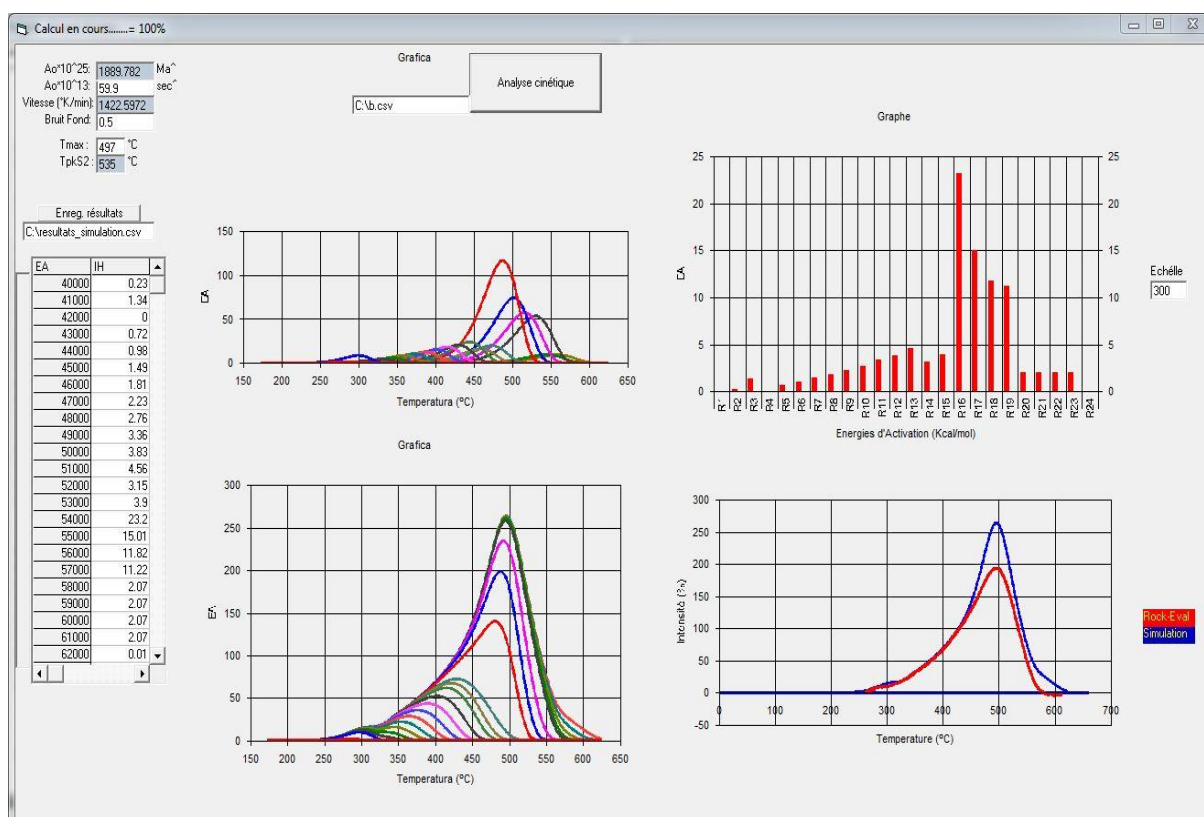


Figura 73. Interface de programa desarrollado por Martinez (2013) para el cálculo de energías de activación.

Como se puede observar en la figura 68 la simulación no es perfecta, pues la curva simulada con la distribución de energías de activación calculadas no reproduce representación satisfactoria del pico S2 medido en laboratorio en la pirólisis Rock-Eval®6.

Esto se debe posiblemente a que los valores del coeficiente (A_0) que fueron estimados por la dinámica de sepultamiento térmico de la cuenca no varían con la temperatura. En particular, este parámetro es altamente sensible a los cambios de temperatura y en nuestro caso este parámetro es considerado constante durante el sepultamiento a pesar de las erosiones, *Up-Lifts*, *hiatus* de sedimentación y volcanismo.

En este trabajo, se construyeron tres modelos cinéticos, que aunque con las limitaciones antes citadas, constituyen un avance en las aportaciones científicas en el estudio de las cuencas de Sabinas y Chihuahua en México, siendo estas las primeras en publicarse para las cuencas del norte de del país (Figura 74).

Además, en el desarrollo de trabajos de modelado de cuencas, se han asignado por primera vez los factores de adsorción calculados a partir de curvas de Langmuir para el metano, así como las energías de activación calculadas para el kerógeno de las rocas generadoras de las formaciones La Casita, La Peña y Eagle Ford.

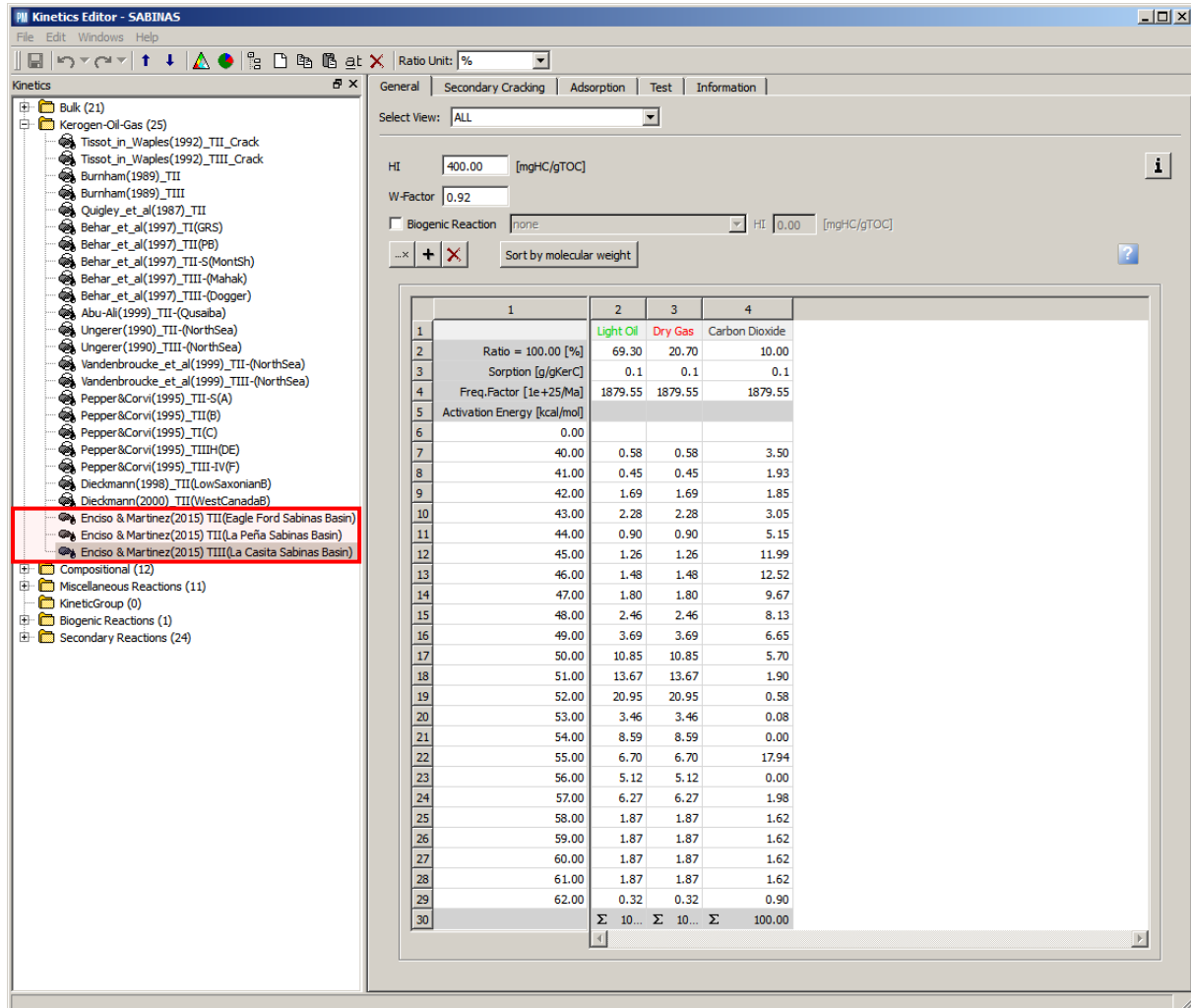


Figura 74. Construcción de modelos cinéticos para el kerógeno de las formaciones La Casita, La Peña y Eagle Ford de la Cuenca de Sabinas.

8.5.2.- MODELADO PETROMOD®1D

Para realizar el modelado 1D en este trabajo, se construyeron 9 pozos concordantes a 3 líneas sísmicas realizadas en el Bloque Pirineo de la Cuenca de Sabinas (Tabla 40).

Tabla 40. Referencia de líneas sísmicas y pozos del bloque Pirineo de la Cuenca de Sanbinas.

LINEA	POZO		
A	Carbon-01	Cacanapo-01	Minero-01
B	Merced-51	Hulla-01	Palau-01
C	Cacanapo-101	Merced-01	Ulua-01

En la figura 75 se ilustra la ubicación de los pozos y de las 3 líneas sísmicas implementadas en este trabajo.

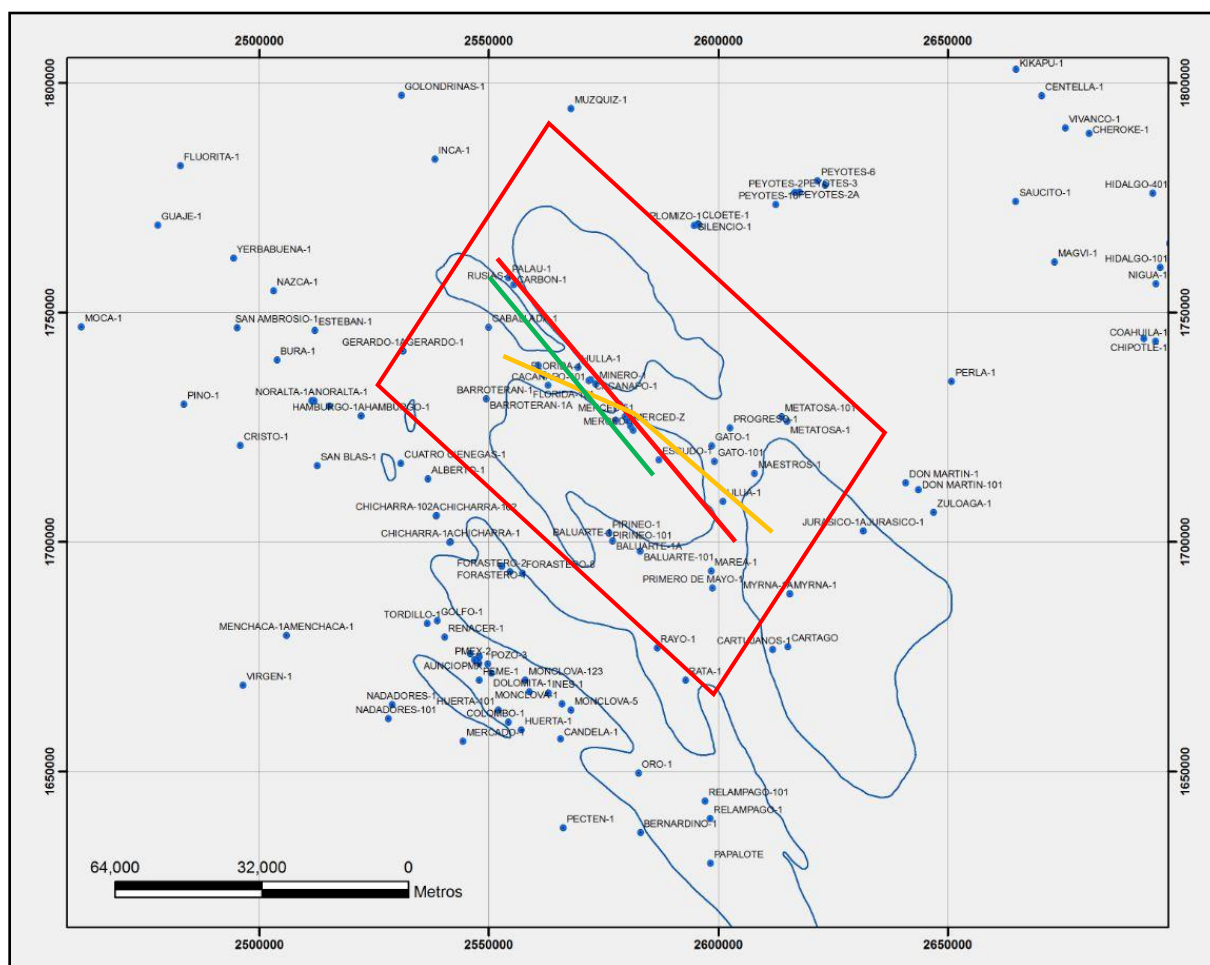


Figura 75. Ubicación de pozos y líneas sísmicas del Bloque Pirineo de la Cuenca de Sabinas.

ENTRADA DE DATOS GEOLÓGICOS

En esta parte se utilizaron las litologías desarrolladas para la Cuenca de Sabinas, asignando espesores, edades y erosión (Figura 76) para reconstruir la historia geológica de sepultamiento de 9 pozos en la zona de estudio.

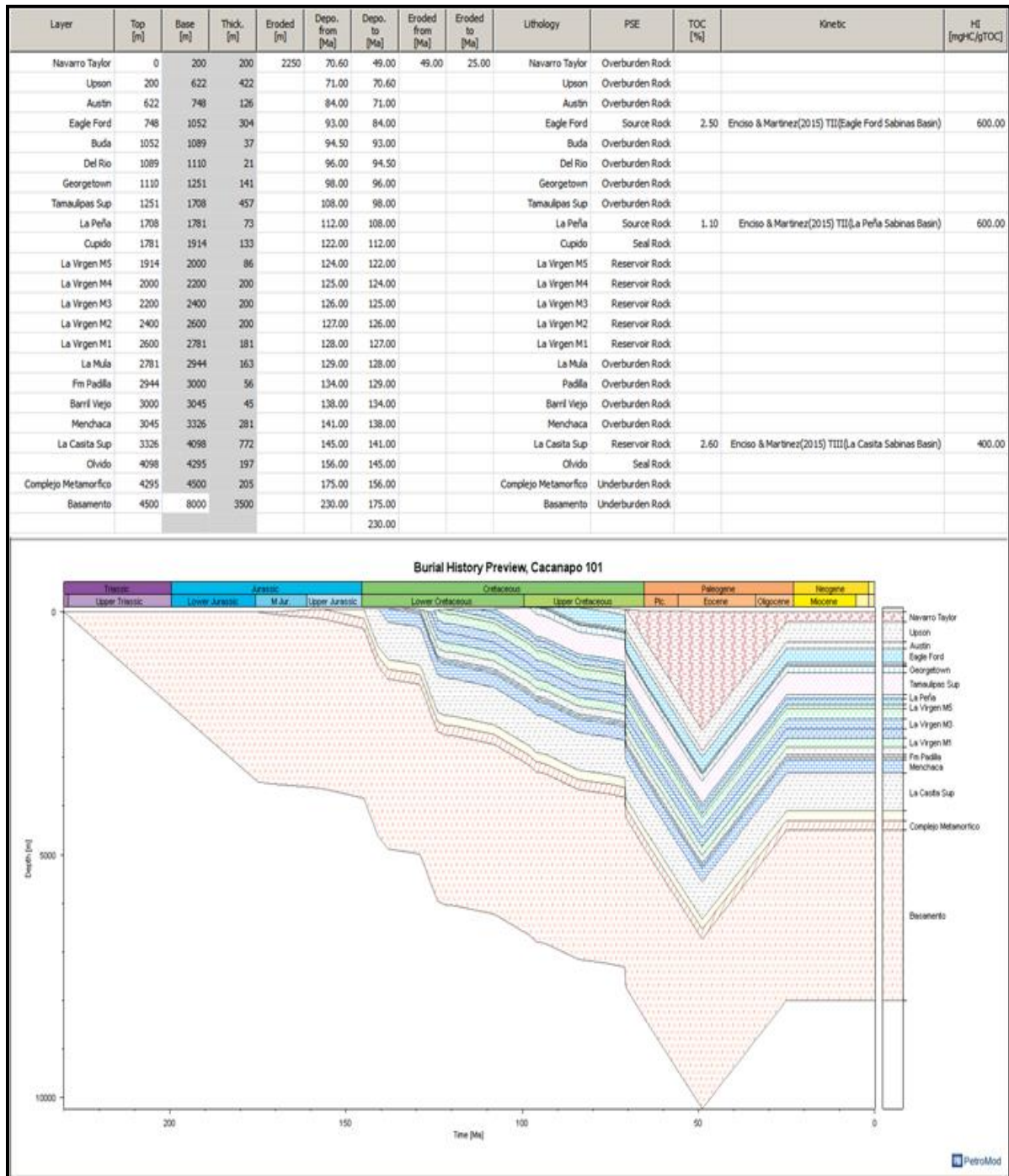


Figura 76. Parámetros de entrada para la construcción de la historia geológica de sepultamiento del pozo Cacanapo-101.

PARÁMETROS TÉRMICOS (BOUNDARY CONDITIONS)

La Cuenca de Sabinas experimentó una fase de deformación durante la Orogenia Laramide, provocando un flujo de calor variable en el tiempo geológico; mostrando un aumento de temperatura durante la tectónica del *rifting* y una disminución del flujo de calor en la fase de *post-rift* (Camacho-Ortegon 2009).

Para la simulación con respecto al tiempo, se consideraron las variaciones de la paleo batimetría (PWD) propuestas para la Cuenca de Sabinas por Camacho-Ortegon en 2009 y las temperaturas de la interface agua sedimento (SWIT) a partir del modelo propuesto por Wygrala (1989) (Figura 68).

En este segmento se consideró el efecto magmático en la zona de estudio para la corrección de las paleotemperaturas y así poder obtener el flujo de calor con el tiempo en los 9 pozos como se ilustra en la Figura 77.

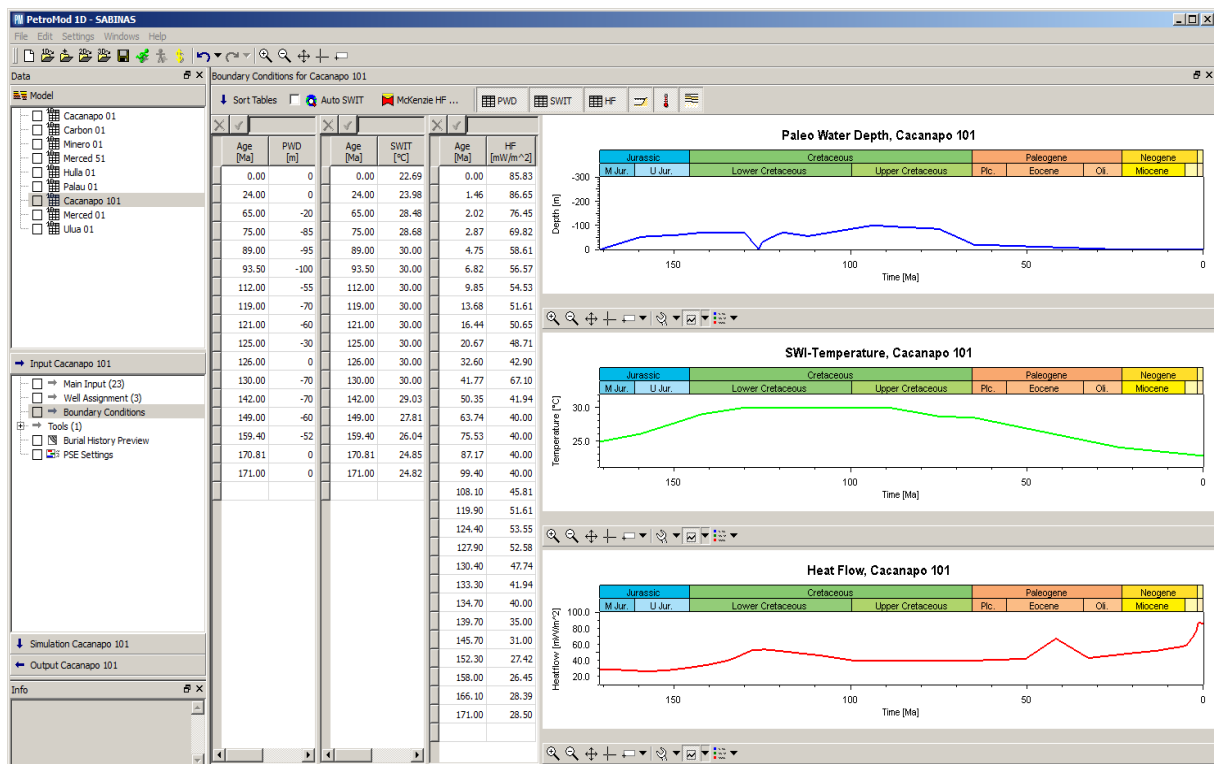


Figura 77. Parámetros de entrada para la construcción del flujo térmico del pozo Cacapano-101.

CALIBRACIÓN TÉRMICA

Reconsiderando los flujos de calor propuestos para la Cuenca de Sabinas, se retomaron los indicadores de madurez térmica como el %Ro para la calibración (Camacho-Ortegón 2009), los cuales permitieron la reconstrucción de la evolución del flujo de calor, obteniendo una correlación satisfactoria entre el %Ro y la curva térmica de la simulación de nuestro modelo tipo Sweeney y Burnham (EASY %Ro, 1990).

Como se puede apreciar en las figuras 78, 79 y 80, en relación a la profundidad, el parámetro de %Ro es variable para cada pozo. Esto se debe por una parte a la variación lateral de facies, y por otra parte a la variación de las condiciones tectónicas y de la erosión y/o *hiatus* en cada uno de los pozos.

Claro está que estas variaciones se pueden observar en las calibraciones térmicas ya efectuadas tomando en cuenta la circulación de fluidos como lo menciona en su tesis Camacho-Ortegón (2009).

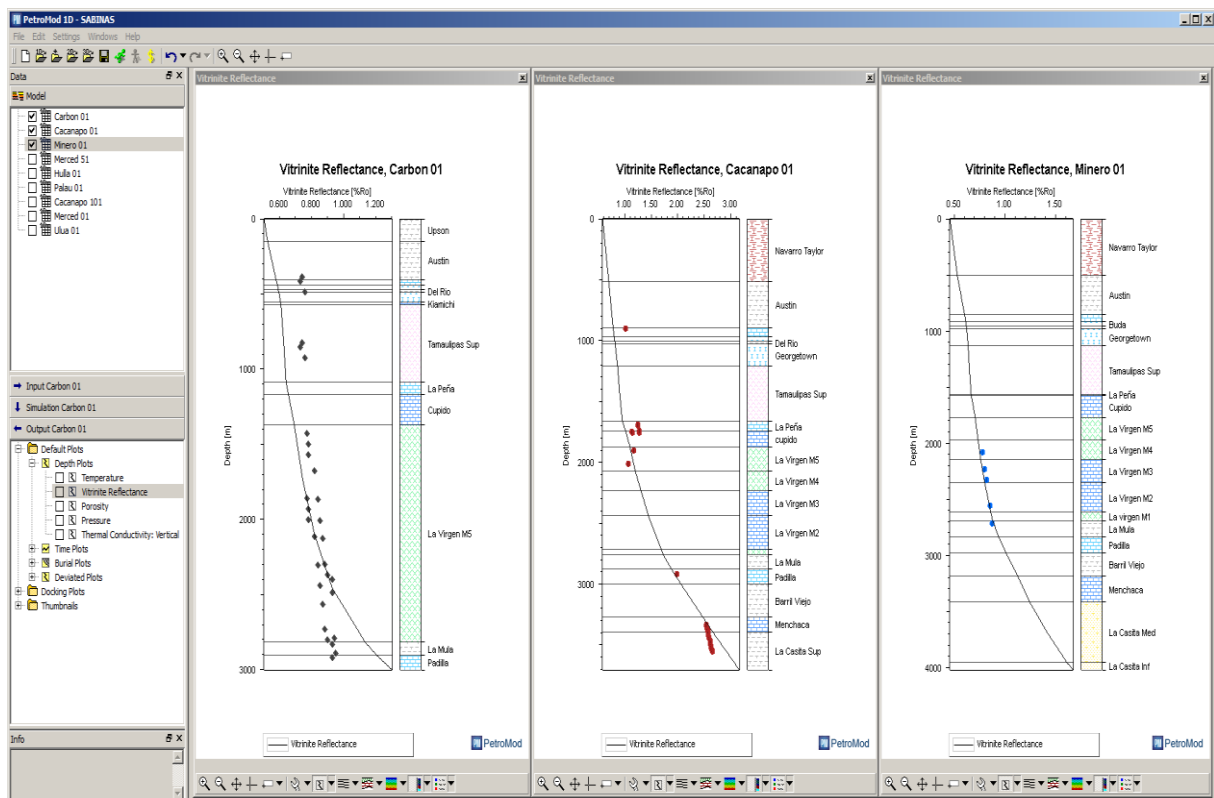


Figura 78. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro. de los pozos Carbon-01, Cacanapo-01 y Minero-01.

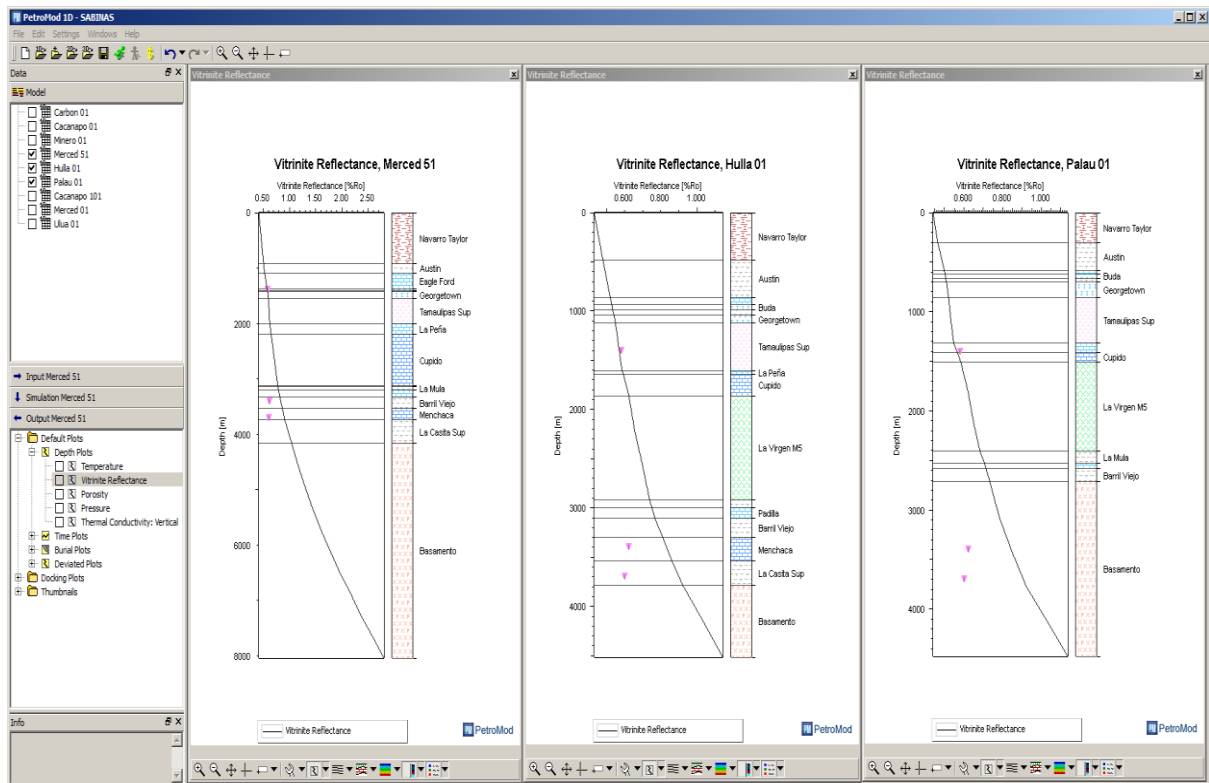


Figura 79. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro. de los pozos Merced-51, Hulla-01 y Palau-01.

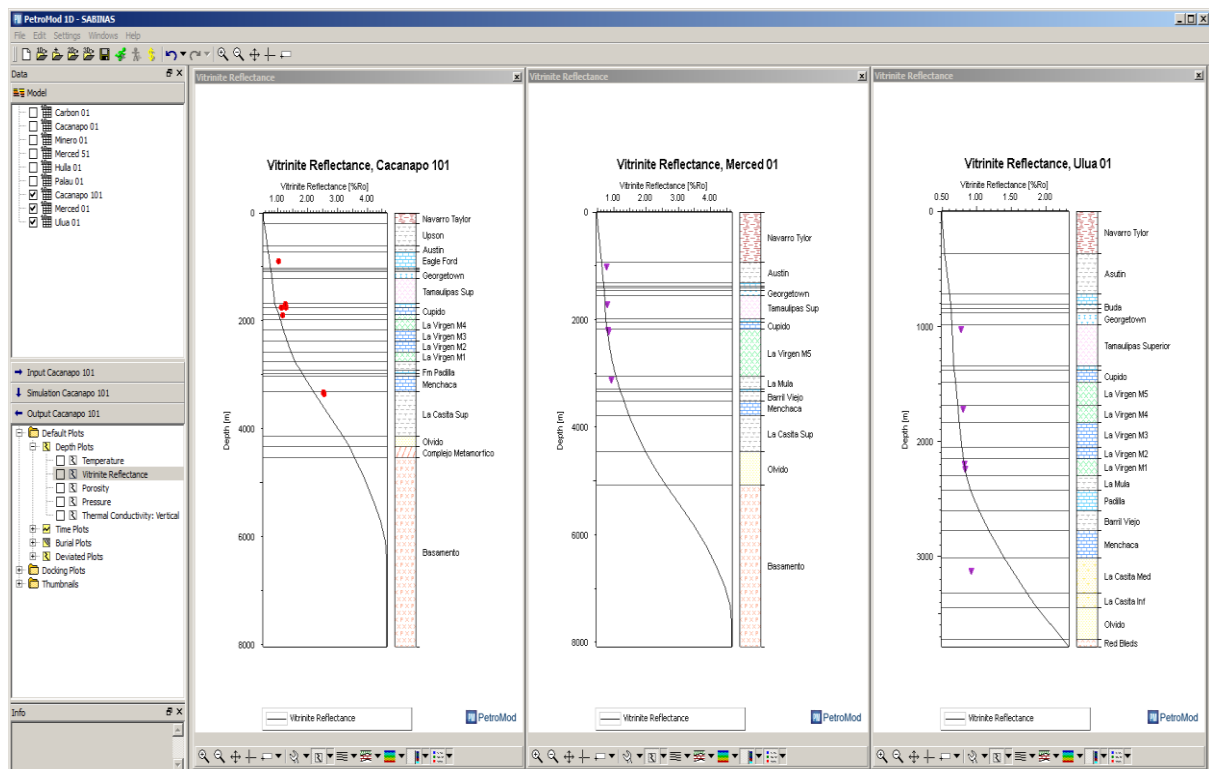


Figura 80. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro. de los pozos Cacapano-101, Merced-01 y Ulua-01.

CALIBRACIÓN TMAX

La calibración del parámetro Tmax Rock-Eval® es importante pues este parámetro nos indica el principio y fin de la evolución térmica que influyó en la transformación de los kerógenos presentes en las rocas generadoras.

Este parámetro es generado directamente por la cinética de la transformación térmica de los kerógenos en el sistema petrolero. Por lo tanto el Factor (W) no influye en la generación de hidrocarburos y consecuentemente tampoco en la curva de la evolución del Tmax durante el sepultamiento.

En nuestra calibración del modelo cinético, se puede observar la tendencia de la evolución de este parámetro en las figuras (81, 82 y 83) Estas figuras ilustran la evolución del Tmax con el sepultamiento, utilizando un Factor (W) = 0,92 para el kerógeno Tipo III.

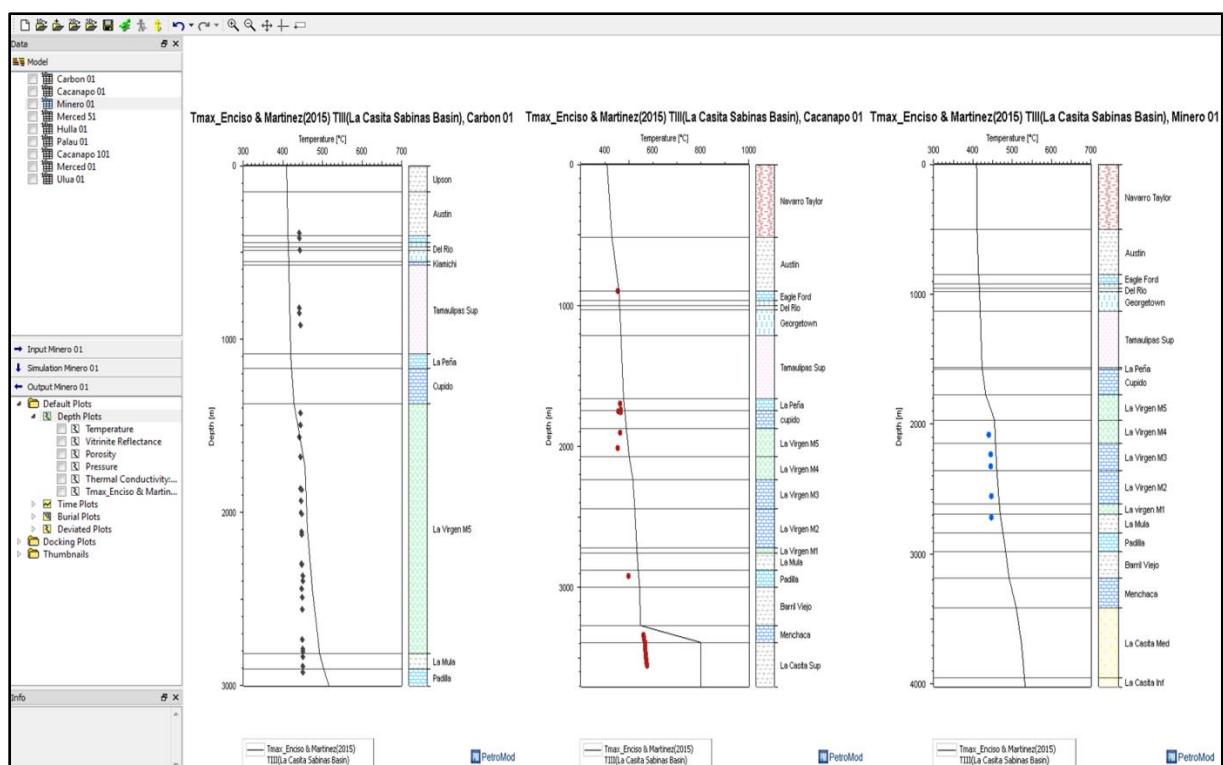


Figura 81. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro. de los pozos Cacapano-101, Merced-01 y Uluu-01.

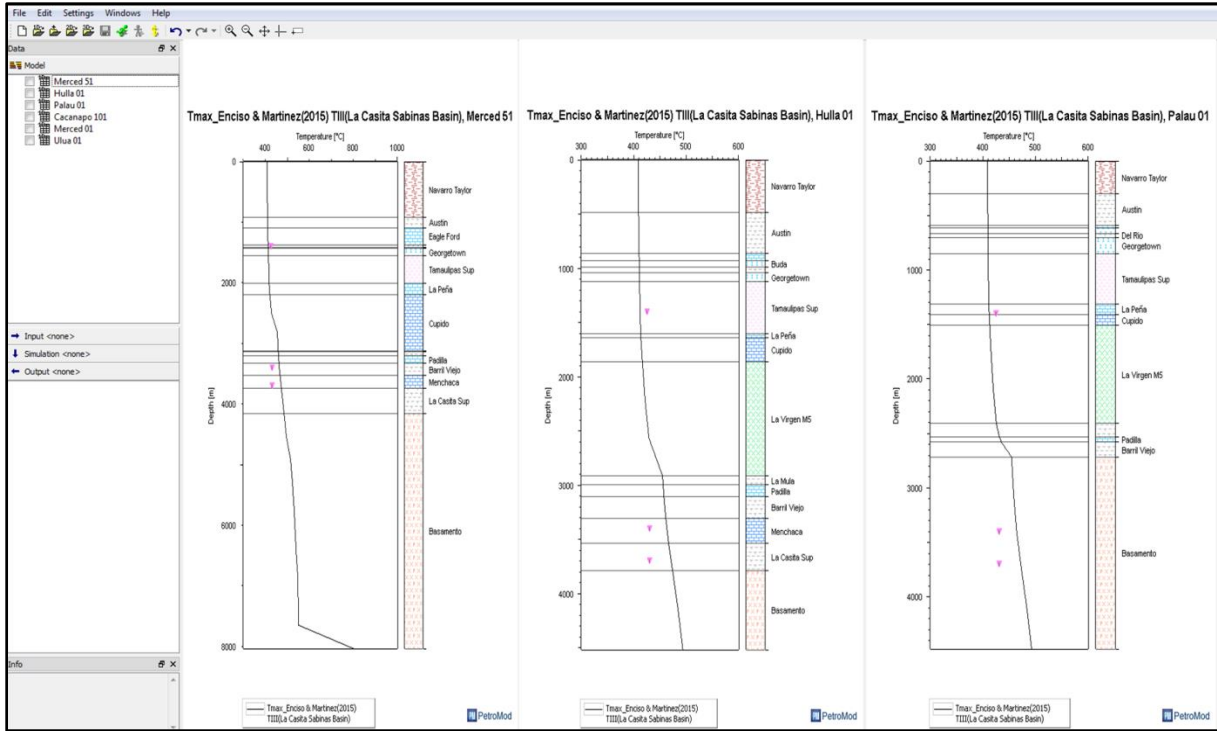


Figura 82. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro. de los pozos Cacapano-101, Merced-01 y Ulua-01.

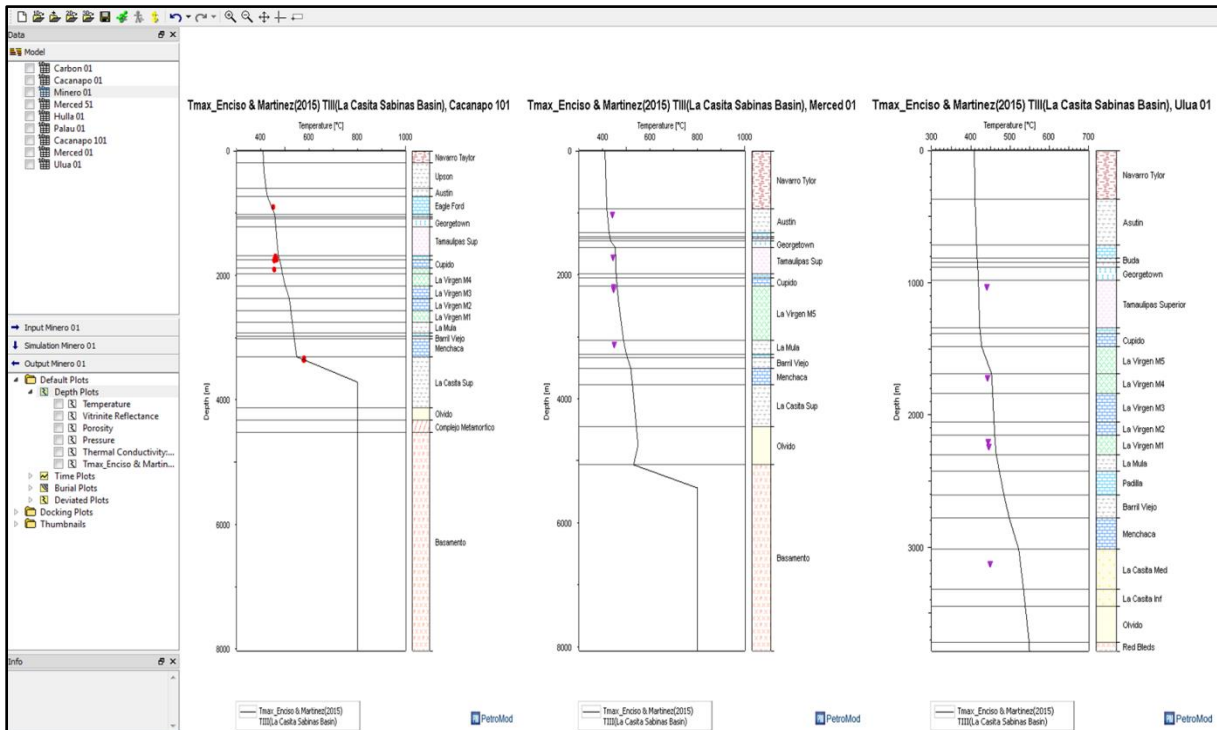


Figura 83. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro. de los pozos Cacapano-101, Merced-01 y Ulua-01.

MODELO CINÉTICO

Con el modelo cinético propuesto para el modelado 1D, En las figuras 84, 85 y 86 se ilustra, la tasa de transformación de las rocas generadoras en el área de estudio durante la historia de sepultamiento.

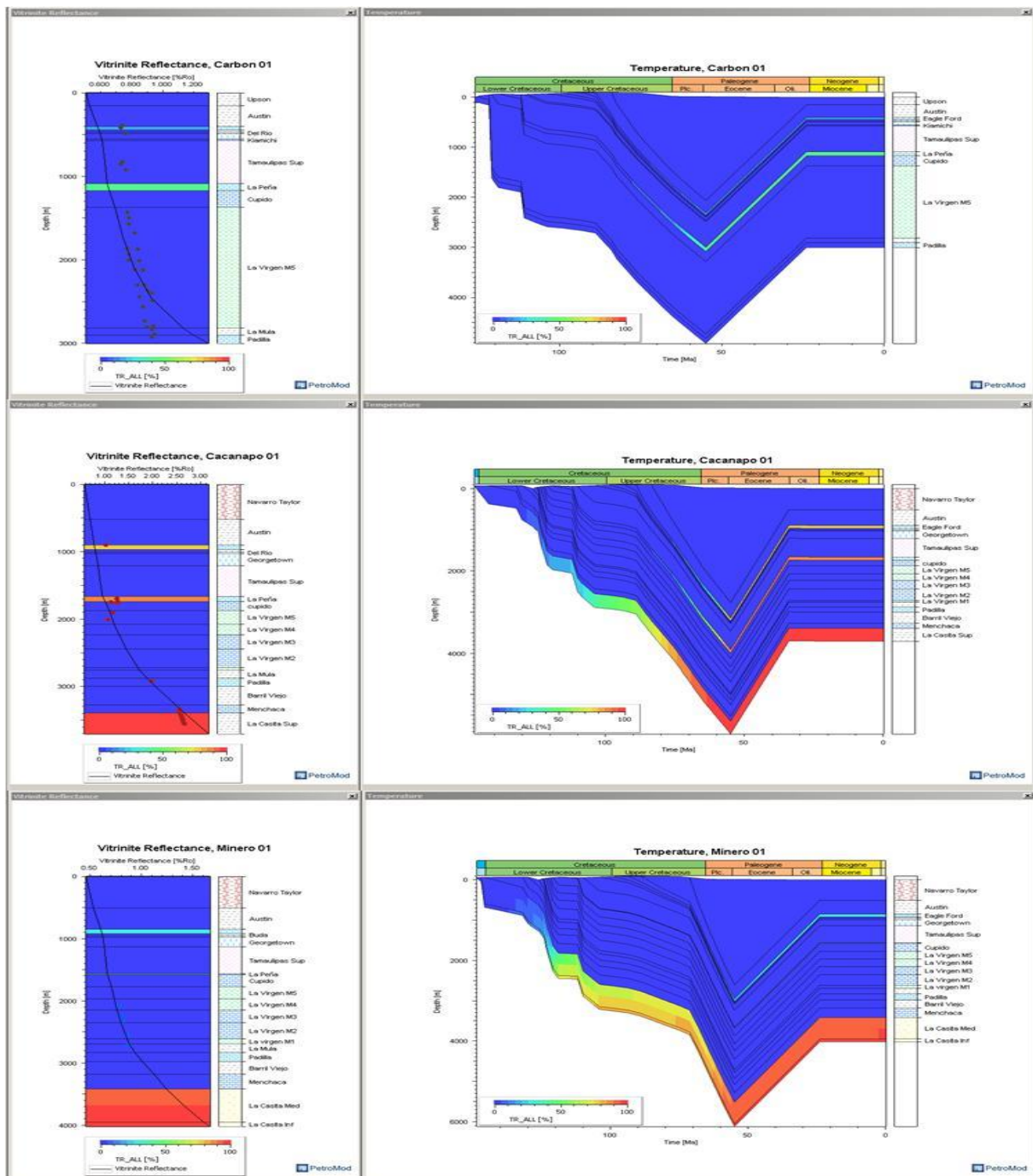


Figura 84. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro con visualización de la tasa de transformación del kerógeno respecto a la historia de sepultamiento de pozos Carbon-01, Cacanao-01 y Minero-01.

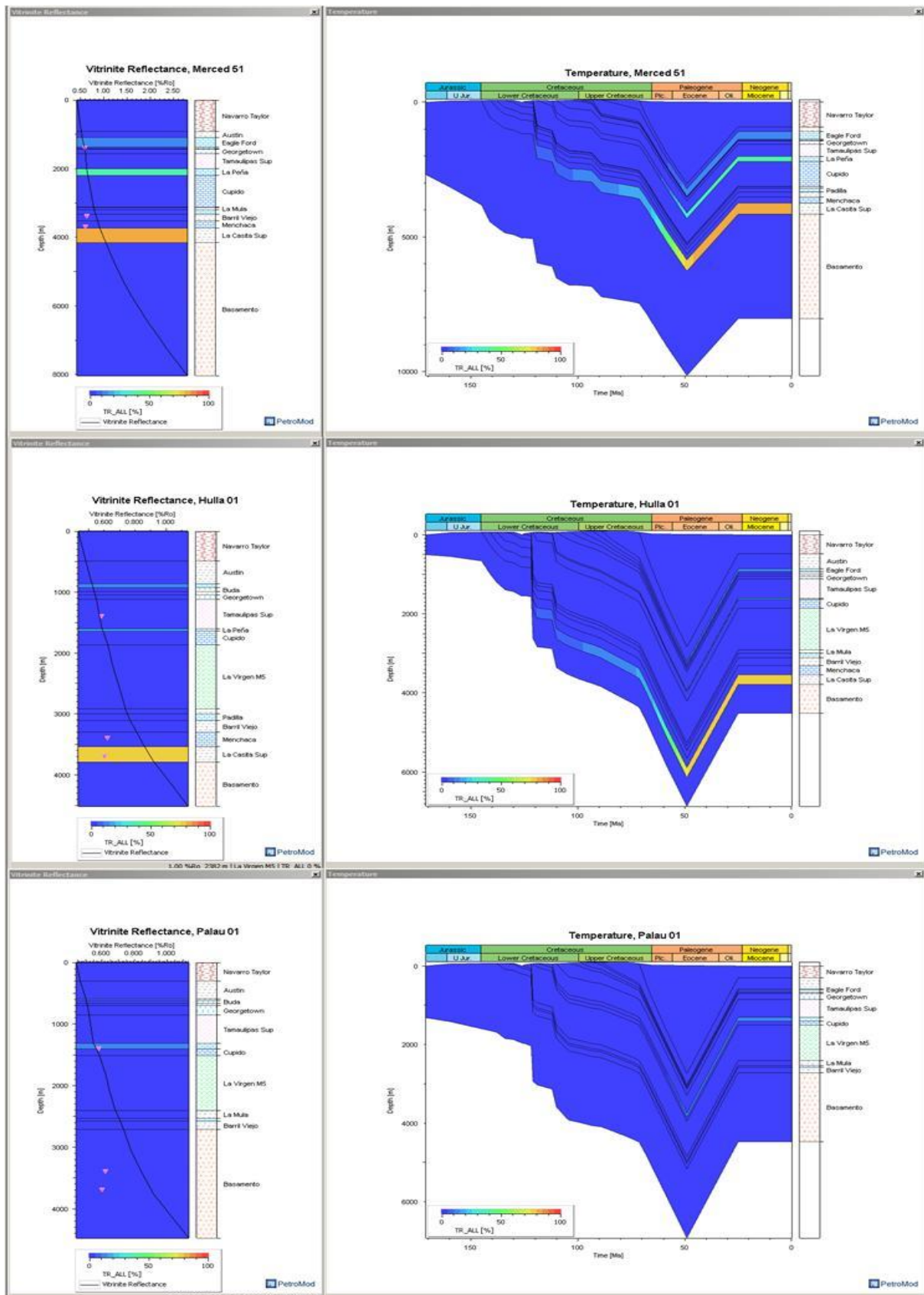


Figura 85. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro con visualización de la tasa de transformación del kerógeno respecto a la historia de sepultamiento de pozos Merced-51, Hulla-01 y Palau-01.

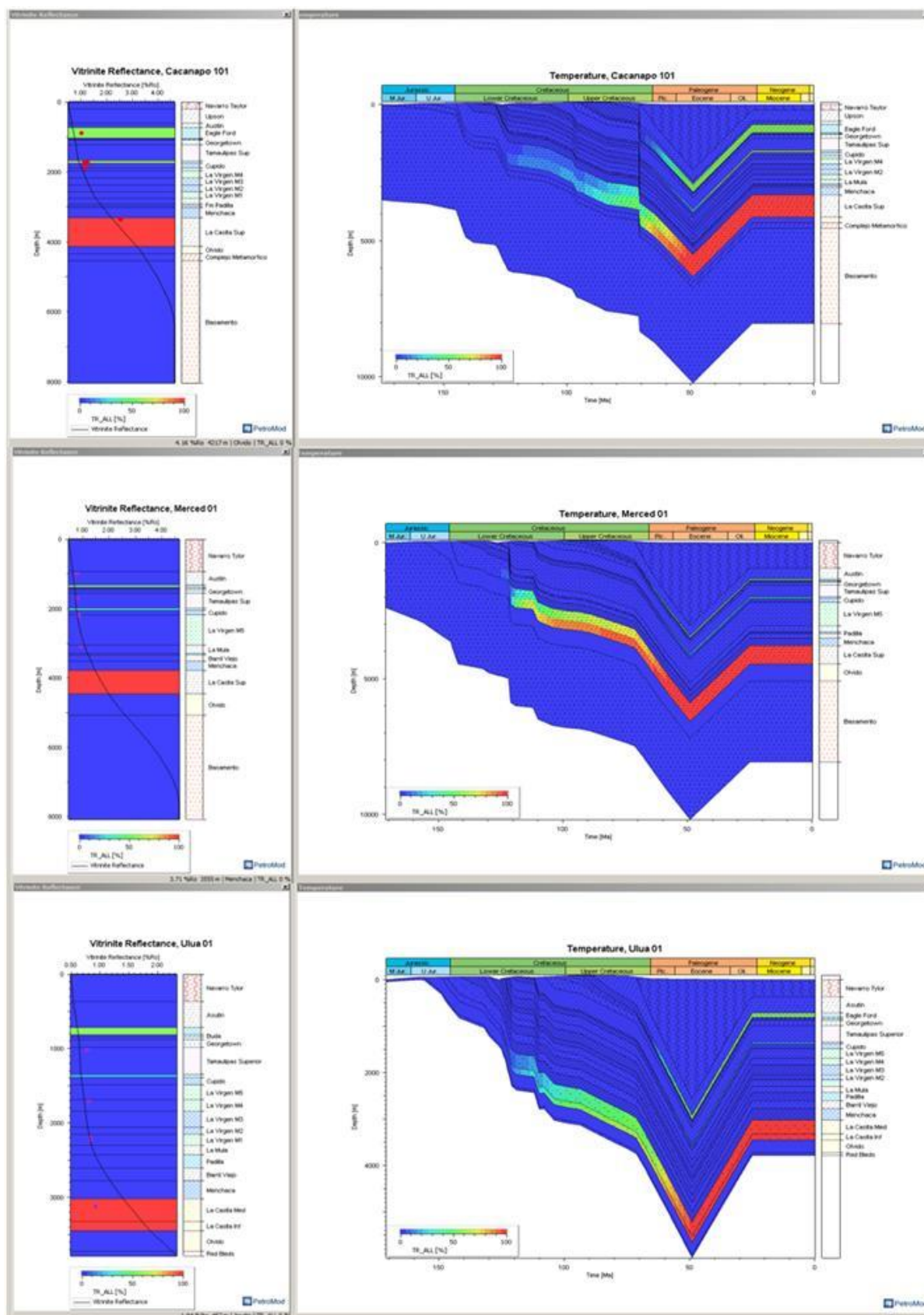


Figura 86. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro con visualización de la tasa de transformación del kerógeno respecto a la historia de sepultamiento de pozos Cacanao-101, Merced-01 y Ulua-01.

Como puede observarse en estas figuras calibradas térmicamente utilizando el Factor (W) = 0.92, la formación de hidrocarburos se produce en las 3 rocas generadoras antes de la máxima profundidad de sepultamiento. Sin embargo solamente la Formación La Casita llega a tener una tasa de transformación total (100%), entrando en la ventana de gas.

RESULTADOS DEL MODELADO 1D

Como se mencionó anteriormente, se construyeron modelos geoquímicos 1D, simulando la historia de sepultamiento y el flujo de calor para 9 pozos, posteriormente esto nos permitió simular igualmente la historia de la generación de hidrocarburos para la Cuenca de Sabinas considerando la circulación de fluidos.

Los resultados del modelo 1D indican que la fase principal de la generación de hidrocarburos y la expulsión iniciaron para: La Formación La Casita a 149 Ma, Para la Formación La Peña a 149 Ma y para la Formación Eagle Ford a 89 Ma y continúa hasta la actualidad.

Los resultados de la simulación de los 9 pozos, muestran que los eventos tectónicos provocados durante la Orogenia Laramidica, jugaron un papel importante en el proceso de generación de hidrocarburos, pero principalmente en la expulsión y acumulación de estos si se considera la percolación, la fracturación y la permeabilidad de las fallas.

La simulación, además presenta en evidencia que los eventos magmáticos de la zona de estudio, influyeron localmente en la transformación del kerógeno de las rocas generadoras y de los hidrocarburos generados y acumulados hasta esa época (pozos Cacanapo-1 y Cacanapo-101). Para esto se utilizó la cinética química de transformación del kerógeno considerando el fenómeno de adsorción /desorción de metano estimado por las curvas de Langmuir, las cuales influyen sobre todo en la expulsión de los hidrocarburos de las rocas madre. Las figuras 87, 88 y 89 muestran las zonas de formación de hidrocarburos en los aceites y los gases calculados por las cinéticas construidas en este estudio.

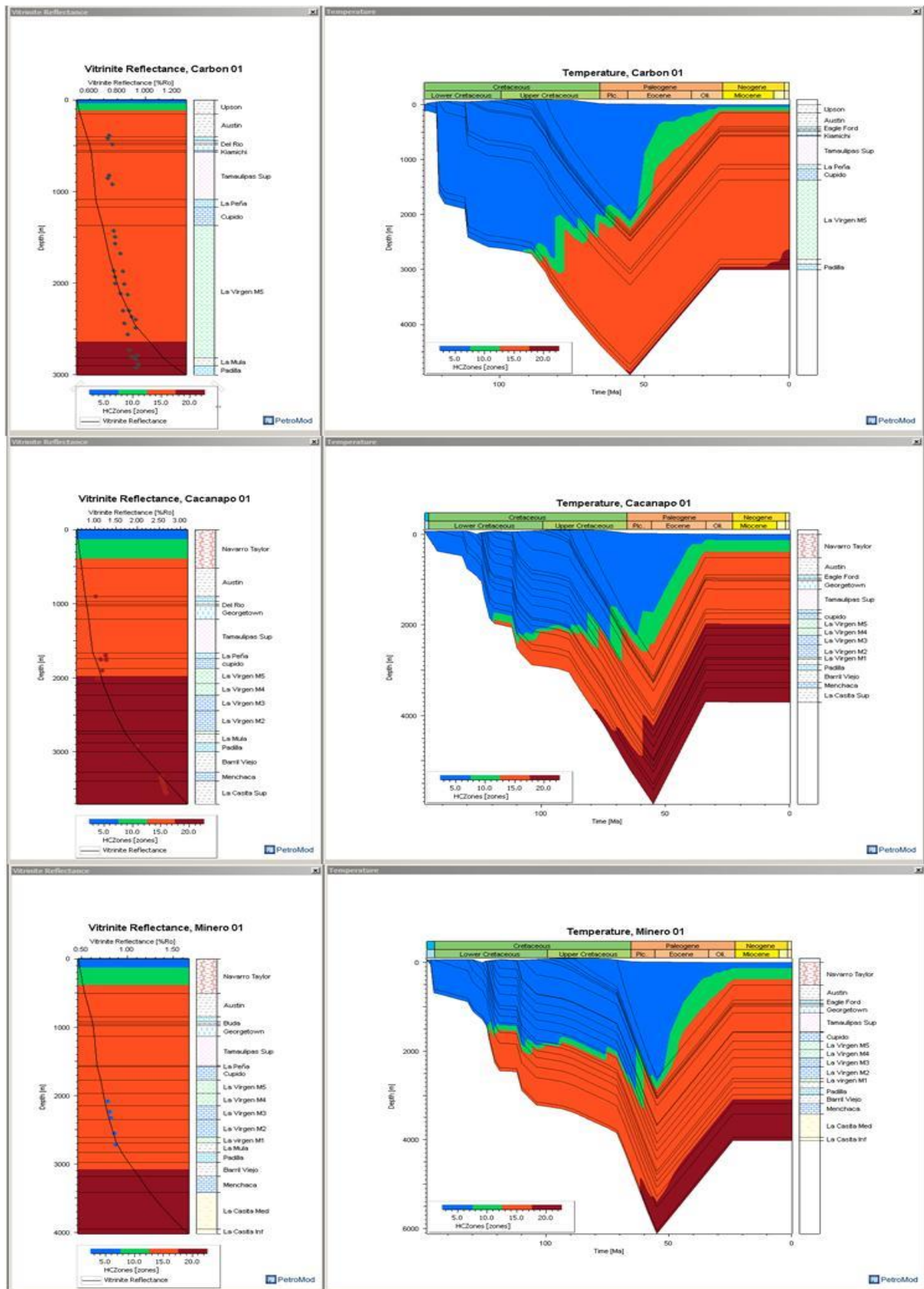


Figura 87 Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro con visualización de la zona de hidrocarburos respecto a la historia de sepultamiento de los pozos Carbon-01, Cacanapo-01 y Minero-01.

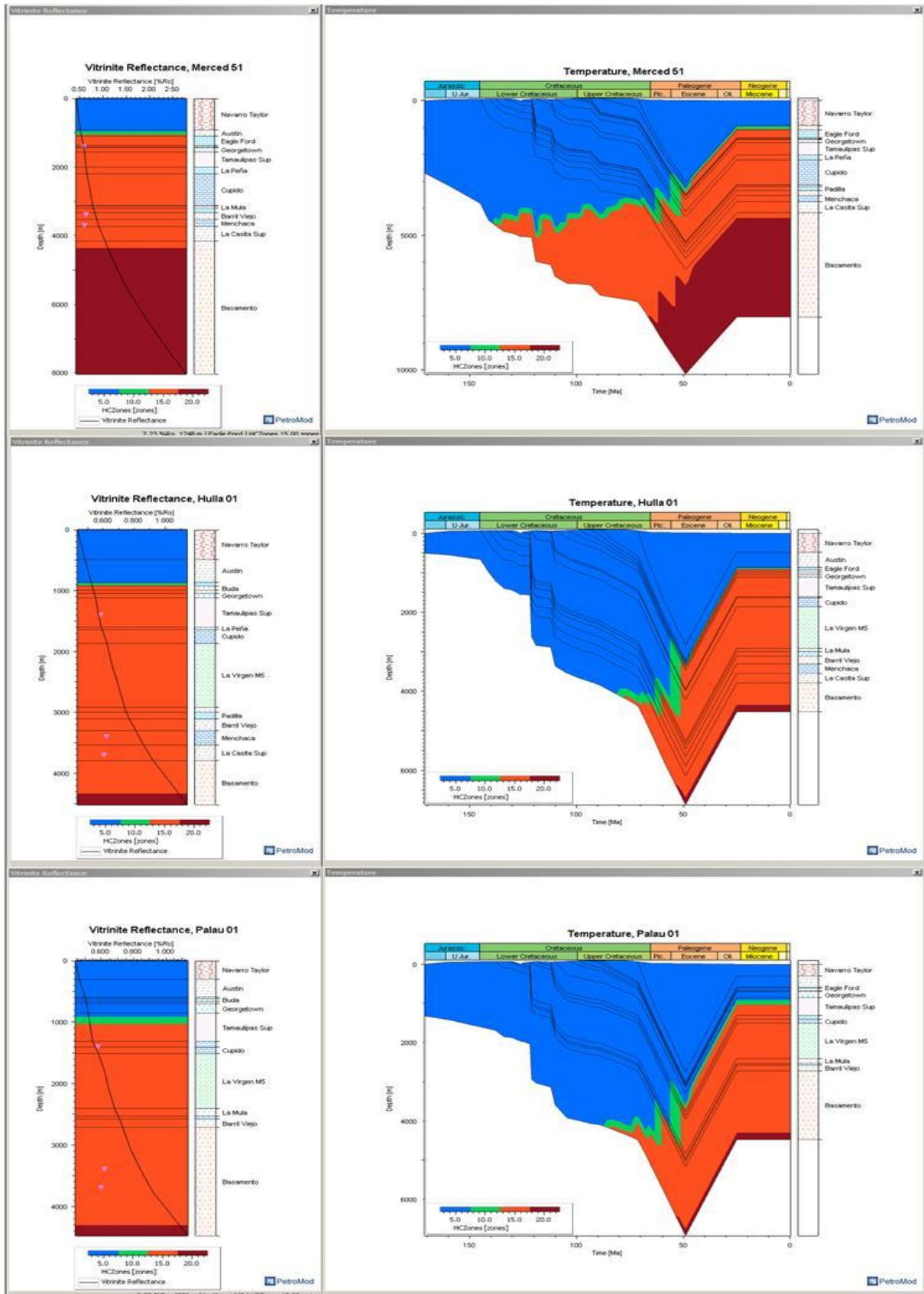


Figura 88. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro con visualización de la zona de hidrocarburos respecto a la historia de sepultamiento de los pozos Merced-51, Hulla-01 y Palau-01.

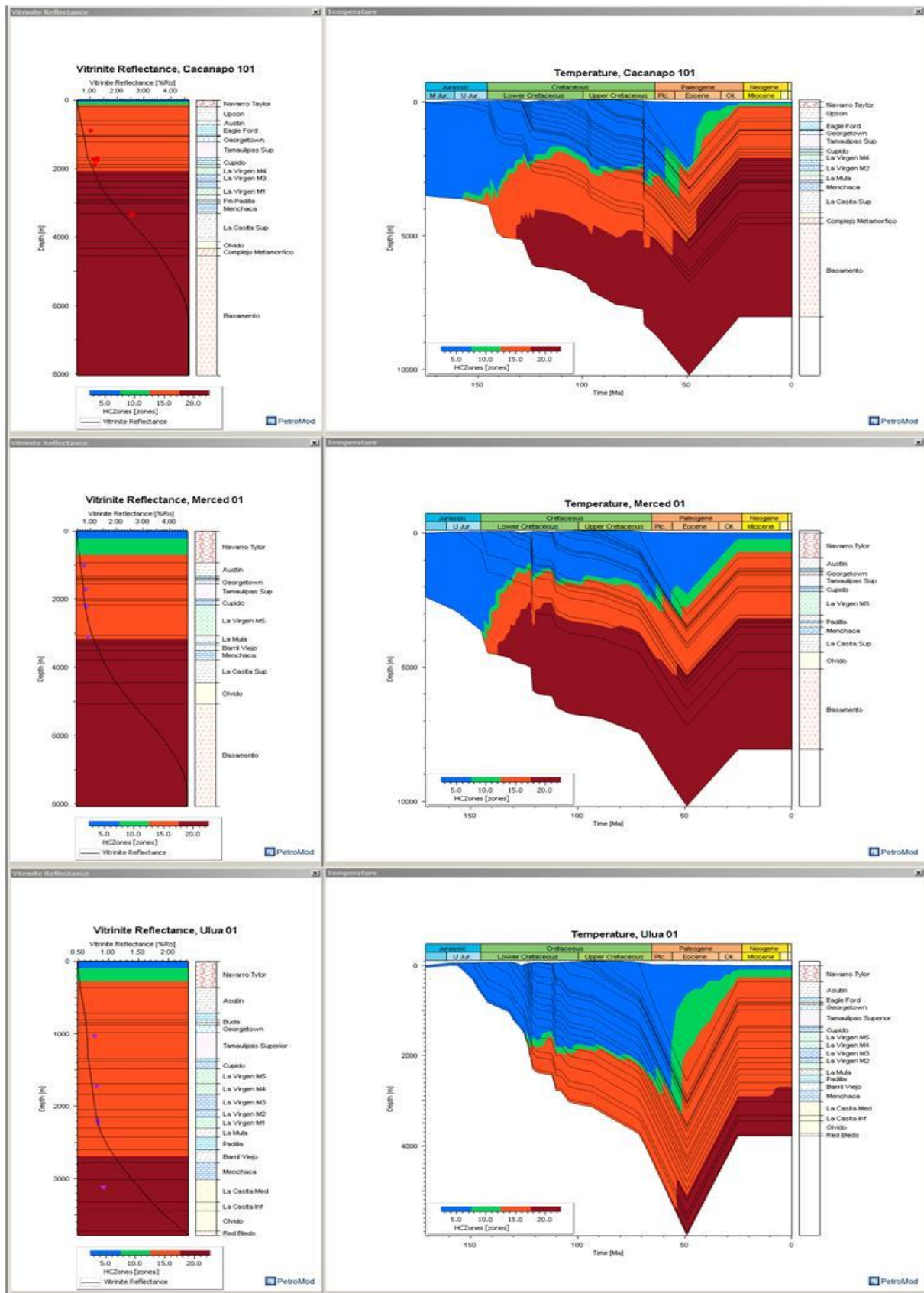


Figura 89. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro con visualización de la zona de hidrocarburos respecto a la historia de sepultamiento de los pozos Cacanapo-101, Merced-01 y Ulua-01.

8.5.3.- MODELADO 2D

Considerando los resultados del modelado de los 9 pozos en PetroMod®12 1D, se realizó el modelado PetroMod®12 2D, para comprender de funcionamiento de los sistemas petroleros del área de estudio y su comportamiento considerando el nuevo modelo cinético.

ENTRADA DE DATOS DATOS GEOLÓGICOS, GEOFÍSICOS Y GEOQUÍMICOS

Para la construcción del modelado 2D, se utilizó la interpretación de 3 líneas sísmicas como modelo de referencia para llevar a cabo la digitalización de los horizontes y fallas en PetroBuilder (Figura 90).

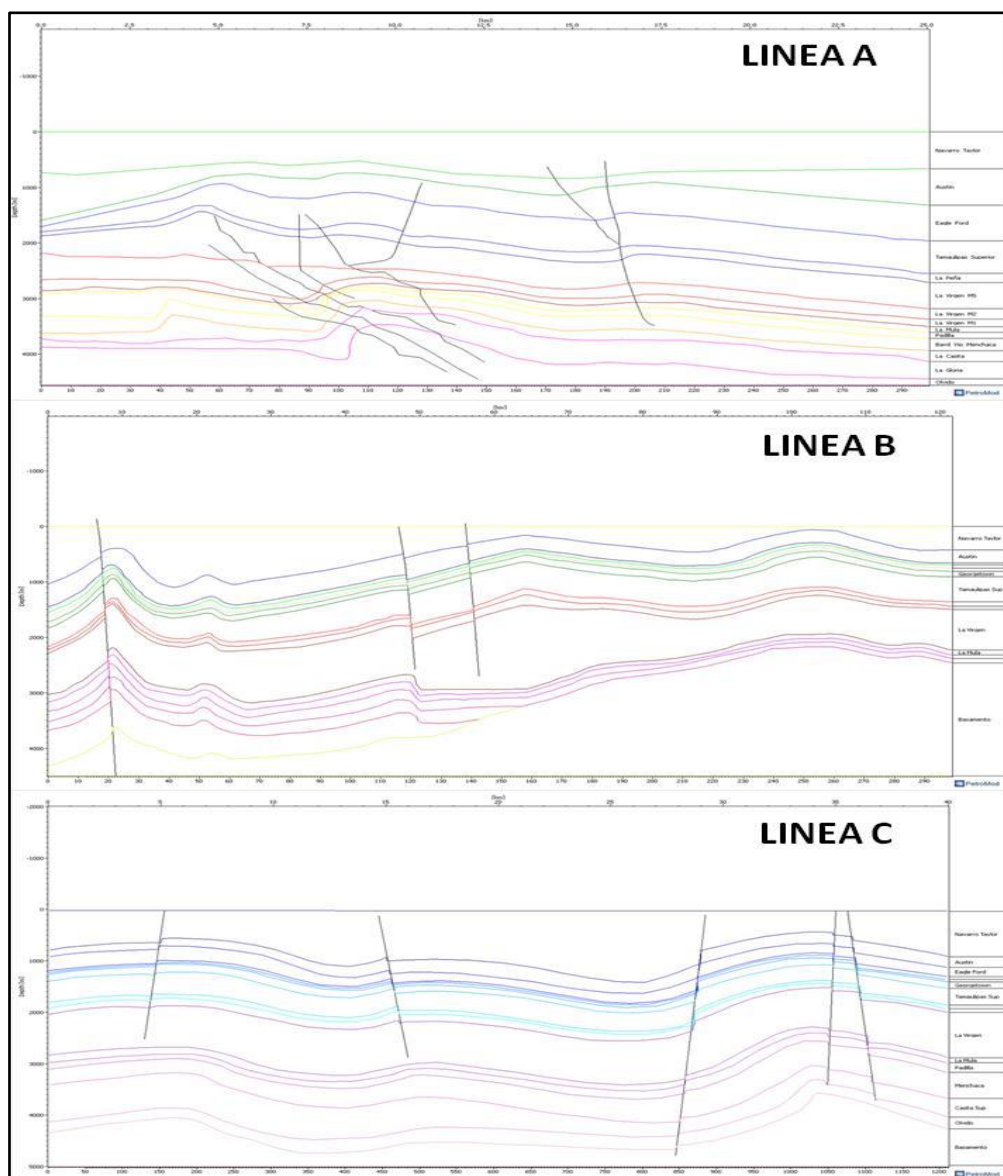


Figura 90. Secciones sísmicas del Bloque Pirineo usadas en simulación 2D para la Cuenca de Sabinas.

En este segmento, se asignaron las facies, edades, litologías y espesores definidos en los 9 pozos realizados en el segmento del modelado 1D (Tabla 36). Las Fallas en la línea A se encuentran asociadas al volcanismo de la zona, mientras que para las líneas B y C, las fallas coinciden con el momento de la erosión y de *Up-lift* de la zona de estudio.

SIMULACIÓN

Se seleccionó el método de migración híbrido (Darcy + Patrones de flujo) para llevar a cabo el proceso de simulación de circulación de fluidos en 2D. Este método define la tendencia de la migración en nuestro modelo, tomando en cuenta a la vez una mecánica de circulación de los fluidos de tipo Darcy (trifásico, agua, aceite y gas) a través de medios porosos y las fuerzas de flotación debido a las diferencias de densidades de los diferentes fluidos con la temperatura y la presión. Para esto los caminos de la migración toman en cuenta igualmente las propiedades de capilaridad y la percolación.

Para la calibración del modelo 2D y la selección de su modelo cinético se utilizó la misma metodología implementada en el modelado. La diferencia en esta simulación es que aquí se toma en cuenta el flujo de calor por convección en el sistema petrolero.

CALIBRACIÓN

En esta sección los parámetros de erosión se mantuvieron igual que en el modelado 1D (Figura 62).

La herramienta de simulación “Viwer 2D” permitió realizar extracciones de pozos asignando los valores de %Ro utilizados en el modelado 1D y obtener una vista previa de la curva Sweeney y Burnham (EASY %Ro, 1990), de esta manera fue posible evaluar las correcciones necesarias del flujo de calor por convección durante la migración de fluidos. Esto permitió llevar a cabo la calibración del modelado 2D, obteniendo nuevamente una correlación satisfactoria entre los paleotermómetros y la evolución del flujo de calor en la cuenca como muestran las figuras 91, 92 y 93.

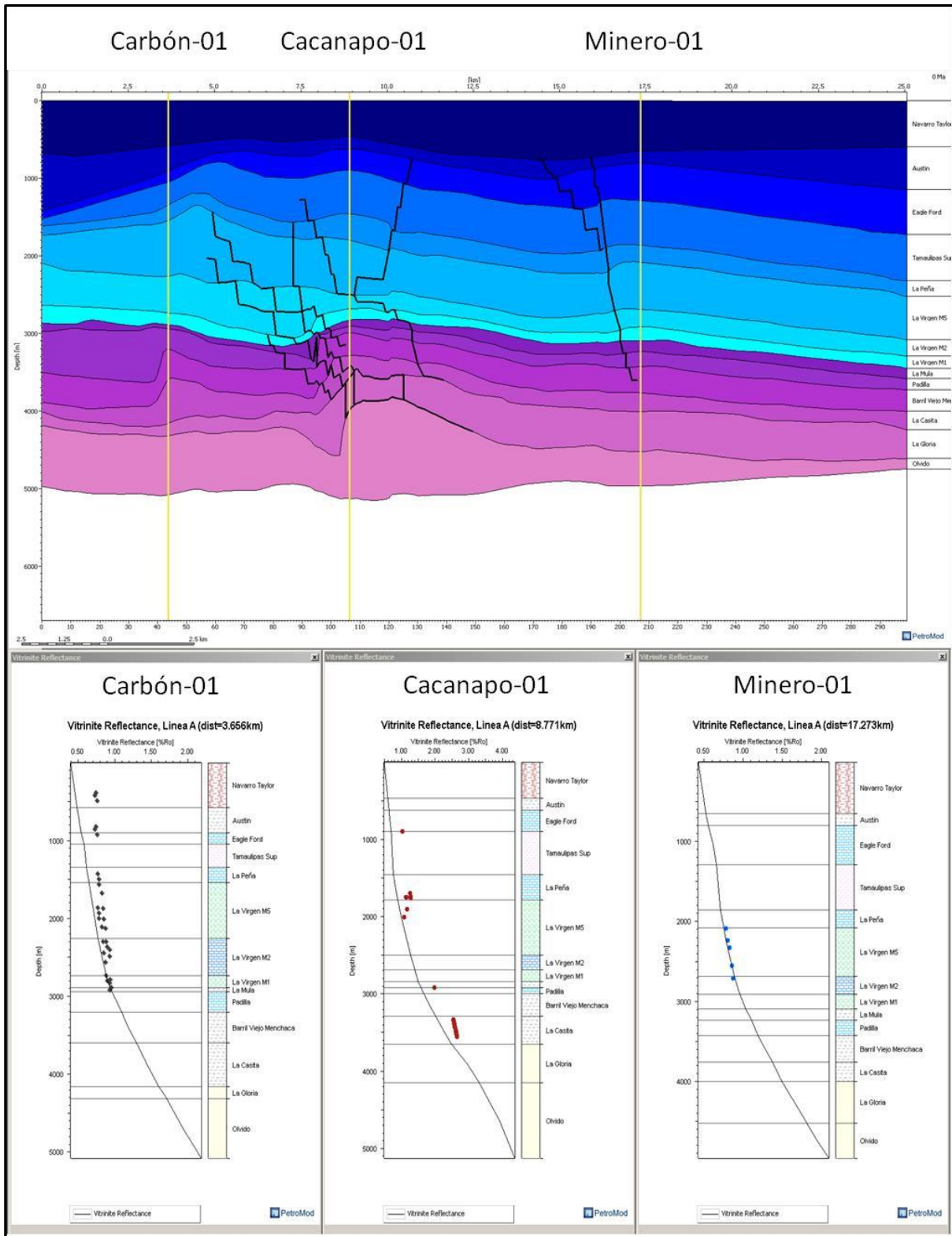


Figura 91. Extracción de pozos para la calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro. de los pozos Cacanapo-101, Merced-01 y Ulua-01.

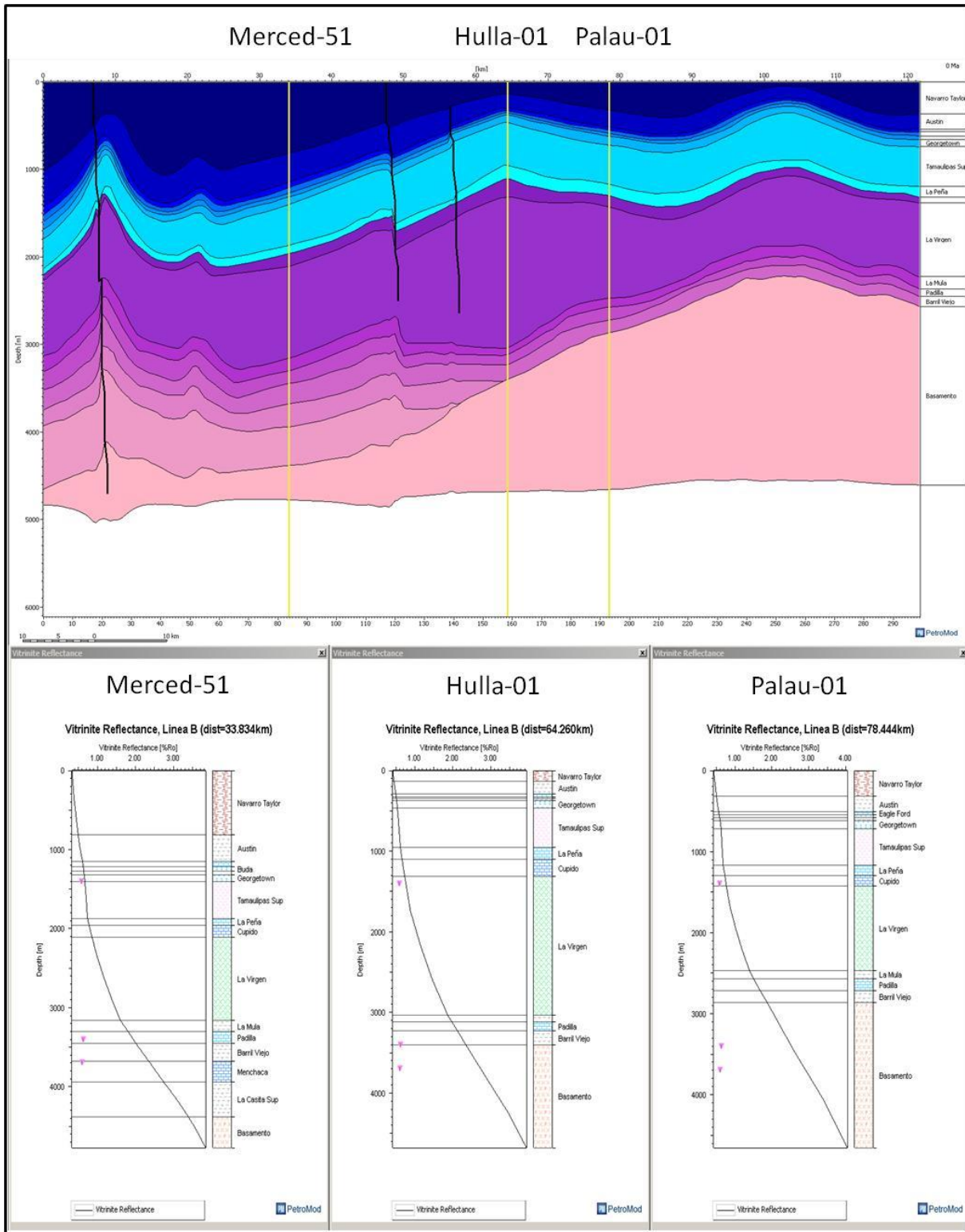


Figura 92. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro. de los pozos Cacanapo-101, Merced-01 y Ulua-01.

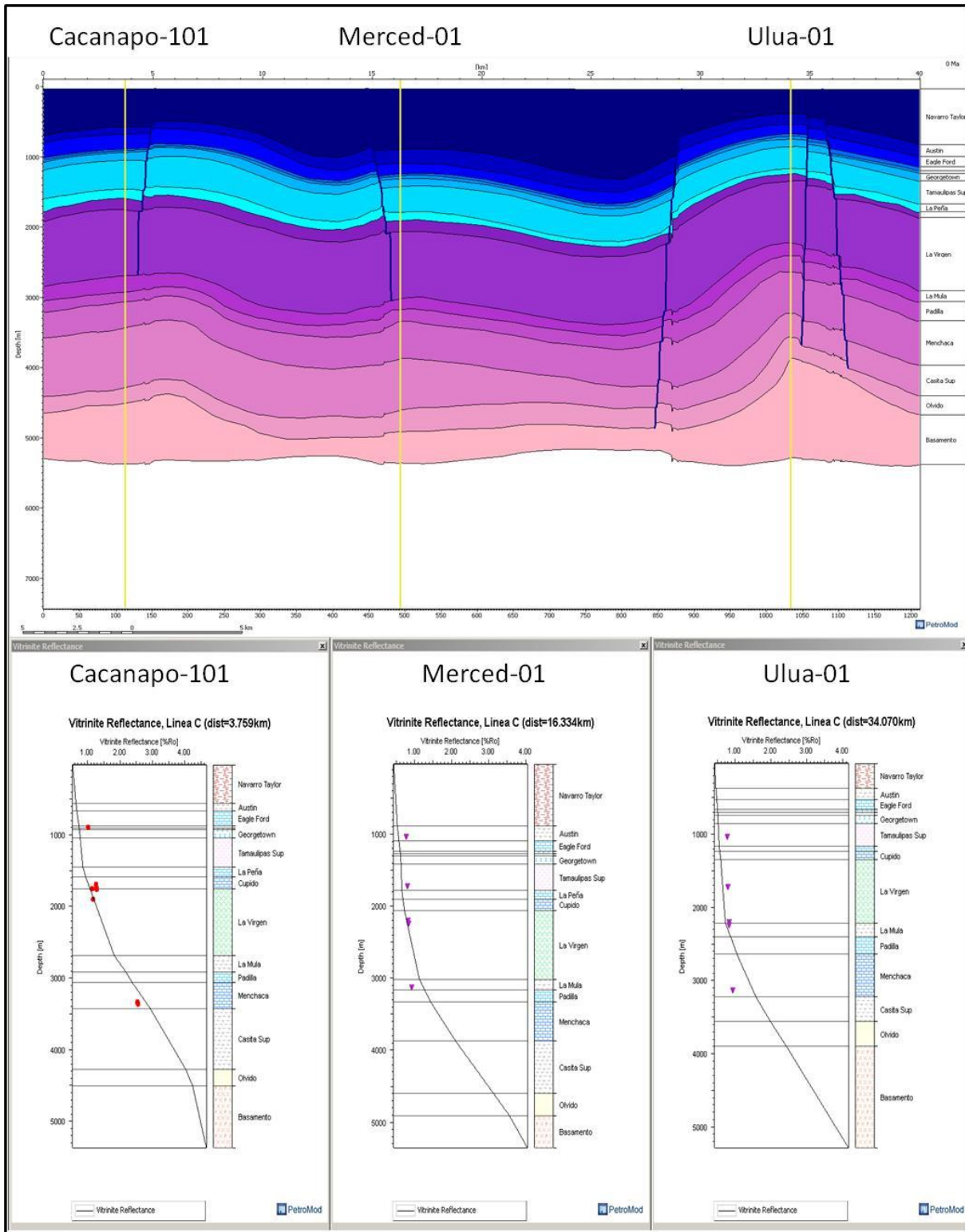


Figura 93. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro. de los pozos Cacanapo-101, Merced-01 y Ulua-01.

MODELO CINÉTICO

Las mediciones de madurez térmica de la materia orgánica sedimentaria observada en el área de estudio (Figuras 94, 95 y 96), indican que la roca generadora de la Formación La Casita se encuentra en una etapa de demasiado madura, esta declaración también puede ser confirmada en el modelo 1D.

En este mismo análisis, la roca generadora de la Formación La Peña, actualmente presenta potencial de generación de hidrocarburos, alcanzando una madurez térmica entre el 50 y 75% en todos los horizontes observados. La Formación Eagle Ford, muestra un grado de madurez térmica más bajo, posicionándose entre el 25 y 45%, encontrándose con respecto a estos valores un mayor efecto de la madurez en los horizontes cercanos al área de influencia magmática.

El aumento de la madurez térmica ocurrió gradualmente con el aumento en la profundidad de sepultamiento de la cuenca. Este proceso permitió al mismo tiempo las condiciones de generación, expulsión y migración de hidrocarburos.

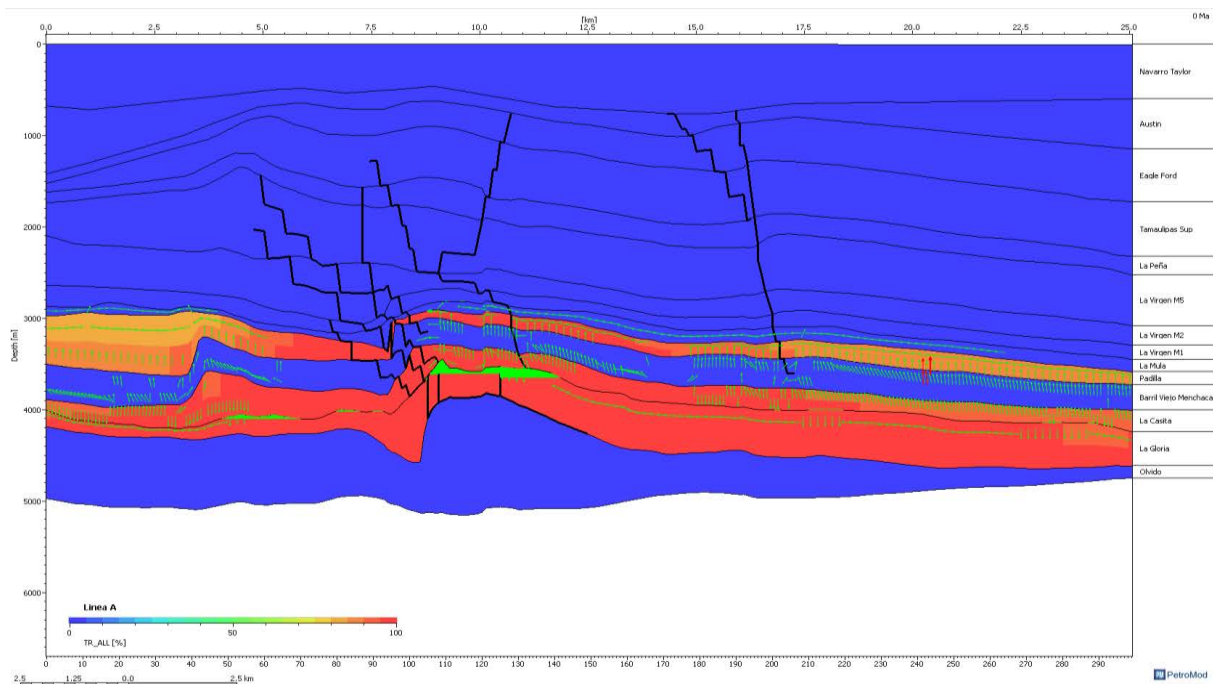


Figura 94. Sección sísmica “Línea A”. Tasa de transformación actual del kerógeno para las formaciones: La Gloria, La Casita, y La Peña.

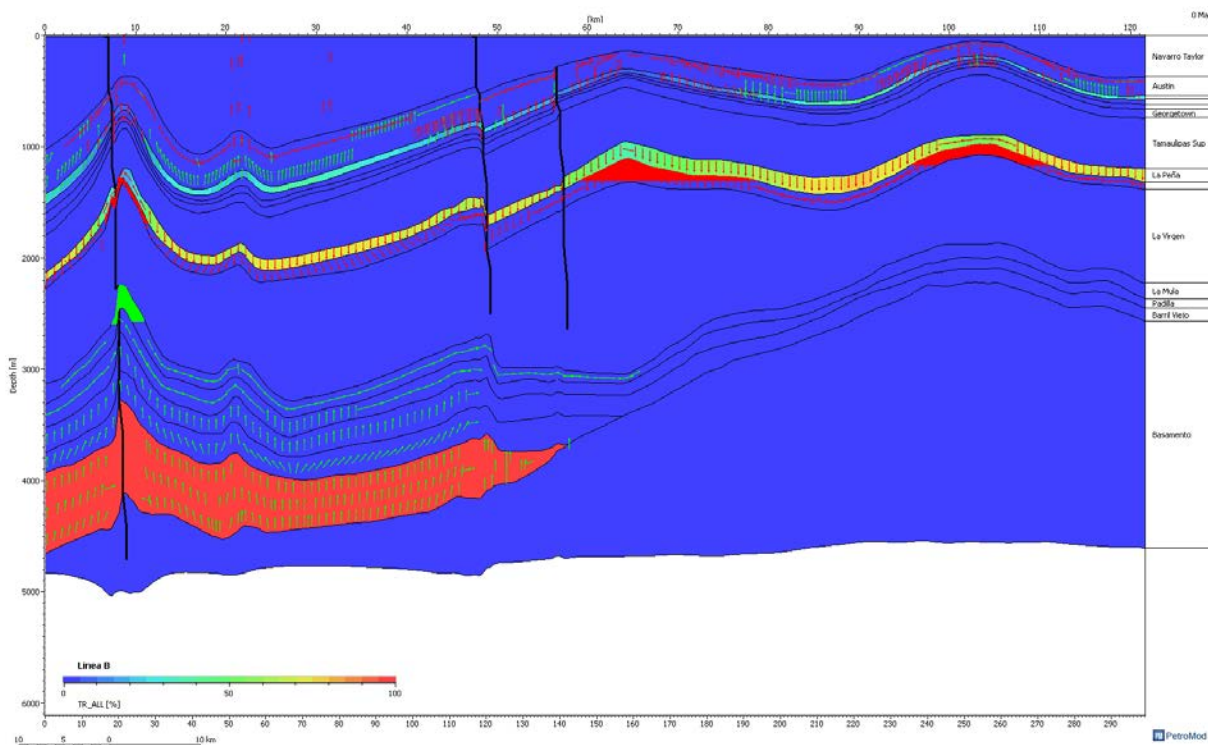


Figura 95. Sección sísmica “Linea B”. Tasa de transformación actual del kerógeno para las formaciones: La Casita, y La Peña y Eagle Ford.

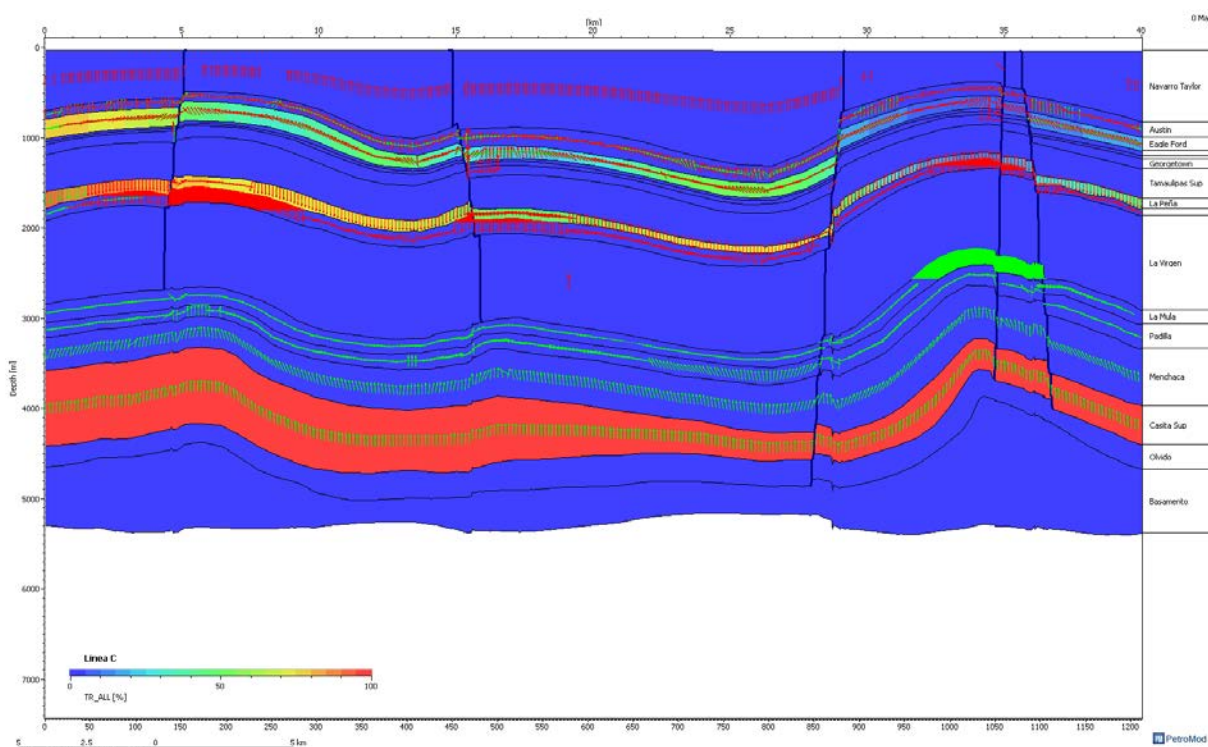


Figura 96. Sección sísmica “Linea A”. Tasa de transformación actual del kerógeno para las formaciones: La Casita, y La Peña y Eagle Ford.

RESULTADOS DEL MODELADO 2D

Para la sección sísmica, Línea A de la Cuenca de Sabinas (Figura 97) el modelo 2D, muestra que la Formación La Gloria, en su contacto superior con la Formación La Casita, presenta acumulaciones de aceite ligero con un apreciable volúmen de hidrocarburos acumulados. Nuestra estimación es del orden de 616,33 millones de barriles (MMbbls) de aceite y 37214 metros cúbicos (m³) de gas a una presión de 83 MPa (Figura 98).

La aplicación del modelo cinético en este trabajo, indica que los hidrocarburos que se encuentran en estado adsorbido para la Formación la Casita experimentan una presión de poro de 78 a 87 MPa. Mientras que para la Formación Padilla, los hidrocarburos se encuentran a una presión de poro de 69 a 77 MPa.

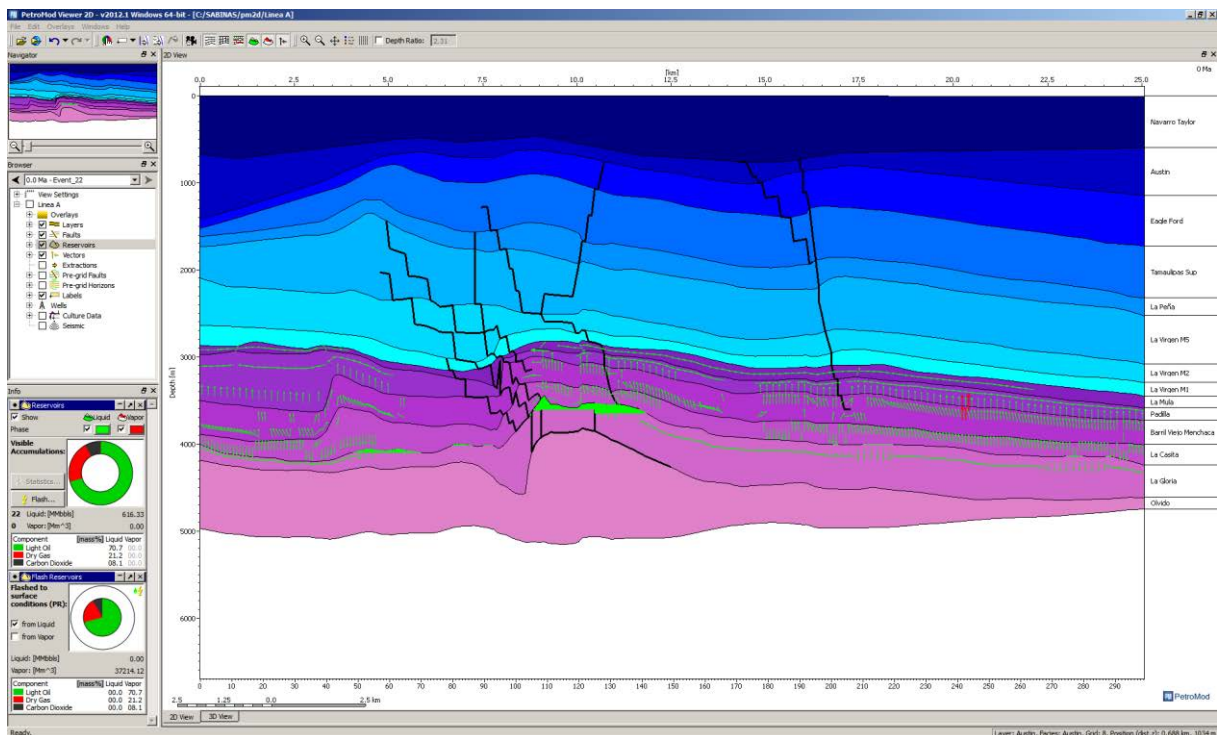


Figura 97. Sección sísmica “Línea A”. Zonas de acumulación de hidrocarburos calculados en el modelo geoquímico 2D.

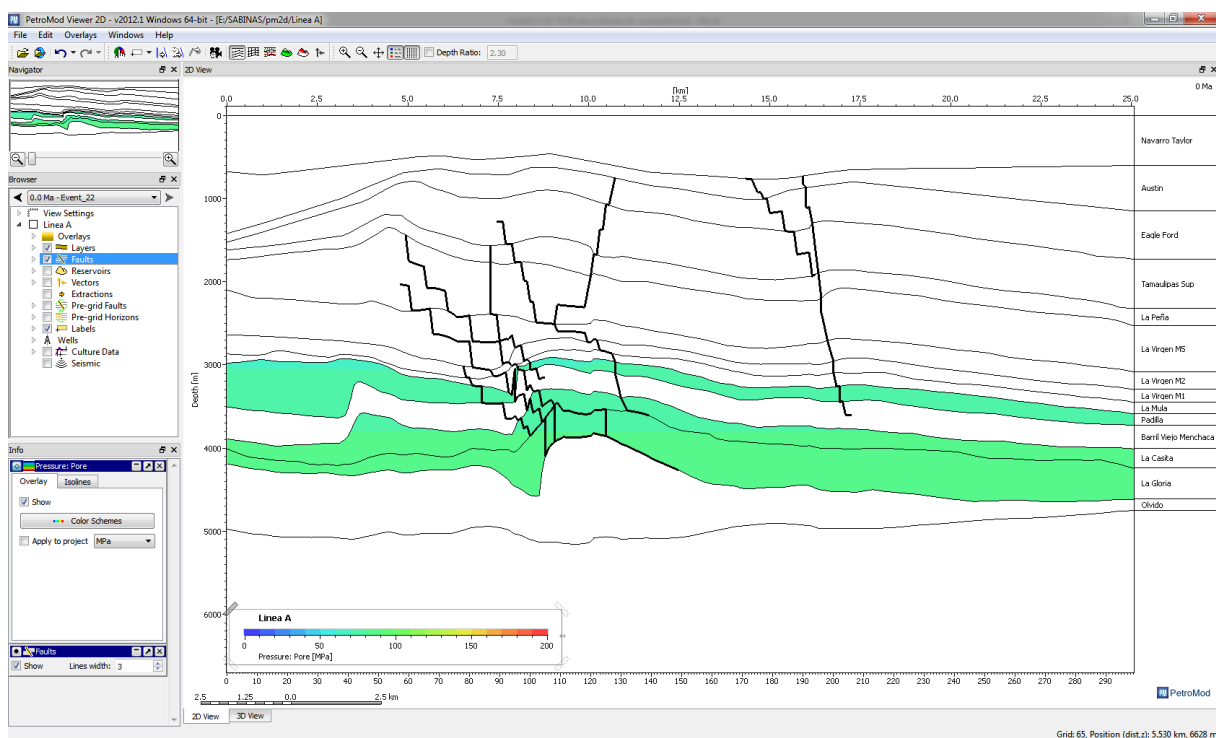


Figura 98. Sección sísmica “Linea A”. Zonas de presión de poro calculados en el modelo geoquímico 2D.

La simulación de la historia geológica en el modelo, indica que la producción inicial de gas en La Formación La Casita, comenzó a los 149 Ma, acumulando principalmente gas condensado y en menores proporciones aceite ligero, por dismigración en La Formación La Gloria a los 125 Ma. La evolución cronológica y el aumento del sepultamiento de la cuenca, permitió el aumento de acumulaciones en la Formación La Gloria, alcanzando su máxima acumulación de aceite a los 83.5 Ma.

El periodo de erosión, observado desde los 49Ma a 25Ma, permitió el levantamiento de la cuenca y la aparición de un sistema de fallas locales asociadas al volcanismo, que provocaron la migración de aceite por percolación. Este fenómeno dio como resultado la disminución de las reservas de aceite acumuladas en los almacenes de tipo convencional, las cuales fueron producidas probablemente también por un sistema de capilaridad, el cual juega un papel considerable, y que no ha sido estudiado aún. (Figura 99).

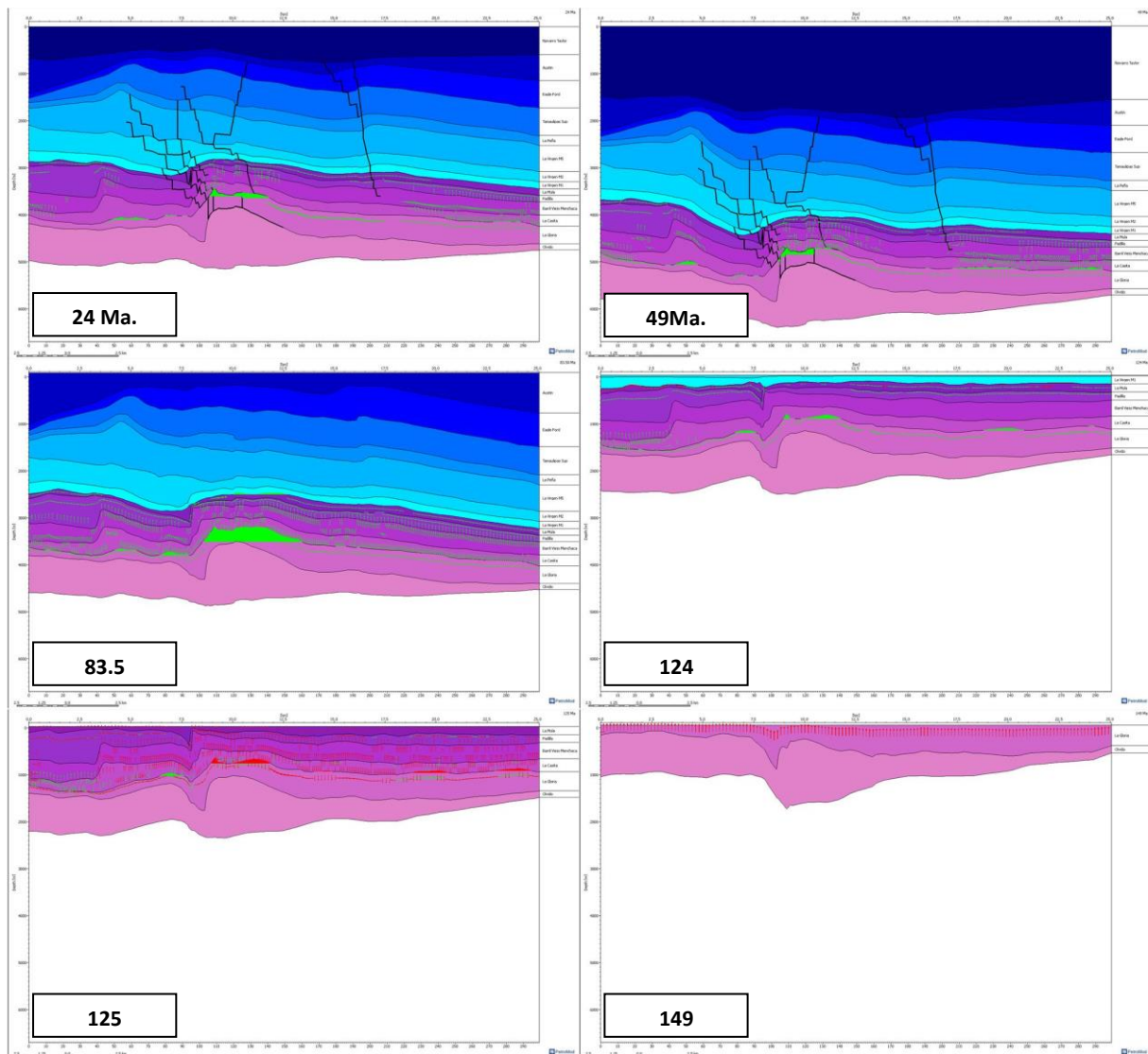


Figura 99. Producción de hidrocarburos calculados a partir de la evolución de la historia de sepultamiento. Sección sísmica Línea A.

Para la sección sísmica, Línea B (Figura 100) El modelo 2D, propone que la Formación La Casita, continua con el proceso de expulsión de aceite a una presión de 65 a 78 MPa (Figura 101) con acumulaciones de aceite ligero en la Formación La Mula. Al mismo tiempo la Formación La Peña, se encuentra en fase de expulsión de gas a una presión de 23 a 40 MPa, con acumulaciones en su contacto inferior con los anticlinales de la Formación Cupido. Mientras que la Formación Eagle Ford en fase de expulsión de hidrocarburos a una presión de 2 a 15 MPa, en este sector estos hidrocarburos se encuentran en ruta de migración hacia el Grupo Navarro Taylor.

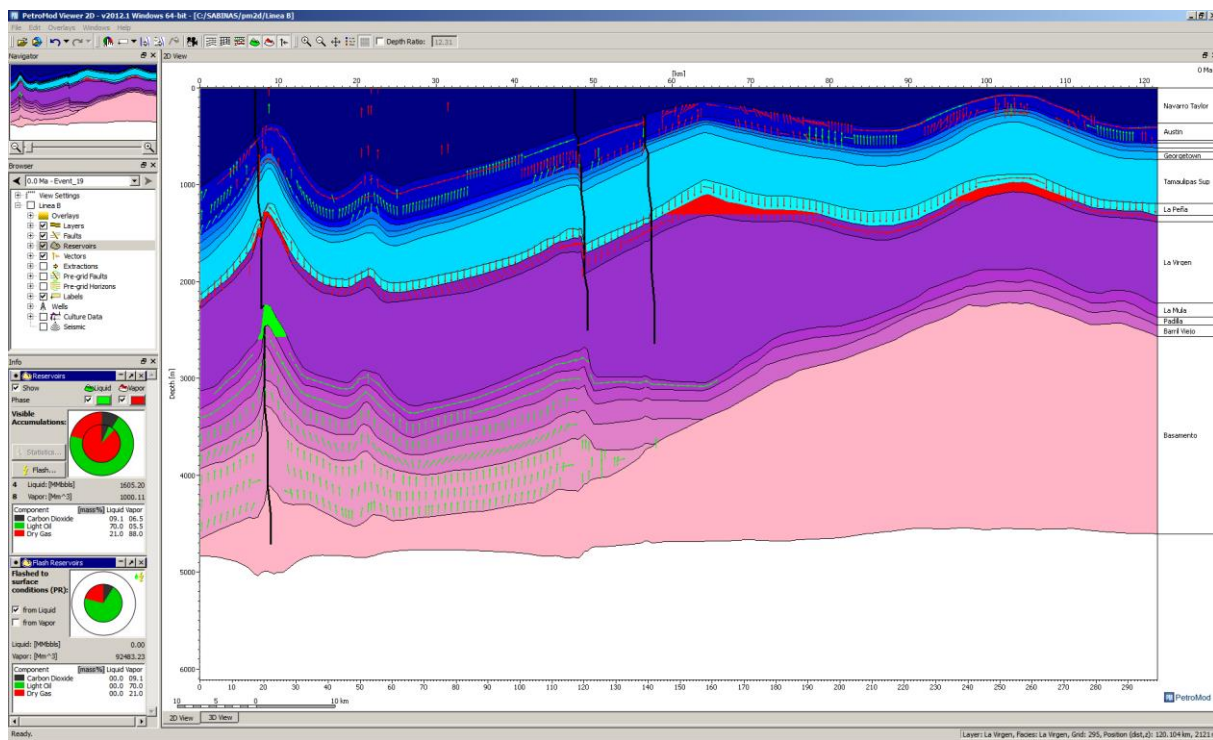


Figura 100. Sección sísmica “Linea B”. Zonas de acumulación de hidrocarburos calculados en el modelo geoquímico 2D.

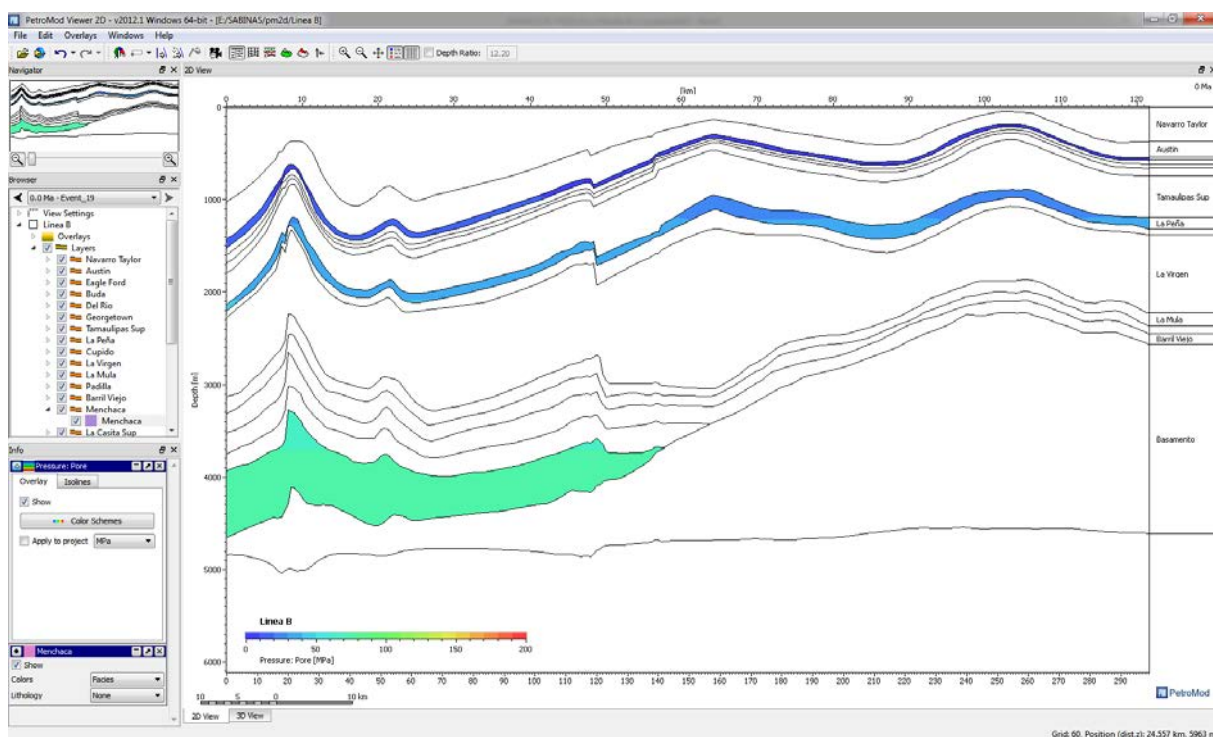


Figura 101. Sección sísmica “Linea B”. Zonas de presión de poro calculados en el modelo geoquímico 2D.

Para esta sección, el modelo 2D, indica que la Formación La Casita comenzó su producción de gas a los 142 Ma y posteriormente a los 119 Ma inicio la producción y migración de aceite ligero presentando pequeñas acumulaciones en la Formación La Mula. Con el aumento de la carga litostática, continuo el sepultamiento de la cuenca y a los 104 Ma la Formación La Peña comenzó la generación de gas. En la fase de levantamiento de los 49 Ma, esta misma roca ya había alcanzado su máximo potencial de generación de aceite que se acumuló subyacentemente en la Formación Cupido y posteriormente este recurso en su totalidad se convertiría en gas por *cracking* secundario a los 24 Ma. La Formación Eagle Ford empieza a destacar su participación en la producción y expulsión de hidrocarburos a los 83,5 Ma, inicialmente gas y posteriormente gas y aceite a partir de los 49 Ma. (Figura 102).

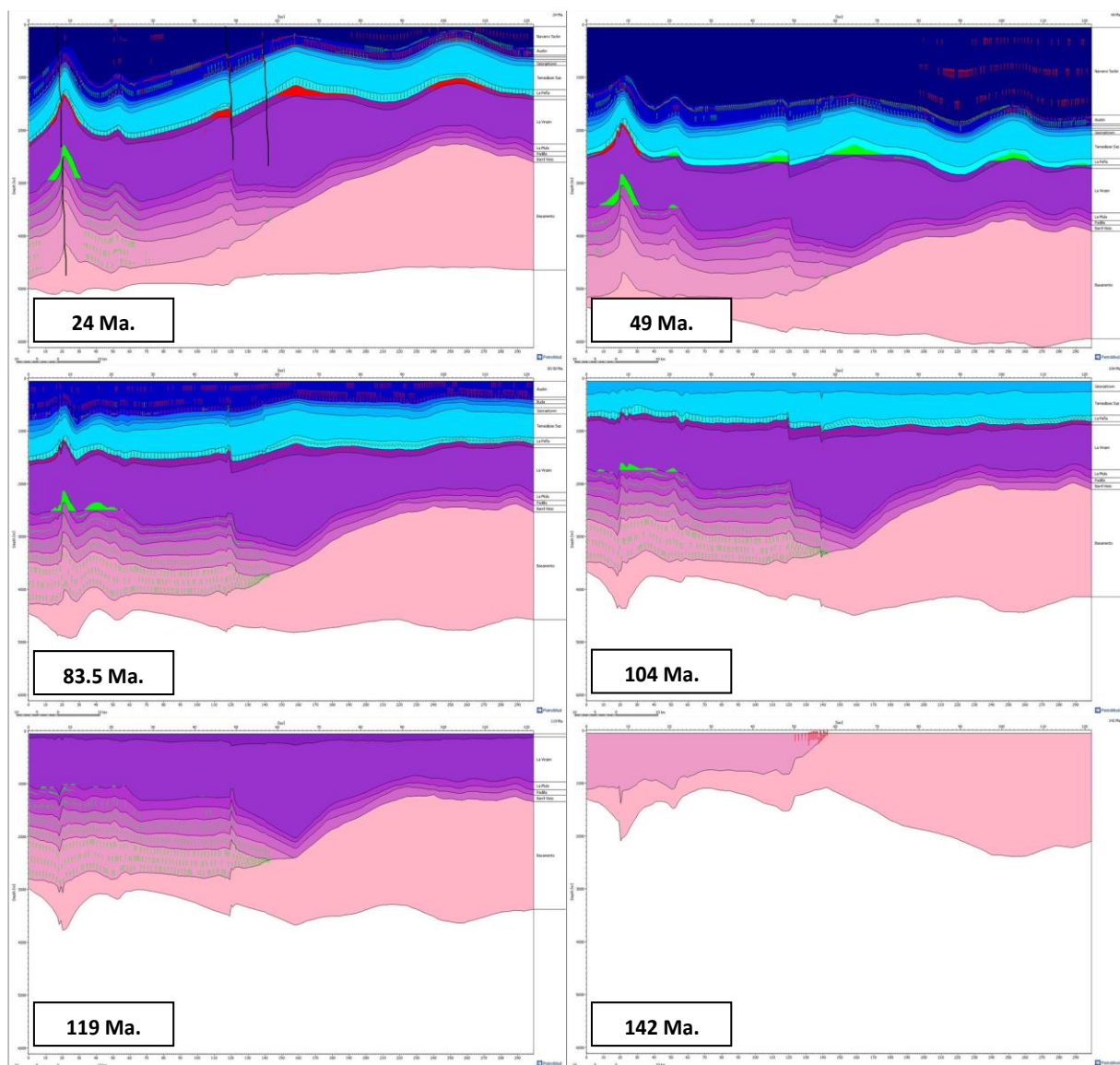


Figura 102. Producción de hidrocarburos calculados a partir de la evolución de la historia de sepultamiento. Sección sísmica Línea B.

Por otro lado, el modelado de la Sección sísmica de la Línea C (Figura 103), sugiere que la Formación La Casita se encuentra en fase de producción de aceite a una presión de poro del orden de los 69 a 80 MPa (Figura 104), presentando acumulaciones convencionales en la Formación La Mula.

La Formación La Peña continúa actualmente en fase de producción y expulsión de gas a una presión de 29 a 41 MPa, con acumulaciones en su contacto inferior con la Formación Cupido. El modelo ilustra que la Formación Eagle Ford experimenta una presión de poro de 5 a 10 MPa y se encuentra en fase de producción y expulsión de gas y aceite ligero. En la simulación este fenómeno se presenta como migración continua y en sentido ascendente hacia el Grupo Navarro Taylor (dismigración).

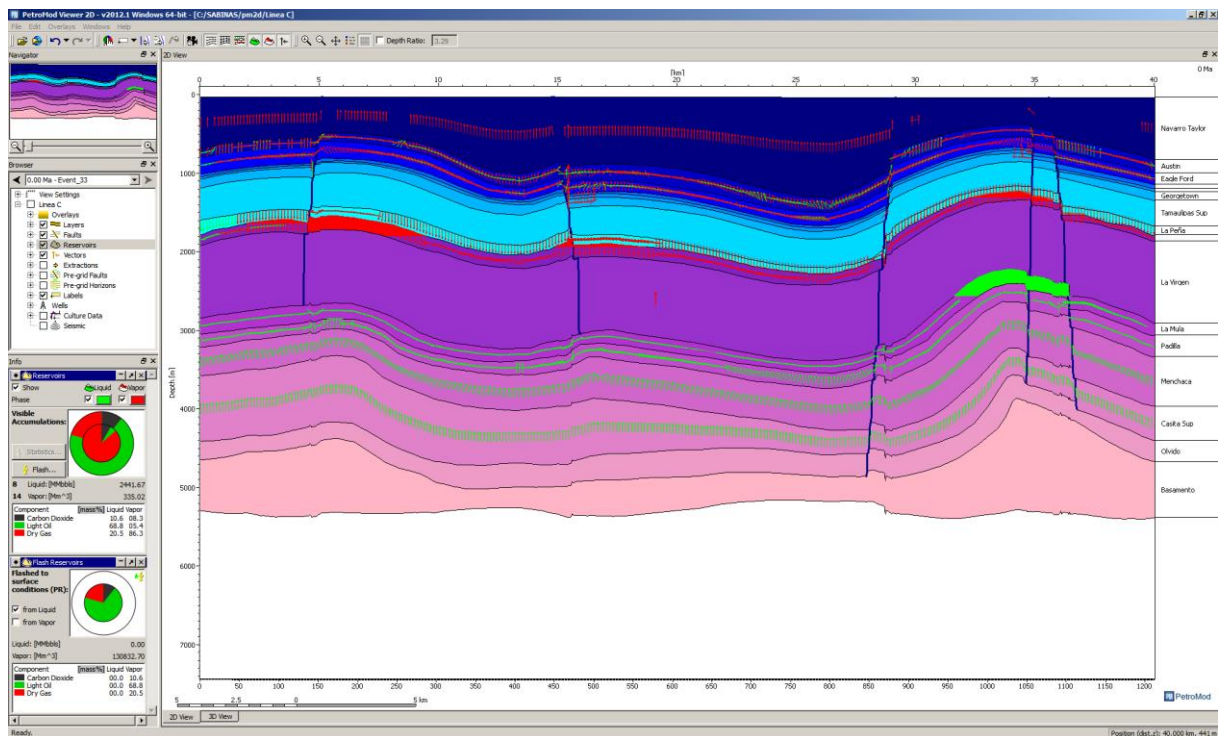


Figura 103. Sección sísmica “Linea C”. Zonas de acumulación de hidrocarburos calculados en el modelo geoquímico 2D.

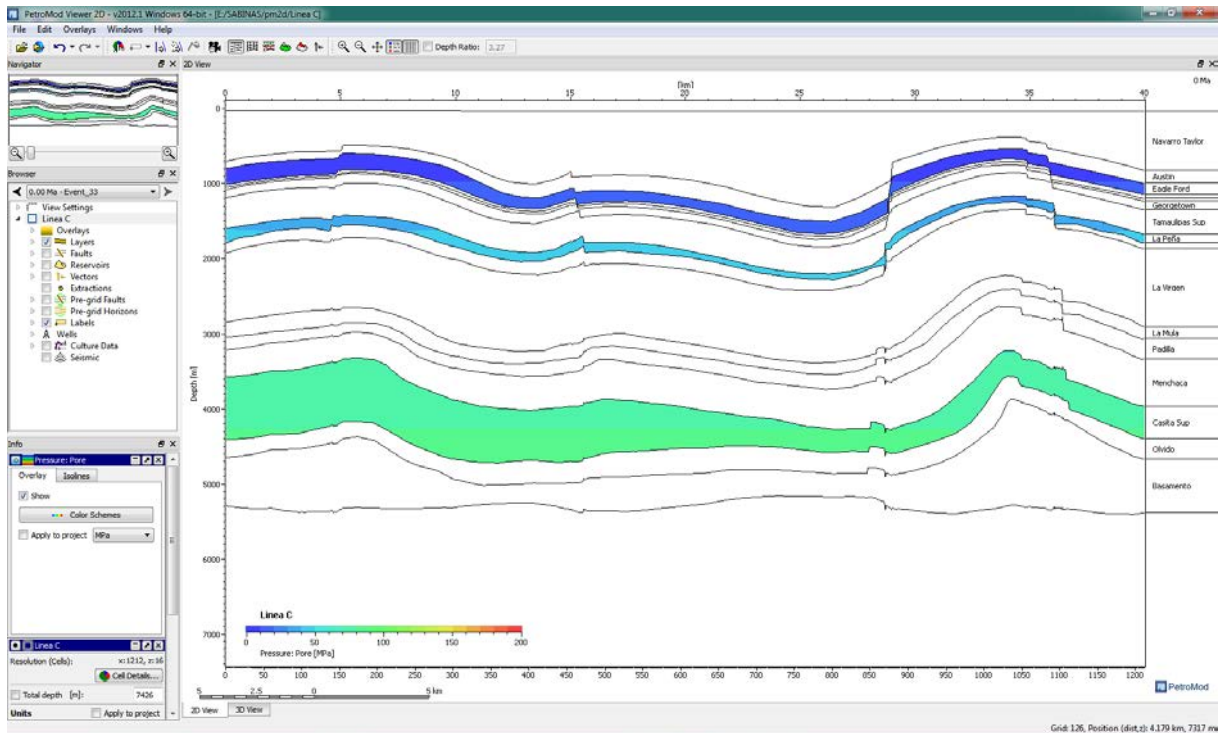


Figura 104. Sección sísmica “Linea C”. Zonas de presión de poro calculados en el modelo geoquímico 2D.

En esta línea sísmica, la simulación de la historia geológica en el modelo, indica que la producción inicial de aceite y gas en La Formación La Casita, comenzó a los 130 Ma, acumulando principalmente aceite ligero en el contacto superior de la Formación La Mula con La Formación la Virgen a los 108 Ma. En este mismo periodo, la Formación La Peña comenzó su producción y expulsión de gas.

A los 49 Ma la Formación La Mula y Cupido comenzaron a jugar un papel importante como rocas reservorios acumulando las producciones continuas de las rocas madre de las Formación La Casita y La Peña. El modelo indica que el proceso de erosión de los 49 a los 25 Ma permitió la desaparición del gas que se encontraba en ruta de migración en dirección ascendente por el Grupo Navarro Taylor y que había sido producido por la Formación Eagle Ford desde los 83,5 Ma. (Figura 105)

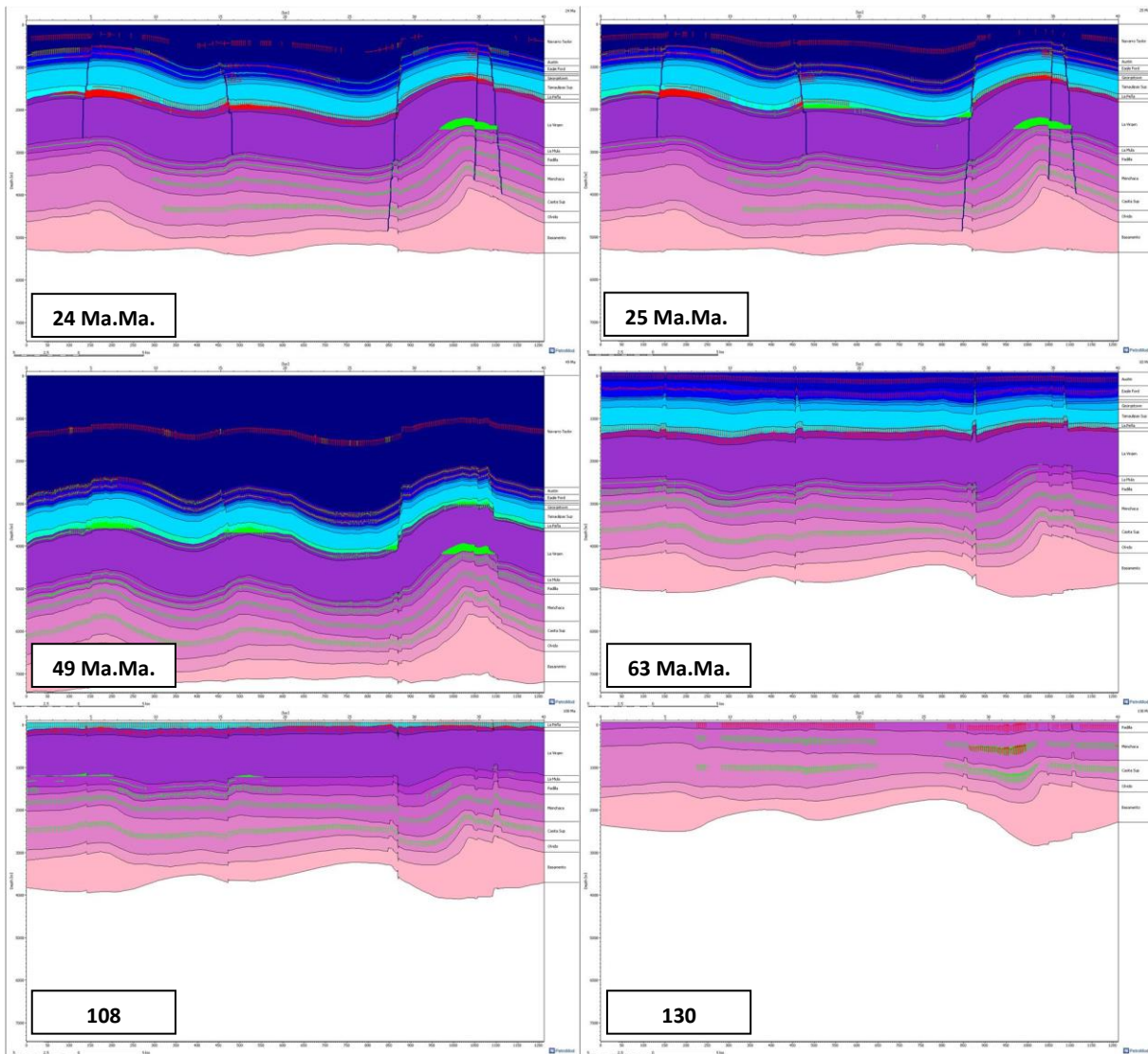


Figura 105. Producción de hidrocarburos calculados a partir de la evolución de la historia de sepultamiento. Sección sísmica Línea C.

En resumen, se realizó un análisis comprendido para las 3 secciones sísmicas de estudio, utilizando la herramienta del software PetroMod®12 en la sección “PetroReport” (Figura 106). Así pudimos obtener un balance de materia representativo de la zona de estudio, respecto a los volúmenes de hidrocarburos producidos, acumulados y perdidos durante la evolución del sistema petrolero.

El "PetroReport" para la sección sísmica "Línea A" (Figura 106) indica que las rocas generadoras alcanzaron una producción de hidrocarburos en el orden de los 1, 530,220.75 de barriles, de los cuales 97,904.95 se encuentran en estado adsorbido en la roca generadora y 20,853 se encuentran como recursos acumulados en los almacenes.

El balance indica que durante los procesos tectónicos y la falta de rocas sellos eficientes, dieron origen a la pérdida de 1, 432,315.80 de barriles por dismigración.

El "PetroReport" para la sección sísmica "Línea B" (Figura 107) nos indica que las rocas generadoras fueron más productivas y alcanzaron una generación de hidrocarburos en el orden de los 3,425,542.88 de barriles, de los cuales, 74,937.03 se encuentran en estado adsorbido en la roca generadora y 1, 486,863.12 se encuentran como recursos acumulados en los almacenes.

El balance indica que durante los procesos tectónicos, como la fracturación, las fallas y así como la falta de rocas sellos eficientes, dieron origen a la pérdida de 1, 863,742.73 de barriles.

El "PetroReport" para la sección sísmica "Línea C" (Figura 108) nos indica que las rocas generadoras alcanzaron una producción de hidrocarburos en el orden de los 2, 341,471.16 de barriles, de los cuales, 63,350.97 se encuentran en estado adsorbido en la roca generadora. 924,513.86 se encuentran como recursos acumulados en los almacenes.

El balance indica que durante los procesos tectónicos y la falta de rocas sellos eficientes para el gas, dieron origen a la pérdida de 1, 353,606.73 de barriles.

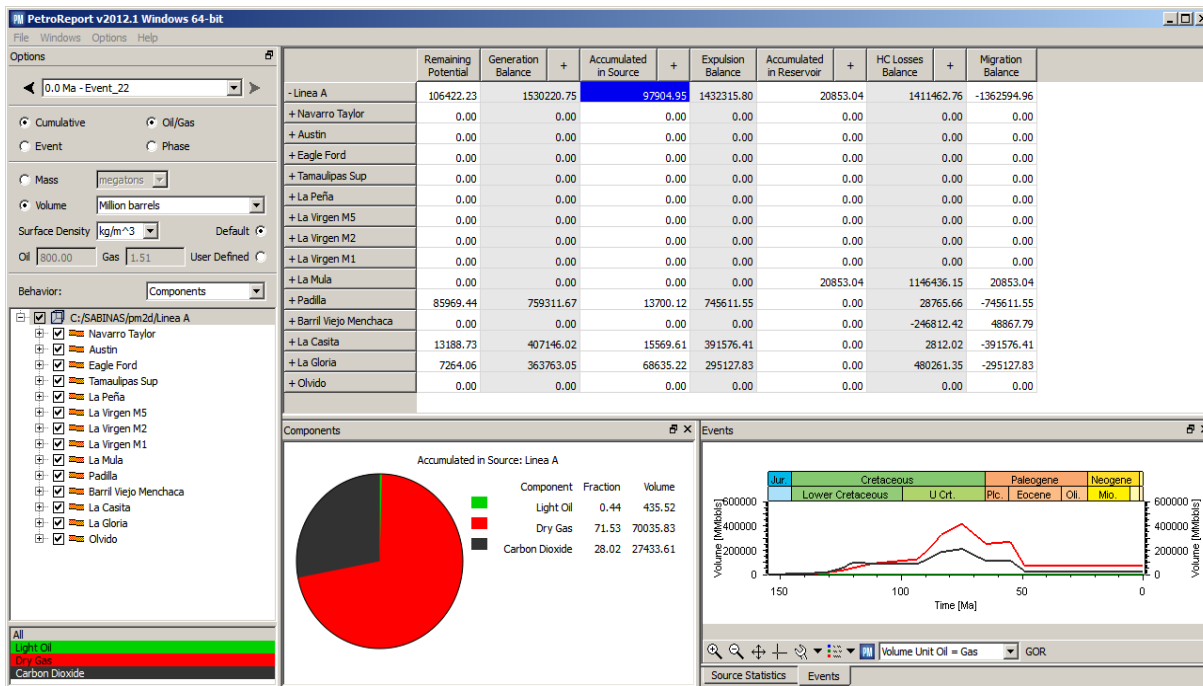


Figura 106. PetroReport de la sección sísmica “Linea A”.

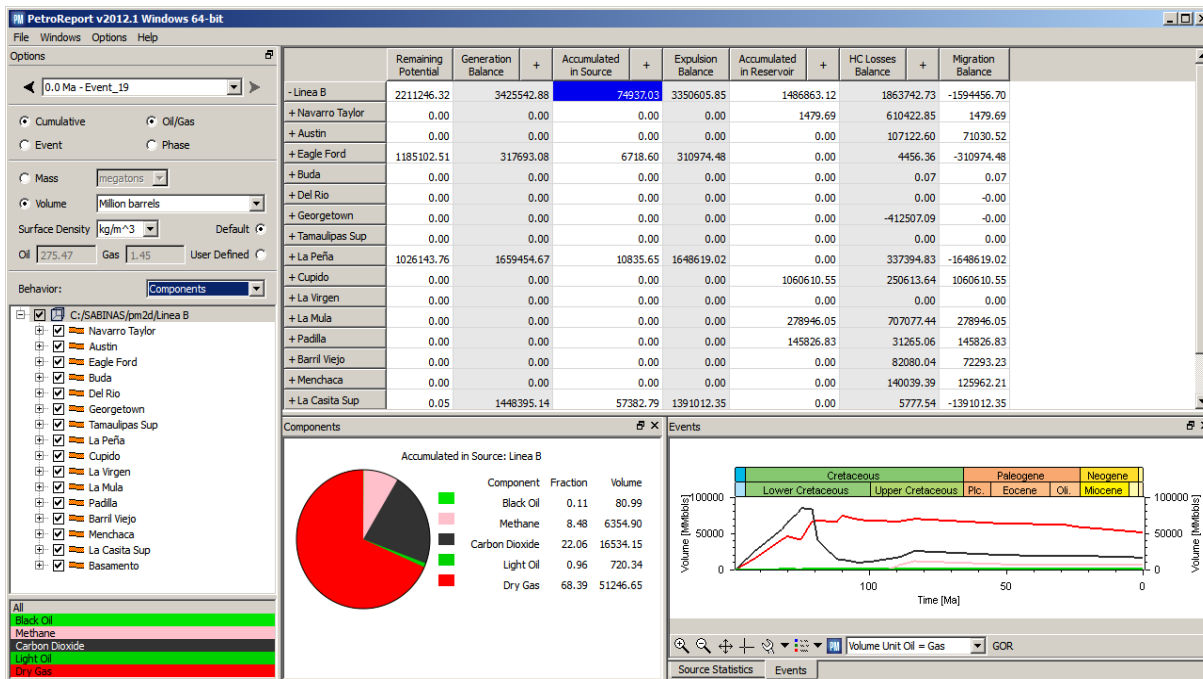


Figura 107. PetroReport de la sección sísmica “Linea B”.

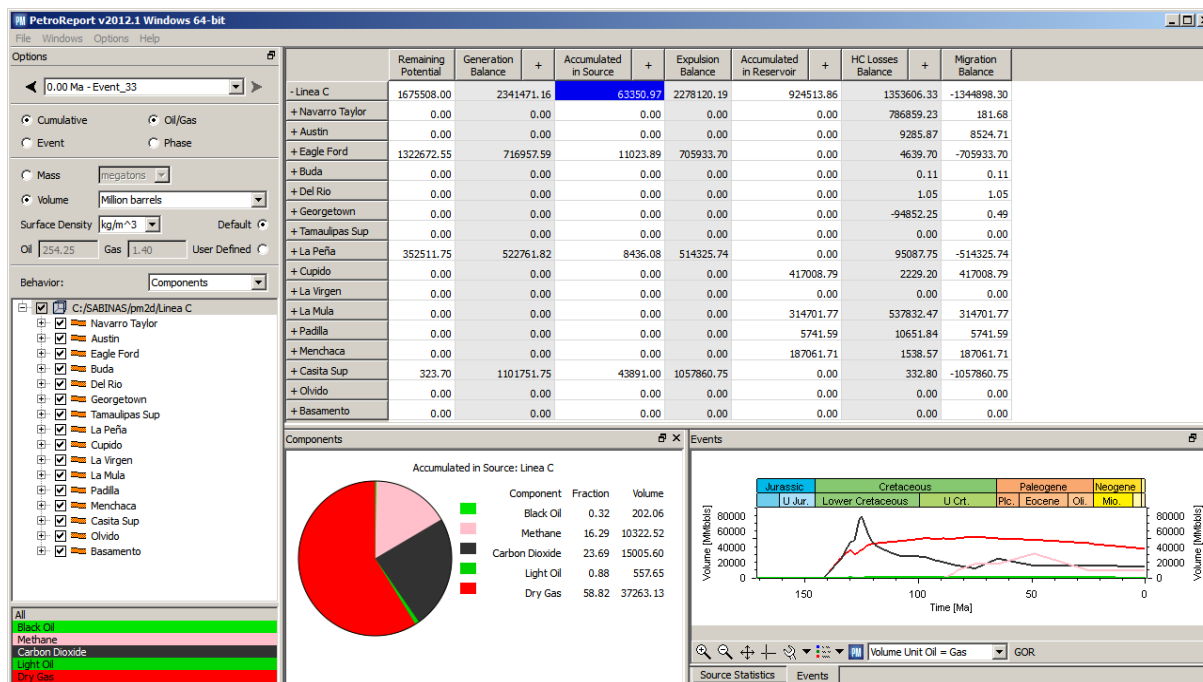


Figura 108. PetroReport de la sección sísmica “Linea C”.

Los resultados del modelo muestran que la fase principal de la generación de hidrocarburos y la expulsión se inició a 152 Ma y continúa hasta hoy en día. La cronología de funcionamiento de las 3 rocas madres es diferente y la roca madre que produjo más gas corresponde a la Formación La Casita. El modelo también predice que la migración de hidrocarburos es de largo alcance en la vertical, principalmente en dirección ascendente y que los eventos tectónicos, volcánicos y la falta de rocas sellos eficientes propiciaron la pérdida de hidrocarburos producidos que no encontraron un entrapamiento para su acumulación en profundidad.

8.5.4.- ANÁLISIS COMPARATIVO

Con el objetivo de verificar la influencia del Factor (W) de adsorción del modelo cinético, así como también su impacto en el proceso de expulsión de hidrocarburos, en este segmento se realizó un análisis comparativo utilizando los valores para el Factor (W) de 0,75 y 0,68, propuestos por los modelos cinéticos de otros autores para el kerógeno Tipo II y III respectivamente.

Utilizando los valores anteriormente mencionados en la cinética Enciso & Matrinez (2015), y manteniendo las mismas condiciones para los demás parámetros, se obtuvieron los siguientes resultados en el modelado de la Cuenca de Sabinas.

Se observó que el valor para las reservas acumuladas en los reservorios tuvo una ligera disminución de 25 MMbbls para el aceite y 20MMm³ para el gas (Figura 109). Esta diferencia se puede observar con respecto a la (Figura 98) de la sección anterior.

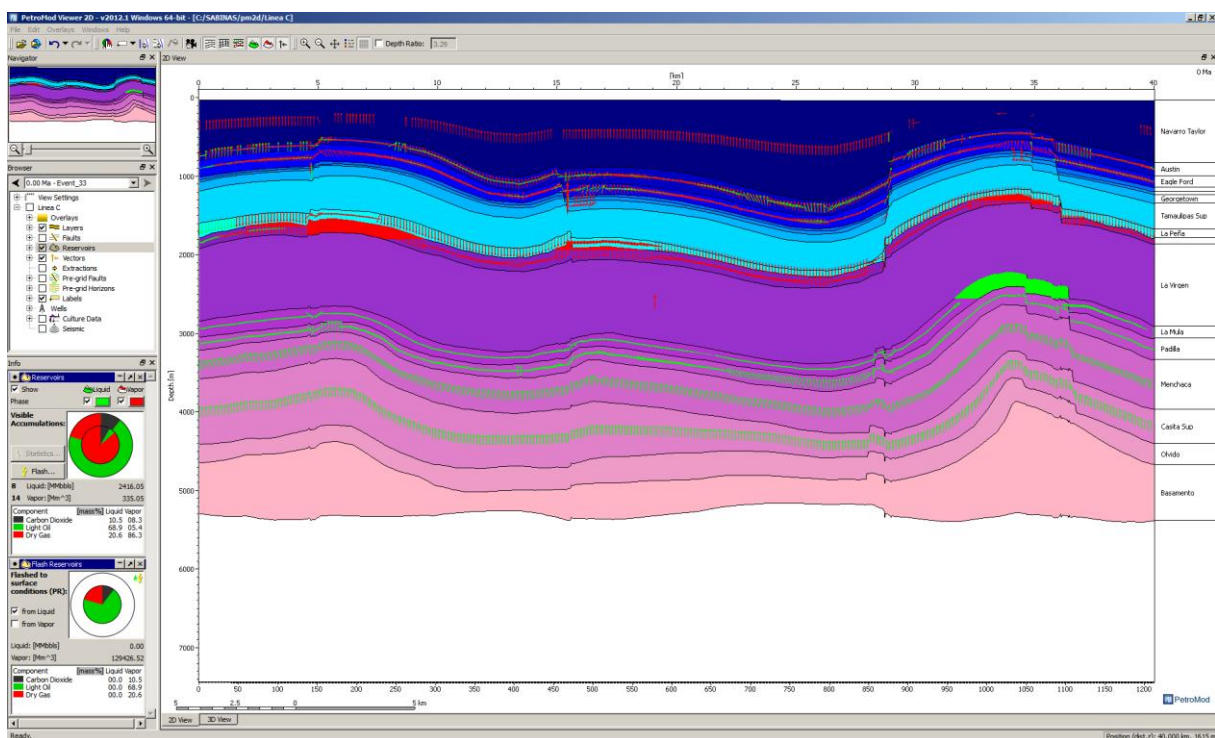


Figura 109. Sección sísmica “Linea C”. Zonas de acumulación de hidrocarburos calculados en el modelo geoquímico 2D con factores $W = 0.75$ y 0.68 para Kerogenos Tipo II y III respectivamente.

El Factor (W), define el comportamiento de adsorción en el kerógeno de la roca generadora, lo que representa una influencia en el proceso de expulsión de hidrocarburos, por lo tanto el aumento del factor (W), aumenta la cantidad de recursos en estado adsorbido en la roca madre (Accumulated in Source).

Se verificó en la simulación que cuando se utilizan factores de adsorción más bajos para la roca generadora, los volúmenes de hidrocarburos contenidos son menores que cuando se utilizan factores de adsorción más altos. Por lo tanto, las reservas acumuladas en las rocas reservorios tomando en cuenta en la cinética, el Factor (W) resulta importante para el balance de masa de las reservas convencionales y no convencionales en el sistema petrolero.

En el mismo sentido, cuando los valores de adsorción son más altos para la roca generadora, durante la simulación, esta tendrá la capacidad de acumular mayor cantidad hidrocarburos residuales en estado adsorbido. Este factor nos permite ver el comportamiento y funcionamiento del yacimiento no convencional con la fracturación tectónica, producida localmente por las variaciones de presión. Evidentemente el factor (W), nos permite asignar esta tendencia.

Estas afirmaciones se pueden verificar observando las secciones sísmicas estudiadas, cuyo efecto se visualiza mejor con la ayuda de la herramienta "PetroReport" (Figura 110) la cual nos indica lo siguiente.

- Utilizando un Factor (W) = 0,68 en el modelo cinético para la roca madre de tipo III, la simulación estimó un volumen de hidrocarburos residuales para la Formación La Casita 43 899,03 MMbbls.
- Para la Formación La Peña, se utilizó el Factor (W) = 0,75 en el modelo cinético para una roca madre de tipo II, en la cual la simulación estimó un volumen de 8433,98 MMbbls de hidrocarburos residuales.
- Para la Formación Eagle Ford menos madura, el modelo estimó solamente un volumen de hidrocarburos residuales de 9788,07 MMbbls, utilizando un Factor (W) = 0,75 y modelo cinético para una roca madre de tipo II.

El volumen de hidrocarburos acumulado en las rocas generadoras estudiadas, propuesto por el modelo cinético, alcanza un total de 62121,07 MMbbls.

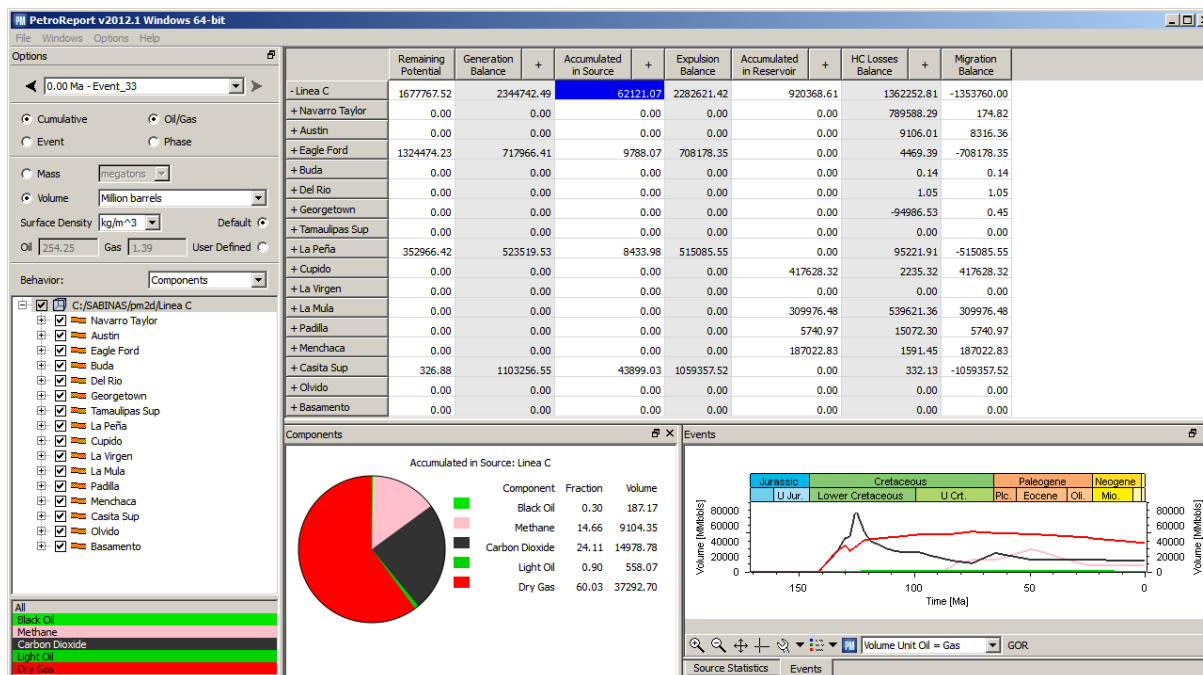


Figura 110. PetroReport de la sección sísmica “Linea C”.Utilizando factores $W= 0.75$ y 0.68 para Kerógenos Tipo II y III respectivamente

En este análisis, para la sección sísmica “Linea C” se encontró una diferencia de 1229,9 MMbbls, en comparación al modelo cinético desarrollado y propuesto para la Cuenca de Sabinas, con un Factor (W) = 0,92.

Este resultado, constituye una diferencia de 0,50% sobre el volumen existente en la roca generadora en estado adsorbido. Sin embargo, el volumen diferencial representa 512 días de producción promedio 2015 de PEMEX.

Este estudio se realizó, con el objetivo de resaltar la importancia de tomar en cuenta el Factor (W) en las evaluaciones de recursos, considerando que el volumen diferencial total en la cuenca debe hacerse sobre el volumen total de las rocas madres maduras en la cuenca.

CAPITULO III

9.- CONCLUSION GENERAL, PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

9.- CONCLUSIÓN GENERAL, PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

En esta sección, se describen las conclusiones de este trabajo, en relación a los resultados y las interpretaciones que se desarrollaron en nuestra investigación, también se describen las perspectivas y las recomendaciones generadas a partir de la experiencia adquirida con la implementación de esta metodología.

9.1.- CONCLUSIÓN GENERAL

Las Cuencas de Sabinas y Chihuahua representan un caso de estudio importante como proyecto de prospección/exploración de gas metano en capas de carbón (CBM) y *Shale gas*. La investigación permitió generar nuevos conocimientos sobre las cuencas de estudio, cuyos resultados serán publicados en revistas arbitradas, así como también presentar una revisión completa de la bibliografía disponible del CBM y *Shale gas*.

Con la presente investigación pudimos dar respuesta a los diferentes cuestionamientos planteados no solo a la técnica de las isothermas de adsorción/desorción, sino también cuando estas son aplicadas al estudio de un caso específico, tratando de correlacionar los parámetros seleccionados que resultan indispensables para validar correctamente el potencial de gas metano de una cuenca de Carbón y/o *Shale gas* en los procesos de simulación.

En consecuencia, es importante subdividir la presente sección en tres partes bien diferenciadas, de la siguiente manera:

- 1.- Técnica de Adsorción/Desorción de Gas.
- 2.- Los casos de estudio de la Cuenca de Sabinas y de la Cuenca de Chihuahua.
- 3.- El modelo cinético aplicado a la simulación PetroMod®12 para la Cuenca de Sabinas.

9.1.1.- TÉCNICA DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE GAS

Se seleccionó la técnica de Langmuir por el método volumétrico, ya que permite obtener en las mejores condiciones, datos fiables para predecir la capacidad de almacenamiento de gas de un depósito de Carbón o *Shale gas*. La precisión del método adoptado en esta investigación, permitió obtener resultados confiables y por lo tanto, todos los volúmenes obtenidos, fueron calculados con una precisión de $\pm 10^{-4}$ cm³.

La capacidad de almacenamiento de gas de un depósito de Carbón o *Shale gas* se produce como respuesta a la estrecha afinidad existente entre la estructura del carbón y las moléculas de gas, por lo tanto depende directamente tanto de la estructura física de la muestra como también de las fuerzas intermoleculares del fluido. En la sección 8.3.1 y 8.3.2 se estudiaron los parámetros tradicionales, que son capaces de inducir cambios en el comportamiento de la adsorción/desorción de gas.

9.1.2.- EL CASO DE ESTUDIO DE LA CUENCA DE SABINAS Y LA CUENCA DE CHIHUAHUA.

Con el fin de estudiar correctamente cada variable se seleccionaron las muestras utilizadas en cada caso con el fin de que todas las otras variables posibles tuvieran valores constantes o, al menos, valores comprendidos en un rango que no influyan en los resultados de la prueba. Los resultados más relevantes obtenidos en este tema son los siguientes:

MADURACIÓN

Las muestras de carbón de alto rango tienen valores más altos de adsorción. Después de un proceso de pre-selección, los resultados de las muestras de la Cuenca de Sabinas: OBAY-01 (Ro = 0,80%) y TITA-01 (Ro = 1,18%) y de las muestras de la Cuenca de Chihuahua: ING-01 (Ro = 0,32%) y JAS-07 (Ro = 0,29); permiten concluir que se obtienen curvas de adsorción más altas cuando aumenta el contenido de vitrinita.

COMPOSICIÓN MACERAL

Las isothermas de adsorción de gas están íntimamente relacionadas con el contenido de vitrinita e inertinita. Por lo tanto, los resultados obtenidos en las muestras de la Cuenca de Sabinas: MUPO-01 ($V = 70,1\%$, $I = 23,3\%$) y OAS-01 ($V = 53,7\%$, $I = 41,1\%$), permitieron demostrar que aumenta la cantidad de gas adsorbido cuando aumenta la vitrinita, mientras que las curvas más bajas de adsorción de gas se producen en muestras con el mayor contenido de inertinita. Para muestras de la Cuenca de Chihuahua ING-01 ($V = 70\%$, $I = 23,3\%$) y JAS-07 ($V = 53,7\%$, $I = 41\%$), la inmaduración de las muestras permitieron establecer que el contenido de inertinita jugara un papel más importante que la vitrinita en el control del proceso de sorción.

El proceso de desorción también fue estudiado independientemente del proceso de adsorción, lo que permitió concluir que las muestras con mayor contenido de vitrinita se caracterizan por una tasa de desorción más lenta y uniforme que aquellos con un mayor contenido de inertinita.

CONTENIDO DE MATERIA MINERAL (MM)

El contenido de materia mineral también controla el proceso de flujo de gas a través de un depósito de carbón y/o *Shale gas*, la materia mineral actúa como un inhibidor de la adsorción del gas. En las muestras de la Cuenca de Sabinas: BALUARTE ($MM = 41,78\%$) y ESB-01 ($MM = 10,28\%$), y de la Cuenca de Chihuahua: ING-01 ($MM = 37,04\%$) y LAJ-01 ($MM = 71,54\%$), se pudo verificar que las muestras con menor contenido de materia mineral tienen una curva de adsorción más alta que aquellas con mayor contenido de materia mineral.

CONTENIDO DE HUMEDAD

En términos generales, el aumento de contenido de humedad induce una capacidad de adsorción de gas decreciente. Sin embargo, la Capacidad de retención de humedad (MHC), es decir, la humedad de equilibrio, es un valor crítico a partir del cual se obtiene siempre la misma curva de adsorción. En otras palabras, el volumen adsorción (almacenamiento) de gas no varía para un contenido total de humedad igual o mayor que los valores de MHC. Por el contrario, cuando el contenido total de humedad es inferior al valor de MHC, las isothermas obtenidas dependen directamente del valor total de humedad.

TEMPERATURA

Las isothermas de adsorción se ven fuertemente afectadas por los cambios de temperatura, una temperatura más alta favorece a la cantidad de gas en estado libre que a la cantidad en estado adsorbido, donde los experimentos se llevan a cabo con un gas individual, por lo tanto, las pruebas de adsorción/desorción se llevaron a cabo a una temperatura constante de 35°C.

La influencia de la presión en los estudios de isothermas de adsorción de gas está bien establecida: un aumento de presión induce un aumento en la capacidad de adsorción. Sin embargo, es importante mencionar el papel de la presión de desorción crítica durante la etapa de recuperación de gas. La presión crítica de desorción, es la presión a la que el contenido de gas determinado por la isoterma de adsorción es el mismo que el contenido de gas in-situ. Este valor de presión en particular, corresponde al límite por encima del cual se iniciará el proceso de difusión del gas, seguido por el proceso de desorción y luego por la etapa en la que circulará gas como gas en estado libre.

DISCUSIÓN

Tomando en consideración los resultados de adsorción/desorción gas para las dos cuencas estudiadas, podemos llegar a una síntesis en relación a lo siguiente:

Las principales variables que influyen a la capacidad de adsorción de gas en el Carbón y el *Shale gas*, son:

- Las características físico-químicas: maduración, composición petrográfica y el contenido de materia mineral.
- Condiciones de la prueba: la humedad, temperatura, presión y composición del gas.

También es importante mencionar que algunos factores causan situaciones irreversibles, tales como el contacto entre el dióxido de carbono y metano con la estructura de carbón, el proceso de adsorción

puede inducir la inflamación en la muestra de carbón que se mantiene incluso durante la fase de desorción. Para este caso, siempre es necesario tomar las precauciones pertinentes.

El análisis petrográfico y el estudio de adsorción/desorción apoyan la comprensión de la capacidad de retención y circulación de gases en un reservorio de tipo no convencional, logrando de esta manera establecer el potencial verdadero de producción de gas de una cuenca.

Con los resultados anteriores se puede concluir, que la Cuenca de Sabinas tiene mayor relevancia debido a los valores excepcionales de producción de gas metano, así como a su capacidad de almacenamiento y expulsión de gas.

9.1.3.- MODELADO PETROMOD®.

El modelado PetroMod® en este trabajo, nos permitió apreciar que la selección del modelo cinético, representa una decisión importante durante la simulación, ya que define el potencial de recursos existentes en estado adsorbido en la roca generadora y por consiguiente la cantidad de hidrocarburos que puede ser expulsada para posteriormente tomar su ruta de migración.

Los resultados del modelado nos permitieron identificar las variaciones que pueden existir con la aplicación del modelo cinético propuesto en este trabajo, comparado con el mismo modelo cinético, pero utilizando el factor ($W= 0,68$) propuesto por la versión más reciente del Software PetroMod®12.

CALIBRACIÓN TÉRMICA

Para la calibración térmica de Sweeney y Burnham (EASY %Ro, 1990) se observó que la curva del %Ro calculado (Figura 111), respecto a la profundidad no presentó variaciones respecto al Factor (W) de la cinética de la transformación del kerógeno. Esto se debe a que en Factor (W) usado en la cinética de la transformación de la vitrinita en el modelo no interviene en la formación de hidrocarburos de las rocas generadoras.

En la cinética de transformación de la vitrinita del modelo de Sweeney y Burnham (EASY %Ro, 1990) tampoco intervienen las cantidades de carbono adsorbidas o desorbidas durante la evolución de la historia térmica en el sepultamiento de la roca madre.

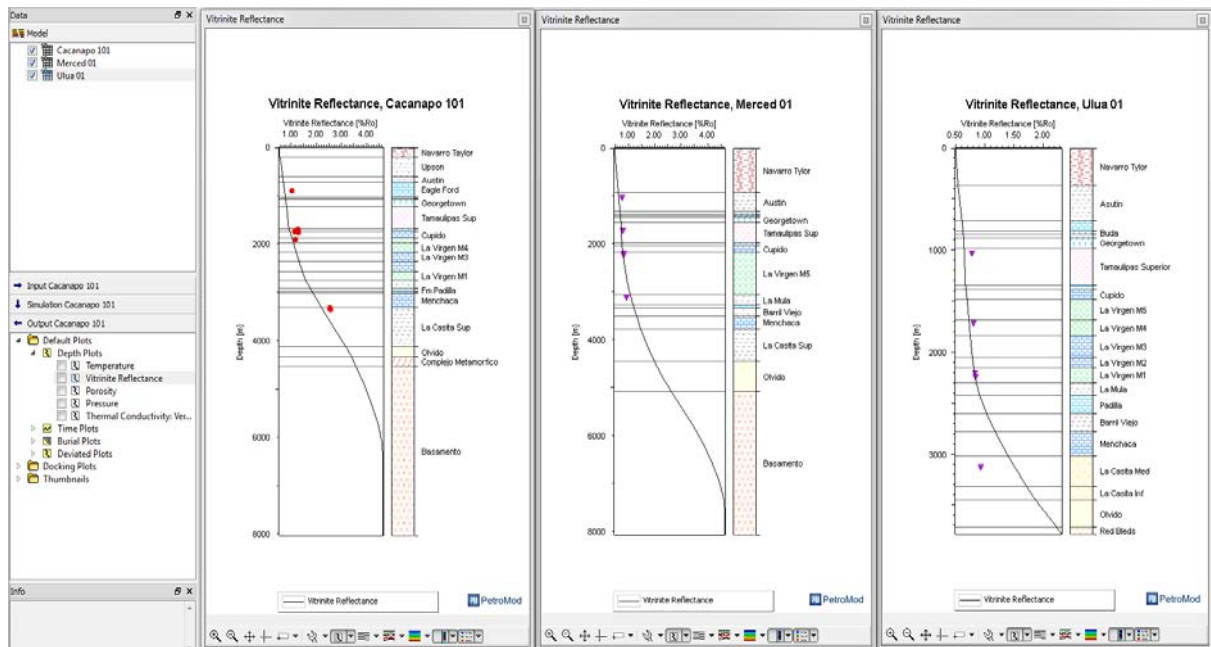


Figura 111. Calibración termocinética con reflectancia de la vitrinita %Ro. de los pozos Cacapano-101, Merced-01 y Ulua-01.

CALIBRACIÓN DEL Tmax

Para la calibración del Tmax, no se observaron variaciones significativas en la curva de Tmax respecto al sepultamiento (Figura 112), lo que nos indican que no existe influencia del factor (W) en el craqueo del kerógeno, para la formación de hidrocarburos.

Esto se puede concebir en términos prácticos a que los hidrocarburos adsorbidos dentro del kerógeno no influyen en el potencial petrolígeno inicial de las rocas generadoras, es decir que aparentemente en la simulación PetroMod®, la cinética de transformación del kerógeno en hidrocarburos es siempre de tipo Arrhenius de primer orden, sin modificación en este mecanismo debido al parámetro (W).

Esta verificación se puede comprobar, observando las figuras (83 y 112). Es importante señalar que las condiciones geodinámicas de las ventanas de generación de aceite y gas no cambian durante la simulación con el parámetro (W).

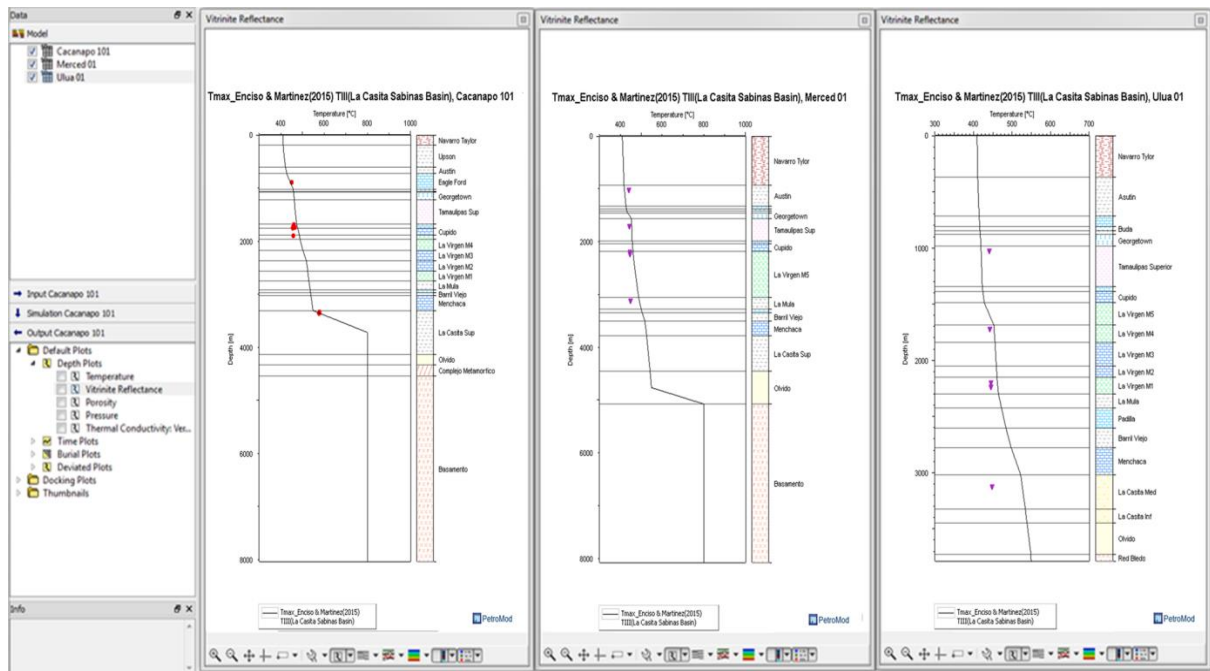


Figura 112. Calibración termocinética con Tmax de los pozos Cacapano-101, Merced-01 y Ulua-01.

Como se indica en la figura 113, considerando la calibración en 2D se pueden observar que no ocurrieron variaciones en la calibración del Tmax cuando intervienen los cambios del Factor (W). Esto se debe particularmente a que la convección del flujo de calor durante la circulación de fluidos y tomado en cuenta en la simulación 2D no influye en la cinética de generación de hidrocarburos de las rocas que contienen el kerógeno.

Estas declaraciones fueron comprobadas utilizando el Factor (W) = 0,92 y (W) = 0,68 en la cinética Enciso & Martinez (2015), la figura 113 ilustra la comparación de las curvas Tmax utilizando estos factores.

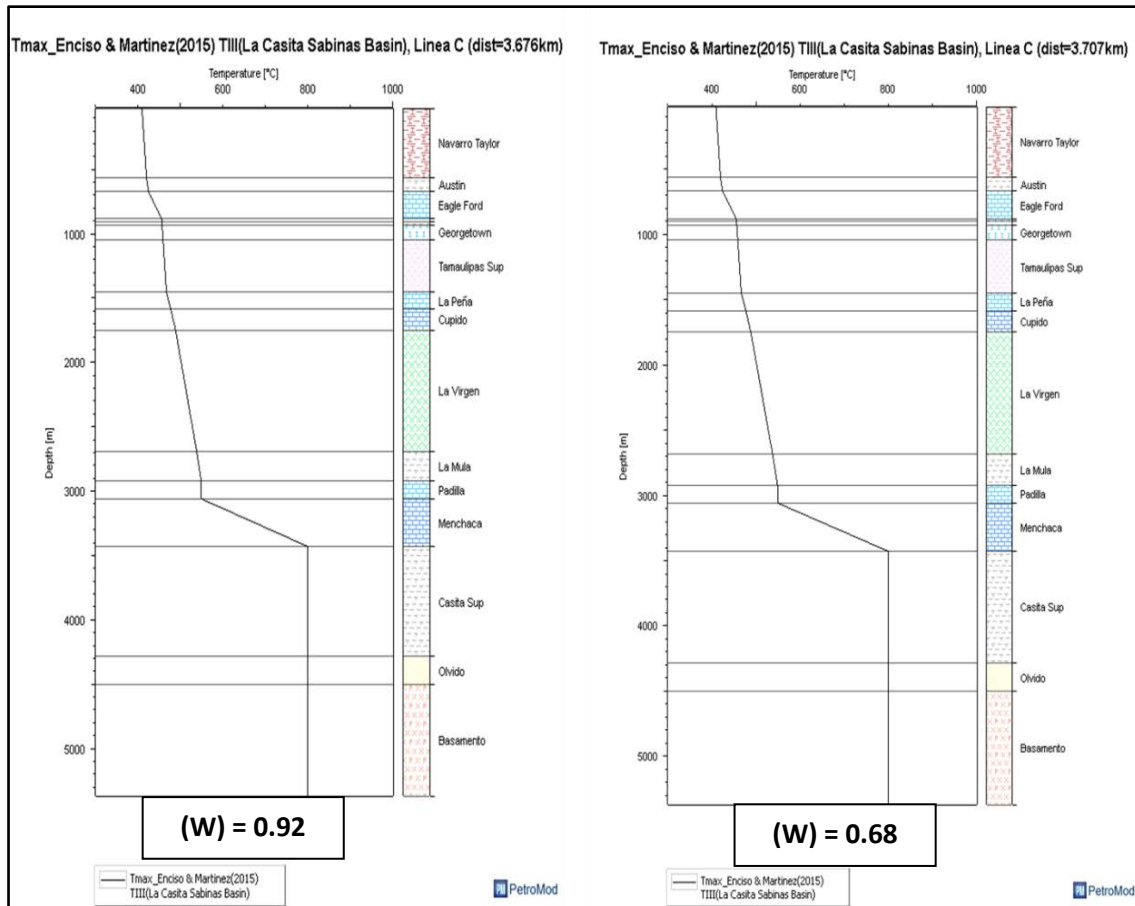


Figura 113. Calibración termocinética con Tmax del pozo Cacapano-101 Factor (W)= 0.92. Factor (W) = 0.68

TASA DE TRANSFORMACIÓN

Se observó en cambio para la sección sísmica “Línea C” que cuando se utiliza un Factor (W) = 0,68 para el kerógeno Tipo III, La Tasa de Transformación (Figura 114) de la roca generadora mostró cambios más importantes, presentando zonas de 96 a 72% en su Tasa de Transformación. En comparación a los resultados obtenidos con el modelo cinético utilizando el Factor (W) = 0,92 como se ilustró en la figura 96.

Esto se debe principalmente, a que si el Factor (W) toma en consideración la relación entre el IH_{max} y el COT inicial y el COT del kerógeno, el resultado representará cambios en el balance de masa cuando el kerógeno adsorbe hidrocarburos como lo muestran las curvas de Langmuir.

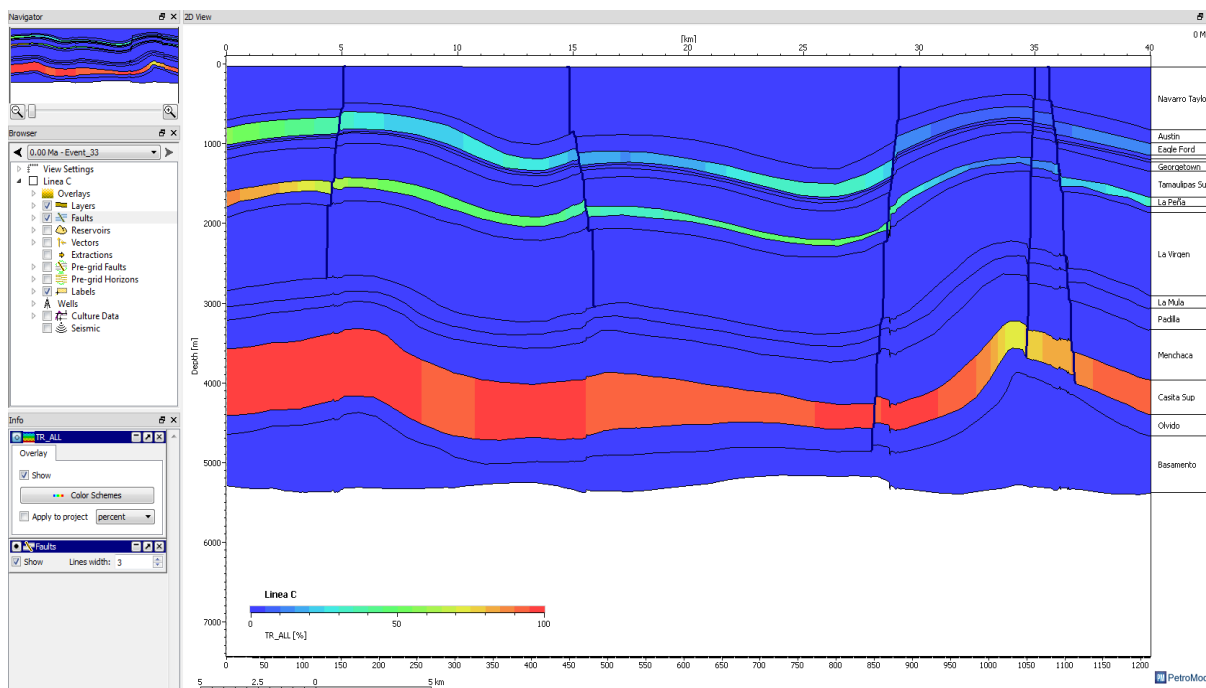


Figura 114. Sección sísmica “Línea A”. Tasa de transformación actual del kerógeno.

PRESIÓN

Para la sección sísmica de la “Línea C”, respecto la presión de poro en las rocas generadoras, se observaron ligeras variaciones en el orden de 0,5 MPa (Figura 115) respecto al modelo cinético utilizando un Factor (W) = 0,92 como se ilustró en la figura 104.

Es evidente que el estado líquido o gaseoso del aceite y el gas producido, expulsado y migrado en los almacenes estudiados, son función de la importancia no solamente de la temperatura, sino también de la presión. En este trabajo todos estos parámetros han sido tomados en cuenta en las evaluaciones presentadas en esta investigación.

Esto quiere decir, que de acuerdo a nuestros resultados, es posible que se tengan acumulaciones de aceite en un sistema convencional en la Cuenca de Sabinas. Por ello, una mayor precisión en la calibración cinética en estos modelos, podría darnos una idea más acertada de la importancia industrial que podría adquirir la explotación de almacenes de tipo convencional en la Cuenca de Sabinas.

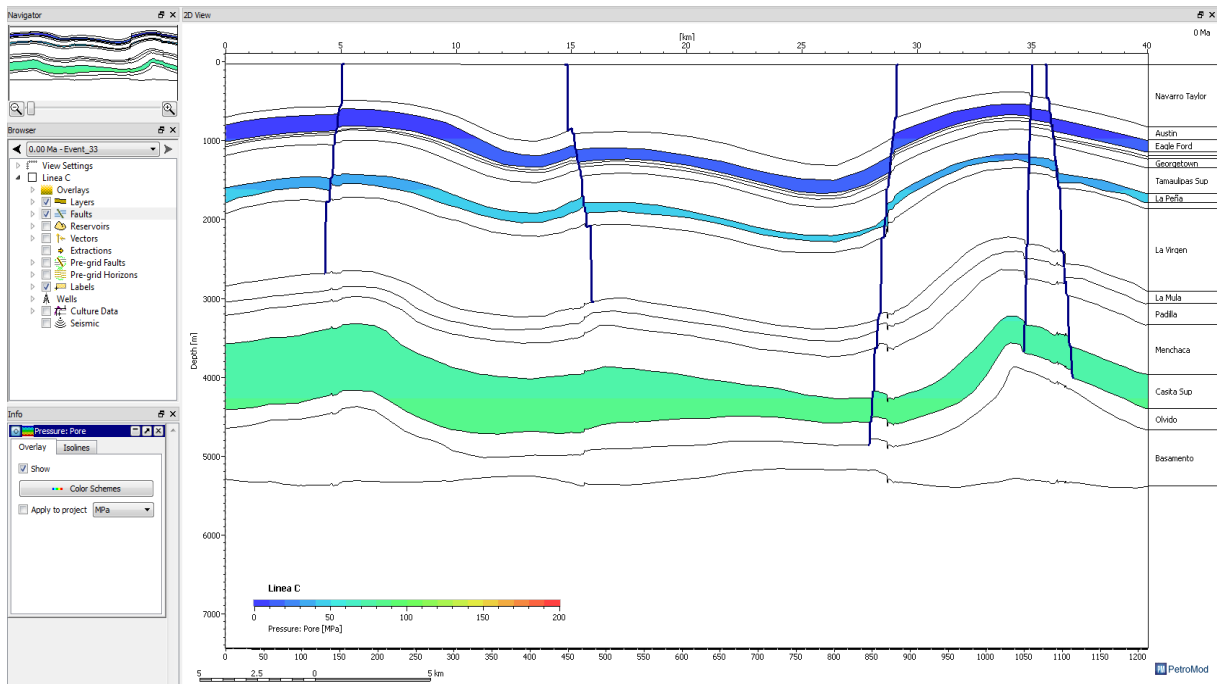


Figura 115. Sección sísmica “Linea C”. Zonas de presión de poro calculados en el modelo geoquímico 2D.

El exceso de la presión de poro en algunas áreas produjo un fracturamiento local en las formaciones del sistema petrolero (Figura 116) tales como: La Peña, Cupido, La virgen, Mencha, La Casita, La Mula, Barril Viejo.

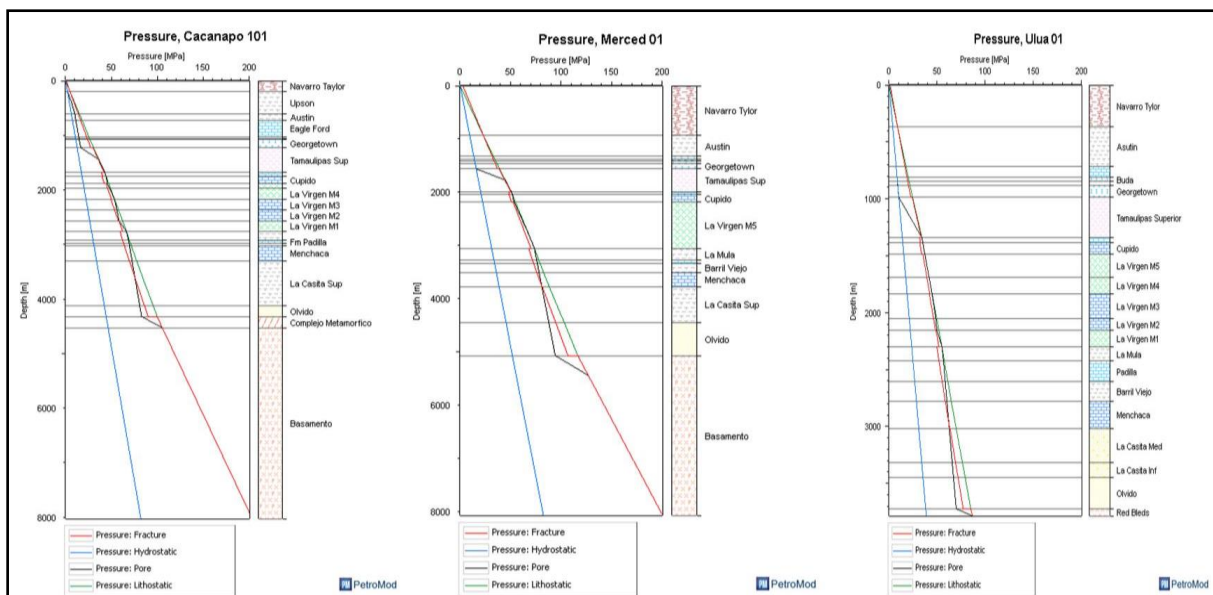


Figura 116. Presión de fracturación para los pozos Cacapano-101, Merced-01 y Ulua-01.

DISCUSIÓN

Es importante señalar que industrialmente nunca se han reportado acumulaciones importantes de aceite en la Cuenca de Sabinas. El hecho de calibrar la cinética de formación de aceite y gas a partir de un kerógeno en el cual se toma en consideración la adsorción puede ser muy importante en la estimación real de acumulaciones convencionales y no convencionales de aceite en la cuenca.

Tan solo para la sección sísmica de la "Línea C", el balance de hidrocarburos en el PetroReport, experimento una variación del 0,5%, aumentado a 1229,9 MMbbls el volumen de los recursos generados en la roca generadora.

Finalmente podemos concluir que el modelo cinético, específicamente el Factor (W), es capaz de asignar al reservorio un comportamiento de tipo convencional o no convencional y por lo tanto modificar las expectativas sobre los recursos existentes en las rocas generadoras dentro de un sistema petrolero, no solo para la Cuenca de Sabinas, sino también para todas las cuencas en general.

Lo anteriormente expuesto puede ser corroborado con los resultados del Modelado PetroMod, presentados en la sección 8.5 de este trabajo.

9.2.- PERSPECTIVAS

Con los resultados obtenidos en esta investigación, en relación a las capacidades de almacenamiento de gas en los reservorios de tipo no convencional del norte de México, es posible generar una perspectiva desde dos puntos de vista diferentes.

1.- En base a los resultados excepcionales obtenidos de la capacidad de almacenamiento de gas de la Cuenca de Sabinas, los mantos de carbón representan una oportunidad importante para la aplicación de tecnologías y metodologías ya utilizadas por otros países para la investigación, exploración, evaluación y explotación de CBM.

Por otro lado, el modelo cinético propuesto en este trabajo genera un cambio en la expectativa desde el punto de vista petrolero para esta cuenca.

2.- En un contexto diferente, dadas las características de las muestras, los resultados de las isothermas de sorción y las interpretaciones realizadas en esta investigación en la Cuenca de Chihuahua, tiene potencial para el desarrollo de trabajos futuros enfocados al aprovechamiento del CH₄. Estos resultados indican que las muestras de *Shale gas* podrían ser un recurso potencialmente extraíble mediante la aplicación de técnicas EOR con inyección de CO₂.

9.3.-RECOMENDACIONES

Este trabajo, ha sido modelo del seguimiento y aplicación de una metodología estricta ya establecida y retomada de un conjunto de trabajos desarrollados anteriormente. Por lo tanto, con la experiencia obtenida en este trabajo de investigación, se considera altamente recomendable implementar los modelos cinéticos que adopten el Factor (W), calculado a partir de ensayos de adsorción/desorción de gas sobre las muestras de las rocas generadoras de la cuenca de estudio. Con el objetivo de obtener estimaciones más precisas a partir del cálculo de la simulación.

Sin embargo para el modelo cinético en específico, el hecho de considerar la variación del parámetro (A_0) con la temperatura, implica un estudio más detallado de la cinética de los kérogenos, por lo cual nosotros consideramos que es necesario un trabajo de ese tipo, con kerógenos inmaduros de otro tipo de cuencas sedimentarias más accesibles y con historias térmicas más sencillas en su comportamiento.

Evidentemente, esta recomendación permitirá establecer el potencial real de los recursos acumulados en la roca generadora y comprender su comportamiento desde el punto de vista de los yacimientos no convencionales.

10.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

10.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adkins, W.S., 1933. The Mesozoic systems of Texas, in The Geology of Texas; v. I, Stratigraphy: Texas Bureau of Economic Geology, Bulletin 3232, p. 239-518.

Alpern, B. 1970: Classification pétrographique des constituents organiques fossiles des roches sédimentaires. Revue de l'institut Français du Pétrole v. 25, p. 1233 – 1265.

Alpern B. 1984: Pétrographie des charbons et gazéification in situ. Bulletin de la Société Géologique de France, v. 26. 739 – 756.

Alpern, B. and Nahuys, J., 1985. Carvão da Bacia de Morungava. Estudo de seis sondagens (Charbon du Bassin de Morungava. Etude de six forages), 151 pp. CIENTEC, Pôrto Alegre.

Alpern B., y Lemos de Sousa M.J. 1970: Sur le pouvoir réflecteur de la vitrinite et de la fusinite des houilles. Compte Rendu de l'Académie des Sciences, v. 271, p. 956 – 959.

Alsaab D., Elie M., Izart A., Reinhard F., et al. 2008. Predicting methane accumulations generated from humic carboniferous coals in the Donbas fold belt (Ukraine), AAPG Bulletin, v. 92, N°. 8, p. 1029 - 1053.

Alvarado-Ortega J., Blanco-Piñón A., y Porras-Múzquiz H., 2006. Primer registro de Sarodon (Teleostei: Ichthyodectiformes) en la cantera La Mula, Formación Eagle Ford (Cretácico Superior: Turoniano), Múzquiz, Estado de Coahuila, México, Revista Mexicana de Ciencias Geológicas 23 (2), 107-112.

Anderson, R.B., Bayer, J. and Hofer, L.J.E., 1966. Equilibrium Sorption Studies of Methane on Pittsburgh Seam and Pocahontas no. 3 Seam Coal. In: R.F. Gould, Ed., Advances in Chemistry Series 55 - Coal Science, p. 386-399. American Chemical Society, Washington, D.C.

Anderson, T. H., and Schmidt, V. A., (1983): The evolution of Middle America and the Gulf of Mexico-Caribbean Sea region during Mesozoic time. Geological Society of American Bulletin 94, 941-966.

Ángeles-Villeda, M.A., Hinojosa-Espinosa, J.J., López-Oliva, J.G., Valdés-González, A., Livas-Vera, M., 2005. Estratigrafía y microfacies de la parte sur del Cañón La Boca, Santiago, Nuevo León, México: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 22, (2), 272-281.

Araujo-Mendieta, J., Casar-González, R., 1987. Estratigrafía y sedimentología del Jurásico superior en la cuenca de Chihuahua, norte de México: *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo* 19, (1), 6-29.

Arri, L.E., Yee, D., Morgan, W.D. and Jeansonne, M.W., 1992. Modeling Coalbed Methane Production with Binary Gas Sorption. In: *SPE Rocky Mountain Regional Meeting*, Gasper, Wyoming, 18-21 May, 1992, p. 459-472. Society of Petroleum Engineers. (Doc. SPE 24363).

Atwater, T., 1970. Implications of plate tectonics for the tectonic evolution of western North America: *Society of America Bulletin*, v. 81, p. 3513-3536.

Ayers, Jr., W.B., 2002. Coalbed gas systems, resources, and production and review of contrasting cases from the San Juan and Powder River basins. *AAPG Bulletin* 86 (11), 1853-1890.

Bachu S., 2000: Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change, *Energy Conv. Manag.* 42, 953–970.

Bachu S., 2002: Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space. *Energy Conv. Manag.* 43, 87-102.

Barbosa-Gudino, J. R., Tristán-González, M., and Torres-Hernández, J. R., 1999. Tectonic setting of pre-Oxfordian units from Central and northeastern México: A review, in Bartolini, C., Wilson, J. L., & Lawton, T. F., Eds., *Mesozoic Sedimentary and Tectonic History of North-Central México*. Boulder, Colorado, Geological Society of America Special paper 340, 197-210.

Barboza, L.D., Santiago C.B., Izaguirre R.M.A., Martínez R.C., Gracia V.M., 1997. Carta Geológico-Minera Monclova, G14-4, Escala 1:250,000 Estados de Coahuila y Nuevo León. Servicio Geológico Mexicano.

Barker, C.E. y Pawlewicz, M.J. 1993: An empirical determination of the minimum number of measurements needed to estimate the mean random vitrinite reflectance of disseminated organic matter. *Organic Geochemistry*, v. 20, p. 643-651.

Barragán, R., Díaz-Otero, C., 2004. Análisis de microfácies y datos micropaleontológicos de la transición Barremiano-Aptiano en la Sierra del Rosario, Durango, México: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 21(2), 247-259.

Bartok, P., (1993): Prebreakup geology of the Gulf of Mexico-Caribbean: Its relations to Triassic and Jurassic rift systems of the region. *Tectonics* 12, 441-459.

Beamish, B.B. and Crosdale, P.J., 1993. Characterising the Methane sorption behaviour of banded coals in the Bowen Basin, Australia. In: *Proc. 1993 International Coalbed Methane Symposium*, May 17-21, p. 145-150.

Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalié, J., 1997. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic Geochemistry* 26, 321–339.

Behar, F., Beaumont, V., Penteado, H.L. De B., 2001. Rock-Eval 6 technology: performance and developments. *Oil & Gas Science and Technology, Revue de l'institut français du pétrole* 56, 111-134.

Bernard, S., Horsfield, B., Schulz, H., Wirth, R., Schreiber, A., Sherwood, N., 2012. Geochemical evolution of organic-rich shales with increasing maturity: a STXM and TEM study of the Posidonia Shale (Lower Toarcian, northern Germany). *Marine and Petroleum Geology* 31 (1), 70–89.

Bertard, C., Bruyet, B. and Gunther, J., 1970. Determination of desorbable gas concentration of coal (direct method). *Internat. J. Rock Mechanics and Mining Sciences*, 7: 43-65.

Belt, B. C., 1925. "Stratigraphy of the Tampico District of Mexico", *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 9, 1, 136-144.

Bridge-Wadsworth, L., 1962, *Geology of Mina Plomosas area, Chihuahua, México: Texas, EE.UU., The University of Texas at Austin, tesis doctoral, 241 p.*

Bridge-Wadsworth, L., 1964, "Stratigraphy of Mina Plomosas-Placer de Guadalupe Area" in *Geology of Mina Plomosas-Placer de Guadalupe Area, Chihuahua, Mexico, an Field Guidebook*, West Texas Geological Society, Publication, 64(50), 50-59.

Brown, M. L., and Dyer, R., 1987. Mesozoic geology of northwestern Chihuahua, Mexico, in *Mesozoic Rocks old Southern Arizona and Adjacent Areas: Arizona Geological Society Digest*, 18, 381-394.

Böse, E. y Cavins O. A., 1927.The Cretaceous and Tertiary of Southern Texas and Northern Mexico; *Texas University Bulletin*, 2748; pp.7.142.

Bostick, N.H., Daws, T.A., 1994. Relationships between data from Rock-Eval pyrolysis and proximate, ultimate, petrographic and physical analyses of 142 diverse U.S. coal samples. *Organic Geochemistry* 21, 35-49.

Boudou, J.P., Espitalié, J., Bimer, J., Salbut, P.D., 1994. Oxygen groups and oil suppression during coal pyrolysis. *Energy and Fuels* 8, 972–977.

Boyer, C., Kieschnick, J., Suarez-Rivera, R., Lewis, R., and Walter, G. 2006. Schlumberger. *Oilfield Review. Producing Gas from Its Source*. Autumn 2006.

Buffler, R. T., and Sawyer, D. S., 1985. Distribution of Crust and early history, Gulf of México basin. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions* 35, 333-344.

Burckardt, C. 1930. Étude synthétique sur le Mésozoïque Mexicain. *Mémoires de la Société Paléontologique Suisse*, V. L, pp. 1-280.

Burrows, H. R., 1910.Geology of northern México: *Sociedad Geológica Mexicana Boletín* 7, 85-103.

Busby-Spera, C.J., Kokelaar, B.P., 1991: Controls of the Sawmill Canyon fault zone on Jurassic magmatism and extension/transension in southern Arizona: *Geological Society of America, Abstracts with Programs*, 23, A-250. *America: Geological Society of America, Abstracts with Programs*, 29, p. A-200-A-201.

Camacho-Ortegón, L.F., Martínez, L., Piédad-Sánchez, N., 2008a.Modelling of the CO₂ and CH₄ formation in Mesozoic sediments of the Mississippi Valley type: Study of geochemical implication in

relation with heat flow evolution in the Pirineo block of the Sabinas basin of Northeastern Mexico. 22ème Réunion des Sciences de la Terre, Nancy-CEDEX-France, 21 - 24 avril 2008, p. 344.

Camacho-Ortegón L.F., Martínez, L., Piédad-Sánchez, N., 2008b. Origen del petróleo en Inclusiones fluidas de afloramientos cretácicos de fluorita y celestita, cuenca de Sabinas, NE de México. 11th ALAGO 2008 International Latin-American Congress on Organic Geochemistry, 2nd - 6th November 2008, Margarita Island, Porlamar, Venezuela. Memoria electronica.

Camacho-Ortegón, L.F., Piedad-Sánchez, N., Martínez, L., y Pironon, J., 2008c. Modelado Numérico de la Generación, Migración y Acumulación de Hidrocarburos de la Cuenca de Sabinas, Bloque PIRINEO NE de México: implicación de la reconstrucción PTX de las Inclusiones fluidas., 11th ALAGO 2008, International Latin-American Congress on Organic Geochemistry, 2nd - 6th November 2008, Margarita Island, Porlamar, Venezuela. Memoria electronica.

Camacho-Ortegón L. F., 2009. Origine-Evolution-Migration et Stockage, des hydrocarbures dans le bassin de Sabinas, NE Mexique: étude intégrée de pétrographie, géochimie, géophysique et modélisation numérique 1D-2D et 3D. Thèse de doctorat, Université Henry Poincaré, Nancy France, p 337.

Cameron, K.L., Robinson, J.V., Niemeyer, S., Nimz, G.J., Kuentz, D.C., Harmon, R.S., Bohlen, S.R., y Collerson, K.D., 1992. Constraining Styles of Pre-Cenozoic and Mid-Tertiary crustal evolution in Northern Mexico – evidence from deep crustal xenoliths from La Olivina: Journal of Geophysical Research, vol.97, p.17, 353-17,376.

Cantú-Chapa, C.M., Sandoval-Silva, R., Arenas-Partida, R., 1985. Evolución sedimentaria del Cretácico inferior en el norte de México: Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, XVII (2), 14-37.

Carrillo, B. J., 1961. Geología del Anticlinorio Huizachal – Peregrina al NW de Ciudad Victoria, Tamps. Bol. Asoc. Mex. Geol. Petrol. XIII, 1-98.

Castillo-Madrid, A., 1982. Reconocimiento geológico de una porción de los estados de Chihuahua y Coahuila: México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, tesis profesional, 160 p.

Castro, M. J. T. y Martínez, R. E., 1977. Estudio del Cretácico de la Franja Tamaulipas y Tamabra al SW de la Faja de Oro entre los ríos Náhuatl y Cazonés, in Atolón de la Faja de Oro. Etapa estratigráfica y diagenética (B). Inst. Mex. Petrol. Subdir. Tec. de Explor., Informe inédito, 68 pp.

Chalmers, G.R.L., Bustin, R.M., 2007. The organic matter distribution and methane capacity of the Lower Cretaceous strata of Northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology* 70 (3), 223–239.

Chalmers, G.R.L., Bustin, R.M., 2008. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, part 1: geological controls on methane sorption capacity. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 56 (1), 1–21.

Chaparro-Meza, M., Loera-Flores, A., 2004, Carta Geológico-Minera Plomosa H13-C49, escala 1:50,000: Pachuca, Hidalgo, México, Consejo de Recursos Minerales, informe, 77 p.

Charleston, S., 1973. Stratigraphy, tectonics and hydrocarbon potential of the lower Cretaceous, Coahuila series. Coahuila México; University of Michigan [Ph. D. Dissertation], 268 p.

Charleston, S., 1981. A summary of the structural geology and tectonics of the State of Coahuila, Mexico, in Schmidt, C. I., y Katz, S. B., Eds., Lower cretaceous stratigraphy and structure, northern Mexico. West Texas Geological Society Field Trip Guidebook, Publication, 81-74, 28-36.

Chávez-Cabello, G. 2005. Deformación y Magmatismo Cenozoico en el Sur de la Cuenca de Sabinas, Coahuila, México. Tesis de Doctorado, Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Juriquilla, Qro. México, 312 p.

Chiyoda Corporation, 2011. Preliminary feasibility study on CO₂ carrier for ship-based CCS. Final report for Global CCS Institute, September 2011.

Clarkson, C.R. and Bustin, R.M., 2000. Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. *Internat.J.Coal Geol.*, 42, 4: 241-271.

Cobban, W.A., Hook, S.C., McKinney, K.C., 2008. Upper Cretaceous molluscan record along a transect from Virden, New Mexico, to Del Rio, Texas: *New Mexico Geology* 30 (3), 75-92.

Cobban, W.A., Kennedy, W.J., 1989. Acompsoceras inconstans zone, a lower Cenomanian marker horizon in Trans Pecos Texas: EUA, Neues Jahrbuch für Paläontologie Abhandlungen, 178 (2), 133-145.

Coney P. J., Evenchick C. A., 1994, Consolidation of the America Cordilleras. Revista, Journal of South American Harth Siences, Vol. 7; p. 241-262.

Córdoba, D.A., Rodríguez-Torres, R., Guerrero-García, J., 1970. Mesozoic stratigraphy of the northern portion of the Chihuahua Trough, in The Geologic Framework of the Chihuahua Tectonic Belt; Symposium in honor of Professor Ronald K. DeFord: West Texas Geological Society and The University of Texas at Austin, 83-97.

Cook, T., 2004. Calculation of Estimated Ultimate Recovery (EUR) for Wells in Assessment Units of Continuous Hydrocarbon Accumulations, USGS Powder River Basin Province Assessment Team, Total Petroleum System and Assessment of Coalbed Gas in the Powder River Basin Province, Wyoming and Montana. U.S. Geological Survey Digital Data Series DDS69eC, 1e6.

Corona-Esquivel Rodolfo, Tritlla Jordi, Benavides-Muñoz María Elena, Piedad-Sánchez Noé, Ferrusquía-Villafranca Ismael. 2006. Geología, estructura y composición de los principales yacimientos de carbón mineral en México. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Tomo LVII, núm. 4, 2006, p. 141-160.

Crosdale, P.J., 1996. Mixed CH₄/CO₂ Sorption by Coal. In: R.L. Boyd and G.A. Mackenzie, Eds, Proc. Thirtieth Newcastle Symposium on "Advances in the Study of the Syfney Basin", Newcastle NSW, Australia, 1996, p. 167-173.

Crosdale, P. and Beamish, B., 1993. Maceral effects on methane sorption by coal. In: J.W. Beeston, Eds, New Developments in Coal Geology – Symposium, Brisbane, p. 93-98.

Crosdale, P.J., Moore, T.A., Mares, T.E., 2008. Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically sourced gas reservoir. International Journal of Coal Geology 76 (1–2), 166–174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2008.04.004>.

Crovelli, R.A., 2004. Analytic Resource Assessment Method for Continuous-Type Petroleum Accumulations The ACCESS Assessment Method: USGS Powder River Basin Province Assessment

Team, Total Petroleum System and Assessment of Coalbed Gas in the Powder River Basin Province, Wyoming and Montana. U.S. Geological Survey Digital Data Series DDS69eC, 1e12.

Cuevas, L.J.A. 1988. Análisis de subsidencia e historia térmica en la Cuenca de Sabinas, Noreste de México: Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros 34, p. 56-100.

Cui, X., Bustin, R.M. and Dipple, G. (2004b) 'Selective transport of CO₂, CH₄, and N₂ in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data', Fuel, Vol. 83, No. 3, pp.293–303.

Damon P. E., Shafiqullah M., Clark K. F. 1964, Evolución de los Arcos Magmáticos en México y su Relación con la Metalogénesis. Revista; UNAM, Instituto de Geología. Vol. 5, Núm. 2; p. 223-238.

Dawson, M. and Kalkreuth, W.,1994. Coal rank and coalbed methane potential of Cretaceous / Tertiary coals in the Canadian Rocky Mountain Foothills and adjacent Foreland: 1. Hinton and Grande Cache areas, Alberta. Bull. Canadian Petr. Geol., 42, 4: 544-561.

Day, S., Sakurovs, R., Weir, S., 2008. Supercritical gas sorption on moist coals. International Journal of Coal Geology 74 (3–4), 203–214.

De Cserna, Z., Rincón-Orta, C., Solorio-Munguía, J., Schmitter-Villada, E., 1968, Una edad radiométrica Pérmica Temprana de la región de Placer de Guadalupe, Noreste de Chihuahua: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 31(1), 65-73.

De Ford, R.K., 1958a. Cretaceous platform and geosyncline, Culbertson and Hudspeth counties, Texas: Van Horn, Texas, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Permian Section, Guidebook 1958 Field Trip, 90 p.

De Ford, R.K., 1964. History of geologic exploration in Chihuahua, in Geology of the Mina Plomosas-Placer de Guadalupe area, Chihuahua, Mexico; West Texas Geological Society Publication 64-50, p. 116-129.

De la O Burrola, 2013. Étude pétrographique et géochimique intégrée du charbon et de schistes à gaz du bassin Sabinas et de Chihuahua au nord du Mexique: estimation des ressources en gaz méthane.

De la O Burrola, F., Martínez L., Camacho-Ortegón, L., Enciso Cárdenas, J., 2014. Distribucion del gas metano (CBM y Shale Gas) en las cuencas de Sabinas y Chihuahua, Mexico. *Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica*, 20p.

Decarre S, Berthiaud J,, Butin N & Guillaume-Combecave J., 2010. CO₂ maritime transportation. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4 (5), 857–864
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583610000794>.

Demant, A. y Robin, C., 1975. Las Fases del Volcanismo en México UNAM. *Revista Instituto de Geología*. N° 1, p. 70-83.

Diamond, W.P. and Levine, J.R., 1981. Direct Method Determination of the Gas Content of Coal: Procedures and Results. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Report of Investigations 8515, 36 pp.

Diamond, W.P. and Schatzel, S.J., 1998. Measuring the gas content of coal: A review. In: R.M. Flores, Ed., *Coalbed Methane: from coal-mine outbursts to a gas resource*. *Internat.J.Coal Geol.*, 35, 1/4: 311-331.

Dickinson, W. R., and Lawton, T. F., 2001. Carboniferous to Cretaceous assembly and fragmentation of Mexico. *Geological Society of American Bulletin*, 113, 9, 1142-1160.

Dubinín, M.M., 1975. Physical adsorption of gases and vapors in micropores. In: Cadenhead, D.A., Danielli, J.F., Rosenberg, M.D. (Eds.), *Progress in Surface and Membrane Science*, vol. 9. Academic Press, New York, pp. 1–70.

Dumble, E.T., 1892. Notes on the geology of the valley of the middle Rio Grande: *Geological Society of America Bulletin* 3, 219-230.

Durand, B., 1980: Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen. In: Durand, B. (Ed.), *Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Editions Technip, Paris, pp. 13 – 34.

Durand, B. & Parratte, M., 1983. Oil potential of coals, a geochemical approach. In: Brooks, J. (ed.), *geochemistry and exploration of Europe*. Blackwell scientific, Oxford, 255-265.

EASAC, 2013. Carbon capture and storage in Europe, policy report 20, May 2013, ISBN: 978-3-8047-3180-6, 96p.

Eaton, S.R., 2006. Coalbed gas frontier being tapped. *Explorer* 27 (11), 20e24.

Echanove-Echanove, O., 1986. Geología Petrolera de la Cuenca de Burgos (Parte I), Consideraciones Geológico Petroleras: *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros* 38 (1), 3-39.

Eguiluz de A. S.; 1984. Tectónica Cenozoica del Norte de México. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros* XXXVI, 1; 43-62.

Eguiluz de A., S., Aranda, G. M., y Marrett, R., 2000. Tectónica de la Sierra Madre Oriental, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. LIII, 1-26.

Eguiluz, de A., S., 2001. Geologic Evolution and Gas Resources of the Sabinas Basin in Northeastern México, in: Bartolini, C., Buffler, R. T., and Cantú-Chapa, A., eds., *The western Gulf of México Basin: Tectonics, sedimentary basins, and petroleum systems*. American Association of Petroleum Geologists Memoir 75, 241-270.

Eguiluz, A.S. and N. Amezcua, 2003. Coalbed methane resources of the Sabinas Basin, Coahuila, México, in C. Bartolini, R.T. Bluffer, and J. Blickede, eds., *The Circum-Gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon habitats, basin formation, and plate tectonics*: AAPG Memoir 79, 395-402.

Eguiluz de A. S. 2007. Exploración Petrolera Cuantitativa, Ejemplos y Resultados de los Estudios de Plays en la Cuenca de Sabinas, Coahuila, México. *Revista del Servicio Geológico Mexicano*. N. 1 29.

Ellisor, A. Ch., 1918. Species of *Turritella* from the Buda and Georgetown Limestones of Texas: *University of Texas Bulletin*, (1840), 28 p.

Escamilla-Herrera, A., Hernández-Mejía, J., Eguizábal-Martínez, F.J., 1991. Estudio integral del Paleozoico en Chihuahua y Coahuila, Proyecto CAO-3515, Instituto Mexicano del Petróleo, 253 p.

Espitalié, J. 1983: Source roc characterization by pyloysis. Workshop OAPEC and IFP, Organic Geochemistry Applied to Oil Exploration, 12 – 15 December 1983, Ruel-Mailmaison, France.

Espitalié, J., Deroo, G., y Marquis, F. 1986: La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Revue de l'IFP, v. 41, p. 73 - 89.

Espitalié, J., Deroo, G., y Marquis, F. (1985a): La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Revue de l'IFP, v. 40, p. 563 - 579.

Espitalié, J., Deroo, G., y Marquis, F. (1985b): La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Revue de l'IFP, v. 40, p. 755 - 784.

Espitalié, J., Madec M., Tissot B. et al. 1977: Source rock characterization method for petroleum exploration. Offshore Technology Conference, OTC 2935, Houston. Texas. May 2-5, p. 439 - 444.

Estudios de Planeación Regional, S.A. de C.V., (GYMSA), 2005, Carta Geológico-Minera Sierra La Encantada, H13-D68, escala 1:50,000: Pachuca, Hidalgo, México, Servicio Geológico Mexicano, informe, 47 p.

Fackler-Adams, B.N., Busby, C.J., Mattinson, J.M., 1997. Jurassic magmatism and sedimentation in the Palen Mountains, southeastern California: Implications for regional tectonic controls on the Mesozoic continental arc: Geological Society of America, Bulletin, 109, 1464-1484.

Ferguson, J, 1984. The methane content of some Carboniferous limestones from the northern Pennines and its relationship to mineralisation. Proc. Yorkshire Geol. Soc., 45, 1/2: 67-69.

Flores-Galicia, E. 1988. Geología y reservas de los yacimientos de carbón en la República Mexicana. In Salas, G. ed., Geología Económica de México. Fondo de Cultura Económica. México, p. 175-217.

Gamson, P.D., 1994. Sorption behaviour and microstructure of coals, the effect of secondary mineralisation and the prospects for its removal. Coalbed methane extraction. An analysis of UK and European Resources and Potential for Development, 26 pp.

Gamson, P., Beamish, B. and Johnson, D., 1996. Coal microstructure and secondary mineralization: their effect on methane recovery. In: R.Gayer and I.Harris, Eds, Coalbed Methane and Coal Geology, Geological Society Special Publication No.109, p.165-180. The Geological Society, London.

Gensterblum, Y., van Hemert, P., Billefont, P., Busch, A., Charrière, D., Li, D., Kroossa, B.M., de Weireld, G., Prinz, D., Wolf, K.-H.A.A., 2009: European inter-laboratory comparison of high pressure CO₂ sorption isotherms. I: Activated carbon. *Carbon*. 47, 2958-2969.

Ghodsi, M. and Neumann-Tillte, C., 1983. The construction of an isothermal balance with two symmetrical pans for direct hydrogenation of coals. *Thermochim. Acta*, 62: 1-7.

Global CCS Institute, 2011b. The global status of CCS: 2011. Canberra, Australia, 143 pp. http://cdn.globalccsinstitute.com/sites/default/files/the_global_status_ccs_2011.pdf

Goldhammer, R. K., Lehmann, P. J., Todd, R. G., Wilson, J. L., Ward, W. C., and Johnson, C. R., 1991. Sequence stratigraphy and cyclostratigraphy of the Mesozoic of the Sierra Madre Oriental, northeast Mexico, a field guide-book. Gulf Coast Section, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 85 p.

Goldhammer, R. K., Dunn, P. A., and Lehmann, P. J., 1993. The origin of high-frequency platform carbonate cycles and third-order sequences (Lower Ordovician El Paso Group, west Texas): Constraints from outcrop data, inverse and forward stratigraphic modeling. *Journal of Sedimentary Petrology*. 63, 318-359.

Goldhammer, R. K., 1999. Mesozoic sequence stratigraphy and paleogeographic evolution of northeast of Mexico, in Bartolini, C., Wilson, J.L., and Lawton, T.F., eds., *Mesozoic Sedimentary and Tectonic History of North-Central Mexico*. Boulder, Colorado, Geological Society of North America Special Paper 340, 1-58.

Goldhammer, R. K., and Johnson, C. A., 2001. Middle Jurassic-Upper Cretaceous Paleogeographic evolution and sequence-stratigraphic framework of the northwest Gulf of México rim, in: Bartolini, C., Buffler, R. T., and Cantú-Chapa, A., eds., *The western Gulf of México Basin: Tectonics, sedimentary basins, and petroleum systems: American Association of Petroleum Geologists Memoir 75*, 45-81.

González, G.R. y N.Q. Holguín, 1992. Las rocas generadoras de México: *Boletín de la Sociedad Mexicana de Geólogos Petroleros*. 42, 9-23.

Goodman, A.L., Busch, A., Duffy, G., Fitzgerald, J.E., Gasem, K.A.M., Gensterblum, Y. et al., 2004: An inter-laboratory comparison of CO₂ isotherms measured on argonne premium coal samples. *Energy and Fuel*. 18, 1175–1182.

Goodman, A.L., Busch, M., Bustin, L., Chikatamarla, S., Day, G.J., Duffy, J.E., et al. 2007: Inter-laboratory comparison II: CO₂ isotherms measured on moisture-equilibrated Argonne premium coals at 55 °C and up to 15 MPa, *International Journal of Coal Geology*. 72, 153–164.

Goodyear S, Hawkyard I, Masters J & Woods C. 2002. Subsurface issues for CO₂ flooding of UKCS reservoirs. Paper presented at the DTI's Improved Oil Recovery Research Dissemination Seminar, 25 June 2002.

Grajales-Nishimura, J. M., Terrell, D. J., and Damon, P. E., 1992. Evidencias de la prolongación del arco magmático cordillerano del Triásico Tardío-Jurásico en Chihuahua, Durango y Coahuila. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros* 42, 1-18.

Greaves, K.H., Owen, L.B., McLennan, J.D. and Olszewski, A., 1993. Multi-Component Gas Adsorption-Desorption Behaviour of Coal. In: *Proc. 1993 International Coalbed Methane Symposium*, May 17-21, p. 197-205.

Greenwood, E., Kottowski, F.E., Thompson, III, S., 1977. Petroleum potential and stratigraphy of Pedregosa basin; comparison with Permian and Orogrande basins: *American Association of Petroleum Geologists, AAPG Bulletin* 61, 1448-1469.

Grisou., Gridoumetri., Anemometrie, 1972. 14 pp. Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en- Halatte.

Haenggi, W.T., 1966. Geology of El Cuervo area, northeastern Chihuahua, Mexico: Austin, Texas, University of Texas at Austin, Ph. D. Thesis, 403 p.

Haenggi, W.T., and Gries, J.F., 1970. Structural evolution of the northeastern Chihuahua Tectonic Belt, in *Geology of the Southern Quitman Mountains Area, Trans-Pecos Texas*; *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Permian Basin Section, Publication* 70-12, 55-69.

Haenggi, W.T., 2001, Tectonic history of the Chihuahua Trough, Mexico and adjacent USA; Part I, the pre-Mesozoic setting: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Tomo LIV, 28-66.

Haenggi, W. T., (2002): Tectonic history of the Chihuahua trough, Mexico and adjacent USA, Part II: Mesozoic and Cenozoic. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Tomo LV, n. 1, 38-94.

Harpalani, S. and Chen, G., 1992. Effect of gas production on porosity and permeability of coal. In: Coalbed Methane Symposium, Townsville, 19–21 November, 1992, p. 67-78.

Harper P., 2011. Assessment of the major hazard potential of carbon dioxide (CO₂). UK Health and Safety Executive.

He, Guomao, Zhang, Feng, Wang, Wenxia, 2004. Characteristics and favorable conditions for volcanic petroleum reservoirs in the Santanghu Basin. Tuha Oil and Gas 9 (4), 309e312.

Heim, A., 1926. Notes on the Jurassic of Tamazunchale (Sierra Madre Oriental, Mexico): Eclogae Geologicae Helvetiae 20, 84-87.

Heim, A. 1940. The front ranges of the Sierra Madre Oriental, Mexico, from Ciudad Victoria to Tamazunchale: Eclogae Geol. Helvetiae 33, 313-362.

Henry, C.D., McDowell, F.W., 1986. Geochronology of magmatism in the Tertiary volcanic field, Trans-Pecos Texas, in Igneous Geology of Trans-Pecos Texas: Texas Bureau of Economic Geology, Guidebook 23, 99-122.

Hernández-Marroquín, J.E., 1973, Estudio Geológico del Distrito Minero de Plomosas, Chihuahua, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, tesis profesional, 42 p.

Hernández-Noriega, L., Hernández, V.M., Pérez-Vargas, M.A., Ramírez-Tello, E., Rivera-Ruiz, T., Jiménez-Carrillo, G., Zubiarte-Ruiz, J.L., 1999. Carta Geológico-Minera Ciudad Camargo G13-12, escala 1:250,000: Pachuca, Hidalgo, México, Consejo de Recursos Minerales, informe, 52 p.

Hernández-Noriega, L., Carrizales-Aguilar, A., Ávila-Lugo, F., Ramírez-Tello, E., 2000. Carta Geológico-Minera Ciudad Delicias H13-11, escala 1:250,000: Pachuca, Hidalgo, México, Consejo de Recursos Minerales, informe, 85 p.

Hernández-Noriega, L.; Garcia-Duarte, R.; Meléndez-Rodríguez, A. 2003. Carta Geológica-Minera San Antonio El Bravo, Clave H13-5.

Hernández-Noriega, L.; Pérez de la Cruz, A.; Rodríguez-Salinas, R.; Meléndez-Rodríguez, A.; Vázquez-Balderas, F.; Martínez-Guillen, H., 2003. Carta Geológica Minera Ojinaga, Clave H13-8.

Hernández-Ríos, J., 1974, Estudio Geológico del Prospecto “El Pastor”, Informe NE-M 1391: Petróleos Mexicanos, Informe interno, 108 p.

Hildenbrand, A., Krooss, B.M., Busch, A., Gaschnitz, R., 2006. Evolution of methane sorption capacity of coal seams as a function of burial history—a case study from the Campine Basin, NE Belgium. *International Journal of Coal Geology* 66 (3), 179–203.

Hill, R.T., 1891. The Comanche series of the Texas-Arkansas region: *Geological Society of America Bulletin* 2, 503-528.

Hill, R., 1899. Geography and geology of the Black and Grand prairies, Texas, with detailed descriptions of the Cretaceous formations and special reference to artesian waters in Walcott, Ch. D., *Twenty First Annual Report of the United States Geological Survey to the Secretary of the Interior (1899-1900)*, part 7, 347p.

Hill, R.T., 1901. Geography and geology of the Black and Grand Prairies, Texas, with detailed descriptions of the Cretaceous formations and special reference to artesian waters: *U.S. Geological Survey Annual Report*, 21, 666 p.

Housh, T.B., 2007. Bedrock Geology of Round Rock and Surrounding Areas, Williamson and Travis Counties, Texas: Round Rock, Texas, tesis doctoral, 65 p.

Howard,L.A., 1988. Tax Implications for Equilibrium Moisture Determination of Coal. *J. Coal Quality*, 7, 2: 45-48.

Huc, A.Y., 1980: Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In: Durand, B. (Ed.), *Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Editions Technip, Paris, pp. 445 – 474.

Humphrey, W. E., and Díaz, T., 1956. Jurassic and Lower Cretaceous Stratigraphic and Tectonics of Northeast Mexico, Bureau of Economic Geology, Report of Investigations No. 267, 152 p.

Humphrey, W.E., Díaz, T., 2003. Jurassic and Lower Cretaceous Stratigraphy and Tectonics of Northeast Mexico: Bureau of Economic Geology, Report of Investigations 267, 141-144.

Hunt, J.M., 1996: Petroleum Geochemistry and Geology, second ed. Freeman, New York.

ICCP, International Committee for Coal and Organic Petrology, 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). Fuel, 77, 5: 349-358.

ICCP, International Committee for Coal and Organic Petrology, 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). Fuel, 80: 459-471.

ICCP, International Committee for Coal and Organic Petrology, Carbon dioxide Capture and Storage, 2005: Bert Metz, Ogunlade Davidson, Heleen de Coninck, Manuela Loos and Leo Meyer (Eds.) Cambridge University Press, UK. pp 431.

ICCP. International Committee for Coal and Organic Petrology, Climate Change 2007: Synthesis Report Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Core Writing Team, Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (Eds.) IPCC, Geneva, Switzerland. pp 104.

IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2004. Shiptransport of CO₂. IEAGHG report PH4/30, July 2004.

IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2011b. Retrofitting CO₂ capture to existing power plants. Technical Report 2011/02, May 2011.

Imlay, R.W. 1936. Evolution of the Coahuila Peninsula, Mexico, Part IV, Geology of the Western part of the Sierra de Parras. Geol. Soc. Am. Bull. 47, 1091-1152.

Imlay, W. R., 1937. Geology of the middle part of the Sierra de Parras, Mexico: Geological Society of America Bulletin 48, p. 587-630.

Imlay, R.W. 1940. Neocomian faunas of Northern Mexico, Bulletin of the Geological Society of America 51, 117-190.

Imlay, R.W., 1940. Lower Cretaceous and Jurassic Formations of Southern Arkansas and Their Oil and Gas Possibilities. Arkansas Geological Survey, Information Circular 12.

Imlay, R.W., 1944. Cretaceous formations of Central America and Mexico, Am. Assoc. Petrol. Geol. 28, no. 8, 1077-1195.

IMP, Instituto Mexicano del Petróleo; Escamilla H. A., Hernández M. J., Eguizábal M. F. J., 1991. Estudio Integral del Paleozoico en Chihuahua y Coahuila, Informe Interno del Proyecto CAO-3515 (Inédito).

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), 1994. Physical chemistry division commission on colloid and surface chemistry, subcommittee on characterization of porous solids: recommendations for the characterization of porous solids (technical report). Pure and Applied Chemistry 66 (8), 1739–1758.

Johnson, C.A. 1989. Structural Analysis of the fold and thrust belt in the vicinity of Monterrey, northeastern Mexico: Houston, Texas, EUA, Exxon Productions Research Company, Internal Report, 40 p.

Jones, N. W., López, R., and Cameron, K. L., 1995. Linda Vista pluton and latest Permian-Late Triassic orogeny, Las Delicias área, Coahuila, México. Geological Society of America Abstract With Programs 27, n. 6, 388.

Joubert, J.I., Grein, C.T., Bienstock, D., 1973. Sorption of methane in moist coal. Fuel 52, 181–185.

Joubert, J.I., Grein, C.T., Bienstock, D., 1974. Effect of moisture on the methane capacity of American coals. Fuel 53, 186–191.

Joubert, J.I., Grein, C.T. and Bienstock, D., 1974. Sorption of methane in moist coal. Fuel, 73: 181-185.

Kay, W.B., 1936. Density of Hydrocarbon, Gases and Vapors. Indust.Engng.Chem., 28: 1014-1019.

Killops, S.D., Woolhouse, A.D., Weston, R.J. & Cook, R.A., 1994. A geochemical appraisal of oil generation in the Taranaki Basin, New Zealand. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 78, 1560–1585.

King, R.E., Adkins, W.S., 1946, Geology of a part of the Lower Conchos Valley, Chihuahua, Mexico: *Bulletin of the Geological Society of America*, 57, 275-294

Klett, T.R., Charpentier, R.R., 2003. FORSPAN Model Users Guide. U.S. Geological Survey Open-File Report 03-354, 1-35.

Klett, T.R., Schmoker, J.W., 2004. U.S. Geological Survey Input-Data Form and Operational Procedure for the Assessment of Continuous Petroleum Accumulations: USGS Uinta-Piceance Assessment Team, Petroleum Systems and Geologic Assessment of Oil and Gas in the Uinta-Piceance Province, Utah and Colorado. U.S. Geological Survey Digital Data Series DDS69eB, 1e9.

Kolesar, J.E. and Ertekin, T. (1986) 'The unsteady-state nature of sorption and diffusion phenomena in the micropore structure of coal', SPE Unconventional Gas Technology Symposium of the Society of Petroleum Engineers, 18–21 May, Louisville, Kentucky, Paper SPE 15233, pp.289–314.

Krooss, B.M., Van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier, H.J., David, P., 2002. High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology* 51 (2), 69–92.

Kvenvolden, K., 1988. Methane hydrates and global climate. *Global Biochemical Cycles* 2 (1), 221e229.

Lafargue E., Marquis F., y Pillot D. 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. *Oil and Gas Science Technology – Revue de l'IFP*, 53, 421 - 437.

Lamberson, M.N. and Bustin, R.M., 1993. Coalbed Methane Characteristics of Gates Formation Coals, Northeastern British Columbia: Effect of Maceral Composition. *The AAPG Bull.*, 77, 12: 2062-2076.

Law, B.E., 2002. Basin-centered gas systems. AAPG Bulletin 86 (11), 1891e1915.

Lawton, T.F., Garrison, J.M., McMillan, N.J., 1997. Late Jurassic transtensional borderland on the southwestern margin of North America: Geological Society of America, Abstracts with Programs 29, A-200-A-201.

Lehman, T.M., 1985. Stratigraphy, Sedimentology and Paleontology of Upper Cretaceous (Campanian -Maastrichtian) sedimentary rocks in Trans -Pecos Texas: Austin, Texas, The University of Texas, tesis doctoral, 299 p.

Lemos de Sousa, M.J., 1985. Bases da classificação dos carvões fósseis. Bol.Min., 22, 3: 1-52.

Lemos de Sousa, M.J., Pinheiro, H.J., Marques, M.M., Flores, D. and Garcia, C., 1997. Bed Moisture in coals: research into its determination, standardization and application as a requirement for coal classification through the moisture-holding capacity test method. In: Proc. 7th New Zealand Coal Conference, Wellington, New Zealand, 1997, Vol. 1, p. 172-183. Coal Research Association of New Zealand, Wellington.

Levine, J.R., 1993. Exploring Coalbed Methane Reservoirs. Short Course. 265 pp. Institut Français du Pétrole, Rueil- Malmaison.

Levy, H.J., Day, S.J., Killingley, J.S., 1997. Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties. Fuel 76 (9), 813–819.

Limón-González, M., 1986. Evaluación geológico-geoquímica de la provincia de Chihuahua: Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros, Boletín, XXXVIII, 3-58.

López-Ramos, E., 1969, Rocas Paleozoicas Marinas de México: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 32(1), 15-44.

Lu, X.-C., Li, F.-C., Watson, A.T., 1995. Adsorption studies of natural gas storage in Devonian shales. SPE Formation Evaluation SPE-26632.

Mackowsky, M.-Th., 1968. Mineral matter in coal. In: D. Murchison and T.S. Westoll, Eds, Coal and Coal-bearing strata, p. 309-321. Oliver and Boyd, Edinburgh, London.

McCarthy, k., Rojas, K., Niemann M., Palmowski, D., Peters, K., Stankiewicz, A., 2011. La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras. Oilfield Review, Schlumberger. 12 p.

Malpica, C.R., De la Torre, L.G., 1980, Integración Estratigráfica del Paleozoico de México, Proyecto C-1079, Parte I, Instituto Mexicano del Petróleo, 267 p.

Malpica, C.R., De la Torre, L.G., 1980a, Integración Estratigráfica del Paleozoico de México, Proyecto C-1079, Parte II: Instituto Mexicano del Petróleo, 60 p.

Malpica, C.R., De la Torre, L.G., 1980b, Integración Estratigráfica del Paleozoico de México, Proyecto C-1079, Parte III, Instituto Mexicano del Petróleo, 267 p.

Mangal, R., 2010: Carbon capture and storage: Technology, status and costs. The Journal of Policy Engagement. 2, 15-19.

Marton, G., and Buffler, R. T., 1994. Jurassic reconstruction of the Gulf of México basin. International Geology Review 36, 545-586.

Martínez, R. E., y Bello, M. R., 1977. Estudio del Cretácico de la Franja Tamaulipas y Tamabra al Norte Poniente de la Faja de Oro, entre el Río Cazones y el Estero La Laja, in Atolón de la Faja de Oro. Etapa estratigráfica y diagenética (B). Inst. Mex. Petróleo. Subdirección. Tec. de Exploración, Informe inédito, 110 p.

May, P. R., 1971. Pattern of Triassic-Jurassic dikes around the North Atlantic in the context of pre-drift positions of the continents. Geological Society of América Bulletin 82, 1285-1292.

Martinez, L., Camacho-Ortegón, L.F., Piedad-Sanchez, N., et al. 2009. Origin and Occurrence of TRS-BSR and CO₂, in Pirineo Block, Sabinas basin, NE of Mexico; Interaction water-rock- Hydrocarbon. In redaction.

Masters, J.A., 1979. Deep basin gas trap, Western Canada. AAPG Bulletin 63 (2), 152e181.

Matus Gasparik, Pieter Bertier, Yves Gensterblum, Amin Ghanizadeh, Bernhard M. Krooss, Ralf Littke. 2014. Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales. *International Journal of Coal Geology* 123 (2014) 34–51.

Mavor, M.J., Owen, L.B. and Pratt, T.J., 1990. Measurement and Evaluation of Coal Sorption Isotherm Data. In: 65th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, New Orleans, LA, September 23-26, 1990, pp. 157-170. Society of Petroleum Engineers (Doc. SPE 20728).

Mayer-Pérez, R.F., 1967. Hoja Viesca 13R-1(5), Resumen de la Geología de la Hoja Viesca, Estados de Coahuila y Durango: México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Cartas Geológicas de México serie: 1:100 000, 1 mapa con texto.

Mazumder, S., Wolf, K. H., 2008: Differential swelling and permeability change of coal in response to CO₂ injection for ECBM, *International Journal of Coal Geology*. 74, 123-138.

McDowell, F.W., and Keizer, R.P., 1977, Timing of mid-tertiary volcanism in the Sierra Madre Occidental between Durango City and Mazatlán, México: *Geol. Soc. Amer. Bull.* , V. 88, p. 1479-1487.

McDowell, F.W., Maugher, R.L., 1994. K-Ar and U-Pb zircon chronology of Late Cretaceous and Tertiary magmatism in central Chihuahua State, Mexico: *Geological Society of America, Bulletin* 106, 118-132.

McKee, J.W., and Jones, N.W. 1979. A large Mesozoic Fault in Coahuila, México. *Geological Society of America, Abstracts With Programs* 11, 476.

McKee, J. W., Jones, N. W., and Long, L. E., 1984. History of recurrent activity along a major fault in northeastern Mexico. *Geology*. 12, 103-107.

McKee, J. W., Jones, N. W., and Anderson, T. H., 1999. Late Paleozoic and early Mesozoic history of the Las Delicias terrane, Coahuila, México. In Bartolini, C., Wilson, J. L., and Lawton, T. F., eds., *Mesozoic Sedimentary and Tectonic History of North-Central México*. Boulder, Colorado, Geological Society of America Special paper 340, 161-189.

McKee, J. W., Jones, N. W., and Long, L. E., 1990. Stratigraphy and provenance of strata along the San Marcos fault, central Coahuila, Mexico, *Geological Society of America Bulletin*, v. 102, 593-614.

McLennan, J.D., Schafer, P.S. and Pratt, T.J., 1995. A guide to determining Coalbed Gas Content, 194 pp. Gas Research Institute, Chicago, Illinois. (GRI Ref.No.GRI-94/0396).

McLeroy, D.F., Clemons, R.E., 1961. Hoja Piedras Negras 13R-1(4), Estado de Coahuila: México D.F., Universidad Autónoma de México, Instituto de Geología, Carta Geológica de México serie: 1: 100 000, 1 mapa con texto.

Mendoza -Romero, M., Guillén-Ortiz, J.M., 2004. Carta Geológico -Minera Coyame H13-C39, escala 1:50,000: Pachuca, Hidalgo, México, Consejo de Recursos Minerales, informe, 45 p.

Menetrier C., 2005. Modélisation Thermique Applique aux Bassins Sédimentaires: Basin de Paris (France) et Basin de Sabinas (Mexique). Thèse PhD. Université Henri POINCARÉ Nancy I, Faculté des Sciences, UMR CNRS G2R/7566, U.F.R.S.T.M.P. Ecole Doctoral RP2E, Vandoeuvre les Nancy CEDEX, France. 268 p.

Michalzik, D., y Schumann, D., 1994. Lithofacies relation and palaeoecology of a Late Jurassic to Early Cretaceous fan delta to shelf depositional system in the Sierra Madre Oriental of north-east Mexico. *Sedimentology*. 41, 463-477.

Miller, J.P., Montgomery, A., Sutherland, P.K., 1963. Geology of part of the Sangre de Cristo Mountains, New Mexico: New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources, Memoir 11, 106 p.

Mitchell Jr., M.M. and Fugassi, P., 1966. Kinetics of the Sorption of Methanol on Coal. In: R.F. Gould, Ed., *Advances in Chemistry Series 55 - Coal Science*, p. 400-417. American Chemical Society, Washington, D.C.

Monge-Hinojos, E.J., 1977, Estudio Geológico y configuración del cuerpo mineral "32" de la Mina Carola Distrito de Plomosas, Chihuahua: México, D.F., Instituto Politécnico Superior, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, tesis profesional, 41 p.

Montgomery, H., 2004, Deposition and emplacement of permian reefs in Sierra Plomosa, Chihuahua, Mexico: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21(2), 236-246.

Monreal, R., 1989. Regional stratigraphic studies of the Lower Cretaceous in northern Mexico and the southern United States: University of Texas at Dallas, Ph.D. dissertation, 371 p.

Monreal, R., Longoria, J., 1999. A revision of the Upper Jurassic and Lower Cretaceous stratigraphic nomenclature for the Chihuahua trough, north-central Mexico: Implications for lithocorrelations, in Bartolini, C., Wilson, J.L., Lawton, T.F. (eds.), *Mesozoic Sedimentary and Tectonic History of North-Central Mexico: Geological Society of America, Special Paper 340*, 69-92.

Muir, J. M., 1936. Geology of the Tampico Region. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., Tulsa, Oklahoma, U.S.A., 280 p.

Muehlberger, W.R., 1980. Texas lineament revisited, in Dickerson, P. W., Hoffer, J.M., Callender, J.F. (eds.), *Trans-Pecos region, southeastern New Mexico and West Texas: New Mexico Geological Society, Guidebook, núm.31*, 113-121.

Mulleried, F. 1927. Informe preliminar acerca de la geología y zonas petrolíferas de una parte de la región carbonífera de Coahuila y Nuevo León: Instituto Geológico de México, Folleto de Divulgación, no. 26, pp. 3-21.

Mulleried, F.K. 1941. Actividad Volcánica bastante reciente del Oriente del Estado de Coahuila, México: Revista Geográfica del IPGH.1, no. 2,3: 182-201.

Nichols, J.C., 1958. Stratigraphy of Sierra de Los fresnos, Chihuahua, México: Austin, Texas, University of Texas, tesis de maestría, 64 p.

Nielson, D.H., 1990. Method and Apparatus for Shale Recovery. United States Patent No. 4928765.

Olmstead, G., 1999, Dinoflagellate cyst biostratigraphy of the La casita Formation (Upper Jurassic), Cerro Los Panales, Chihuahua, Mexico: Geological Society of America, Special Paper 340, 111-134.

Ozdemir, E., 2009: Modeling of coal bed methane (CBM) production and CO₂ sequestration in coal seams. *International Journal of Coal Geology*. 77, 145-152.

Padilla-Palma, M.L., Herrera-Galván, D., Hernández-Velázquez, M., Pérez-De la Cruz, J.A., García-Guzmán, J., Torres y Espinosa, J.A., 1997. Carta Geológico-Minera Chihuahua H13-10, escala 1:250,000: Pachuca, Hidalgo, México, Consejo de Recursos Minerales, informe, 136 p.

Padilla y Sánchez, R. J., 1982. Geologic evolution of the Sierra Madre Oriental between Linares, Concepción del Oro, Saltillo and Monterrey, México. Austin, Texas, University of Texas [Ph D. Thesis], 217 p.

Padilla y Sánchez, R. J., 1986. Post Paleozoic tectonics of northeast México and its role in the evolution of the Gulf of México. *Geofísica Internacional* 25, 157-206.

Parra, J.B., De Sousa, J.C., Bansal, R.C., Pis, J.J. and Pajares, J.A., 1995. Characterization of active Carbons by the BET Equation – An Alternative Approach. *Adsorption Science and Technology*, 12, 1: 51-66.

Passey Q.R, Bohacs K.M., Esch W.L., Klimentidis R., and Sinha S. 2012. My Source Rock is Now My Reservoir - Geologic and Petrophysical Characterization of Shale-Gas Reservoirs. Adapted from 2011-2012 AAPG Distinguished Lecture for AAPG European Region. AAPG©2012 Serial rights given by author. For all other rights contact author directly.

Pelet, R., 1983: Preservation of sedimentary organic matter. In: Bjørøy et al. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. Wiley Heiden Ltd., Chichester, pp. 241 – 250.

PEMEX, Petroleos Mexicanos, 1973. Estudio Geológico del Prospecto Ojinaga, Informe Interno P.E.M.E.X. (Inédito).

PEMEX, Petroleos Mexicanos, Barradas J. J. P.; 1974. *Estudio Geológico del Prospecto Coyame*, Informe Interno P.E.M.E.X. (Inédito).

PEMEX, Petroleos Mexicanos, Ferreiro M. R.; 1980. Informe Geológico del Prospecto Mojina-Tacubaya, Estado de Chihuahua. Informe Interno P.E.M.E.X. (Inédito).

PEMEX, Petroleos Mexicanos, Guzmán G. J., 1983. Informe Geológico del Prospecto Candelaria, Estado de Chihuahua, Informe Interno P.E.M.E.X. (Inédito).

PEMEX, Petroleos Mexicanos, Quintal P. A., 1983b. Informe Final de Detalle Estructural del Prospecto Placer de Guadalupe, Informe Interno P.E.M.E.X. (Inédito).

PEMEX, Petroleos Mexicanos, 1988. Estratigrafía de la República Mexicana: Mesozoico, Subdirección de Producción Primaria, Coordinación Ejecutiva de Exploración, p. 229.

PEMEX, Petróleos Mexicanos, 1988b. Estratigrafía de la República Mexicana: Mesozoico: México, D.F., Subdirección de producción primaria, Coordinación ejecutiva de exploración, Informe Inédito, p. 229.

PEMEX, Petroleos Mexicanos, Escalera Alcocer 2012. Potencial de recursos no convencionales asociado a plays de aceite y gas de lutitas en México, Subdirección de Exploración Pemex Exploración y Producción, ExpoForo Pemex 2012.

Pepper, A.S., y Corvi, P.J. 1995: Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology*, v. 12, p. 291 - 319.

Peters, K.E., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 70, 318–329.

PetroMod®12, 2012. Manual de software PetroMod 1D, 2D, 3D Schlumberger Copyright© 2012.

Pindell, J. L., 1985. Alleghenian reconstruction and subsequent evolution of the Gulf of Mexico, Bahamas, and Proto-Caribbean. *Tectonics* 4, 1-39.

Pindell, J. L., 1993. Regional synopsis of the Gulf of Mexico and Caribbean evolution, in: Pindell, J.L., and Perkins, B.F., eds., *Mesozoic and early Cenozoic development of the Gulf of Mexico and Caribbean region*. Gulf Coast Section, SEPM (Society for Sedimentary Geology), Foundation, 13th Annual Research Conference, p. 251-274.

Pindell, J. L., and Barrett, S. F., 1990. Geological evolution of the Caribbean region; A plate-tectonic perspective, *The Geology of North America*, v. H, The Caribbean Region. The Geological Society of America, p. 405-432.

Pindell, J. L., Cande, S. C., Pitman, W. C., Rowley, D. B., Dewey, J. F., Labrecque, J., and Haxby, W., 1988. A plate-kinematic framework for models of Caribbean evolution. *Tectonophysics* 155, 121-138..

Poelchau H.S, Baker D.R, Hantschel, T., Horsfield. B., y Wygrala. B., 1997. Basin Simulation and the Design of the Conceptual Basin Model. In Welte DH, Horsfield B, Baker DR (eds) *Petroleum and basin evolution*. Springer, Heidelberg, p. 3-70.

Pollastro, R.M., 2007. Total petroleum system assessment of undiscovered resources in the giant Barnett Shale continuous (unconventional) gas accumulation, Fort Worth Basin, Texas. AAPG Bulletin 91 (4), 551e578.

Price, J. G., and Henry, C. D., 1984. Stress orientations during Oligocene volcanism in trans-Pecos Texas: Timing the transition from laramide compression to Basin and Range tension: *Geology*, v. 12, p. 238-241.

Ramírez, J.C., Acevedo, F., 1957, Notas sobre la geología de Chihuahua: Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros, 9(9-10), 583-752.

Rice S., 2004. Human health risk assessment of CO₂: survivors of acute high-level exposure and populations sensitive to prolonged low-level exposure. Third Annual Conference on Carbon Sequestration, 3–6 May, Alexandria, Virginia, USA.

Rivera, J.C., y Alcocer, C., 2003. La situación actual del aprovechamiento del carbón en el Estado de Coahuila. Boletín técnico del Consejo de Recursos Minerales, Año IX, Núm. 54; mayo-junio, 2003. p. 2-19.

Robeck R. C., R. V. Pesquera, S.A. Ulloa, 1956. Geología y depósitos de carbón de la región de Sabinas, Estado de Coahuila. XX Congreso Geológico Internacional, p. 109.

Robert, P. 1983: The optical study of organic matter in translucence, reflectance, fluorescence for source-rock evaluation. Workshop OAPEC and IFP, Organic Geochemistry Applied to Oil Exploration, 12 – 15 December 1983, Ruel-Mailmaison, France.

Rodrigues, C.F. and Lemos de Sousa, M.J. (2002) 'The measurement of coal porosity with different gases', *International Journal of Coal Geology*, Vol. 48, Nos. 3–4, pp.245–251.

Rodríguez-Martínez, J.M., Villareal-Sánchez, J.A., 1986, Disponibilidad de recursos hídricos en el Cañón de Las Calaveras como una alternativa de abastecimiento de agua para el municipio de Cuatro Ciénegas, Coahuila, Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Reporte interno, 14 p.

Roemer (Römer), F., 1852. Die Kreidebildungen von Texas, und ihre organischen Einschlüsse: il. Bonn, Adolph Marcus, pp.100, 10 pls.

Ross, D.J.K., Bustin, R.M., 2009. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Marine and Petroleum Geology* 26 (6), 916–927.

Ross, M. I., and Scotese, C. R., 1988. A hierarchical tectonic model of the Gulf of Mexico and Caribbean region. *Tectonophysics* 155, 139-168.

Rubiera, F., Parra, J.B., Arenillas, A., Hall, S.T., Shah, C.L. and Pis, J.J., 1999. Textural properties in density-separated coal fractions. *Fuel*, 78: 1631-1637.

Ruckenstein, E., Vaidyanathan, A.S. and Youngquist, G.R. (1971) 'Sorption by solids with bidisperse pore structures', *Chemical Engineering Science*, Vol. 26, No. 9, pp.1305–1318.

Rueda-Gaxiola, J. 1998. El origen del Golfo de México y de sus subcuencas petroleras mexicanas, con base en la palinoestratigrafía de Lechos Rojos. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 15, 1, 78-86.

Ruppel, T.C., Grein, C.T. and Bienstock, D., 1972. Adsorption of methane/ethane mixtures on dry coal at elevated pressure. *Fuel*, 51: 297- 303.

Sallé, C., y Debyser, J. 1976: Formation des gisements de pétrole, étude des phénomènes géologiques fondamentaux. Ed. Technip, Paris, 264 p. ISBN : 2 – 7108 – 0277 – 5.

Salvador, A., 1987. Late Triassic-Jurassic paleogeography and origin of Gulf of Mexico basin. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 71, 419-451.

Salvador, A., 1991a. The Gulf of Mexico basin: Boulder, Colorado, Geological Society of America, *Geology of North America J*, 568 p.

Salvador, A., 1991b. Triassic-Jurassic: in Salvador, A., ed., *The Gulf of Mexico basin: Boulder, Colorado, Geological Society of America, Geology of North America J*, 131-180.

Salvador, A., 1991c. Origin and development of the Gulf of Mexico basin: in Salvador, A., ed., *The Gulf of Mexico basin: Boulder, Colorado, Geological Society of America, Geology of North America J*, 389-444.

Sánchez, B., G., Jiménez, H. A., Caballero M. J.A., 2002. Servicio Geológico Mexicano, Carta Geológico-Minera Manuel Benavides, H13-9, Escala 1:250,000 Estados de Coahuila y Chihuahua. Informe técnico, inédito.

Santamaría – Orozco, D., Arenas, P. R. y Escamilla, H., 1990. Normalización de la Nomenclatura Estratigráfica en las Cuencas Mesozoicas de México (Etapa I: Zona Norte. Cretácico). Inst. Mex. Petr. Proyecto CAO-3052. 140 p. Inédito.

Santamaría, O. D., Ortuño, A. F., Adatte, T., Ortiz, U. A., Riba, R. A., & Franco, N.S., 1991. Evolución geodinámica de la Cuenca de Sabinas y sus implicaciones petroleras, Estado de Coahuila: Instituto Mexicano del Petróleo internal report.

Saunders, J.T., Tsai, B.M.C. and Yang, R.T., 1985. Adsorption of gases on coals and heat-treated coals at elevated temperature and pressure. 2. Adsorption from hydrogen-methane mixtures. *Fuel*, 64: 621-626. Schoell, M., 1983. Genetic Characterization of Natural Gases. *The AAPG Bull.*, 67, 12: 2225-2238

Schmoker, J.W., 1995. Method for assessing continuous-type (unconventional) hydrocarbon accumulations. In: Gautier, D.L., Dolton, G.L., Takahashi, K.I., Varnes, K.L. (Eds.), 1995 National Assessment of United States oil and gas resources Results, methodology, and supporting data: U.S. Geological Survey Digital Data Series DDS-30, pp. 1e30.

Schmoker, J.W., 2002. Resource-assessment perspectives for unconventional gas systems. *AAPG Bulletin* 86 (11), 1993e2000.

Schmoker, J.W., 2005. U.S. Geological Survey Assessment Concepts for Continuous Petroleum Accumulations. U.S. Geological Survey Digital Data Series DDSe69eD, pp. 1e9.

Scott, R.W., 2002. Albian caprinid rudist from Texas re-evaluated: *Journal of Paleontology*, 76 (3), 408-423.

Sedlock, R. L., Ortega-Gutiérrez, F., and Speed, R. C., 1993. Tectonostratigraphic terranes and tectonic evolution of México. *Geological Society of America Special Paper* 278, 153 p.

Sellards, E.H., Adkins W.S., F.B. Plummer, 1966. The geology of Texas vol. I Stratigraphy, The University of Texas Bulletin, 5th printing, No. 3232, pp. 1007.

SGM, Servicio Geológico Mexicano, 2011. Informe geológico-económico sobre carbón y gas asociado a yacimientos de carbón (GAC), del bloque San Patricio, municipios de Candela y Progreso, Coahuila y Lampazos, Nuevo León; México. Informe inedito.

Shumard, B.F., 1860. Observations upon the Late Cretaceous strata of Texas, Ac. Sc. L. Tr., 1:582-590.

Silver, L. T., and Anderson, T. H., 1974. Possible left-lateral early to middle Mesozoic disruption of the southwestern North American Craton margin, Geological Society of America, Abstract With Programs 6, 955.

Siriwardane, H., Haljasmaa, I., McLendon, R., Irdi, G., Soong, Y., Bromhal, G., 2009. Influence of carbon dioxide on coal permeability determined by pressure transient methods. International Journal of Coal Geology. 77, 109-118.

Smith, C. I., 1981. Review of the geologic setting, stratigraphy and facies distribution of the Lower Cretaceous in northern Mexico, in Lower Cretaceous stratigraphy and structure, northern Mexico. West Texas Geological Society Field Trip Guidebook 81-74, 1-27.

Sohl, N.F., E. Martínez, P. Salmerón-Ureña, F. Soto-Jaramillo, 1991. Upper Cretaceous, The Geology of North America, vol. J, The Gulf of Mexico Basin, The Geological Society of North America, p. 205-242.

Srivastava, M., Harpalani, S., 2004: Permeability variation with CO₂ injection in coalgas reservoirs and its impact on methane production. Proceeding of the Third Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration May 3-6, 2004 in Alexandria.

Stach E., Mackowsky M-Th., Teichmuller, M., et al 1982: Stach's textbook of coal petrology. Third revised and enlarged edition. Gebruder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, p. 319 – 329.

Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D. and Teichmüller, R., 1982. Stach's Textbook of Coal Petrology, 3rd Ed., 535 pp. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.

Stephenson, L. W., 1922. "Some Upper Cretaceous Shells of the Rudistid Group from Tamaulipas, Mexico." Proc. U. S. Nat. Hist. Mus., 61, Art. 1, No. 2422.

Stephenson, L.W., 1927, Notes on the stratigraphy of the Upper Cretaceous formations of Texas and Arkansas: American Association of Petroleum Geologists Bulletin 11, no. 1, 1-17.

Stevens, J. B., 1979, Eocene- Oligocene Volcaniclastic sediments, west-central Brewster County and adjacent Presidio County, Trans-Pecos Texas in A.W. Walton and C. D. Henry, eds., Cenozoic Geologic of the Trans-Pecos Volcanic Field of Texas Bull. Econ. Geology Guidebook 19, p. 150-156.

Stevenson, M.D., Pinczewski, W.V., Somers, M.L. and Bagio, S.E., 1991. Adsorption / Desorption of Multicomponent Gas Mixtures at In-Seam Conditions. In: SPE Asia-Pacific Conference, Perth, Western Australia, 4-7 November, 1991, pp. 741756. Society of Petroleum Engineers (Doc. SPE 23026).

Sweeney J.J., y Burnham A.K. 1990: Evaluation of simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics: AAPG Bulletin, v. 74, p. 1559 – 1570.

Sykes, R., & Snowdon, L.R., 2002. Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. Organic geochemistry 33, 1441-1455.

Taylor, G.H. and Zeidler, W., 1958. Petrographic Techniques for studying the physical characteristics of coal, 13pp. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Coal Research (Ref. M 146).

Tetteroo M. & van der Ben C., 2011. Knowledge sharing report – CO₂ liquid logistics shipping concept business model. Global CCS Institute knowledge sharing report 10: CINTRA business model, November 2011.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1978: Petroleum Formation and Occurrence, first ed. Springer Verlag, Berlin.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984: Petroleum Formation and Occurrence, second ed. Springer Verlag, Berlin.

Todd, R. G., and Mitchum, R. M. Jr., 1977. Seismic stratigraphy and global changes of sea level, Part 8: Identification of Upper Triassic, Jurassic, and Lower Cretaceous seismic sequences in Gulf of Mexico and offshore West Africa, in Payton, C. E., ed., Seismic stratigraphy-Applications to hydrocarbon exploration. American Association of Petroleum geologists Memoir 26, 145-163.

Torres-Roldán, V., Wilson, J.L., 1986, Tectonics and facies in the Late Paleozoic Plomosas Formation of the Pedregosa Basin of Chihuahua, Geological Society of America, in 99th Annual Meeting and Exposition, p. 774.

Tovar-Rodríguez, J.C., 1981. Provincias con posibilidades petrolíferas en el Distrito de Chihuahua, XVIII Congreso Nacional de la Asociación de Ingenieros Petroleros de México, A.C.: Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros 33(1), 25-51.

Tucholke, B.E and Schouten, H., 1988. Kane Fracture Zone, Marine Geophysical Research, 10, 1-2, 1-39.

Van Krevelen, D.W., 1961: Coal: Typology – Chemistry – Physics – Constitution, first ed. Elsevier, The Netherlands.

Van Krevelen, D.W., 1993: Coal: Typology – Chemistry – Physics – Constitution, third ed. Elsevier, The Netherlands.

Valdez-Moreno, G. 2001. Geoquímica y petrología de las rocas ígneas de los campos volcánicos Las Esperanzas y Ocampo, Coahuila, México. Tesis de Maestría, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. 141 p.

Vaughan, T.W., 1900. Reconnaissance in Rio Grande coal fields of Texas: United States Geological Survey Bulletin, 164, 73 - 88.

Vermeulen T., 2011. Knowledge sharing report – CO₂ liquid logistics shipping concept (LLSC) overall supply chain optimization. Knowledge Sharing.

Wall T & Yu J., 2009. Coal-fired oxyfuel technology status and progress to deployment. In: 34th International Conference on Coal Utilisation and Fuel Systems, Clearwater, 2009.

Wang, Q.X., 2005. Coalbed Methane Storage and Transportation Regulation and Resource Prediction. Liaoning Technical University, Fuxin.

Welte, D.H., y Yalcin, M.N., 1988. Basin modelling – a new comprehensive method in petroleum geology. *Organic Geochemistry*, 13, p 141-151.

Weniger, P., Kalkreuth, W., Busch, A., Krooss, B.M., 2010. High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil. *International Journal of Coal Geology* 84 (3–4), 190–205.

White, C.M., Strazisar, B.R., Granite, E.J., Hoffman, J.S. and Pennline, H.W., 2003: Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations—Coalbeds and deep saline aquifers, *JAWMA* 53, 645-715.

White, C.M., Smith, D.H., Jones, K.L., Goodman, A.L., LaCount, R.B., DuBose, S.B., Ozdemir, E., Morsi, B.I. and Schroeder, K.T., 2005: Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coalbed methane recovery—A review, *Energy Fuels*. 19, 659-724.

Wilson, J. L., 1990. Basement structural controls on Mesozoic carbónate facies in Northeastern México.- a review: in: *Contribuciones al Cretácico de México y América Central. Actas de la Facultad de Ciencias de la Tierra /Universidad Autónoma de Nuevo León, Linares, Nuevo León, México* 4, 5-45.

Wilson, J. R., and Ward, W. C., 1993. Early Cretaceous carbonate plataforms of northeastern and east-central Mexico, in Simo, J. A. T., Scott, R. W., and Masse, J.P., eds., *Cretaceous carbonate plataforms. American Association of Petroleum Geologists Memoir* 56, 35-50.

Wilson, W.B., 1934. Proposed classification of oil and gas reservoirs. In: *Wrather, W.E., Lahee, F.H. (Eds.), Problems of Petroleum Geology, AAPG Memoir.* pp. 433e445.

Wolleben, J.A., 1965. Nomenclatura litoestratigráfica de las unidades del Cretácico Superior en el Oeste de Texas y el Noreste de Chihuahua: *Boletín de la Sociedad geológica Mexicana*, 28 (2), 65 -74.

Woodward, L.A., Anderson, O.J., Lucas, S.G., 1999. Late Paleozoic right-slip faults in the Ancestral Rocky, Mountains, in *Albuquerque Geology: New Mexico Geological Society, 50th Field Conference*, 149-153.

Wygrala, B.P., 1989. Integrated study of an oil field in the southern Po basin, northern Italy. Berichte Kernforschungsanlage Jülich, 2313, 217 p.

Yang, R.T. and Saunders, J.T., 1985. Adsorption of gases on coals and heat-treated coals at elevated temperature and pressure. 1. Adsorption from hydrogen and methane as single gases. Fuel, 64: 616-620.

Ye, H., 1997. The arcuate Sierra Madre Oriental orogenic belt, NE Mexico: Tectonic infilling of a recess along the Southwestern North America continental margin: in: Structure, stratigraphy and paleontology of Late Cretaceous-Early Tertiary Parras-La Popa foreland basin near Monterrey, northeast Mexico. American Association of Petroleum Geologists Field Trip # 10, p. 85-115.

Yee, D., Seidle, J.P. and Hanson, W.D., 1993. Gas sorption on Coal and Measurement of Gas Content. In: B.E. Law and D.D. Rice, Eds, Hydrocarbons from Coal, p AAPG Studies in Geology No. 38, p. 203-218. American Association of Petroleum Geologists. Tulsa, Okla.

Young, K., 1969. Ammonite Zones of Northern Chihuahua, Guidebook of The Border Region: New Mexico Geological Society, 20 th Field Conference, 97-101.

Youssef, A.M., 1974. Moisture Sorption in relation to some characteristics of coal. Carbon, 12: 433-438.

Zaldívar-Ruiz, J., Gallo-Padilla, I., 1991. Análisis Tectónico y Estructural de una porción del Mar Mexicano en el Prospecto Torreón-Bermejillo, Proyecto CAO-4030, Instituto Mexicano del Petróleo, 100 p.

ZEP., 2011b. The costs of CO₂ transport: post-demonstration CCS in the EU. <http://www.zeroemissionsplatform.eu/library/publication/167-zepcost-report-transport.html>

Zhang Ji L, T., Milliken, K.L., Qu, J., Zhang, X., 2012. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks. Applied Geochemistry 27 (12), 2533–2545.

Zou, Caineng, Zhao, Wenzhi, Jia, Chengzao, 2008. Formation and distribution of volcanic hydrocarbon reservoirs in sedimentary basins of China. Petroleum Exploration and Development 35 (3), 257e271.

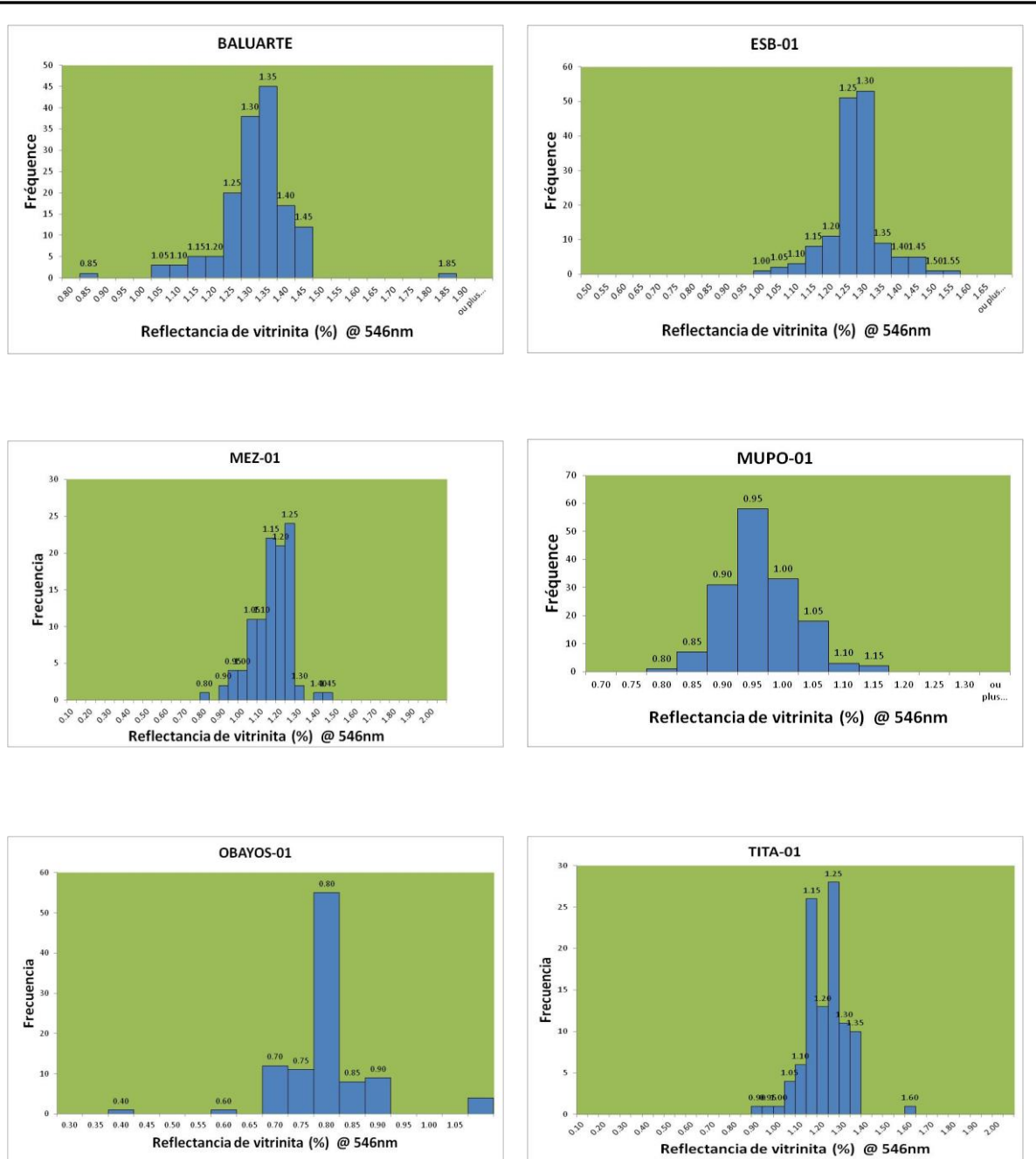
Zou Caineng, Zhu Rukai, Tao Shizhen, Hou Lianhua, Yuan Xuanjun, Song Yan, Niu Jiayu, Dong Dazhong, Liu Shaobo, Jiang Lingzhi, Wang Shejiao, Zhang Guosheng, 2013. Unconventional Petroleum Geology, 2013 Petroleum Industry Press. Published by Elsevier Inc. 376pp.

Zwanziger, J.A., 1978, Geología Regional del Sistema Sedimentario Cupido: Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros, 30(1-2), 1-55.

11.- ANEXOS

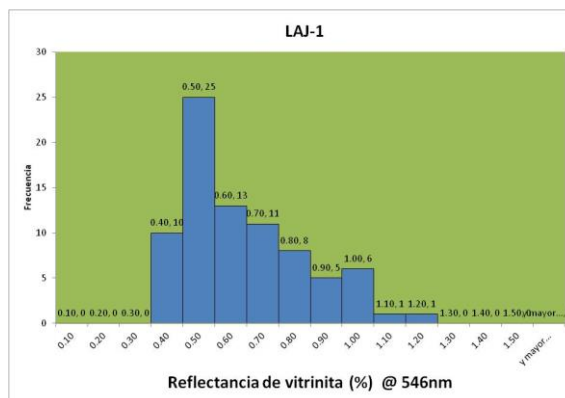
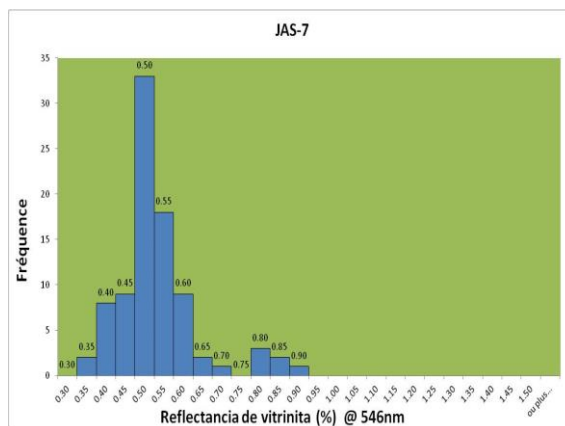
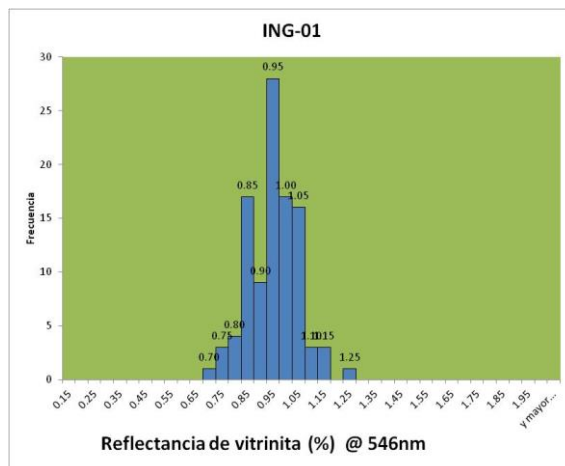
11.- ANEXOS

11.1.- HISTOGRAMAS DE LA CUENCA DE SABINAS



Histogramas de Poder reflector de vitrinita (%R₀) que muestran una población unimodal centrada entre la ventana del aceite y la ventana del gas.

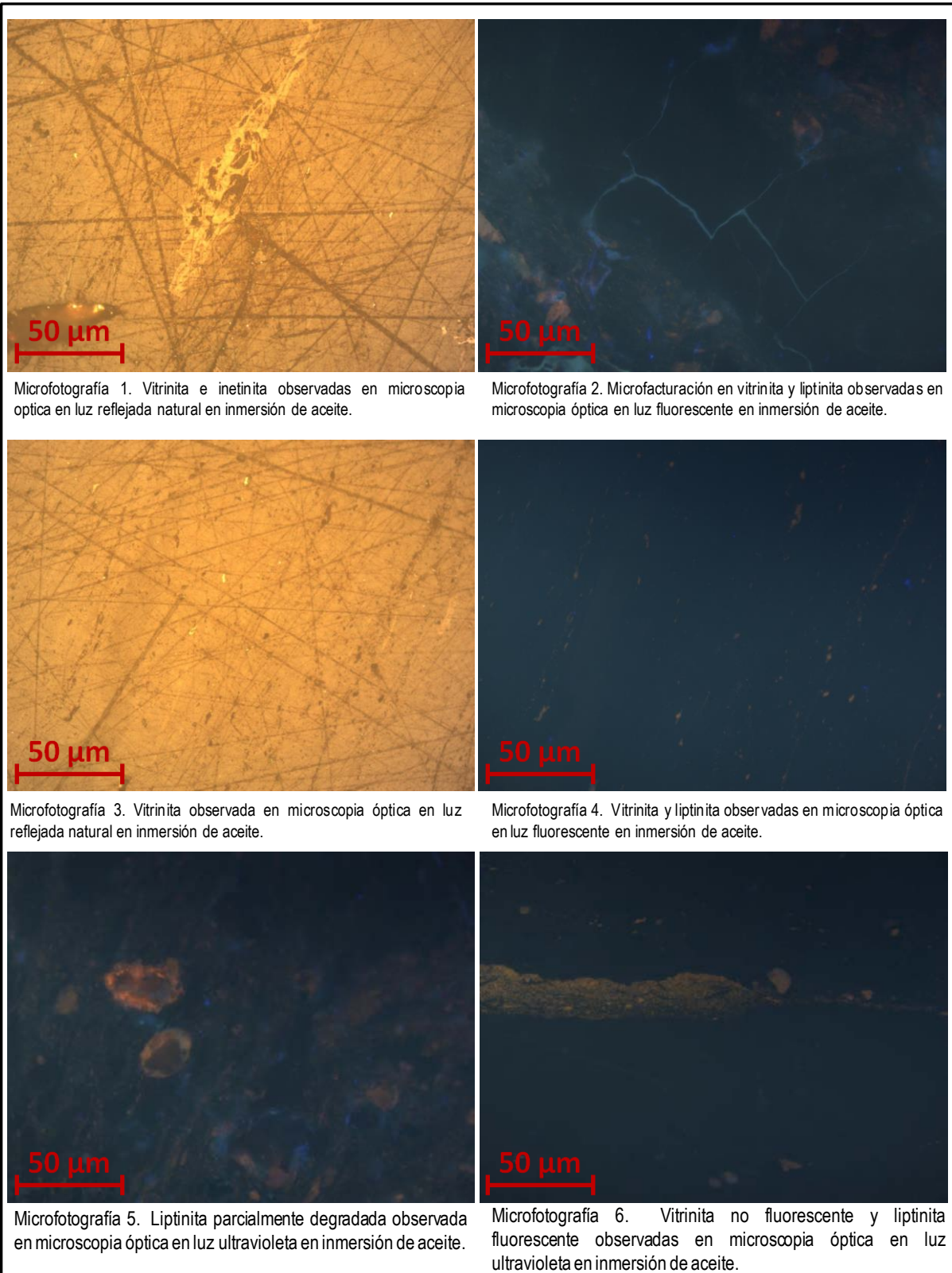
11.2.- HISTOGRAMAS DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA



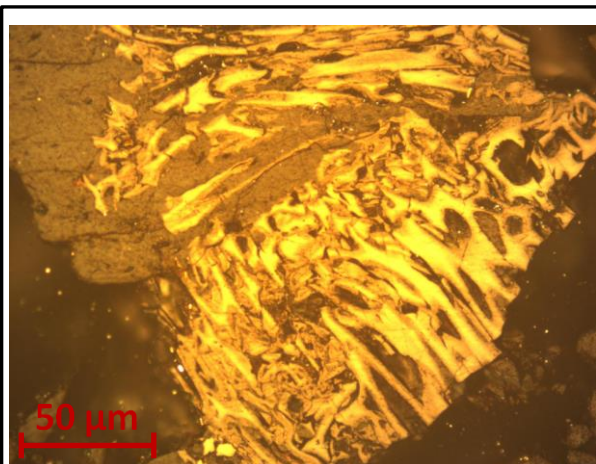
Histogramas de Poder reflector de vitrinita (%Ro) que muestran una población unimodal y bimodal centrada entre la ventana del aceite y la ventana del gas.

11.3.- FOTOGRAFIAS PETROGRAFICAS DE LA CUENCA DE SABINAS

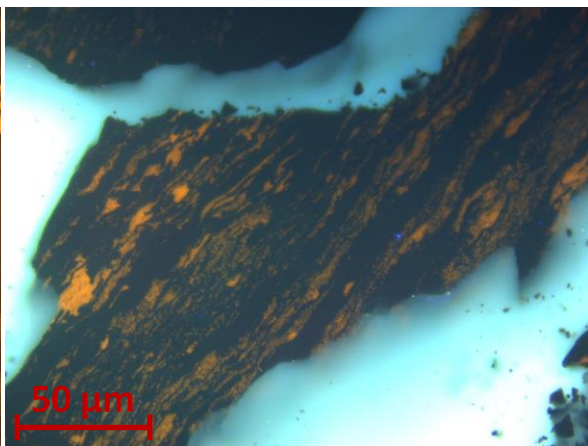
BALUARTE-01



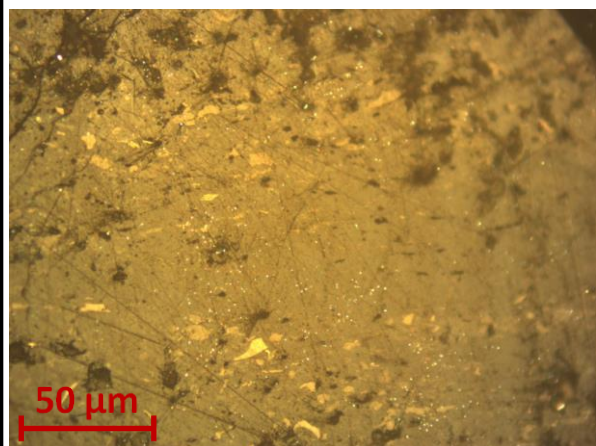
ESB-01



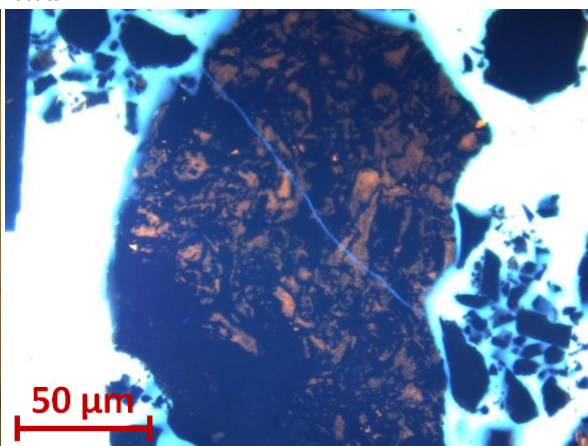
Microfotografía 1. Vitrinita e Inertinita observadas en microscopia óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.



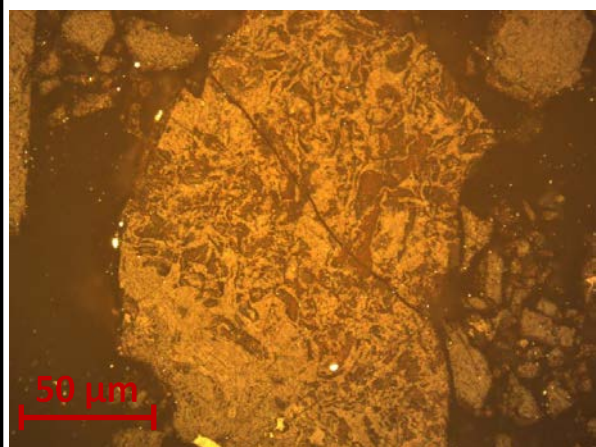
Microfotografía 2. Vitrinita no fluorescente y liptinita fluorescente observadas en microscopia óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.



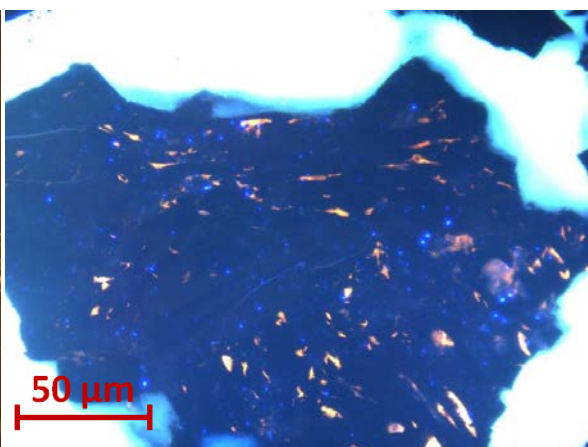
Microfotografía 3. Vitrinita e Inertinita observadas en microscopia óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.



Microfotografía 4. Vitrinita no fluorescente y liptinita fluorescente observadas en microscopia óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.

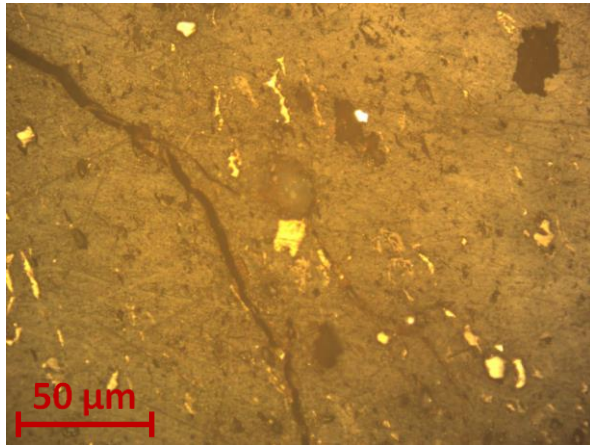


Microfotografía 5. Vitrinita y Liptinita observadas en microscopia óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.

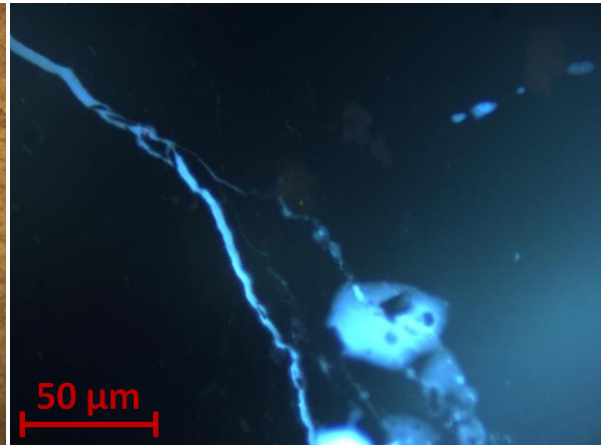


Microfotografía 6. Vitrinita no fluorescente y liptinita fluorescente observadas en microscopia óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.

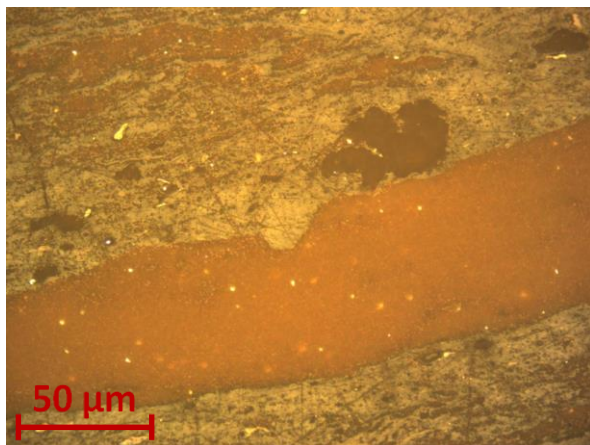
MEZ-01



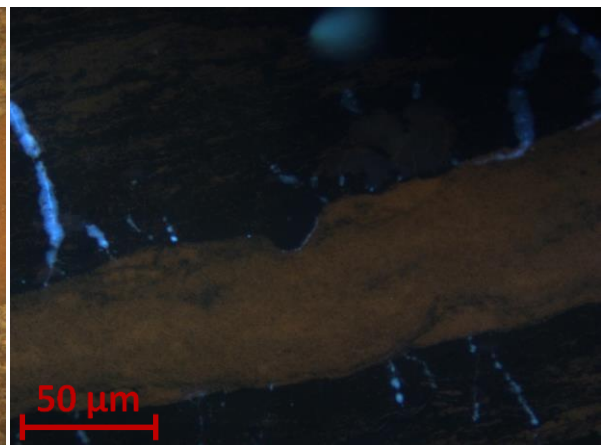
Microfotografía 1. Vitrinita y liptinita observadas en microscopia óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.



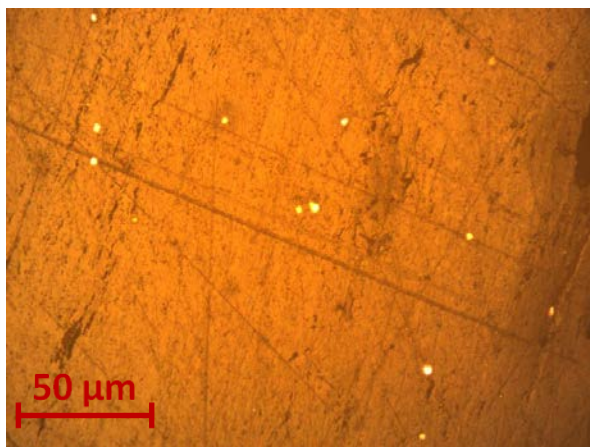
Microfotografía 2. Expulsión de aceite por microfracturas en vitrinita observadas en microscopia óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.



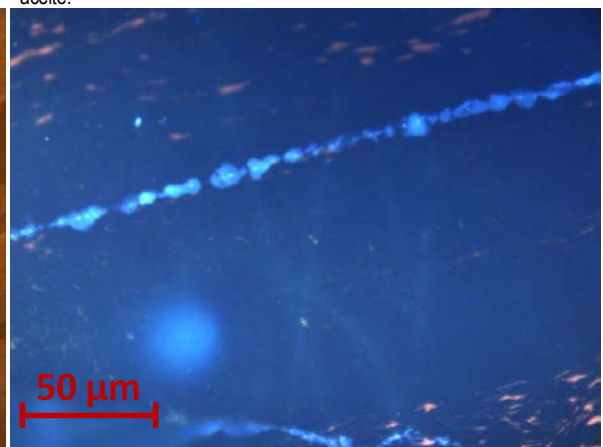
Microfotografía 3. Vitrinita y liptinita observadas en microscopia óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.



Microfotografía 4. Vitrinita no fluorescente y liptinita fluorescente observadas en microscopia óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.

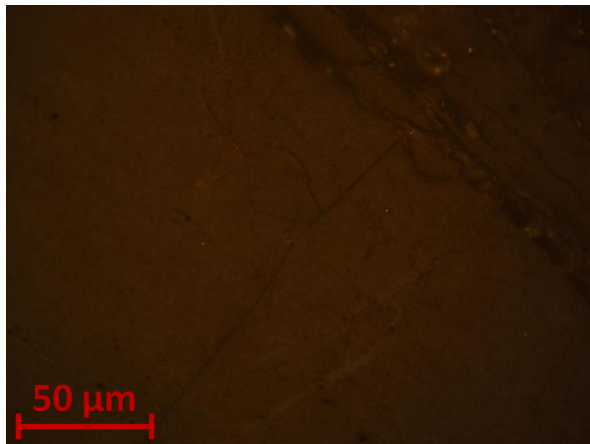


Microfotografía 5. Vitrinita observada en microscopia óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.

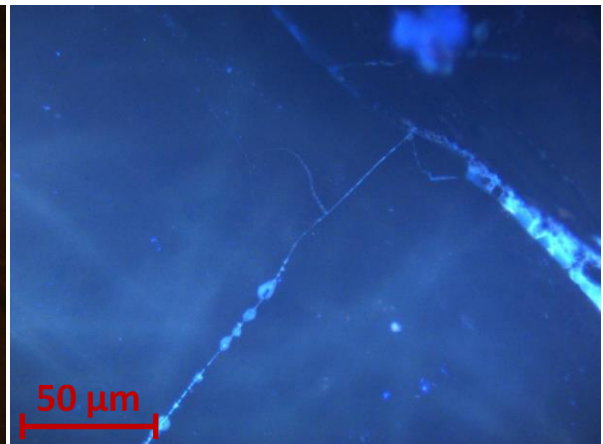


Microfotografía 6. Vitrinita no fluorescente en etapa de expulsión de aceite y liptinita fluorescente observadas en microscopia óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.

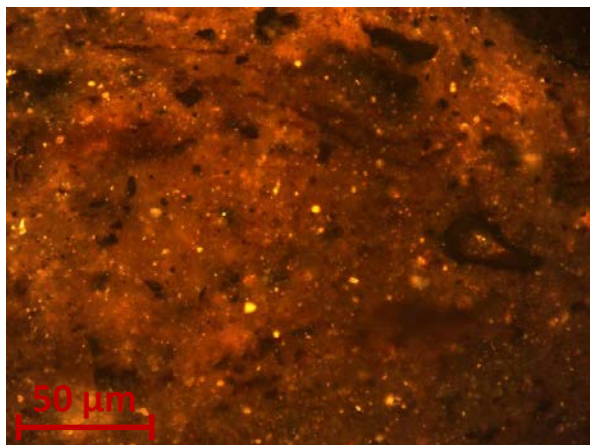
MUPO-01



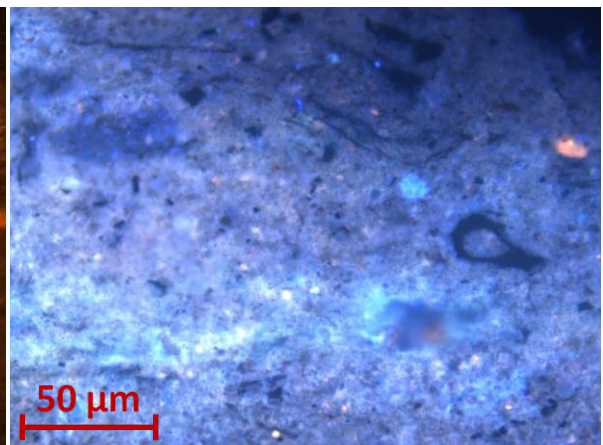
Microfotografia 1. Vitrinita y esporádica liptinita observadas en microscopia óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.



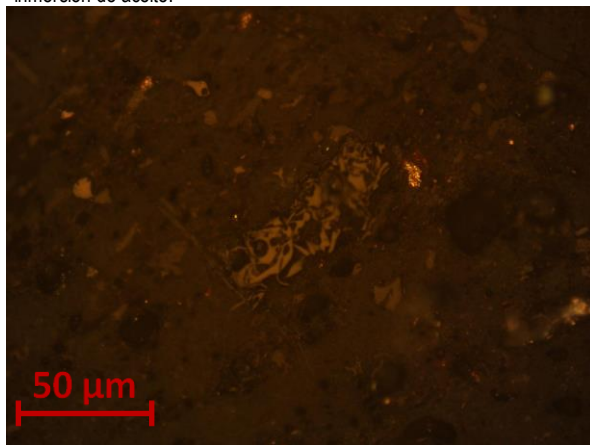
Microfotografia. 6 Vitrinita parcialmente fluorescente y liptinita fluorescente observadas en microscopia óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.



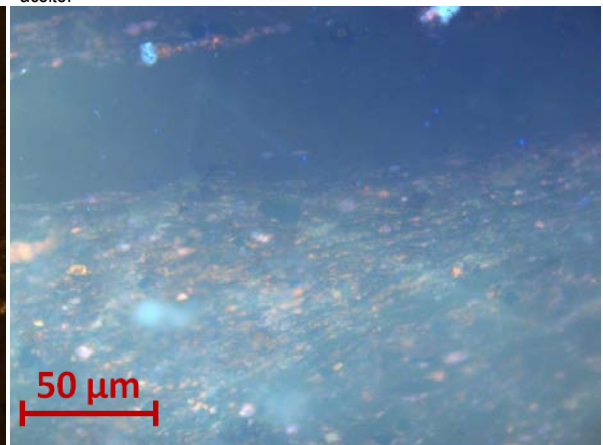
Microfotografia 3. Materia mineral y materia orgánica dispersa observadas en microscopia óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.



Microfotografia 4. Materia mineral y materia orgánica dispersa observadas en microscopia óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.

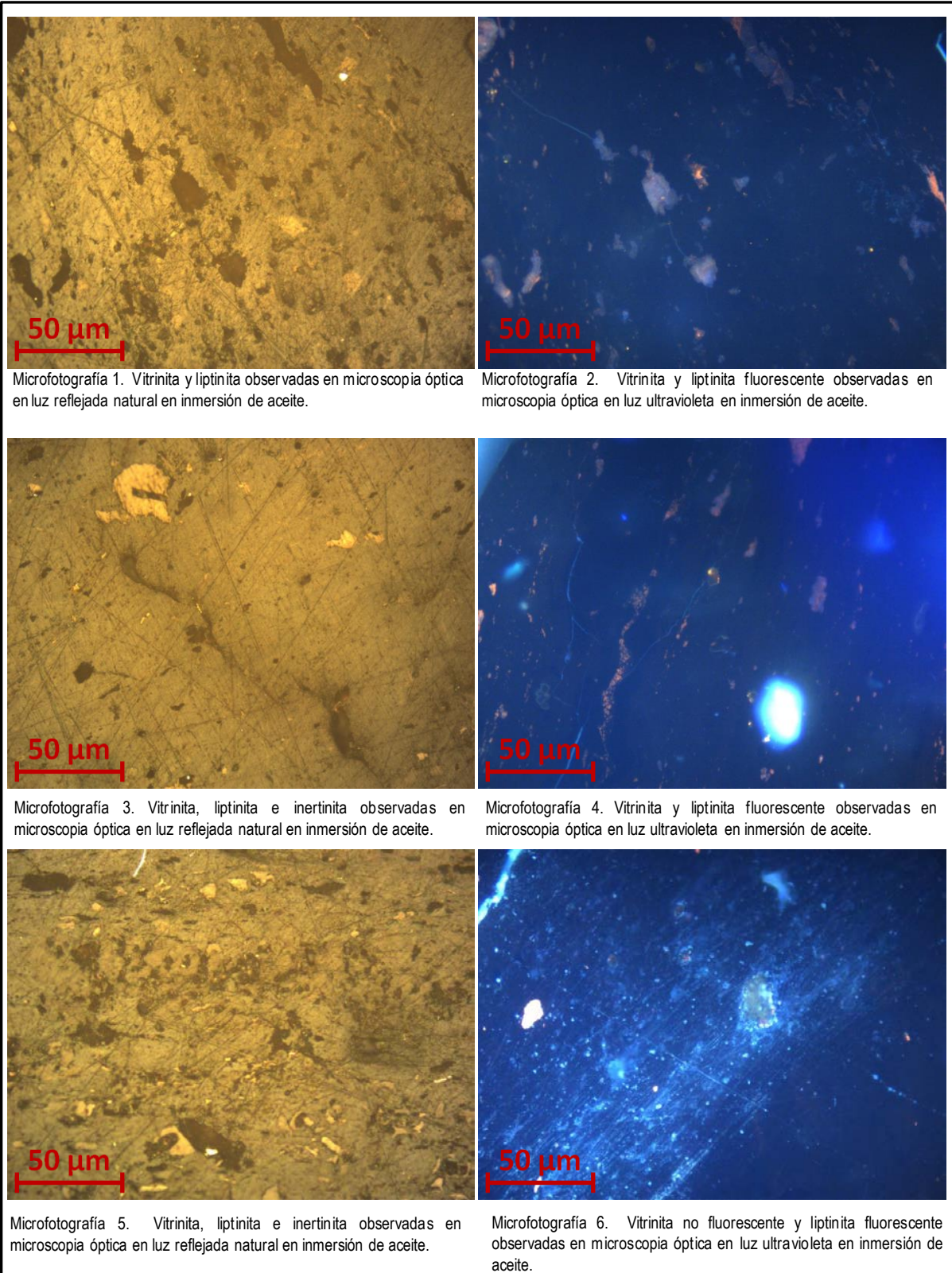


Microfotografia 5. Vitrinita e inertinita observadas en microscopia óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.

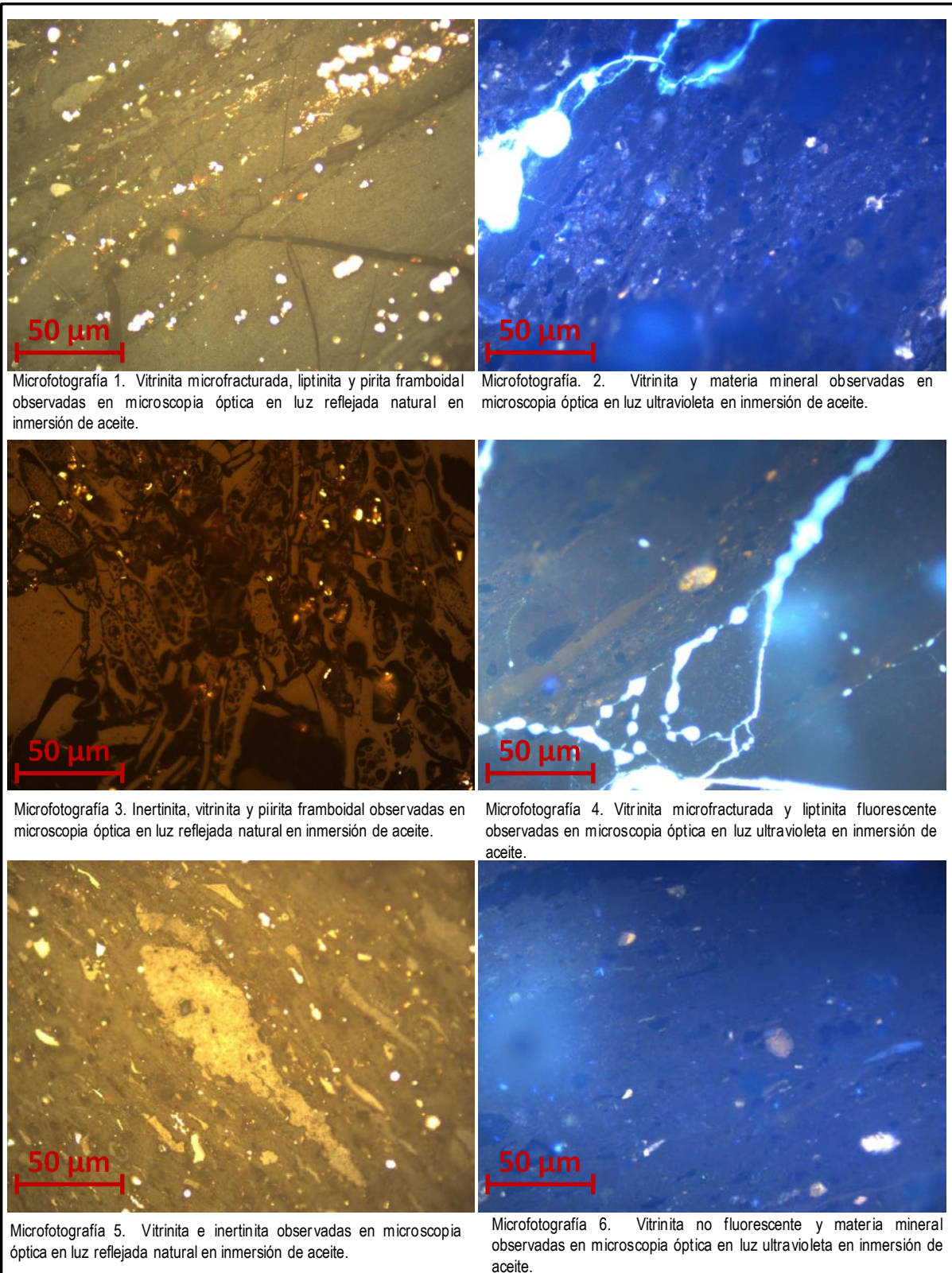


Microfotografia 6. Vitrinita no fluorescente y liptinita fluorescente observadas en microscopia óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.

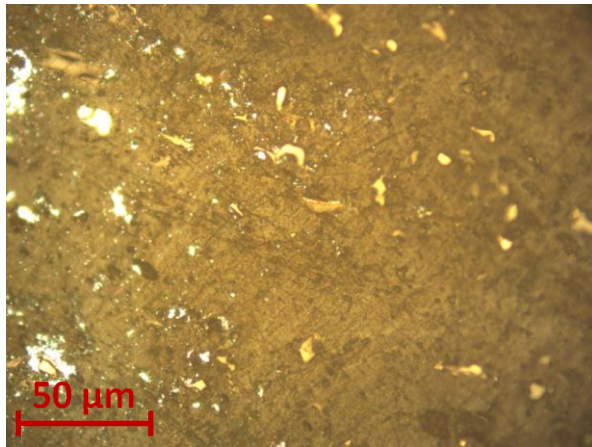
OAS-01



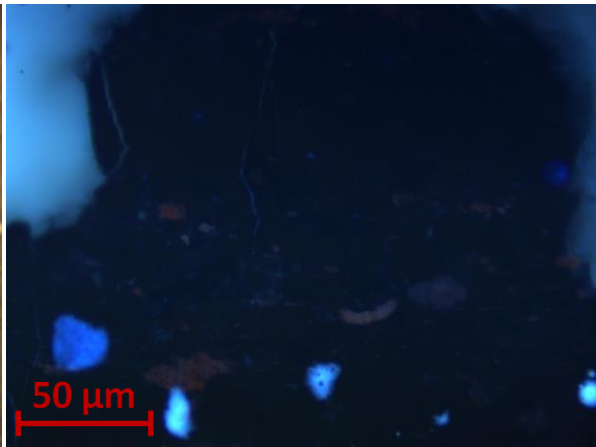
OBYOS-01



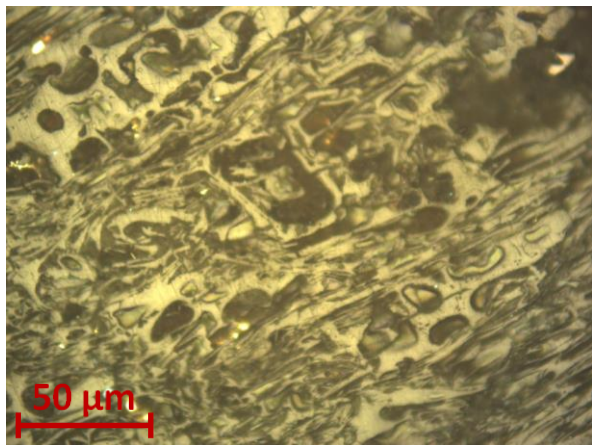
TITA-01



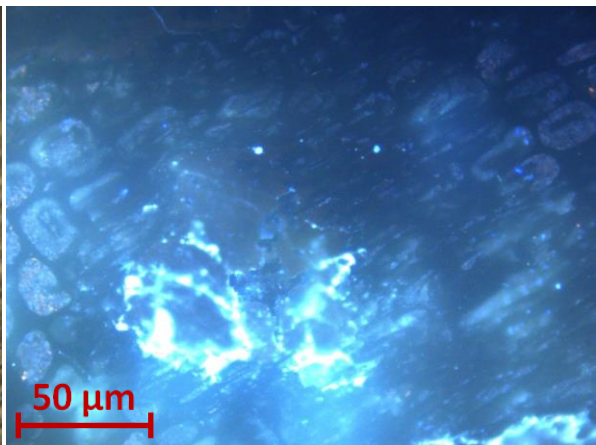
Microfotografía 1. Vitrinita e Inertinita observadas en microscopia óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.



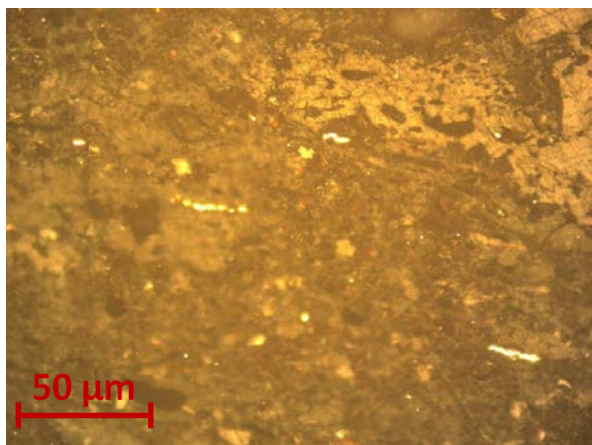
Microfotografía 2. Vitrinita y liptinita fluorescente observadas en microscopia óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.



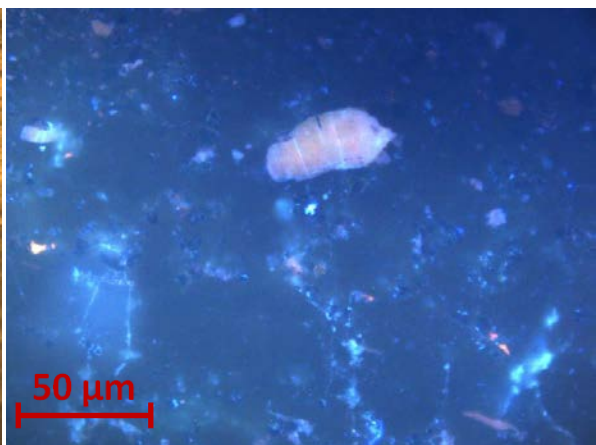
Microfotografía 3. Inertinita preservada observada en microscopia óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.



Microfotografía 4. Liptinita y vitrinita observadas en microscopia óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.



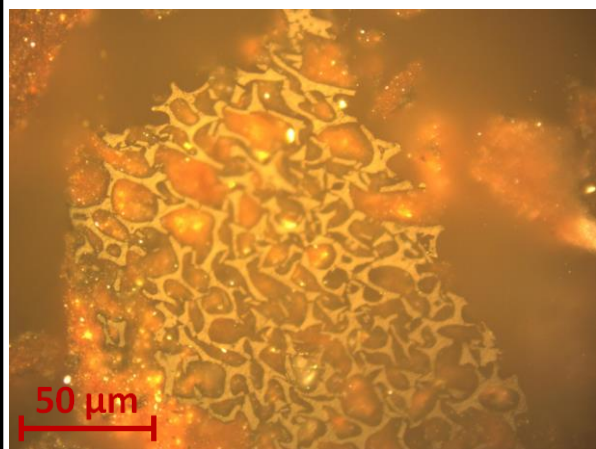
Microfotografía 5. Vitrinita inertinita observadas en microscopia óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.



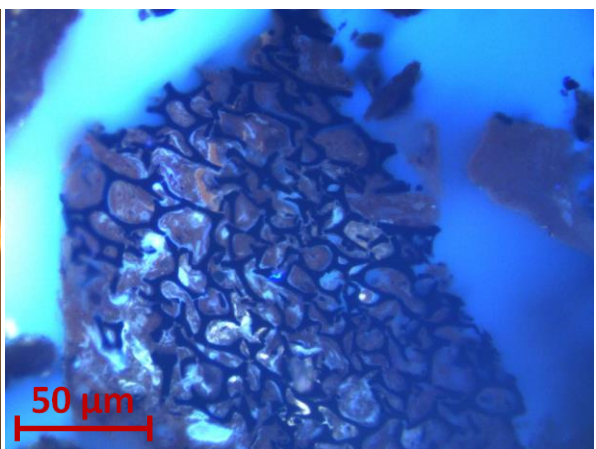
Microfotografía 6. Vitrinita no fluorescente, liptinita y materia mineral observadas en microscopia óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.

11.4.- FOTOGRAFIAS PETROGRAFICAS DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA

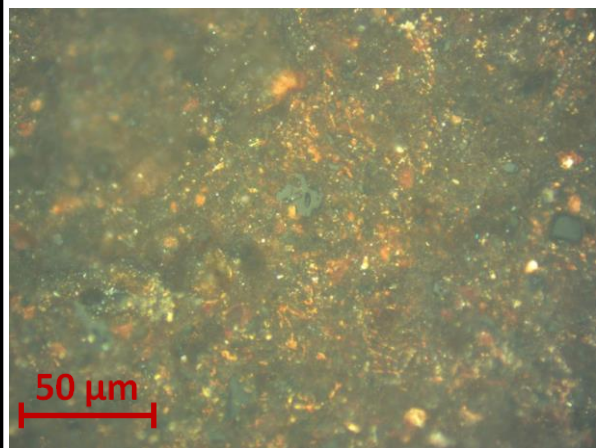
LAJ-01



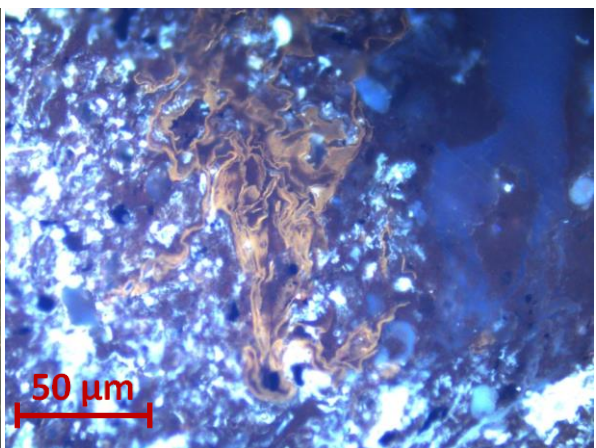
Microfotografía 1. Inertinita observada en microscopía óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.



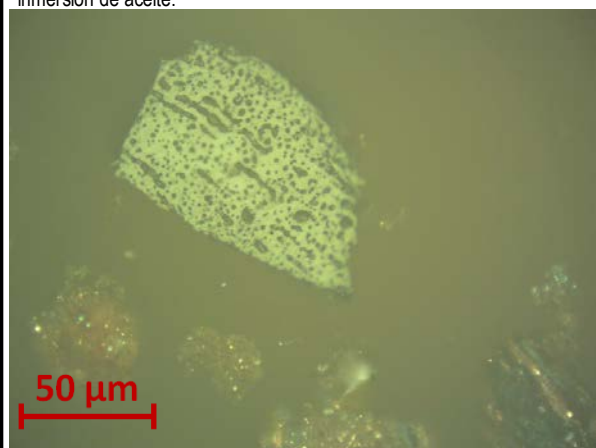
Microfotografía 2. Inertinita observada en microscopía óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.



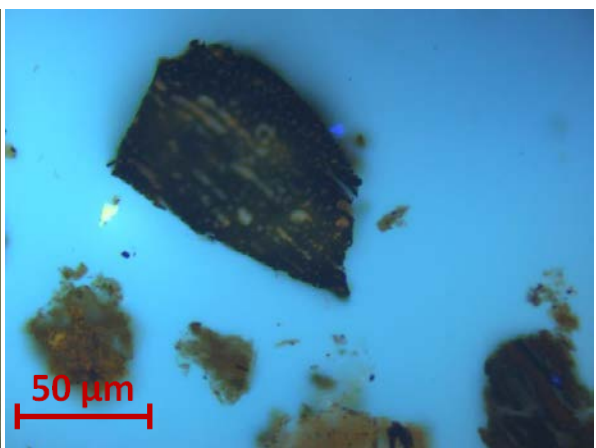
Microfotografía 3. Materia mineral y materia orgánica dispersa (vitrinita) observadas en microscopía óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.



Microfotografía 4. Materia mineral y liptinita fluorescente observadas en microscopía óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.

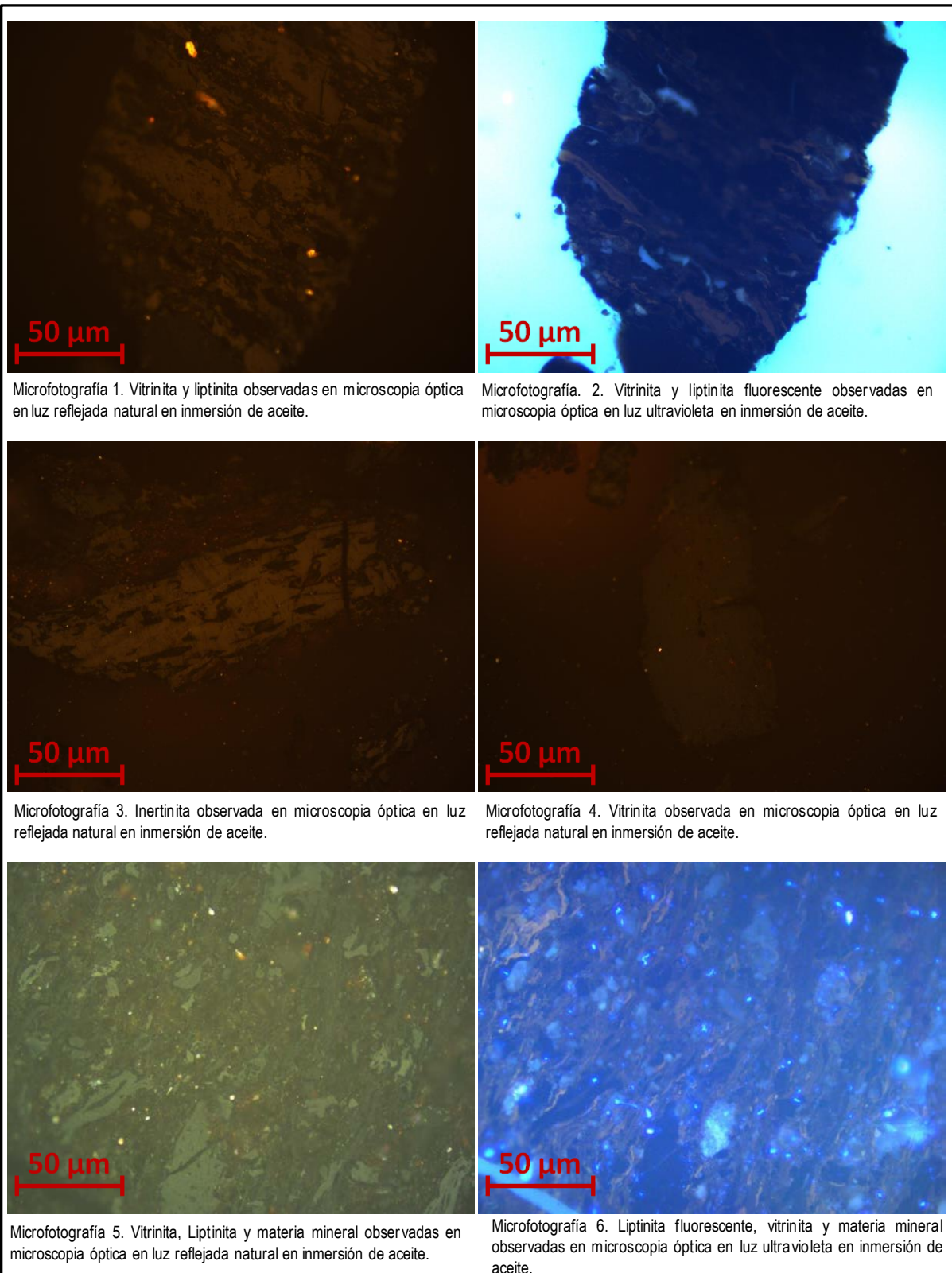


Microfotografía 5. Inertinita, liptinita y materia mineral observadas en microscopía óptica en luz reflejada natural en inmersión de aceite.

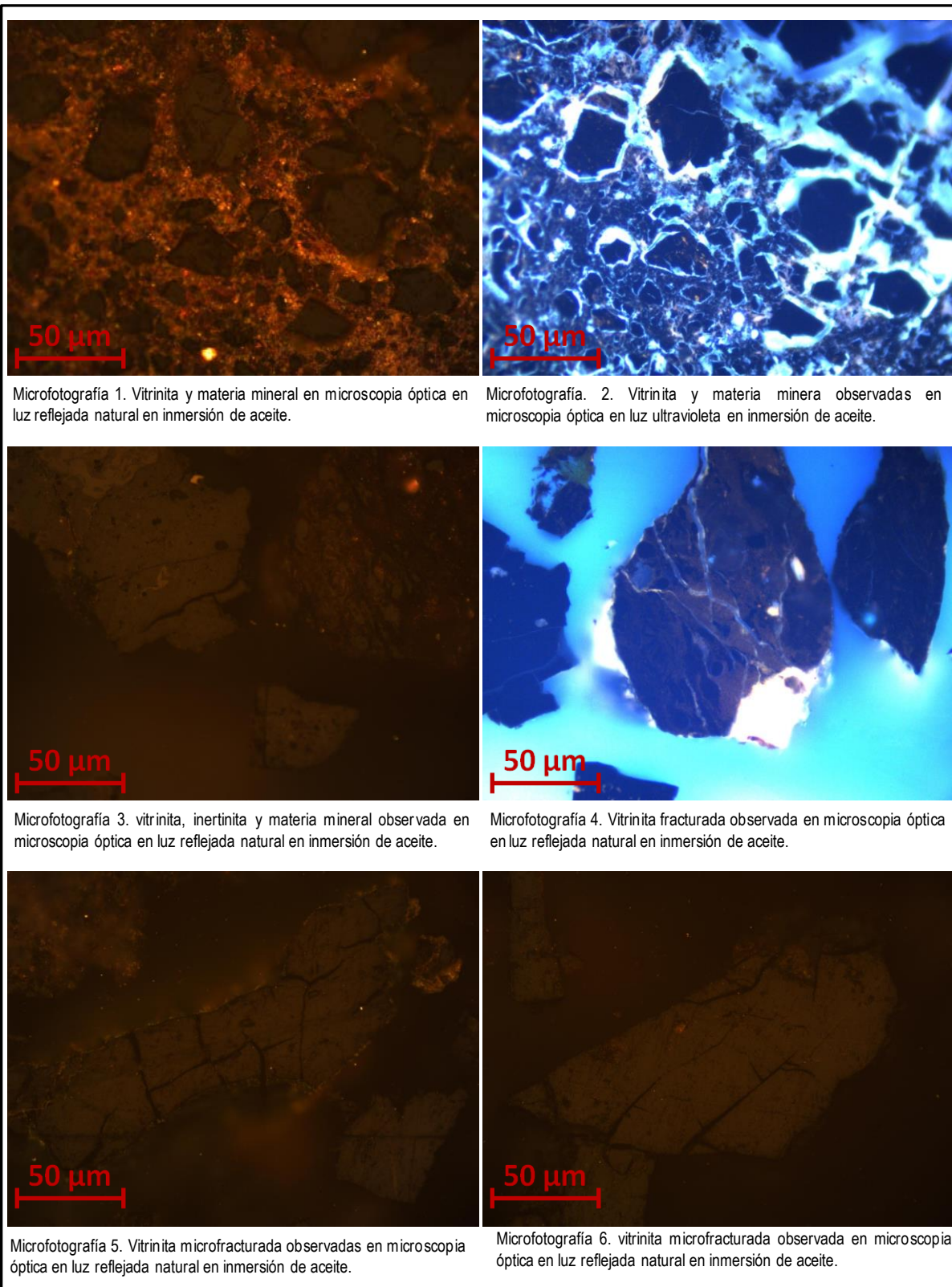


Microfotografía 6. Inertinita con liptinita fluorescente y materia mineral observadas en microscopía óptica en luz ultravioleta en inmersión de aceite.

JAS-07



ING-01



11.5.- PRESIONES DE ISOTERMAS DE LA CUENCA DE SABINAS

ESB-01

Tabla 41. Valores de presiones estabilizadas de adsorción (Muestra ESB-01).

ESB-01 SABINAS				
Adsorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Incremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	6.606785	2.445976	0.631659	2.62304
2	13.08191	7.020266	2.62304	7.20454
3	19.84625	13.2181	7.201985	13.40609
4	27.92519	20.84479	13.38678	21.0105
5	32.65347	27.23045	20.97037	27.40293
6	39.17272	33.85903	27.39737	34.03546
7	45.59727	40.51636	34.02193	40.67893
8	52.06898	47.08876	40.67453	47.27242
9	58.48001	53.71922	47.27114	53.91502

Tabla 42. Valores de presiones estabilizadas de desorción (Muestra ESB-01).

ESB-01 SABINAS				
Desorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Decremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	50.09091	51.60157	53.89398	51.19179
2	44.48622	47.48667	51.80224	47.67393
3	37.75412	41.92443	47.67566	42.10128
4	31.60648	36.11233	42.10842	36.29522
5	26.30332	30.65868	36.30154	30.84364
6	20.12412	24.9161	30.84559	25.09372
7	15.54954	19.94336	25.11995	20.14337
8	10.05474	14.84153	20.14254	15.03912
9	4.534515	9.787991	15.04506	9.977712
10	1.00969	5.770562	9.982747	5.94788
11	1.07325	3.755328	5.95037	3.931233

Tabla 43. Valores de presiones estabilizadas de adsorción (Muestra OAS-01).

OAS-01 SABINAS				
Adsorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Incremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	6.712104	2.141346	0.022588	2.331289
2	13.39821	6.64032	2.318144	6.797574
3	20.16019	12.7612	6.790443	12.93063
4	26.32079	19.34146	12.91831	19.49177
5	32.70514	26.08407	19.47245	26.23491
6	39.29784	32.90804	26.19531	33.09551
7	45.54316	39.59655	33.08687	39.75472
8	52.14488	46.32244	39.73654	46.49404
9	58.52866	52.92078	46.46886	53.10492
10	65.09882	59.57303	53.09488	59.76864

Tabla 44. Valores de presiones estabilizadas de desorción (Muestra OAS-01).

OAS-01 SABINAS				
Desorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Decremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	55.19349	57.17169	59.77428	57.37639
2	50.09316	53.30817	57.38045	53.5356
3	43.60285	48.09818	53.53499	48.30442
4	37.64252	42.54553	48.29675	42.71854
5	31.24258	36.59346	42.72764	36.76662
6	24.64087	30.39792	36.80766	30.56401
7	20.08279	25.13402	30.56822	25.29722
8	15.28727	20.18483	25.30346	20.36761
9	10.22604	15.33259	20.37558	15.51684
10	5.127298	10.5405	15.56576	10.73835
11	2.064301	6.775773	10.74932	6.937589
12	1.066083	4.377907	6.946442	4.540469

Tabla 45. Valores de presiones estabilizadas de adsorción (Muestra BALUARTE-01).

BALUARTE-01 SABINAS				
Adsorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Incremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	6.804912	2.508461	0.00210263	2.677094
2	13.10731	7.244037	2.674839	7.418637
3	19.62712	13.2959	7.415857	13.47282
4	26.2462	19.88064	13.45486	20.03997
5	32.99615	26.76867	20.03411	26.9319
6	39.11316	33.3236	26.90305	33.49131
7	45.71675	40.03053	33.49958	40.20222
8	52.16292	46.61345	40.18066	46.79297
9	58.68911	53.25068	46.78666	53.44609
10	65.28312	59.86122	53.44256	60.07825

Tabla 46. Valores de presiones estabilizadas de desorción (Muestra BALUARTE-01).

BALUARTE-01 SABINAS				
Desorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Decremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	55.28567	57.35411	60.08592	57.54961
2	50.29324	53.47706	57.5445	53.67387
3	43.72309	48.17089	53.67387	48.36318
4	37.93823	42.63627	48.3716	42.82172
5	31.39006	36.60135	42.82555	36.78
6	24.59728	30.2202	36.78188	30.39786
7	20.16207	24.95912	30.43649	25.12866
8	15.05956	19.82826	25.13144	20.01863
9	10.05264	14.8925	20.0208	15.07857
10	5.096262	10.07591	15.0815	10.25733
11	2.041494	6.279442	10.25959	6.450445
12	1.039221	3.935664	6.452188	4.102607

Tabla 47. Valores de presiones estabilizadas de adsorción (Muestra TITA-01).

TITA-01 SABINAS				
Adsorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Incremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	6.638948	2.267707	0.05838	2.453845
2	13.19965	6.976925	2.447969	7.167493
3	19.55927	13.00472	7.154943	13.1968
4	26.55863	20.06964	13.19748	20.24918
5	32.59185	26.80756	20.23618	26.98203
6	39.16858	33.61799	26.96504	33.79972
7	45.70135	40.52387	33.80513	40.70729
8	52.36037	47.27907	40.70752	47.47411
9	58.92563	54.03447	47.53363	54.24935
10	65.27091	60.66173	54.27685	60.88782

Tabla 48. Valores de presiones estabilizadas de desorción (Muestra TITA-01).

TITA-01 SABINAS				
Desorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Decremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	55.16074	57.33101	60.87572	57.5572
2	50.31748	53.21686	57.55953	53.44098
3	43.67387	47.69351	53.44715	47.89419
4	37.56474	41.87784	47.89937	42.07626
5	31.14169	35.8465	42.08257	36.01432
6	24.66773	29.63574	36.02184	29.79864
7	20.33303	24.58827	29.80112	24.74894
8	15.16142	19.55853	24.78982	19.77425
9	10.39537	14.87978	19.77883	15.05633
10	5.099944	10.056	15.08098	10.25312
11	2.184406	6.398683	10.27822	6.583907
12	1.032684	4.094977	6.59997	4.250896

Tabla 49. Valores de presiones estabilizadas de adsorción (Muestra MEZ-01).

MEZ-01 SABINAS				
Adsorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Incremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	6.513527	2.089551	0.1629875	2.275535
2	13.50949	6.9104	2.267299	7.099259
3	19.71522	12.96893	7.085957	13.13451
4	26.43295	19.83161	13.12286	20.0057
5	32.69856	26.64881	19.99014	26.82812
6	39.17704	33.54416	26.82797	33.73209
7	45.65138	40.42749	33.72931	40.61103
8	52.19786	47.16203	40.58593	47.35786
9	58.73777	53.93884	47.35996	54.15376
10	65.14823	60.57287	54.14467	60.80042

Tabla 50. Valores de presiones estabilizadas de desorción (Muestra MEZ-01).

MEZ-01 SABINAS				
Desorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Decremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	55.10194	57.33927	60.74684	57.57478
2	50.11308	53.08986	57.57478	53.31646
3	43.55232	47.53777	53.31917	47.74367
4	37.44263	41.71928	47.74186	41.92085
5	30.94593	35.61974	41.92303	35.82006
6	24.56347	29.53936	35.84576	29.73025
7	20.12525	24.43835	29.73686	24.62698
8	15.04984	19.46915	24.63179	19.68452
9	10.05256	14.64608	19.69609	14.88552
10	5.05448	10.05474	14.95443	10.25034
11	2.024173	6.423256	10.25936	6.607083
12	1.023872	4.160881	6.612937	4.345476

Tabla 51. Valores de presiones estabilizadas de adsorción (Muestra MUPO-01).

MUPO-01 SABINAS				
Adsorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Incremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	6.666753	2.402842	0.083158	2.591764
2	13.51766	7.346088	2.586616	7.531659
3	19.60593	13.39913	7.499646	13.5893
4	26.32455	20.12638	13.54534	20.29367
5	32.65385	26.94301	20.27939	27.08919
6	39.46805	34.01966	27.08039	34.19763
7	46.04196	40.97419	34.14006	41.12842
8	52.15916	47.51954	40.97887	47.69399
9	58.95043	54.32904	47.68445	54.51011
10	65.12456	60.81353	54.51011	61.02519

Tabla 52. Valores de presiones estabilizadas de desorción (Muestra MUPO-01).

MUPO-01 SABINAS				
Desorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Decremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	55.39351	57.50441	60.97642	57.69727
2	50.44542	53.23358	57.68465	53.42671
3	43.66785	47.54303	53.43835	47.72571
4	37.71748	41.7715	47.72931	41.94948
5	31.42331	35.78074	41.96166	35.95638
6	24.54662	29.40447	35.96074	29.57733
7	20.20378	24.30891	29.60588	24.47795
8	15.42861	19.52021	24.50636	19.70729
9	10.26523	14.66826	19.72089	14.87943
10	5.200623	9.929832	14.89281	10.13582
11	2.097629	6.264789	10.14694	6.430275
12	1.197091	4.02152	6.438015	4.186276

Tabla 53. Valores de presiones estabilizadas de adsorción (Muestra OBAY-01).

OBAY-01 SABINAS				
Adsorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Incremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	6.59106	2.672377	0.02870933	2.856764
2	13.55891	7.934681	2.847559	8.123971
3	19.57422	13.98203	8.103606	14.17913
4	26.78802	20.93027	14.16117	21.10684
5	32.33429	27.34937	21.10759	27.52662
6	39.57044	34.36346	27.51745	34.55112
7	45.61925	40.89942	34.46703	41.09069
8	52.21026	47.54528	41.06146	47.74577
9	58.70583	54.19491	47.74344	54.42339
10	65.14523	60.73989	54.40077	60.9683

Tabla 54. Valores de presiones estabilizadas de desorción (Muestra OBAY-01).

OBAY-01 SABINAS				
Desorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Decremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	55.28736	57.43001	60.91998	57.66323
2	50.19593	53.11785	57.66744	53.34855
3	43.68288	47.54923	53.35652	47.75659
4	37.61227	41.72228	47.76058	41.92551
5	31.11144	35.58611	41.92927	35.78407
6	24.5366	29.2801	35.78677	29.47235
7	20.04766	24.07689	29.48279	24.26507
8	15.05116	19.06994	24.27679	19.28068
9	10.03426	14.23137	19.28789	14.43636
10	5.033532	9.436938	14.44869	9.637144
11	2.018819	5.753916	9.642103	5.941094
12	1.027246	3.565994	5.944754	3.72535

11.6.-PRESIONES DE ISOTERMAS DE LA CUENCA DE CHIHUAHUA
ING-01
Tabla 55. Valores de presiones estabilizadas de adsorción (Muestra ING-01).

ING-01 CHIHUAHUA				
Adsorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Incremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	6.672783	3.493026	0.441964	3.691046
2	14.25275	8.951917	3.691346	9.153342
3	19.69923	14.40543	9.150863	14.60837
4	26.36287	20.49216	14.60357	20.67297
5	32.57551	26.62664	20.64055	26.80596
6	39.63619	33.27645	26.81189	33.45697
7	45.41823	39.46391	33.46238	39.65335
8	52.42349	46.05567	39.63689	46.24567
9	58.43943	52.35079	46.20126	52.57265
10	65.31243	58.94048	52.58626	59.17129

Tabla 56. Valores de presiones estabilizadas de desorción (Muestra ING-01).

ING-01 CHIHUAHUA				
Desorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Decremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	55.07056	56.96673	59.15889	57.19724
2	50.33626	53.65835	57.13667	53.88496
3	43.64794	48.62722	53.89909	48.84608
4	37.60513	43.09749	48.85134	43.2965
5	31.23225	37.14242	43.29635	37.33887
6	24.55107	30.85087	37.33324	31.0391
7	20.21975	25.53907	31.04661	25.72714
8	15.25389	20.38775	25.72947	20.59666
9	10.14687	15.27929	20.60155	15.48745
10	5.110822	10.21152	15.49271	10.41311
11	2.062009	6.144853	10.41732	6.337137
12	1.037718	3.604583	6.353331	3.791525

Tabla 57. Valores de presiones estabilizadas de adsorción (Muestra JAS-07).

JAS-07 CHIHUAHUA				
Adsorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Incremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	6.548527	3.163936	-0.00624	3.352506
2	13.51217	8.342282	3.348838	8.532172
3	19.79042	14.08245	8.528039	14.27517
4	26.87369	20.50418	14.25398	20.67887
5	32.08555	26.32004	20.67497	26.49387
6	39.19244	32.7925	26.48861	32.96941
7	45.59088	39.22231	32.96213	39.39957
8	52.07424	45.67937	39.39732	45.86633
9	59.15052	52.42161	45.85573	52.903
10	65.49654	58.98989	52.6197	59.20736

Tabla 58. Valores de presiones estabilizadas de desorción (Muestra JAS-07).

JAS-07 CHIHUAHUA				
Desorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Decremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	55.05121	57.02797	59.19309	57.22324
2	50.50403	53.78385	57.22467	53.97055
3	43.59177	48.72961	53.97498	48.90748
4	37.58353	43.19818	48.88644	43.36895
5	31.38593	37.37594	43.37691	37.54192
6	24.69084	31.13699	37.56266	31.30249
7	20.32946	25.81392	31.30858	25.97791
8	20.28174	23.07911	25.98091	23.24133
9	11.16285	17.20051	23.24712	17.38831
10	5.121962	11.28301	17.39522	11.45917
11	2.082919	6.733597	11.46518	6.926573
12	1.00572	3.911974	6.930721	4.105913

Tabla 59. Valores de presiones estabilizadas de adsorción (Muestra LAJ-01).

LAJ-01 CHIHUAHUA				
Adsorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Incremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	6.540204	3.382164	0.0200764	3.578024
2	13.40413	8.706729	3.575191	8.901449
3	19.90307	14.6596	8.897391	14.85629
4	26.34465	20.89589	14.85952	21.07069
5	32.59298	27.10965	21.07235	27.28427
6	39.15205	33.51147	27.28014	33.69496
7	45.48943	39.90484	33.68595	40.09071
8	52.33219	46.54112	40.08845	46.73128
9	58.521772	52.88189	46.73346	53.09771
10	65.41958	59.56082	53.08554	59.77736

Tabla 60. Valores de presiones estabilizadas de desorción (Muestra LAJ-01).

LAJ-01 CHIHUAHUA				
Desorción	Celda de Referencia		Celda de la Muestra	
Decremento	Pi bar	Pf bar	Pi bar	Pf bar
1	55.76211	57.53259	59.74753	57.76198
2	50.47754	53.81372	57.77114	54.04359
3	43.77174	48.52615	54.05239	48.74764
4	37.59574	42.78299	48.74426	42.98329
5	31.32543	36.76705	42.9781	36.96456
6	24.60217	30.39454	36.94578	30.56063
7	20.25112	25.08405	30.56567	25.24544
8	15.37612	19.98761	25.24935	20.1718
9	10.34663	14.94041	20.17591	15.12291
10	5.141858	9.814424	15.12441	9.99199
11	2.028268	5.7939789	9.994245	5.907157
12	1.038064	3.282819	5.920225	3.447612

12.- PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES

12.- PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES

A continuación se presenta la lista de publicaciones y comunicaciones realizadas durante el desarrollo de este trabajo científico.

12.1.- PUBLICACIONES

1.- Caracterización de muestras de carbón y esquistos de gas para desarrollo de pruebas de adsorción – desorción de CO₂ y CH₄ en las cuencas de Sabinas Coahuila Y Chihuahua México. Enciso Cárdenas J.J. et al (2012) Muframex, II Simposio de boursiers CONACYT 2012.

2.- Distribución del gas metano (CBM y *Shale gas*) en las cuencas de Sabinas y Chihuahua, México. Francisco de la O Burrola, et al (2014) “Revista Internacional de Investigacion e Inovacion Tecnologica” RIIIT, ISSN: 2007-9753.

3.- Estudio de las propiedades de adsorción/desorción en reservorios no convencionales, Cuenca de Sabinas Mexico. Enciso Cárdenas J.J. et al (2015) “Revista Internacional de Investigacion e Inovacion Tecnologica” RIIIT, ISSN: 2007-9753.

12.2.- COMUNICACIONES

1.- Caracterización de muestras de carbón y esquistos de gas para desarrollo de pruebas de adsorción – desorción de CO₂ y CH₄ en las cuencas de Sabinas Coahuila Y Chihuahua México. Enciso Cárdenas J.J. et al (2012) Muframex, II Simposio de boursiers CONACYT 2012

2.-Study of gas adsorption-desorption properties in unconventional reservoirs of México. Enciso Cardenas J.J. et al (2014) International congress of Latin American Association of Organic Geochemistry ALAGO 2014

3.- Potencial de adsorción/desorción de gases en reservorios no convencionales en México, cuenca de Sabinas y cuenca de Chihuahua. Enciso Cardenas et al (2015). Congreso Mexicano del Petroleo, CMP-2015

RESUME

L'objectif principal de cette recherche a été de réaliser une étude des propriétés d'adsorption/désorption du gaz dans les réservoirs non conventionnels situés dans la partie nord-est du Mexique. Nous avons commencée par un revue de la littérature concernant a l'exploration de gaz, reprenant des recherches existantes sur le Bassin de Sabinas et le Bassin de Chihuahua (Camacho Ortegón 2009, De la O Burrola, 2013) afin de comprendre leur comportement du point de vue de réservoirs non conventionnels. Ces auteurs proposent des modèles qui décrivent l'histoire thermomécanique du bassin de Sabinas, des événements géologiques qui définissent le comportement du système pétrolier, son évolution et sa relation avec la production d'hydrocarbures.

Nous avons réalisé une campagne d'échantillonnage en collaboration avec le Servicio Geológico Mexicano (SGM) au Mexique. Ils nous ont proposé un total de 50 échantillons répartis entre le Bassin de Sabinas et Chihuahua pour leur caractérisation. Cette caractérisation générale inclus: (1) Analyse immédiate ou primaire de l'humidité et de cendre (2) Analyse élémentaire pour déterminer (C, H, O, N, et S), (3) Analyse pétrographique pour déterminer le type de matière organique (4) Pyrolyse Rock-Eval®6 afin de connaître son potentiel pétrolier. Toutes ces analyses nous ont permis de sélectionner 10 échantillons entre les deux bassins de l'étude, afin de développer nous essais d'expérimentation d'adsorption/désorption de gaz et interpréter ainsi par les courbes de Langmuir les paramètres affectant le processus d'adsorption du CH₄ et CO₂.

Pour le Bassin de Sabinas, ont été mesurés des capacités de stockage de gaz méthane à partir de 202.11 scf/tonne (7.07 m³/tonne) à 364,76 scf/tonne (10.47 m³/tonne), alors que pour le Bassin du Chihuahua les capacités de sorption sont plus faibles, variant de 0,84 scf/tonne (0.023 m³/tonne) à 3,48 scf/tonne (0.084 m³/tonne). Ces résultats nous ont permis d'apporter une interprétation des caractéristiques physiques et chimiques qui influent sur la capacité de stockage de gaz dans le kérogène des roches sédimentaires de type Shale gas. Nous avons trouvé que dans les bassins étudiés l'adsorption de gaz augmente avec le rang/maturité des matières organiques sédimentaires. Nous avons également étudiée l'influence de la composition Macérale sur les processus de sorption et nous avons vérifié que la capacité de stockage de gaz, est étroitement liée à la teneur en vitrinite. Cela nous conduit à prendre en considération les publications de certains auteurs (Chalmers et Bustin, 2008; Zhang et al, 2012) qui ont vérifié dans leurs travaux que les augmentations de la capacité d'adsorption sur la base du COT sont dans l'ordre suivant: le type I < Type II < type III. Cela a été attribué à la capacité d'adsorption précoce de la vitrinite par rapport aux autres types de macéraux.

À cet égard, en effectuant une observation approfondie sur les modèles cinétiques principalement sur les facteurs d'adsorption (*W*) proposé par la dernière version du logiciel PetroMod (type I, *W* = 0,80), (Type II *W* = 0,75) et (Type III *W* = 0,68), a été constaté un écart par rapport à la littérature rapporté par (Chalmers et Bustin, 2008; Zhang et al, 2012). Nous avons pris en compte en conséquence nous résultats de gaz d'adsorption/désorption pour effectuer le calcul du facteur (*W*) et construire et proposer un nouveau modèle cinétique pour nous bassins avec la simulation du Software PetroMod, en prenant en compte l'adsorption.

Le nouveau modèle cinétique nous a permis de proposer un re-ajustement et optimisation à la modélisation géochimique du Bassin de Sabinas, et réaliser ainsi au même temps une comparaison de l'effet des facteurs d'adsorption au moment de la production d'hydrocarbures et de l'expulsion. Ce modèle cinétique avec le nouveau Factor (*W*), prend en compte la quantité d'hydrocarbures adsorbés par les matières organiques de la roche avec un comportement pétrolier non conventionnel, que se traduit par des variations importantes dans bilan d'expulsion des hydrocarbures du kérogène.

Les résultats obtenus a partir de l'analyse et la construction d'un modèle cinétique appliquée dans notre étude a permis d'établir un certain nombre de nouvelles informations sur le comportement cinétique du kérogène du Bassin Sabinas, lesquelles peuvent être divisés principalement en deux parties.

1. Les propriétés d'adsorption/désorption de gaz, les plus importantes qui affectant la capacité de sorption de gaz des échantillons de charbon et de *Shale gas* sont : maturité/rang, Composition macérale et le contenu de la matière minérale. Ces résultats de l'analyse pétrographique montrent en particulier une capacité de sorption élevée de méthane dans des échantillons de charbon lorsque le %PRV augmente. La teneur en vitrinite est également un paramètre important en termes de capacité de stockage de gaz par rapport aux autres macéraux, en raison de sa structure microporeuse. Dans cette étude, il a été constaté que la quantité de gaz adsorbée qui augmente avec la teneur en vitrinite, peut diminuer aussi avec des teneurs en inertinite élevées. Finalement l'augmentation de la teneur en matière minérale produit aussi une diminution de la capacité de sorption de gaz dans le charbon.

2. Le nouveau modèle cinétique proposé dans notre recherche a permis un réalignement dans le bilan de l'expulsion des hydrocarbures des roches mères de nous bassins. L'analyse comparative de la cinétique du modèle avec un facteur (*W*) = 0,92 proposé par les résultats de notre étude et celui proposé par le même modèle cinétique standard utilisant un facteur (*W*) = 0,68 proposée par le logiciel PetroMod pour le kérogène du type III, nous a permis d'observer des variations importantes de genèse et migration du pétrole lors du remplissage des roches réservoirs conventionnelles.

ABSTRACT

The main objective of this research was to conduct a study of the gas adsorption/desorption properties in unconventional reservoirs located in the north-eastern Mexico. For this, previously was carried a literature review concerning gas exploration retaking existing research works in Sabinas Basin and Chihuahua Basin (Camacho Ortégón 2009, De la O Burrola, 2013), in order to understand their behavior from the viewpoint of unconventional reservoirs. The works of these authors include models that describe the thermomechanical history of the Sabinas Basin, geological events that define the behavior of the petroleum system, its evolution and its relationship with hydrocarbon generation.

To continue with the development of this project, in 2012 a sampling campaign was performed in charge of the Servicio Geológico Mexicano (SGM), providing a total of 50 samples divided between the Sabinas Basin and the Chihuahua Basin, for their characterization. The general characterization included: (1) immediate or primary moisture and ash analysis (2) elemental analysis (C, H, O, N, and S) for determining, (3) petrographic analysis to determine the organic matter type (4) Rock-Eval®6 Pyrolysis, to know its oil potential generation. Together, these analyzes allowed us to evaluate and select 10 samples divided between the study basins, to develop adsorption/desorption tests and interpretation of parameters affecting the adsorption process.

For the Sabinas Basin, there were observed storage capacities of methane gas of 202.11 scf/ton (7.07m³/ton) to 364.76 scf/ton (10.47m³/ton), whereas for the Chihuahua basin there were presented lower capacities of sorption, with a rank from 0.84 scf/ton (0.023m³/ton) to 3.48 scf/ton (0.084m³/ton). The tests results of adsorption/desorption let us carry out an interpretation of the physical and chemical characteristics of the samples, that influencing in the storage capacity of gas in the kerogen. Anticipating as a general conclusion that, the gas adsorption increases with the rank/maturity. Also, it was studied the influence of the maceral composition in the process of sorption and, it was verified that the capacity of gas storage is closely related to the vitrinite content. Which led us to return to the statements of some authors (Chalmers y Bustin, 2008; Zhang et al, 2012) who verified that the capacity of adsorption on base to COT increases in the next order: type I < type II < type III. This was attributed to the greater capacity of adsorption of the vitrinite in comparison with other macerals types.

In this regard, and carrying out a thorough observation to the kinetic models, and mainly in the adsorption factors (W) proposed by the most recent version of the Software PetroMod (Type I, W=0.80), (Type II W=0.75) and (Type III W=0.68), it was found a discrepancy regarded to the bibliography reported by (Chalmers y Bustin, 2008; Zhang et al, 2012). In this context, the results of adsorption/desorption gas of this research were retaken to make the calculation of the adsorption factor (W) to build and propose a new kinetic model applicable to the simulation process of the Software PetroMod for the hydrocarbons generation, taking into account the adsorption of the hydrocarbons produced.

The new kinetic model allowed us propose a readjust to the geochemical modeling for the Sabinas basin, comparing at the same time the effect and the influence of the adsorption factors at the moment of the generation and expulsion of hydrocarbons. This kinetic model through the Factor (W) results important, since it takes the amount of adsorbed hydrocarbons into the source rock, this factor evidently induces a control on the behavior of unconventional character for the source rock, thus producing a change into the expulsion balance of the hydrocarbons from the kerogen.

The results obtained from the methodology, implemented analysis and kinetic model building used in this research allowed to establish a number of new contributions for Sabinas Basin kerogens, with which can be divided mainly into two parts:

1.- For the adsorption/desorption gas, were studied the physical-chemical variables which affect the ability of sorption gas in Coal and Shale gas samples (Maturity/range, maceral composition and mineral matter content). Based on the results of organic petrography analysis was possible to observe and verify that existing a higher sorption capacity of methane in coal samples when the range/maturity increases. Vitrinite content is another important parameter in terms of gas storage capacity when compared with other macerals, due to its microporous structure. In this research it was verified that the amount of gas adsorbed increases with increasing vitrinite content, however, are produced lower gas adsorption curves in samples containing more inertinite. It was also verified that the increase in the content of mineral matter involves a decrease in the sorption capacity of gas in the coal.

2.- On the other hand the new kinetic model proposed in this work and their implementation in the simulation process to Sabinas Basin, allowed a readjustment in the balance of hydrocarbon expulsion of the source rock. To really know the effect of the kinetic model for the simulation process, was performed a comparative analysis from the kinetic model with a Factor (W) = 0.92 proposed in this work with respect the same kinetic model using a Factor (W) = 0.68 as standard parameter proposed by the Software PetroMod for kerogen type III, this allowed us to observe the changes generated from your application. The observations on the variation of some parameters indicate that the model is highly sensitive to factor (W) at time of the hydrocarbons expulsion. This obviously induces changes in the expectation of hydrocarbon migration and charging of reservoirs, as been demonstrated in this work.