

Análisis de modelos de adsorción tipo Langmuir aplicables a formaciones de shale gas

Richard Manuel Barrios Mejía

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero de petróleos.

Director:

Olga Patricia Ortiz. Ph. D en Ingeniería de procesos.

Codirector:

Jhon Michael Antony Florez Roa. Ingeniero de petróleos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de ingeniería fisicoquímicas

Escuela de petróleos

Bucaramanga

2021

Agradecimiento

Agradezco primeramente a Dios, quien me acompañó durante este hermoso proceso de formación, agradezco a mis Padres, IVAN BARRIOS LÓPEZ y YOMAIRA MEJÍA MACEA, que lucharon incansablemente todos estos años por darme todo su apoyo tanto moral como económico, siempre estaban sus lindas palabras que me llenaron de mucha fortaleza y motivación para seguir adelante con mis sueños, agradezco a mi abuela ELIZABETH MACEA RAMOS, Quien también estuvo allí con migo, brindándome su apoyo incondicional hasta el último momento y por ultimo agradezco a todos mis familiares y amigos que siempre creyeron en mí y en todo el proceso me apoyaron con buenos consejos.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	9
1. Planteamiento del problema	10
2. Justificación del proyecto.....	10
3. Objetivos	11
3.1. Objetivo General	11
3.2. Objetivos Específicos.....	11
4. Marco teórico	12
4.1. Geología de los sistemas Shale gas	12
4.2. Geoquímica Orgánica.....	15
4.2.1. Materia orgánica.....	16
4.2.2. Tipo de kerógeno.....	17
4.2.3. Madurez térmica.....	19
4.2.4. Propiedades geoquímicas	21
4.3. Mineralogía	23
4.4. Petrofísica.....	24
4.5. Mecánica de la Roca	26
4.6. Mecanismo de almacenamiento de gas	28
5. Modelos analíticos.....	29
5.1. Modelo analítico de Li, et al., (2016.a)	30
5.2. Modelo analítico de Li, et al., (2016.b).....	30
5.3. Modelo analítico de Chen, et al., (2017)	31
5.4. Modelo analítico de Zou & Rezaee (2019)	33

6.	Resultados	34
6.1.	Pruebas experimentales	34
6.2.	Análisis de los modelos analíticos	35
6.3.	Análisis de los modelos analíticos a contenido de TOC inferior a 3,03	43
6.4.	Análisis de los modelos analíticos a bajo contenido de TOC y alta temperatura	47
7.	Análisis de resultados	48
8.	Conclusiones	50
9.	Recomendaciones	51
	Referencias Bibliográficas	52

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Pruebas experimentales para análisis de los modelos analíticos	35
Tabla 2. Valores de adsorción de los distintos modelos analíticos.....	36
Tabla 3. Pruebas experimentales para análisis de los modelos analíticos de Li, et al., (2016.a) y Chen, et al., (2017).....	43
Tabla 4. Pruebas experimentales para análisis de los modelos analíticos de Li, et al., (2016.a) y Chen, et al., (2017) variando la temperatura.....	47

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Distribución mundial de los yacimientos tipo shale.....	13
Figura 2. Correlación volumen adsorbido estimado contra calculado para el modelo analítico de Li et al., (2016).....	32
Figura 3. Error del modelo Zou & Rezaee (2019) en función del TOC.	37
Figura 4. Grafica error experimental y calculado para Zou & Rezaee (2019).	38
Figura 5. Error del modelo Chen, et al., (2017) en función del TOC.	39
Figura 6. Grafica error experimental y calculado para Chen, et al., (2017)	39
Figura 7. Error del modelo Li, et al., (2016.b) en función del TOC.....	40
Figura 8. Grafica error experimental y calculado para Li, et al., (2016.b)	41
Figura 9. Error del modelo Li, et al., (2016.a) en función del TOC.	42
Figura 10. Grafica error experimental y calculado para Li, et al., (2016.a)	42
Figura 11. Grafica error experimental y calculado para Chen, et al., (2017) cuando $TOC < 3$	45
Figura 12. Grafica error para las muestras en Chen, et al., (2017)	45
Figura 13. Grafica error experimental y calculado para Li, et al., (2016.a) cuando $TOC < 3$	46
Figura 14. Grafica error para las muestras en Li, et al., (2016.a)	46
Figura 15. Grafica error para las muestras en Li, et al., (2016.a) y Chen, et al., (2017).	48

Resumen

Título: Análisis de modelos de adsorción tipo Langmuir aplicables a formaciones de shale gas *

Autor: Richard Manuel Barrios Mejía **

Palabras claves: Shale gas, metano, TOC, modelo analítico.

Descripción:

La presente investigación parte del problema de determinar qué modelo analítico es más preciso para determinar la adsorción de metano en formaciones tipo shale y en qué condiciones, para ello se seleccionan los realizados por (Li, et al., 2016a) (Li, et al., 2016b), (Xing, y otros, 2018), (Chen, Jiang, Zhang, & Liu, 2017) y (Zou & Rezaee, 2019), los cuales tienen un común denominador: parten de la ecuación general de Langmuir para adsorción física. Posterior a ello se analiza las variables que cada modelo utiliza, mostrando la participación del TOC, la madurez térmica, la temperatura, la presión y el contenido de material inorgánico. Luego se realiza un análisis de la adsorción de metano para 16 pruebas experimentales, concluyendo que a alto contenido de TOC (superior al 3.03%) El modelo analítico de (Li, et al., 2016b) es el más apto, sin embargo, esto es debido al uso del volumen de Langmuir como parámetro de entrada, lo cual podría indicar el poco impacto de la materia inorgánica en la presión de Langmuir.

El modelo analítico de (Li, y otros, 2016) no tiene presente la madurez térmica, esto podría indicar que la reflectancia de la vitrinita es una variable que afecta mayormente al volumen de Langmuir que a la presión de Langmuir, pues se tiene al volumen de Langmuir como parámetro de entrada y es bastante exacto para alto contenido de TOC. El modelo de (Li, et al., 2016a) es el mejor para representar la adsorción de metano cuando el contenido de TOC es inferior a 3,03, esto se debe al incluir material inorgánico en el cálculo de la adsorción de metano a dicha condición.

* Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero de petróleo.

** Facultad de Ingeniería Físicoquímica. Escuela de ingenierías de petróleos. Directora: Ph. D. Olga Patricia Ortiz.

Abstract

Title: Analysis of Langmuir type adsorption models applicable to shale gas formations *

Author: Richard Manuel Barrios Mejia **

Key word: Shale gas, methane, TOC, analytic model.

Description:

The present research starts from the problem of determining which analytical model is more accurate to determine the adsorption of methane in shale-type formations and under what conditions, for this, those carried out by (Li, et al., 2016a) (Li, et al., 2016b), (Xing, and others, 2018), (Chen, Jiang, Zhang, & Liu, 2017) and (Zou & Rezaee, 2019), which have a common denominator: they start from Langmuir's general equation to physical adsorption. After this, the variables used by each model are analyzed, showing the participation of TOC, thermal maturity, temperature, pressure and the content of inorganic material. Then an analysis of the methane adsorption is performed for 16 experimental tests, concluding that at high TOC content (greater than 3.03%) the analytical model of (Li, et al., 2016b) is the most suitable, however, this is due to the use of the Langmuir volume as an input parameter, which could indicate the low impact of inorganic matter on the Langmuir pressure.

The analytical model of (Li, et al., 2016) does not take into account the thermal maturity, this could indicate that the reflectance of the vitrinite is a variable that affects the Langmuir volume more than the Langmuir pressure, since it is the volume Langmuir as an input parameter and is fairly accurate for high TOC content. The model of (Li, et al., 2016a) is the best to represent methane adsorption when the TOC content is less than 3.03, this is due to including inorganic material in the calculation of methane adsorption to said condition.

* Degree work to qualify for the title of Petroleum Engineer.

** Faculty of Physic-chemical Engineering. School of petroleum engineering. Director: Ph. D. Olga Patricia Ortiz.

Introducción

Colombia está disminuyendo las reservas de crudo convencional (Cadena, Herrera, & González, 2012), lo cual ha conllevado a la alta producción de hidrocarburos no convencionales, como por ejemplo, la alta producción de crudo pesado en el Meta, Colombia (Orozco, 2011), incitando a buscar nuevas fuentes, como son los yacimientos de esquistos apretados, los denominados shale, estos pueden producir hidrocarburos que suelen ser livianos y gas, este último se denomina shale gas (Howarth, Santoro, & Ingraffea, 2011).

Los yacimientos tipo shale se caracterizan por poseer alta porosidad y baja permeabilidad (Sakhaee-Pour & Bryant, 2012), esto obliga al uso de técnicas no convencionales para la extracción del hidrocarburo, como el fracturamiento hidráulico (fracking) (Cotton, 2015), sin embargo, este puede aplicarse a la sección de gas o de petróleo (Gregory, Vidic, & Dzombak, 2011). El hecho que disponga de permeabilidad del orden de los Nano-Darcy y requiera fracturas inducidas para la producción, implica serios inconvenientes para el cálculo del hidrocarburo en sitio (Greenhalgh, 2016), encontrando, para el caso del shale gas, distintos modelos analíticos, los cuales parten del gas adsorbido y libre. (Freeman, Moridis, & Blasingame, 2011).

El gas adsorbido, o dicho de otra forma, la adsorción de metano, puede alcanzar el 85% del gas en sitio (Ortiz, Peredo, Pozo, Pérez, & Bessieres, 2017), esto obliga a estudiar el fenómeno de fisisorción (Han, et al., 2017) para poder estimar el volumen real de metano en fondo, no obstante, una forma de determinarlo es mediante aplicación de algún modelo analítico, sin embargo, existen distintos modelos analíticos, para ello se plantea la presente investigación, cuyo objetivo es determinar el rango de aplicabilidad de los distintos modelos analíticos que se encuentra en la literatura.

1. Planteamiento del problema

Determinar la capacidad de adsorción de formaciones tipo shale requiere pruebas de laboratorio, las cuales son poco representativas en contraste a un yacimiento, necesitando bastantes pruebas experimentales. Lo anterior repercute en el cálculo del gas adsorbido para efectos de calcular el gas original en sitio. No obstante, hay distintos modelos analíticos que pueden realizar una cuantificación aproximada del gas adsorbido de metano en yacimiento. Sin embargo surge el inconveniente de elegir entre los distintos modelos analíticos, generando la siguiente pregunta problema:

¿Cuál modelo analítico cuantifica mejor el gas de metano adsorbido en formaciones tipo shale y en qué condiciones?

2. Justificación del proyecto

La adsorción en formaciones shale gas puede representar hasta el 85% de gas en sitio cuya determinación se realiza mediante pruebas de laboratorio, las cuales son demoradas y poco representativas en comparación a un yacimiento, siendo de gran importancia tratar de determinar el gas adsorbido en yacimiento. El uso de algún modelo analítico es una buena manera de representarlo, no obstante, dado hay distintos, surgiendo el problema de cuál elegir, susodicho inconveniente se soluciona en la presente investigación.

3. Objetivos

3.1. Objetivo General

Analizar modelos de adsorción tipo Langmuir aplicables a formaciones de shale gas.

3.2. Objetivos Específicos

- Seleccionar modelos de adsorción tipo Langmuir que hayan sido utilizados en formaciones de shale gas
- Identificar las variables más influyentes en la determinación de la capacidad de adsorción de los modelos seleccionados
- Comparar los modelos seleccionados con información disponible en literatura, con el fin de determinar el porcentaje de desviación de cada uno de ellos.

4. Marco teórico

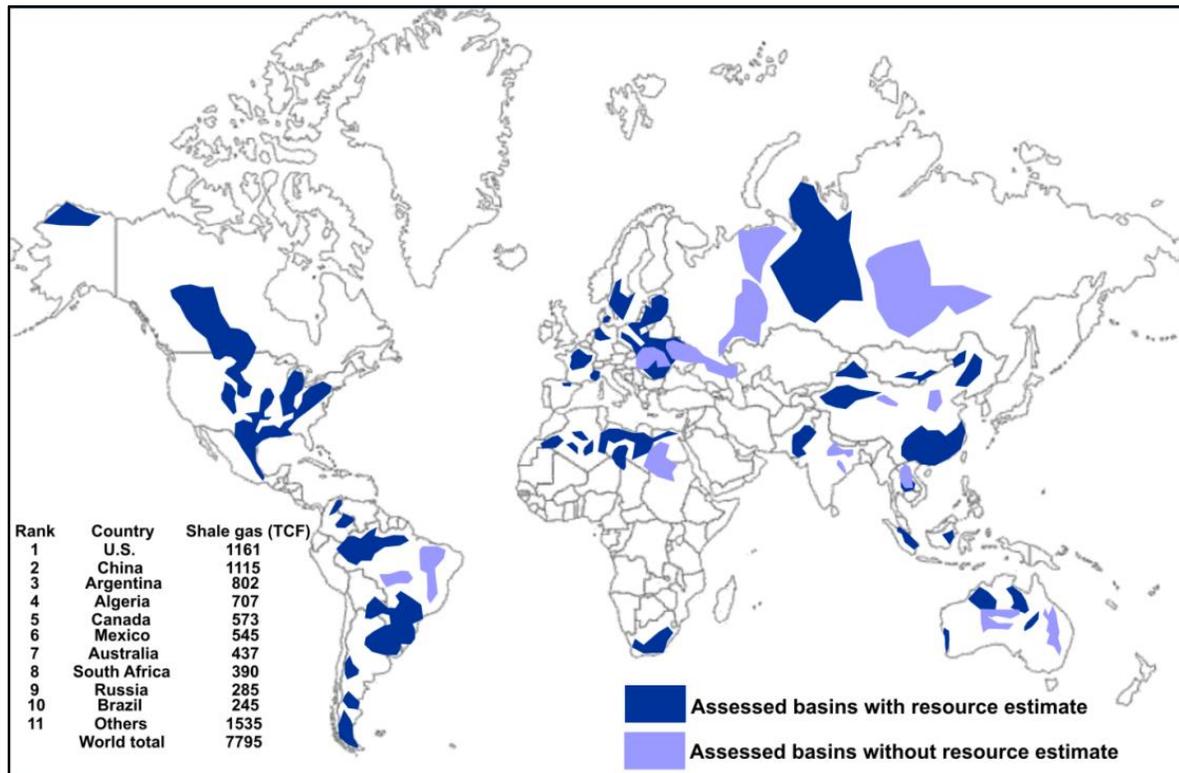
El shale gas es generalmente caracterizado por una matriz apretada o ajustada, lo cual causa poca permeabilidad, impidiendo el flujo natural del gas en yacimiento, obligando al uso de fracturas inducidas para extraer el hidrocarburo (EIA, 2011). Los sistemas shale gas son únicos, ya que el gas natural se encuentra tanto en la materia orgánica como en la inorgánica. La termogénesis o biogénesis natural permite que el gas quede libre, adsorbido o disuelto en la materia orgánica. En contraste al petróleo convencional, los sistemas shale gas poseen un único mecanismo de almacenamiento y entrapamiento (Martini et al., 1998; Curtis, 2002). Como resultado, las técnicas de evaluación, exploración y desarrollo son muy relevantes para una acertada explotación del hidrocarburo. No existen dos sistemas shale gas exactamente iguales, por consiguiente, es necesario diferentes estrategias para cada sistema shale gas. No obstante, en los sistemas tipo shale se utilizan ciertas técnicas minerales cuyos umbrales deben cumplirse. Dichos umbrales incluyen, pero no se limita a los aspectos de la arquitectura geológica, estructuras sedimentarias, propiedades geoquímicas, composición mineralógica, características petrofísicas, comportamiento mecánico de la roca y la cantidad de gas en sitio (Curtis, 2002; Bowker, 2007; Jarvie et al., 2007; Strapóć et al., 2010; Miceli Romero y Philp, 2012).

4.1. Geología de los sistemas Shale gas

Los casos de estudios exitosos de los yacimientos tipo shale en Estados Unidos claramente indica que la caracterización geológica del yacimiento es de suma importancia, lo cual implica investigar la profundidad, espesor, ambiente de depositación, estructura sedimentaria y la extensión del yacimiento. Esto es similar a la evaluación de los yacimientos convencionales.

Figura 1

Distribución mundial de los yacimientos tipo shale.



Nota: Adaptado de EIA, 2013. Technically Recoverable Shale Oil y Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States. U.S. Department of Energy Washington. DC.

Como lo ilustra la **Figura 1**, los sistemas shale gas en norte américa están distribuidos en 48 de los 50 estados de Estados Unidos y en el occidente de Canadá. El yacimiento *Mississippian Barnett Shale*, con una extensión de 38.100 km², acoge 38 condados de la cuenca *Fort Worth* en la sección norte-centro de Texas. El intervalo *Barnett Shale* es delgado, pero ampliamente petrolífero a lo largo del levantamiento del Llano y en el sureste de la cuenca *Fort Worth* donde el espesor suele ser menor a 15 metros. El espesor aumenta progresivamente hacia el norte, alcanzando un espesor superior a 120 metros en el campo *Newark East* y más de 300 metros cerca al Arco de *Muenster*, en el norte de la cuenca *Fort Worth*. La profundidad de *Barnett Shale*, está generalmente entre 2000 y 2600 metros (Montgomery et al., 2005; Pollastro et al., 2007). El

Devonian Marcellus Shale cuenta con una extensión de 500.000 km², subyace la mayor parte de la cuenca de los Apalaches (Wang & Carr, 2013). Esta formación se puede subdividir en tres subintervalos basándose en la secuencia estratigráfica. El espesor neto suele ser menor a 100 metros, pero incrementa del noreste hacia el suroeste. Consecuentemente, el espesor bruto de *Marcellus Shale* en el noreste de Pennsylvania, sureste de New York y el noreste del oriente de Virginia puede alcanzar los 300 metros (Lash & Engelder, 2011). La profundidad de la cuenca de los Apalaches es poco profunda, aunque puede alcanzar los 2000 metros dentro de la cuenca (Wang & Carr, 2013). El *Haynesville Shale*, es mucho más profundo que el *Barnett Shale* y *Marcellus Shale*, a un rango de profundidad de 3000 a 4700 metros y un espesor promedio que varía de 70 a 100 metros. El *Haynesville Shale* tiene un área que excede los 23.000 km², ocupa más de 16 condados, en su mayoría al sureste de Arkansas, noroeste de Luisiana y oriente de Texas (Hammes et al., 2011).

El éxito de los yacimientos tipo shale se debe a la depositación en ambientes marinos, en aguas relativamente profundas con condiciones anóxicas de fondo. Sus litofacies son predominantes caliza de silicios o arcilla cilicia, pero varía significativamente. La estratigrafía y litología de *Barnett Shale* varía a través de la cuenca *Fort Worth*, aunque se reconocen tres litofacies en la base de la mineralogía: fabrica, biota y textura. Esas litofacies son calizas sílicas laminadas, caliza arcillosa laminada y caliza arcillosa esquelética. Esos sedimentos fueron depositados en el agua entre 120 y 215 metros en una cuenca de antepaís con pobre conexión/circulación al océano abierto. Durante la depositación, el fondo del agua era euxínicas, es decir, preservaba la materia orgánica, creando así abundante materia orgánica contenida en la roca (Loucks & Ruppel, 2007).

Litológicamente hablando, en *Marcellus Shale* hay dominio de shale negro pero con contenido ligero de shale ligeros e intercalaciones de caliza, esto es ocasionado por la variación del mar en el periodo devoniano. Wang & Carr (2013) identificaron seis litofacies en *Marcellus Shale*: silicio arcilloso orgánico, arcilla orgánica mezclada, caliza orgánica, arcilla cilicia gris, mezcla de arcilla gris y carbonatos. Las facies de arcillas oscuras en *Marcellus* corresponden a flysch¹, una fina depositación de caliza en aguas profundas, la cual cubría las capas de caliza subyacentes mientras el mar profundo cortaba el suministro de carbonatos que formaban la caliza (Werne et al., 2002). El *Haynesville Shale* consiste en una variación de facies, incluido caliza calcárea bioturbado, láminas de caliza calcárea, caliza sílice peloidal limosa, cilicio orgánico no laminado y caliza orgánica no laminada. Las piritas framboidales a coloidales son presentadas como láminas de concreto y framboides individuales y remplaza el cemento de calcita y caparazones de moluscos (*mollusc shells*). Así, la materia orgánica y los carbonatos fueron depositados en fondo, en cuencas parcialmente euxínicas y anóxicas durante el *Kimmeridgian* al temprano *Tithonian* como resultado de una transgresión de segundo orden que causó una depositación de materia orgánica a nivel mundial (Hammes et al., 2011).

4.2. Geoquímica Orgánica

Como se menciona anteriormente en este mismo capítulo, un yacimiento tipo shale es una fuente y depósito para el gas en cuestión. Así, la evaluación geoquímica del shale gas incluye la caracterización de la roca fuente y la roca del yacimiento.

¹ “Son facies rocosas de origen sedimentario compuestas por alternancia rítmica de capas de rocas duras cohesivas (calizas, pizarras o areniscas) intercaladas con otras más blandas friables (margas o lutitas)” Graham, et al., (1975).

4.2.1. *Materia orgánica.* Los estudios geoquímicos y geológicos de las rocas relacionadas con los sistemas petrolíferos sobre las décadas pasadas han demostrado claramente que el petróleo que se encuentra en el mundo es originado por la descomposición de la materia orgánica depositada en cuencas sedimentarias. Aunque una menor fracción, el hidrocarburo en la corteza puede ser de origen inorgánico, tales cantidades son despreciables si se compara con la fuente orgánica (Hunt, 1995). Por lo susodicho, la cantidad de materia orgánica en los sistemas shale gas determina la cantidad de hidrocarburo que se puede generar de la roca fuente, la cual, en última es quien afecta el potencial de producción de las reservas de hidrocarburos.

La materia orgánica que se presenta en los sistemas shale gas son generalmente representado por el contenido de carbono orgánico total (TOC). La cantidad del TOC puede varía ampliamente en un yacimiento tipo shale y entre ellos. Por ejemplo, el rango del TOC en el shale de *Antrim* y *New Albany* va desde 0.3% hasta el 20% (% represente el porcentaje másico) y es generalmente menor al 5% en el shale de *Ohio* y *Lewis* (Curtis, 2002). El contenido de TOC en *Barnett shale* varía con la litología, siendo mayor en intervalos de alto contenido de arcillas, y difiere significativamente entre los núcleos maduros del norte de la cuenca *Fort Worth* y muestras superficiales inmaduras en el sur de la misma cuenca (Montgomery et al., 2005). El contenido de TOC promedio de 290 núcleos altamente maduros de seis pozos localizados en el campo *Newark* del *Barnett Shale* es del 4,5%, mientras las muestras de afloramientos inmaduras elegidas del sur de la cuenca en el condado de *Lampasas*, exhibe valores del contenido de TOC que varían del 11% al 13 % (Montgomery et al., 2005; Jarvie et al., 2007). La medida del contenido del TOC representa el carbono orgánico en el hidrocarburo retirado, es decir, el carbono orgánico que fue convertido en hidrocarburo y el carbono orgánico que no puede producir ningún hidrocarburo (Jarvie et al., 2007). En muestras bastante maduras, sin embargo, el carbono orgánico residual progresivamente

podría haber sido mejorado durante el proceso de maduración, esto es debido a la aromatización, o sea, la condensación de estructuras aromáticas involucradas en reacciones de condensación y posiblemente restos reticulados, los cuales se han podido observar en simulación de sistemas cerrados y abiertos (Muscio & Horsfield, 1996). La reconstrucción del contenido de TOC original en muestras de rocas de yacimiento maduras o muy maduras es bastante importante para entender el alcance de la generación y expulsión de hidrocarburos. El proceso algebraico en los modelos de balance de masa para calcular el contenido de TOC original, potencial de petróleo original, índice de generación de petróleo y eficiencia de expulsión de petróleo se ha descrito y desarrollado en detalle por distintos autores (Pelet, 1985; Cooles et al., 1986; Santamaria y Horsfield, 2004; Peters et al., 2005). Los cálculos para el balance de masa pueden ser usado para restringir la cantidad y calidad de la materia orgánica en la roca después del proceso de maduración.

4.2.2. *Tipo de kerógeno.* La materia orgánica dispersa en las rocas sedimentarias puede separarse en porciones insolubles o solubles en solventes orgánicos. La parte insoluble es definida como kerógeno, mientras la sección soluble se llama bitumen. El kerógeno consisten en polímeros de moléculas muy largas. cuyo kerógeno se expone a altas temperaturas por un intervalo de tiempo prolongado, las grandes moléculas se craquean en moléculas de hidrocarburos.

El mayor componente del kerógeno es el carbón, hidrógeno y oxígeno, con pequeñas cantidades de nitrógenos y sulfuros. Se puede identificar tres tipos de kerógeno basándose en su composición y evolución en el diagrama de Krevelen (H/C vs. O/C) (van Krevelen, 1961). Las propiedades generales de esos tres tipos de kerógeno ha sido resumido por Tissot y Welte (1984), y todos esos tipos de kerógeno juegan un rol diferente en la formación de hidrocarburos.

El kerógeno tipo 1 tiene un alto contenido de la relación atómica H/C, superior al 1,5 y una baja relación atómica de O/C, inferior al 0,1. Este tipo de kerógeno está compuesto principalmente de material lipídico, particularmente cadenas alifáticas. El número de núcleos poli aromáticos y enlaces hetero atómicos son bajos y el oxígeno se encuentra principalmente en los enlaces de Ester, extrayendo los componentes volátiles cuando se realiza pirolisis. La mayor porción de los lípidos puede resultar de una acumulación selectiva de algas o de biodegradación severa de material orgánico dispuesto durante la depositación. El kerógeno tipo 2 tiene una relativa concentración atómica de H/C alta, entre 1-1,5 y una baja relación atómica O/C. Hay mayor presencia de moléculas poli aromáticas, grupos hetero atómicos de cetonas y ácidos carboxílicos en contraste al kerógeno tipo 1. El bitumen asociado al kerógeno tipo 2 incluye muchas estructuras cíclicas y su contenido de sulfuro es mayor que en otros componentes. El kerógeno tipo 2 usualmente se asocia con sedimentos marinos depositados en un ambiente reductor. El kerógeno tipo 3 tiene una baja relación atómica H/G, inferior a 1, y alta relación atómica O/C entre 0,2 y 0,3. Este tipo de kerógeno contiene núcleos poli aromáticos sustanciales, cetonas hetero atómicas y grupos carboxílicos, pero no contiene grupos de esteres. El kerógeno tipo 3 es derivado de plantas continentales y se puede llegar a identificar estructuras vegetales.

En la exploración del shale gas hay un dominio por el kerógeno tipo 2, para traer como ejemplo, los anteriormente mencionados: *Barnett*, *Marcellus* y *Haynesville shale*, localizados en estados unidos y formaciones tipo shale gas en el este de la cuenca Canadiense. Sin embargo, las unidades orgánicas gruesas, saturadas de gas y de grano fino contienen otro tipo de kerógeno, el cual fue sometido a una descomposición biogénica extensivas en el estado inmaduro o degradación térmica significativa en estados maduros o sobre maduros, este también puede servir como objetivos potenciales de exploración (Martini et al., 2003; Hamblin, 2006). En China, las formaciones

específicas del *Edicaran shale* y el paleozoico inferior en la plataforma Yangtze, se cree que está dominada por el kerógeno tipo 1, aunque se requiere mayores investigaciones para concluir acertadamente. Adicionalmente, las rocas fuentes terrígenas, localizadas en la Cuenca *Sichuan* (He y Zhu, 2012; Zheng et al., 2013) y la cuenca de *Ordos* (Wang et al., 2011; Jian et al., 2013) se han considerados shale gas objetivos y favorables para exploración.

4.2.3. Madurez térmica. La teoría orgánica de la generación de petróleo se basa en la formación de hidrocarburos por el calentamiento de la materia orgánica. La sedimentación y continuas subsidencias que genera un incremento en la presión y temperatura. Como resultado, los lípidos, proteínas y carbohidratos del material biológico se convierten en una roca sedimentaria de kerógeno. Cuando el kerógeno siente un incremento de la temperatura, ocasionado por el aumento de la profundidad, lo craquea a bitumen, y si el proceso de temperatura elevada continua se descompone para formar petróleo. Ciertos hidrocarburos también pueden formarse directamente del kerógeno. Si el proceso de elevación de presión y temperatura continua, se pueden generar alguno de estos dos caminos: que se convertir en moléculas ricas en hidrógeno más pequeñas o en otras moléculas más largas, o sea, moléculas deficientes de hidrógeno. El producto final son metano y grafito (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1995).

La reflectancia de la vitrinita (R_o) se considera el parámetro más adecuado para determinar la madurez térmica, pues es la medida de alteración de la vitrinita después de una subsecuente caída de temperatura. La madurez térmica incrementa durante el proceso de sedimentación, generando tres etapas o estados evolutivos: diagénesis, catagénesis y metagénesis. Estas etapas se identifican como la base de la evolución progresiva de la materia orgánica (Tissot & Welte, 1984). La diagénesis corresponde al estado con R_o inferior a 0,5%, entonces, el kerógeno se considera

inmaduro. Durante la diagénesis, los sedimentos tienden a alcanzar el equilibrio a localizaciones poco profundas y consolidarse. La actividad microbiana es uno de los primeros agentes de transformación. Ocurre reordenamientos químicos de policondensación e insolubilización a poca profundidad. Al final de la diagénesis, la materia orgánica consiste principalmente de kerógeno. En este estado, solamente una pequeña cantidad de hidrocarburo es generada de la materia orgánica, mientras largas cantidades de dióxido de carbono, agua y pequeños componentes hetero atómicos pesados se pueden producir. La catagénesis se refiere al estado evolutivo asociado con una reflectancia de la vitrinita de entre 0,5% y 2,0%, el cual resulta de un incremento considerable de temperatura durante la sedimentación. En este estado, una significativa cantidad de la materia orgánica genera hidrocarburos. A través del proceso evolutivo, primero se produce petróleo líquido del kerógeno, luego gas mojado del petróleo y finalmente gas condensado del gas mojado. El líquido y el gas condensado son acompañados por una cantidad considerable de metano. La metagénesis corresponde a un R_o entre 2% y 4%, en el cual empieza la metamorfosis inicial de los minerales. En este estado, la materia orgánica está compuesta únicamente de metano y residuos de carbón. Así, la metagénesis, es la etapa evolutiva en donde se puede encontrar zonas de gas seco.

En los sistemas shale gas, el nivel de madurez térmica es fundamental en la caracterización de los yacimientos y guía en las estrategias de exploración. Generalmente, un gas termogénico se recomienda para obtener mayor producción en secciones profundas en cuencas donde el material orgánico es maduro o muy maduro. Sin embargo, en los yacimientos tipo shale, donde el gas es principalmente microbiano, los márgenes de la cuenca, en donde la materia orgánica es menos madura o inmadura y los sistemas de flujo hidrológico están activos, son el objetivo de la exploración (Martini et al., 2003; Martini et al., 2008). Por consiguiente, el gas natural se puede producir de los yacimientos tipo shale con un amplio rango de madurez. *Barnett Shale* se encuentra

lo suficientemente profundo para alcanzar estados de gas y petróleo en la mayor parte de la cuenca *Fort Worth*. En áreas de *Barnett Shale* donde la reflectancia de la vitrinita supera el 1,1%, es donde se encuentran grandes cantidades de gas comercial y es altamente productivo. Áreas de *Barnett Shale* cuyo valor de R_o sea menor al 1%, se caracteriza por poseer poco flujo de gas y baja producción en contraste a áreas donde hay zonas más maduras (Montgomery et al., 2005; Jarvie et al., 2007). En *Antrim shale*, localizado en la cuenca de *Michigan*, el gas comercial es predominantemente microbiano y la producción de los pozos, localizados en los márgenes de la cuenca, tienen relativamente baja madurez térmica y tiene infiltración de agua dulce en una red de fracturas permeables, mientras que los gases termogénicos y gases microbianos son producidos de varias partes térmicamente maduras de *New Albany shale*, localizada en la cuenca *Illinois* (Martini et al., 2003; Martini et al., 2008).

4.2.4. Propiedades geoquímicas. El análisis de las propiedades geoquímicas del gas natural depende de la caracterización molecular y composición isotópica, Las cuales son cruciales para predecir el origen del gas, madurez de la roca fuente y potencial de exploración. Los gases naturales son una mezcla natural de gases hidrocarburos y no hidrocarburos.

La composición química más común del gas natural en yacimiento son los hidrocarburos parafínicos ligeros, como el metano, etano, propano, butano y pentano. El valor comercial del gas depende de la cantidad de metano, siendo más barato cuando hay etano, propano y otros componentes hidrocarburos más pesados. La relación de cantidad de metano con respecto a otros componentes de hidrocarburos se puede usar para determinar el origen del gas y la condición a la que se formó. El gas seco (metano con muy bajo contenido de hidrocarburos mayores a C1) se puede formar durante la diagénesis o en la actividad microbiana a baja temperatura durante la

metagénesis como resultado de la degradación térmica del kerógeno sobre-madurado o el craqueo de hidrocarburos pesados a alta temperatura (mayores a 150 °C). En contraste, el gas seco suele formarse durante la catagénesis (Tissot & Welte, 1984).

La relación de isótopos de carbón ($\delta^{13}\text{C}$) en los hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_5$ se puede usar para evaluar la naturaleza y la madurez térmica del potencial de la roca origen, los caminos de migración del gas, la presencia de mezclas de gases e incluso para el historial de acumulación y pérdidas del yacimiento (Tang et al., 2000). El ($\delta^{13}\text{C}$) de metano biogénico oscila de -90‰ a -55‰, mientras el metano catagénico varía de -55‰ a -30‰. El metano metagénico tiene un rango que va desde -40‰ hasta -20‰ (Stahl, 1974; Schoell, 1980; Rice & Claypool, 1981). La composición isotrópica de gases de hidrocarburos ligeros es controlada cinéticamente por los fuertes enlaces $^{12}\text{C}\text{-}^{12}\text{C}$, los cuales son más estables que los enlaces $^{12}\text{C}\text{-}^{13}\text{C}$. Durante la degradación térmica, los gases hidrocarburos generados muestran un progresivo agotamiento en ^{13}C del butano al propano, al etano y al metano. Igualmente, la maduración térmica resulta en la pérdida del ^{12}C enriquecido y la concentración del ^{13}C en el kerógeno residual (James, 1983; Schoell, 1983; Chung et al., 1988; Clayton, 1991).

Los gases isotópicos invertidos ($\delta^{13}\text{C}$ metano > $\delta^{13}\text{C}$ etano > $\delta^{13}\text{C}$ propano) se pueden presentar en yacimiento como una mezcla de gases termogénicos. Esta mezcla de gases puede resultar en gases formados de varios estados de madurez térmica (Jenden et al., 1993; Seewald & Whelan, 2005), que fueron generados de distintos tipos de kerógeno (Dai et al., 2004) y formado con varios mecanismos de craqueo (craqueo primario y secundario) (Tilley et al., 2011). Adicionalmente, se ha propuesto que los gases invertidos isotópicos se pueden crear también en sistemas shale

orgánicos cerrados, obteniendo una acumulación de gases generados en distintos estados durante la maduración de la materia orgánica en una fuente única sin migración (Tilley et al., 2011).

4.3. Mineralogía

Los shale orgánicos son rocas sedimentarias de grano fino con una mineralogía compleja. Los minerales constituyentes están formado típicamente por silicatos de fuentes intrabasinales y extrabasinales y/o clastos de carbonato y es probable que haya recibido afectación por procesos diagénicos. Hay una significativa correlación entre la mineralogía y la calidad del completamiento de pozo en la mayoría de los campos tipo shale en Estados Unidos. Específicamente, el esfuerzo mínimo de cierre. La gama de *Thomsen* y el índice de minerales frágiles parecen estar controlados por la mineralogía. Además, la calidad yacimientos tipo shale parece estar en función de la composición y la textura de los shale orgánicos (Diaz et al., 2012; Diaz et al., 2013). Así, la mineralogía afecta la calidad del yacimiento y el completamiento de pozos, y las características detalladas de la mineralogía es importante para identificar las zonas objetivas de exploración. Adicionalmente, la clasificación mineralógica puede mejorar la comprensión de las condiciones de depositación y la correlación entre yacimiento de varias formaciones y cuencas (Schlumberger, 2012).

Aunque cantidades considerable de gas se puede encontrar en los sistemas shale gas, el flujo se encuentra ampliamente limitado en yacimiento, dada la baja permeabilidad que presenta. La alta producción en los yacimientos tipo shale se presenta cuando hay una estimulación que aumente la permeabilidad, la cual se encuentra estrechamente relacionada con la mineralogía. Por consiguiente, la mineralogía es crucial en la producción de gas de *Barnett*, *Marcellus* y otros campos tipo shale que requieran estimulación. La cantidad de arcilla, cuarzo y carbonatos en

Barnett Shale es bastante variable, lo cual resulta en grados variables de fragilidad en distintos intervalos. En general, los intervalos de producción en *Barnett Shale* se caracterizan por una cantidad relativamente alta de cuarzo y bajo contenido de arcilla, mientras que la cantidad de carbonatos varía significativamente (Jarvie et al., 2007; Loucks & Ruppel, 2007; Rickman et al., 2008).

Específicamente, los pozos con alta producción de los yacimientos shale gas en norte América habitualmente tienen fracciones de arcillas inferiores al 40% (el porcentaje en másico) y fracciones de cuarzo que excede el 40% (Britt & Schoeffler, 2009). Los análisis de rayos de difracción X (XRD) e información mineralógica del registro de espectroscopía de neutrones revela que las muestras de *Marcellus shale* generalmente tienen fracciones de cuarzo que varía del 40% al 80% y fracciones de arcilla que varía del 20% al 60%. La fracción de carbonatos es variable, pero con intervalos de contenido de TOC asociados con fracciones de carbonatos inferiores al 20% (Wang & Carr, 2013). En contraste, la fracción de cuarzo varía del 30% al 60%, mientras la fracción de arcilla del 40% al 70% en *Haynesville Shale*. La fracción de arcillas *Bossier Shale* es incluso mayor que en *Haynesville Shale* (Passey et al., 2010; Hammes et al., 2011).

4.4. Petrofísica

Cuyo se habla de shale gas, el termino *shale* se refiere generalmente al yacimiento que mantienen una litología más o menos constante. Los yacimientos de shale gas está realmente compuesto de una variedad de tipos de rocas que podría incluir arcillas, calizas, lutitas, margas, areniscas y carbonatos. La estructura y textura de los yacimientos de shale gas puede ser homogéneo a pequeña escala y heterogéneo a mayor escala, particularmente en dirección vertical y a escala de yacimiento. A pesar del gran esfuerzo para estimar el recurso potencial en los sistemas

shale gas, la compleja heterogeneidad de los yacimientos requiere innovación en exploración y estrategias de completamiento de pozos para producir económicamente el gas natural. Dos cuestiones críticas para explorar y desarrollar exitoso de los yacimientos shale gas son: (1) la localización del gas almacenado en la roca y (2) los caminos del gas que conduzcan de la matriz a la fractura inducida que permite el flujo hacia el pozo (Loucks et al., 2009). Muchos de los retos en la producción de shale gas se relacionan con el hecho que la porosidad matricial y la permeabilidad del shale es habitualmente muy baja, requiriendo así la estimulación en yacimiento y un sistema de fracturas artificiales.

La red de poros en los sistemas shale predominantemente son de escala nanométrica (nm) a micrométrica (μm) de diámetro, así, la conectividad de la garganta poral es relativamente ineficiente. La permeabilidad matricial es extremadamente baja, en rangos de micro Darcy a nano Darcy. Los poros interparticulares e intraparticulares se pueden presentar entre los minerales cristalinos y las partículas orgánicas respectivamente (Loucks et al., 2012). En ciertos sistemas shale muy maduros, donde se encuentran bastante maduras, más del 50% de la materia orgánica puede consistir en poros orgánicos (Passey et al., 2010; Curtis et al., 2012). Así, el volumen poral en la materia orgánica puede llegar a consistir en la mayor parte del volumen poroso (Loucks et al., 2009; Slatt & O'Brien, 2011; Chalmers et al., 2012; Milliken et al., 2013). Durante la producción en los sistemas shale gas, el flujo se direcciona a las fracturas inducidas. En general, en los poros interparticulares minerales es más probable que se forme una red de poros efectiva que en los poros intraparticulares minerales, teniendo, por consiguiente, mayor probabilidad de estar interconectados. No obstante, en los poros intraparticulares de la materia orgánica es también probable que se partan en una red interconectada debido a la interconectividad de las partículas de la materia orgánica (Loucks et al., 2012). La conductividad en los sistemas shale gas se le atribuye

a la red poral de la matriz y a los sistemas de fracturas. Si hay fracturas sin sellar, esta puede servir como la ruta primaria del flujo del gas en el shale, ya que la permeabilidad de la red poral es mucho menor en contraste al sistema de fracturas. Sin embargo, aún en presencia de fracturas, el transporte de fluidos en la matriz determina la producción de gas a largo plazo en los yacimientos tipo shale (Passey et al., 2010).

Es bastante desafiante determinar la porosidad y permeabilidad de una roca shale, esto debido al diminuto tamaño de los poros en la matriz. En rocas con alto contenido de arcillas, la medida es aún más compleja, ya que el área superficial de los minerales arcillosos reacciona con la presencia de agua en los muy pequeños poros de la matriz. Adicionalmente, los poros en la materia orgánica pueden exhibir un comportamiento de mojabilidad diferente que en los poros matriciales del mineral (Passey et al., 2010). La medida de la porosidad y permeabilidad en los núcleos se puede determinar con la respuesta de registros. Sin embargo, distintos estudios han obtenido diferentes medidas con los mismos núcleos, generando inconsistencia en el método (Passey et al., 2010; Glorioso & Rattia, 2012). Debido a la dificultad de medir la muy baja permeabilidad de las rocas shale, hay muy pocas investigaciones en los mecanismos de flujo de fluido en el sistema matricial. Como consecuencia, el mecanismo de flujo de fluido y procesos dentro de los sistemas shale son aún poco comprendidos (Amann-Hildenbry et al., 2012; Ghanizadeh et al., 2013a; Ghanizadeh et al., 2013b).

4.5. Mecánica de la Roca

El recobro económico del gas de formaciones tipos shale requiere estimulación hidráulica multietapas con pozos horizontales. Para optimizar la eficiencia del fracturamiento hidráulico, es necesario reconocer los intervalos favorables para ser fracturados. Las propiedades mecánicas de

las rocas y la composición mineralógica son parámetros críticos para determinar la zona con el mejor potencial para un efectivo fracturamiento hidráulico (Buller et al., 2010). Sin embargo, identificar efectivamente los intervalos efectivos para producir el shale es bastante complejo, ya que la mayoría de las técnicas de registro e interpretación de han desarrollado para formaciones convencionales y se han calibrado para esos tipos de rocas específicas, es decir, carbonatos y areniscas. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, las facies litológicas de un yacimiento tipo shale son muy complejas y varían ampliamente a escala de yacimiento, esto afecta los resultados con variaciones significativas para las propiedades mecánicas.

La relación del módulo de Yong y Poisson son parámetros importantes para determinar la fragilidad o ductilidad de las muestras de los yacimientos tipo shale. Para la producción de gas se recomienda un bajo módulo de Young y un alto módulo de Poisson (Rickman et al., 2008; Britt & Schoeffler, 2009). Britt & Schoeffler (2009) concluyen que debido a la alta dependencia de las propiedades mecánicas de las rocas a la mineralogía, los intervalos frágiles normalmente contienen fracciones de arcilla inferior al 40% y contenido de cuarzo superiores al 40%. Las propiedades primarias mecánicas de la roca como esfuerzo de compresión, propiedades elásticas y esfuerzos tensiles, se pueden determinar vía pruebas de compresión uní y tri axial (Bieniawski & Hawkes, 1978; Guo et al., 1993; Ulusay & Hudson, 2007). Las propiedades mecánicas dinámicas, incluyendo el módulo de Young y el módulo de Poisson, se puede estimar utilizando el “cross dipole acoustics” y los registros de densidad (Abousleiman et al., 2007; Grieser & Bray, 2007; Buller et al., 2010). La caracterización de las magnitudes y las orientaciones de los esfuerzos en sitio son igualmente necesario para realizar una adecuada estrategia de fracturamiento hidráulico y orientar los pozos horizontales, la cual, generalmente se obtiene examinando el entorno de tensión del pozo de imágenes e interpretación de la anisotropía acústica “acoustic anisotropy”

(Bratovich & Sommer, 2009). Adicionalmente, estudios han sugerido que el módulo de Poisson y el módulo de Young están relacionado con la composición mineralógica del shale (Slatt & Abousleiman, 2011; Sondergeld & Rai, 2011), la cual, a su vez, está en función de la sedimentología, diagénesis y régimen tectónico (Bustin et al., 2009; Clarkson et al., 2011).

4.6. Mecanismo de almacenamiento de gas

El gas natural localizados en los yacimientos tipo shale se encuentra primariamente en forma libre y gas adsorbido, con una menor cantidad de gas disuelto (Schettler & Parmoly, 1990; Martini et al., 1998; Curtis, 2002). El gas libre se almacena en el espacio poral del shale y se comporta de la misma manera que el gas en yacimientos convencionales, cuyo volumen disminuye cuando la presión decrece. El gas adsorbido es la acumulación de gas de hidrocarburos en la superficie de la materia orgánica y minerales y es liberado a medida que decrece la presión. Ambos gases se producen al mismo tiempo pero en diferentes caudales. Así, es importante diferenciar entre el gas adsorbido y el libre en lo posible. La porción de metano adsorbido en un yacimiento tipo shale puede llegar a ser considerable. En *Antrim, Ohio, New Albany, Barnett, y Lewis shale*, el gas adsorbido puede estar entre el 20-85% del gas total (Curtis, 2002), mientras el gas adsorbido de *Devonian shale* de la cuenca Apalaches puede superar el 50% de contenido (Lu et al., 1995).

Debido a la alta energía de sorción y la amplia área interna superficial del microporo, la capacidad de sorción del metano en muestras tipo shale positivamente se relacionan con factores que tienen o podría crear más microporos, mientras su capacidad se relaciona negativamente con factores que podrían reducir o bloquear el microporo. Las propiedades de la materia orgánica, o sea, componentes orgánicos, madurez térmica y tipo de materia orgánica, afectan significativamente la capacidad de sorción del metano en los yacimientos tipo shale (Chalmers &

Bustin, 2007b; Chalmers & Bustin, 2008; Ross & Bustin, 2009; Zhang et al., 2012b; Gasparik et al., 2013). Una gran cantidad de microporos puede presentarse en la materia orgánica, los cuales se fueron creando mediante el proceso de degradación, generación de hidrocarburo y expulsión, o sea, a medida que incrementa la madurez térmica (Gan et al., 1972; Prinz et al., 2004; Prinz & Littke, 2005; Ross y Bustin, 2009). Así, los yacimientos con alta madurez térmica y elevado contenido de TOC, generalmente posee alta capacidad de adsorción en contraposición a muestras inmaduras y con bajo contenido de TOC, las cuales suelen tener poca capacidad de adsorción (Chalmers & Bustin, 2008; Ross & Bustin, 2009; Gasparik et al., 2013). El contenido de arcilla es otro factor importante en la capacidad de adsorción de metano sobre los yacimientos tipo shale, esto se debe a que los minerales arcillosos poseen capas cristalinas, las cuales también tienen la capacidad de adsorber, incluso más que otros minerales (Aringhieri, 2004; Cheng & Huang, 2004; Wang et al., 2004). Sin embargo, al comparar la capacidad de adsorción de los minerales arcillosos en contraste al de la materia orgánica, este último presenta mayor impacto. Generalmente, la presencia de agua resulta en un hinchamiento de la arcilla, lo cual reduce el área de sorción, afectando negativamente en la capacidad de adsorción (Krooss et al., 2002).

5. Modelos analíticos

La presente investigación excluirá a los modelos analíticos que se hallan realizado sobre sustancias puras, los cuales pueden ser kerógeno o minerales arcillosos, obteniendo los realizados por : Li, et al., (2016a), Li, et al., (2016b), Chen, et al., (2017) y Zou & Rezaee (2019).

5.1. Modelo analítico de Li, et al., (2016a)

Li, et al., (2016a) se enfocan en métodos de optimización de los factores dominantes y establece un modelo predictivo para determinar la capacidad de adsorción de metano en formaciones shale gas, considerando 22 muestras lacustres *Ganchaigou* del paleógeno inferior del este de China en la cuenca *Qaidam*. Se tienen presente el contenido de TOC, análisis Rock-Eval, difracción de rayos X, medidas de adsorción de N₂ y evaluaciones de isothermas de adsorción de metano. Obteniendo un modelo analítico donde las variables son: presión (P), temperatura (T), contenido de TOC y composición mineralógica del cuarzo (Q), como se muestra en la (1).

$$V_{ads} = \frac{(-0.0015T^2 + 0.1639T + 5.0464) * (-0.0019T + 0.6940) * P}{1 + (-0.0019T + 0.6940) * P} * (0.1815 + 0.0047TOC - 0.0021Q) \quad (1)$$

El volumen de metano adsorbido (V_{ads}) está en metro cubico de metano sobre tonelada de muestra (m³/t), la temperatura (T) está en grados centígrados (°C), la presión (P) está en mega pascales (MPa) y el contenido de cuarzo está en porcentaje másico (%).

5.2. Modelo analítico de Li, et al., (2016b)

Las isothermas de adsorción de metano se obtuvieron en el shale marino de *Silurian* inferior de la formación Longmaxi de la plataforma *Yangtze* superior, en China. Las condiciones de experimentación se encuentran hasta una presión de 10.94 MPa y rangos de temperatura de 30 °C a 39 °C, esto con la intención de descubrir los factores más relevantes en la adsorción de metano y posteriormente sintetizarlo en un modelo analítico. Se analizaron 15 muestras en total, obteniendo el contenido de TOC, análisis Rock-Eval, difracción de rayos X, medidas de adsorción de N₂ y

evaluaciones de isothermas de adsorción de metano. Obteniendo un modelo analítico donde las variables son presión (P), temperatura (T), contenido de TOC y el volumen de Langmuir (V_L), como se muestra en la ecuación (2).

$$V_{ads} = V_L \frac{(-0.00714T + 0.8806)P}{1 + (-0.00714T + 0.8806)P} (0.9984 + 0.00056TOC) \quad (2)$$

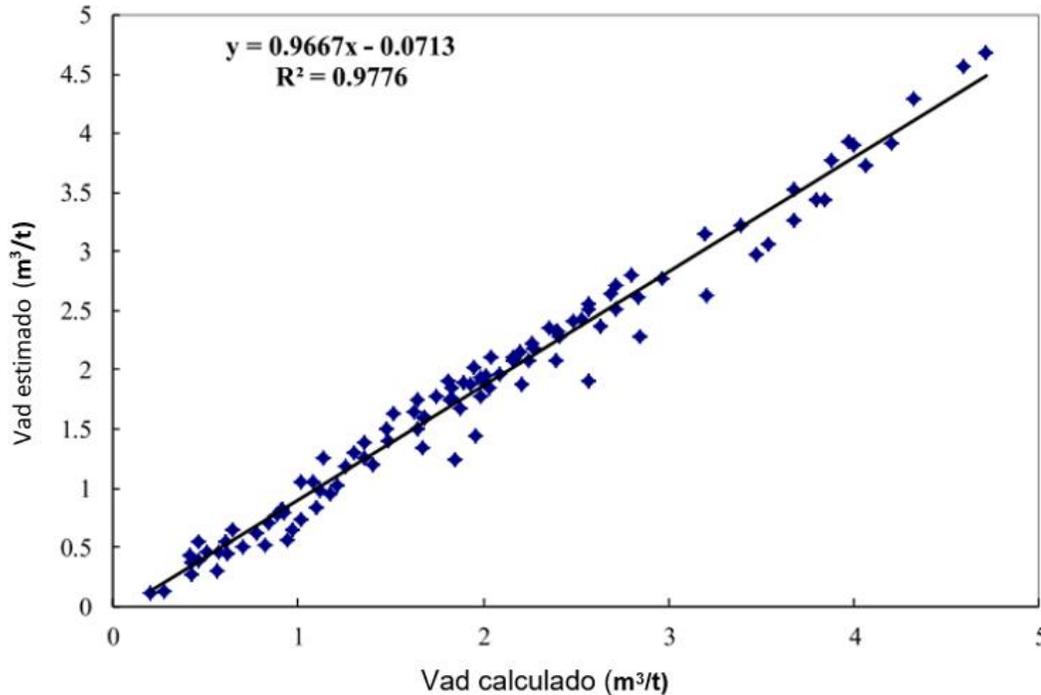
Donde P es la presión (MPa), T es la temperatura (°C), TOC es el carbono orgánico total (%) y V_L es el volumen de Langmuir (m^3/ton). Acá se tiene presente el volumen de Langmuir como parámetro de entrada. Analizando la gráfica de la (**Figura 2**), se obtiene que el presente modelo puede presentar un buen comportamiento para el fenómeno en cuestión.

5.3. Modelo analítico de Chen, et al., (2017)

El presente modelo analítico consta de 2 componentes principales, los cuales son el Volumen de Langmuir (V_L) y la presión de Langmuir (P_L) basados en su relación cuantitativa (ecuación de Langmuir) con parámetros geológicos. Se utilizó información bibliográfica de 301 muestras, dicha cantidad se considera “*big data*” y son de distintos yacimientos, como *Barnett shale*, *Haynesville Shale*, *Marcellus Shale*, *Utica Shale*, *Woodford Shale* y *Eagle Ford Shale* en Estados Unidos, *Montney Shale*, *Besa River Formation*, *Colorado Group Formation*, *Exshaw Formation*, *Muskwa Formation* y *Duvernay Formation* en Canadá, *Sichuan Basin*, *Yangtze Platform* y *Ordos Basin* en China, *Posidonia Shale* en Alemania, *Alum Shale* en Suecia, *Carboniferous Shale* en Holanda y *Paraná Basin* en Brazil. Los datos atípicos fueron detectados por el algoritmo K-Nearest Neighbour (K-NN), y el rendimiento del modelo fue evaluado por el algoritmo Leave-One-Out, obteniendo las ecuaciones (3) y (4).

Figura 2

Correlación volumen adsorbido estimado contra calculado para el modelo analítico de Li et al., (2016.b).



Nota: Adaptado de Li, P., Jiang, Z., Zheng, M., Bi, H., & Chen, L. (2016). Estimation of shale gas adsorption capacity of the Longmaxi Formation in the Upper Yangtze Platform, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 1034-1043.

$$\ln P_L = -0.136 \left(\frac{TOC}{4} \right) + 0.715 \ln \left(\frac{\left(\frac{T}{48} \right)}{(R_o/1.75)} \right) + 1.666 \quad (3)$$

$$\ln V_L = 0.421 \left(\frac{TOC}{4} \right) - 0.067 \left(\frac{T}{48} \right)^3 + 0.563 \quad (4)$$

Donde P_L está en MPa, V_L está en metro cubico de has sobre tonelada de muestra (m^3/tg), T está en centígrado ($^{\circ}C$), R_o en porcentaje (%) y TOC en porcentaje (%). Las ecuaciones (3) y (4) se aplican en la ecuación de Langmuir (5).

$$V_{ads} = V_L \frac{P}{P + P_L} \quad (5)$$

5.4. Modelo analítico de Zou & Rezaee (2019)

Los autores Zou & Rezaee (2019) utilizaron 66 muestras de 6 cuencas de China y del este de Australia. El modelo analítico se establece en 4 etapas: (1) modelo del volumen de Langmuir a temperatura experimental, (2) dependencia de la temperatura del volumen de Langmuir, (3) modelo de la presión de Langmuir y (4) dependencia de la temperatura a la presión de Langmuir. Se consideraron el contenido de TOC, volumen de Langmuir a temperatura experimental, contenido de arcilla y temperatura. Los rangos de las pruebas experimentales se ilustran a continuación:

- TOC ente 0,23 y 24,48%.
- Contenido de arcilla entre 20,1 y 83,5%.
- Tmax entre 424 y 589 °C.

Al graficar Volumen de Langmuir en función del porcentaje de contenido de arcilla se obtiene las ecuaciones (6), (7) y (8).

$$V_{SH} = 0,76X \quad a \text{ TOC inferior de } 1,5\% \quad (6)$$

$$V_{SH} = 1,17X + 11,67 \quad a \text{ TOC entre } 1,5\% - 3\% \quad (7)$$

$$V_{SH} = 1,73X + 33,48 \quad a \text{ TOC superior de } 3\% \quad (8)$$

Las ecuaciones anteriormente mencionadas describen el volumen de Langmuir (ft³/t) por acción de las arcillas, lo cual obliga el uso de un factor de corrección, para el caso del presente modelo analítico es a condición de yacimiento, esto resulta en la ecuación (9).

$$V_{L(yac)} = (13.87TOC + 0.79V_{SH} - 4) - (T - T_o)(0.35TOC + 0.05) \quad (9)$$

La presión de Langmuir se obtiene mediante sistemas de regresión, obteniendo la ecuación (10).

$$P_L(oC) = 93,8 \ln(13,87TOC + 0,79V_{SH} - 13,3) \quad (10)$$

$$* e^{(1215,3TOC^{-0,179}) * (\frac{1}{T_o+273} - \frac{1}{T+273})}$$

En donde T_o es la temperatura experimental (°C.) y T es la temperatura de yacimiento (°C.). Esta ecuación tiene la ventaja de permitir hallar la P_L (psi) desde una temperatura diferente a la de yacimiento. Utilizando la ecuación general de Langmuir (5), se obtiene los valores de adsorción de metano.

6. Resultados

Para el análisis de los modelos analíticos se advierte el uso de todas las pruebas experimentales a condiciones de yacimiento, esto con la intención de usar fácilmente el modelo analítico de Zou & Rezaee (2019), el cual obliga, al menos una prueba en susodicha condición.

6.1. Pruebas experimentales

Cabe aclarar que las pruebas experimentales no se encuentran en los artículos científicos de los modelos analíticos. Esto con la intención de ser más objetivo con el análisis que se llevará a cabo en la presente investigación.

Tabla 1*Pruebas experimentales para análisis de los modelos analíticos*

Muestra	TOC(%)	X (%)	T (°C)	Ro(%)	V_L(m³/ton)	P(Mpa)	V_{ads}(exp) (m³/t)	Q(%)
YY22-1	3.62	50	52	0.99	2.47	8.82	1.75	25
YY22-2	11	52	52	1.43	5.11	8.83	4	16
YY22-3	7.42	49	52	1.2	4.06	8.89	3.28	22
FY2-1	1.11	36	54	1.52	2.59	9.30	1.85	33
FY2-2	6.55	40	55	1.37	4.71	9.37	3.6	26
YY13-1	3.43	49	48	0.54	2.61	7.89	1.55	36
YY34-1	5.28	48	53	0.87	3.96	9.18	3.24	24
YY34-2	4.76	48	54	0.76	3.89	9.19	3.24	27
YY34-3	5.23	43	54	0.68	4.81	9.24	3.9	25
YY33-1	5.15	51	60	0.85	4.64	10.62	3.75	22
YY26-1	4.05	41	57	0.58	3.77	9.91	2.91	26
YY21-1	3.27	47	60	0.55	4.01	10.58	2.84	20
AC-1	3.03	56	120.6	1.1	0.74	28.45	0.74	24,5
AC-2	0.64	31.1	121.1	1.08	0.41	28.60	0.41	53
AC-3	1.82	40.7	121.7	1.12	0.25	28.79	0.25	41,3
AC-4	1.08	27.9	122.3	1.21	0.23	28.98	0.23	53,8

Nota: Las muestras que empiezan por Y o F se localizan en Xing et al., (2018), las que empiezan por A se encuentran en Zou et al., (2017).

6.2. Análisis de los modelos analíticos

Una vez determinado las condiciones que se usaron para las pruebas experimentales, se procede a determinar el valor de la adsorción de los 4 modelos analíticos, como se muestra en la **Tabla 2**.

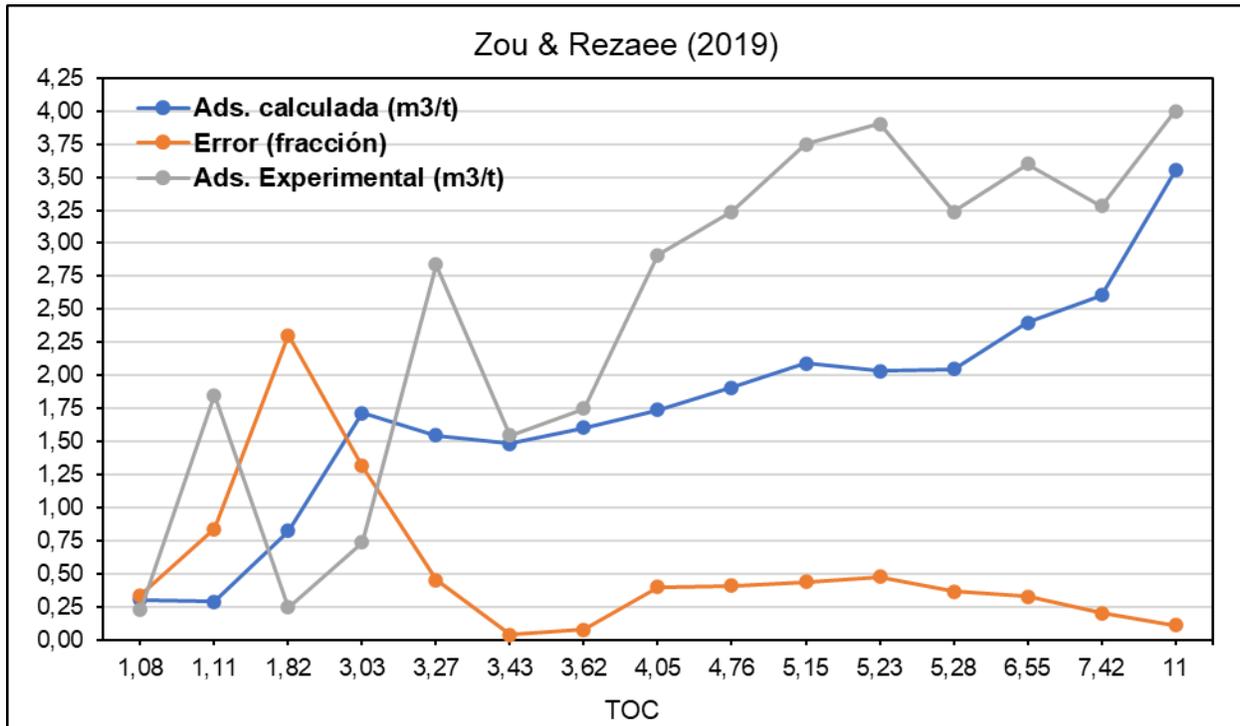
Tabla 2*Valores de adsorción de los distintos modelos analíticos*

Muestra	Zou & Rezaee (2019)			Chen, et al., (2017)			Li, et al., (2016.b)	Li, et al., (2016.a)
	V _L (m ³ /ton)	PL(Mpa)	V _{ads} (m ³ /t)	V _L (m ³ /ton)	PL(Mpa)	V _{ads} (m ³ /t)	V _{ads} (m ³ /t)	V _{ads} (m ³ /t)
YY22-1	2,11	2,95	1,58	2,36	7,44	1,28	2,02	1,17
YY22-2	5,01	3,64	3,55	5,13	4,45	3,41	4,20	1,60
YY22-3	3,60	3,39	2,61	3,52	5,70	2,14	3,33	1,36
FY2-1	0,34	1,58	0,29	1,79	6,13	1,06	2,13	0,95
FY2-2	3,25	3,31	2,40	3,16	5,56	1,94	3,87	1,27
YY13-1	2,04	2,92	1,49	2,36	10,91	1,05	2,11	0,95
YY34-1	2,76	3,18	2,05	2,80	7,82	1,48	3,26	1,25
YY34-2	2,56	3,12	1,91	2,63	8,89	1,31	3,19	1,18
YY34-3	2,74	3,18	2,04	2,77	9,47	1,33	3,95	1,24
YY33-1	2,71	3,17	2,09	2,65	8,73	1,33	3,85	1,30
YY26-1	2,27	3,02	1,74	2,40	11,48	1,04	3,11	1,18
YY21-1	1,97	2,89	1,55	2,17	12,70	0,89	3,32	1,26
AC-1	1,89	2,84	1,72	0,83	12,85	0,34	0,26	0,40
AC-2	0,15	---	---	0,64	14,17	0,25	0,13	0,20
AC-3	0,89	2,33	0,83	0,71	13,31	0,28	0,06	0,27
AC-4	0,32	1,53	0,31	0,65	12,96	0,26	0,04	0,18

Nota: La tabla anterior muestra un dato vacío en la muestra AC-2 en el modelo analítico de Zou & Rezaee (2019), esto es ocasionado por un bajo contenido de TOC, el cual genera un logaritmo natural de un valor negativo en la ecuación (10). Lo anterior puede sugerir que es poco exacto para valores de TOC muy pequeños, no obstante, debe realizarse un análisis en función del TOC para identificar la teoría susodicha, obteniendo la **Figura 3**.

Figura 3

Error del modelo Zou & Rezaee (2019) en función del TOC.



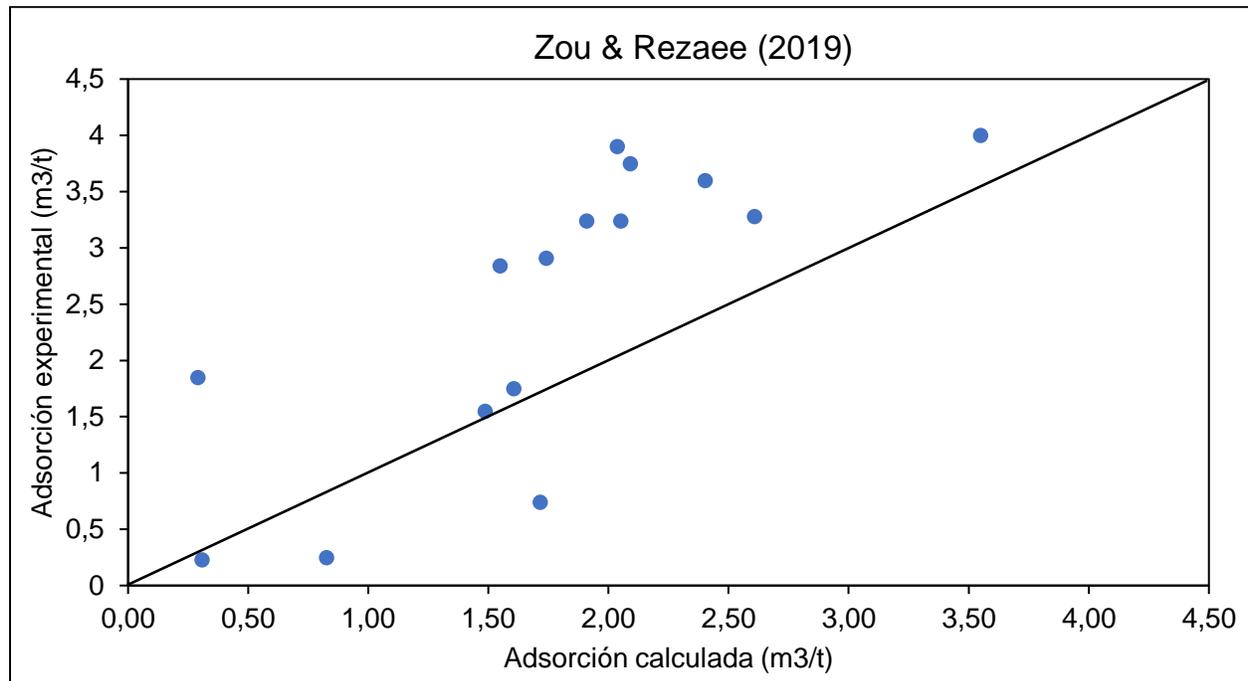
Nota: La

Figura 3 muestra una tendencia de disminuir el error a medida que aumenta el contenido de TOC. También ilustra que a valores superiores de 3.27 en el TOC, nunca se llega a un error por encima del 50%, pero hay una tendencia a reducir el error a medida que crece el TOC, esto se puede explicar con el fenómeno de adsorción, pues en este es más relevante en el kerógeno (lugar donde se encuentra el TOC), en comparación de la material inorgánico (arcilla) y dado que en la ecuación para el cálculo del volumen de Langmuir (el más relevante para el volumen adsorbido) impacta mayormente el TOC, permite que el valor del volumen de metano adsorbido sea más realista al experimental. Sin embargo, aunque el error no supera el 50% con contenido de TOC altos (superiores a 3,27), si se desfasa considerablemente de la línea de 45 grados de la

Figura 4, esto implicaría la poca viabilidad de aplicar el presente modelo analítico. Sin embargo, se debe realizar análisis de los otros modelos para encontrar el más ajustable a la línea de 45 grados.

Figura 4

Grafica error experimental y calculado para Zou & Rezaee (2019).



Nota: El error del cálculo del volumen de metano adsorbido en Chen, et al., (2017) se muestra en la

Figura 5. En comparación del modelo realizado por Zou & Rezaee (2019), Chen, et al., (2017), muestra menos error en promedio e igualmente el error baja a medida que aumenta el TOC, esto se explica por el uso ecuación (4), la cual muestra al TOC como más relevante que la temperatura. La

Figura 6 muestra que a muy bajo contenido de TOC (inferior a 2%) hay un ajuste de la gráfica de 45 grados, esto podría indicar que es aplicable a bajo contenido de TOC. Para alto contenido de TOC se muestra que Chen, et al., (2017) es levemente menos eficiente en contraste al realizado por Zou & Rezaee (2019) (

Figura 5). Sin embargo, la línea de 45 grados de Chen, et al., (2017) (

Figura 6) muestra que no es tan diferente en comparación a la de Zou & Rezaee (2019) (

Figura 4), lo cual implicaría que ambos son semejantes a alto contenido de TOC.

Figura 5

Error del modelo Chen, et al., (2017) en función del TOC.

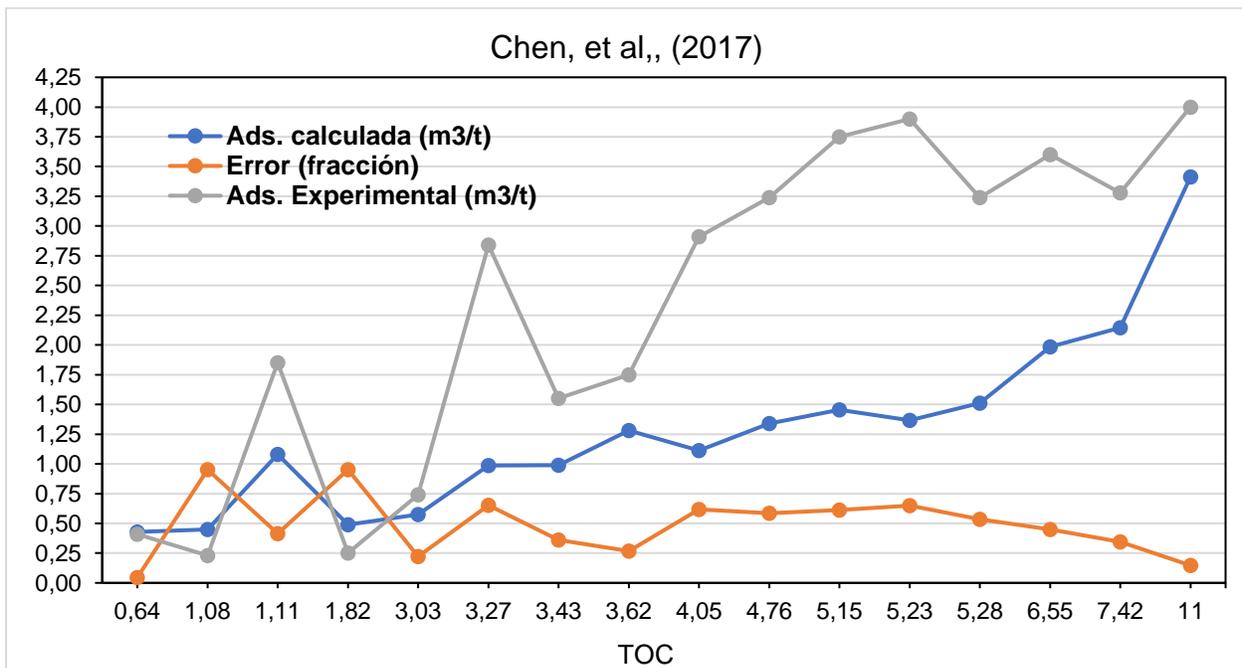
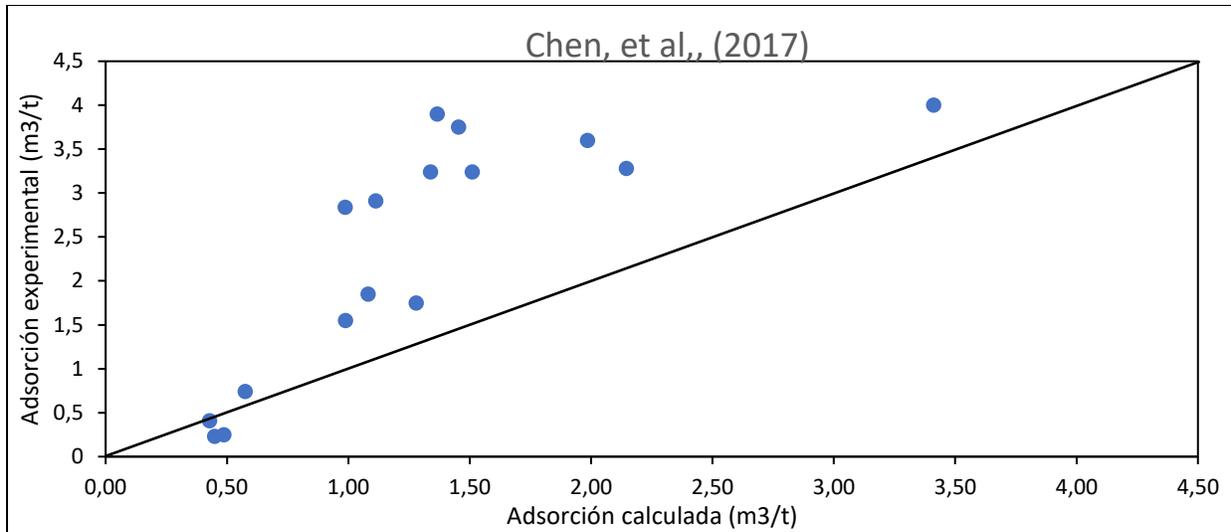


Figura 6

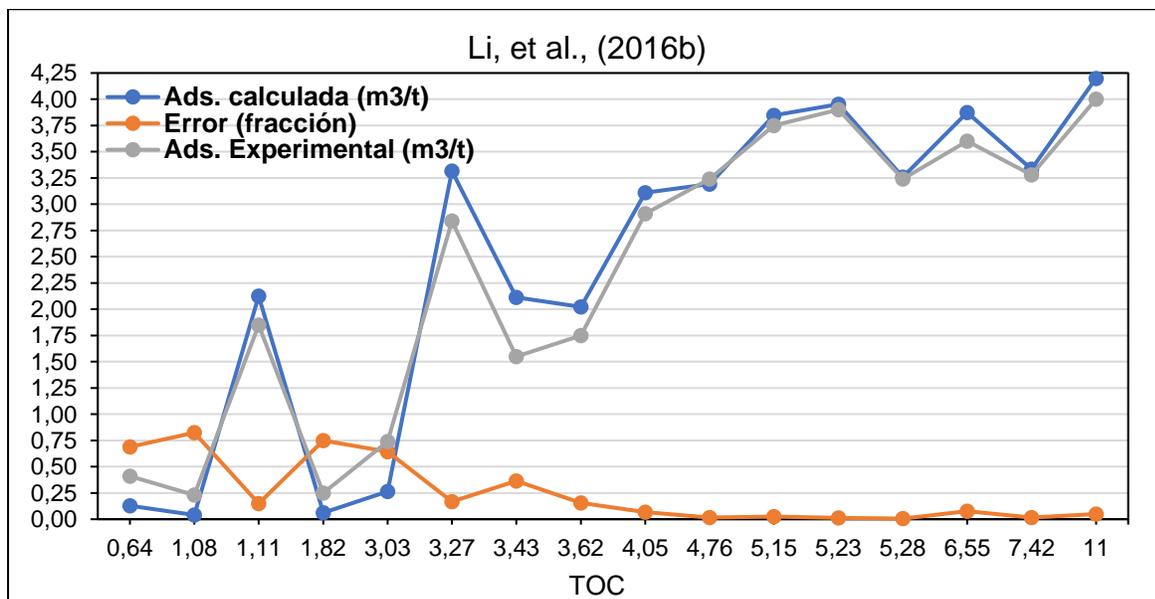
Grafica error experimental y calculado para Chen, et al., (2017)



Nota: El error del cálculo del volumen de metano adsorbido en Li, et al., (2016b) se muestra en la **Figura 7**. En comparación a los dos modelos anteriores, este es el más exacto, pues muestra un promedio porcentual del 25%, mientras que Chen, et al., (2017) tiene 34.4% y Zou & Rezaee (2019) alcanza el 54%.

Figura 7

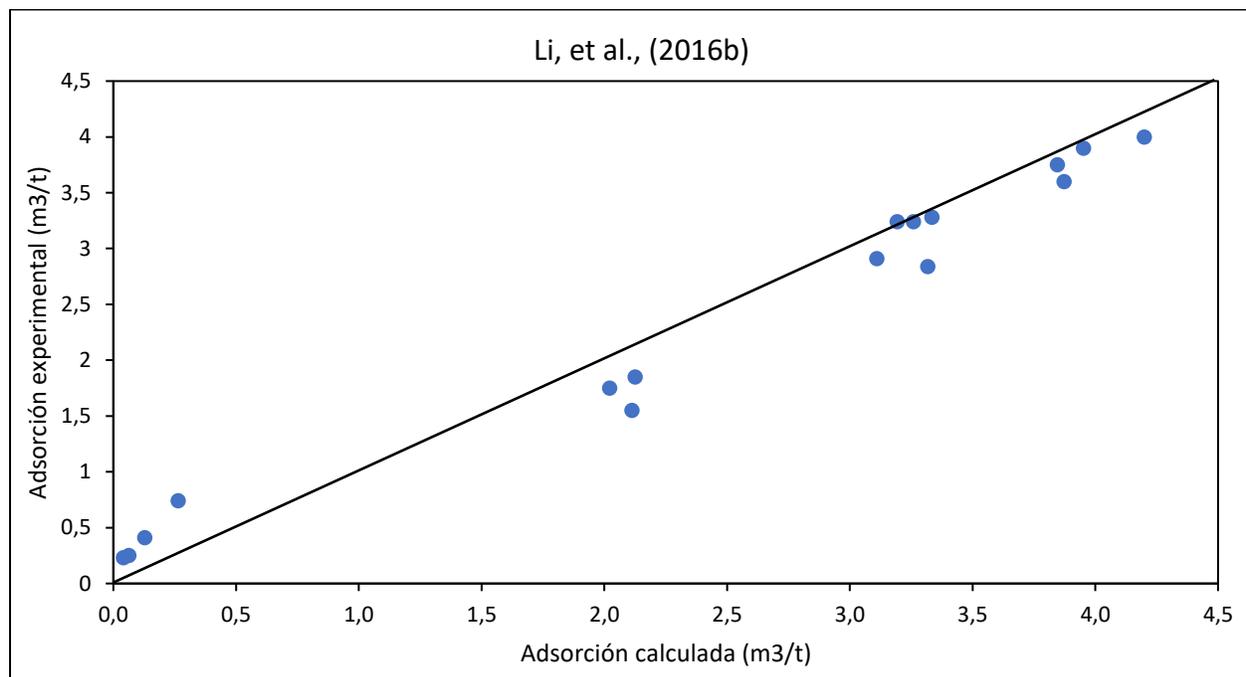
Error del modelo Li, et al., (2016.b) en función del TOC.



Nota: También cabe resaltar que es el único que no supera un error del 85%, no obstante, muestra una tendencia de aumentar el error a medida que decrece el contenido del TOC, como se muestra en la **Figura 8**. Esto puede deberse al retirar el impacto de la arcilla, el cual claramente impacta tanto en Volumen de Langmuir como en la presión de Langmuir. La conclusión susodicha es clara al analizar que el modelo Li, et al., (2016b) tiene el valor exacto del volumen de Langmuir en la ecuación de Langmuir y, sin embargo, no es exacto en el cálculo del volumen de adsorción en donde el contenido de TOC impacta menos (cuando este es inferior a 3.03), implicando que se requiere tener presente la arcilla u otro material inorgánico para que llegue a ser más exacto.

Figura 8

Grafica error experimental y calculado para Li, et al., (2016.b)



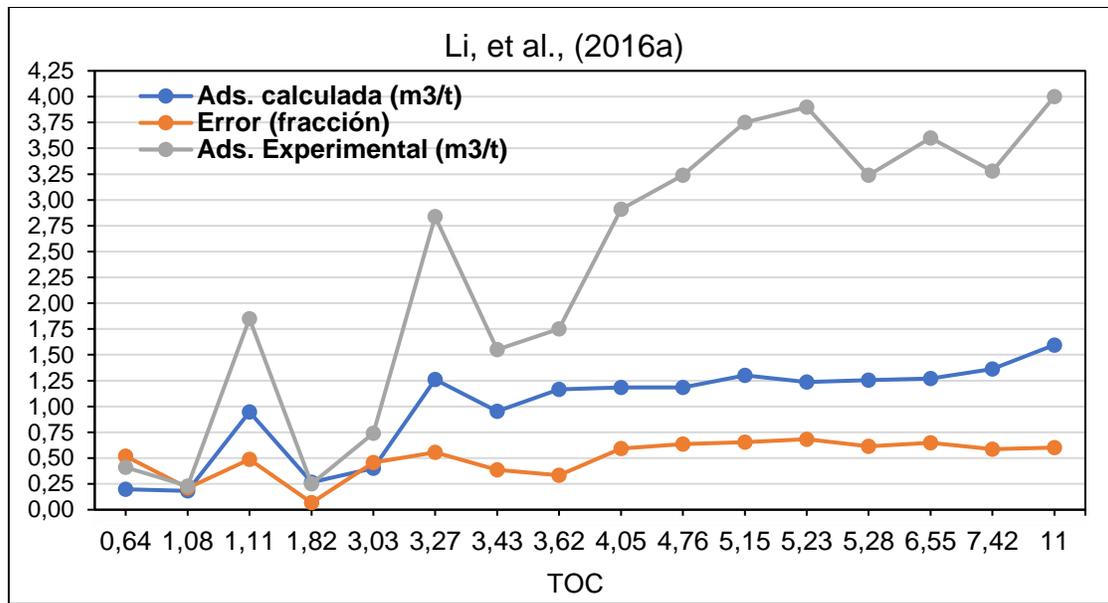
Nota: La grafica del error en el modelo analítico de Li, et al., (2016a) se muestra en la

Figura 9. Esta muestra un error muy bajo cuando el contenido del TOC es inferior a 3,03, esto podría indicar que el cuarzo podría participar activamente en el cálculo de la adsorción de metano cuando el kerógeno es poco. Pues la gráfica de 45 grados (

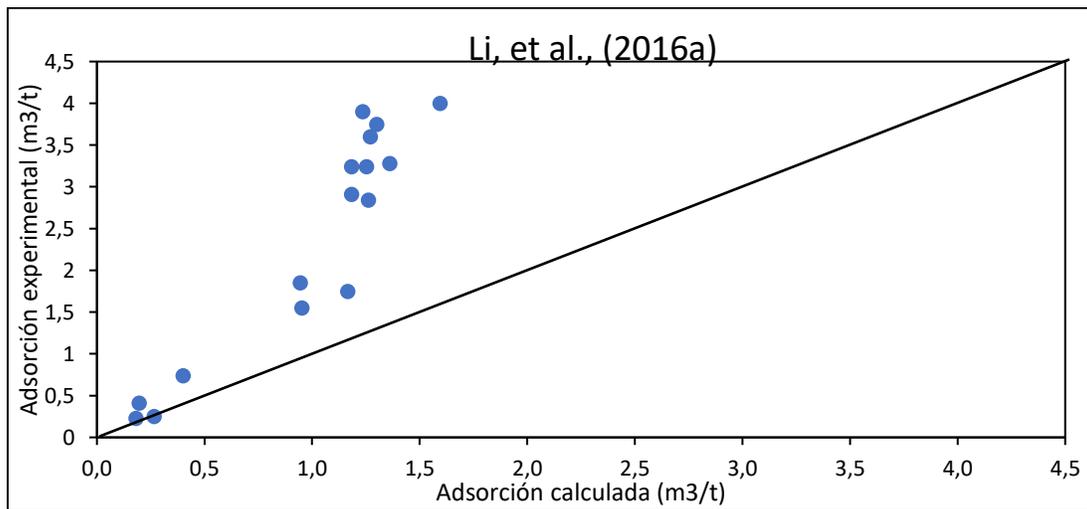
Figura 10) muestra un buen comportamiento en dicha restricción. A medida que aumenta en contenido de TOC Hasta este punto, el mejor modelo es el de Li, et al., (2016b), sin embargo, a bajo contenido de TOC puede ser útil los de Li, et al., (2016a) o Chen, et al., (2017), por consiguiente, se procederá a realizar un análisis de esos dos modelos para pruebas experimentales donde el contenido de TOC sea inferior a 3,03. Así se podrá concluir el uso de modelos analíticos para cualquier contenido de TOC.

Figura 9

Error del modelo Li, et al., (2016.a) en función del TOC.

**Figura 10**

Grafica error experimental y calculado para Li, et al., (2016.a)



6.3. Análisis de los modelos analíticos a contenido de TOC inferior a 3,03

Recopilando el párrafo anterior, se tendrán presente los modelos analíticos de Li, et al., (2016a) y Chen, et al., (2017), esto facilita la búsqueda de pruebas experimentales, ya que no requieren al

volumen de Langmuir como parámetro de entrada ni condiciones de pruebas de adsorción anteriores. También se aclara el no uso de pruebas experimentales correspondiente a los modelos analíticos de esta sección.

Tabla 3

Pruebas experimentales para análisis de los modelos analíticos de Li, et al., (2016.a) y Chen, et al., (2017)

	Muestra	Q(%)	TOC(%)	T (°C)	Ro(%)	P(Mpa)	Vads(exp) (m³/t)
1	AC-2	53	0,64	121,1	1,08	28,6	0,41
2	AC-4	53,8	1,08	122,3	1,21	28,98	0,23
3	AC-3	41,3	1,82	121,7	1,12	28,79	0,25
4	FY2-1	33	1,11	54	1,52	9,3	1,85
5	JY1-2	30,5	1,34	30	3,28	0,85	0,65
6	JY1-2	30,5	1,34	30	3,28	3,12	1,018
7	JY1-2	30,5	1,34	30	3,28	5,09	1,21
8	JY1-2	30,5	1,34	30	3,28	7,28	1,374
9	JY1-2	30,5	1,34	30	3,28	9,02	1,508
10	JY1-2	30,5	1,34	30	3,28	11,17	1,661
11	JY1-2	30,5	1,34	30	3,28	13,14	1,765
12	JY1-2	30,5	1,34	30	3,28	15,17	1,835
13	JY1-3	31,7	2,93	30	3,41	0,83	0,808
14	JY1-3	31,7	2,93	30	3,41	3,27	1,345
15	JY1-3	31,7	2,93	30	3,41	5,15	1,776
16	JY1-3	31,7	2,93	30	3,41	6,95	2,102
17	JY1-3	31,7	2,93	30	3,41	9,25	2,352
18	JY1-3	31,7	2,93	30	3,41	11,02	2,523
19	JY1-3	31,7	2,93	30	3,41	13,3	2,54
20	JY1-3	31,7	2,93	30	3,41	15,16	2,58
21	JY1-5	27,3	1,82	30	3,21	0,85	1,842
22	JY1-5	27,3	1,82	30	3,21	3,05	2,419
23	JY1-5	27,3	1,82	30	3,21	5,01	3,096
24	JY1-5	27,3	1,82	30	3,21	7,12	3,425
25	JY1-5	27,3	1,82	30	3,21	9,1	3,552
26	JY1-5	27,3	1,82	30	3,21	11,21	3,749
27	JY1-5	27,3	1,82	30	3,21	13,34	3,873
28	JY1-5	27,3	1,82	30	3,21	15,35	3,991
29	JY1-7	33,1	2,09	30	3,32	0,86	0,637
30	JY1-7	33,1	2,09	30	3,32	3,06	1,365

Muestra	Q(%)	TOC(%)	T (°C)	Ro(%)	P(Mpa)	Vads _(exp) (m ³ /t)	
31	JY1-7	33,1	2,09	30	3,32	5,07	1,705
32	JY1-7	33,1	2,09	30	3,32	7,21	1,904
33	JY1-7	33,1	2,09	30	3,32	8,83	2,074
34	JY1-7	33,1	2,09	30	3,32	9,98	2,23
35	JY1-7	33,1	2,09	30	3,32	13,05	2,354
36	JY1-7	33,1	2,09	30	3,32	15,35	2,431
37	JY1-9	32,5	2,08	30	3,34	0,94	0,643
38	JY1-9	32,5	2,08	30	3,34	3,13	1,105
39	JY1-9	32,5	2,08	30	3,34	5,05	1,431
40	JY1-9	32,5	2,08	30	3,34	7,22	1,648
41	JY1-9	32,5	2,08	30	3,34	9,24	1,824
42	JY1-9	32,5	2,08	30	3,34	11,13	1,946
43	JY1-9	32,5	2,08	30	3,34	131,5	2,059
44	JY1-9	32,5	2,08	30	3,34	15,2	2,081

Nota: Las muestras que empiezan por Y o F se localizan en Xing, et al., (2018), las que empiezan por A se encuentran en Zou, et al., (2017) y los que empiezan por J se encuentran en Hu, et al., (2018). La grafica que se ilustra en la

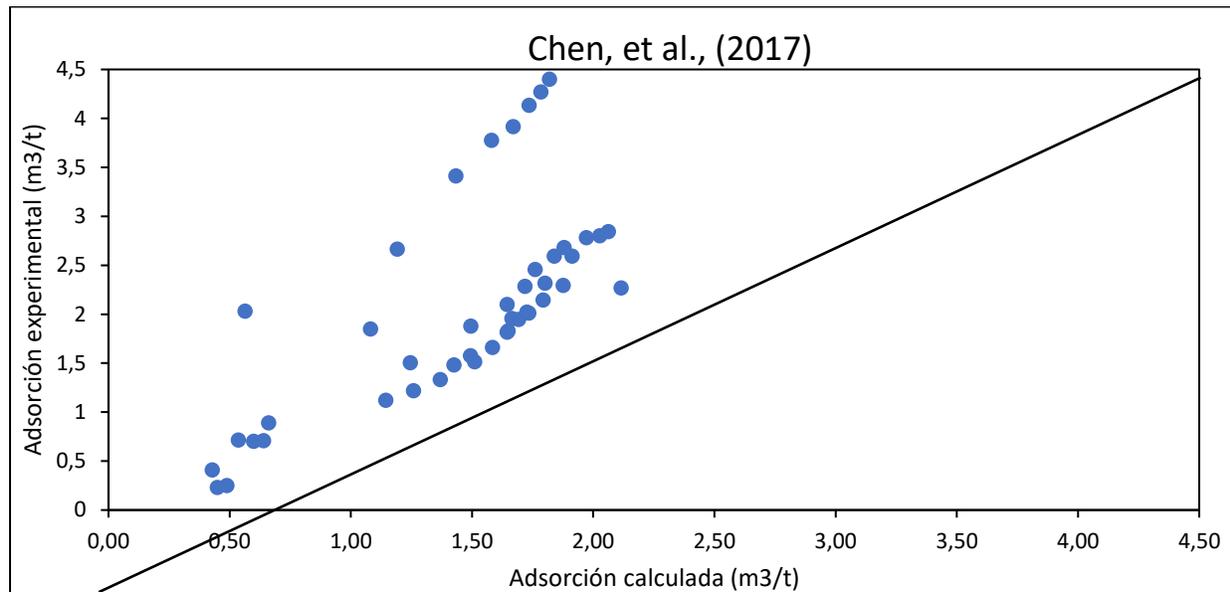
Figura 11 muestra un buen comportamiento en la mayoría de los valores calculados, no obstante, hay ciertos valores que se desfasan bastante, para identificarlos se procede a graficar el error de cada muestra, como se muestra en la

Figura 12, obteniendo que las muestra que tienen más del 50% de error son: AC-3, AC-4 y JY1-5, teniendo todos en común un contenido de TOC superior a 1. No obstante, como se muestra en la misma

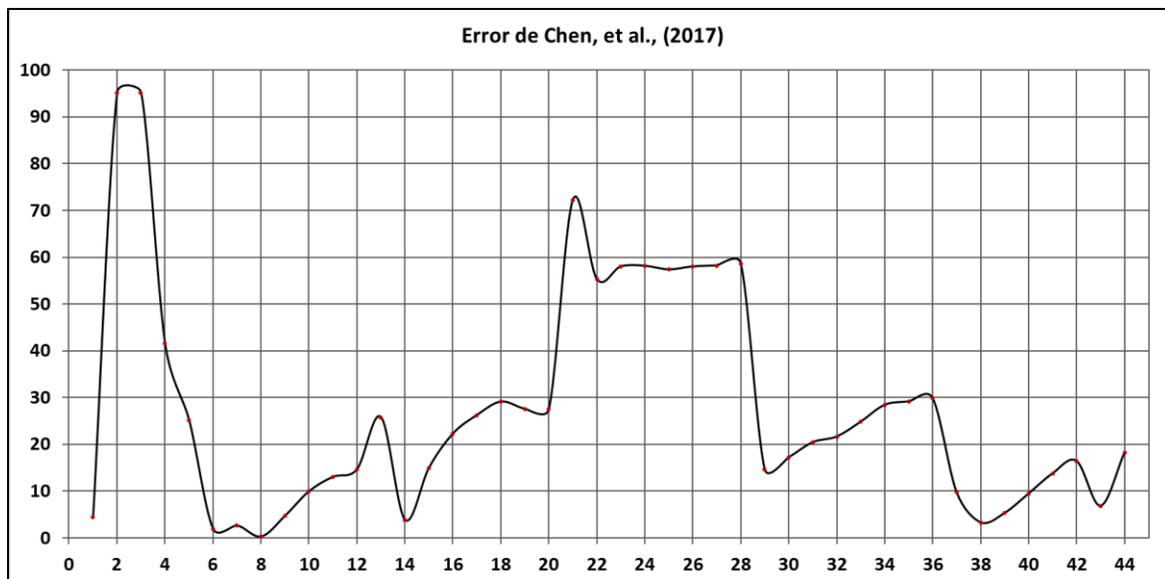
Figura 12, suele presentar los pico de errores a muy baja presión (inferiores a 1 MPa) y a altos valores de presión (superior a 15 MPa).

Figura 11

Grafica error experimental y calculado para Chen, et al., (2017) cuando TOC<3

**Figura 12**

Grafica error para las muestras en Chen, et al., (2017)



Nota: El modelo analítico de Li, et al., (2016a) se desfasa bastante de la línea de 45 grados (

Figura 13) en contraste al modelo analítico Chen, et al., (2017), siendo, en casi todos los casos el error mayor para el primer modelo analítico, no obstante, hay dos dato que es ampliamente menor, esas son las muestras AC-4 y AC-3 (

Figura 14), presentando estos datos un contenido de TOC superior a 1 y alta temperatura, siendo esta una posible aplicación del modelo de Li, et al., (2016,a).

Figura 13

Grafica error experimental y calculado para Li, et al., (2016.a) cuando $TOC < 3$

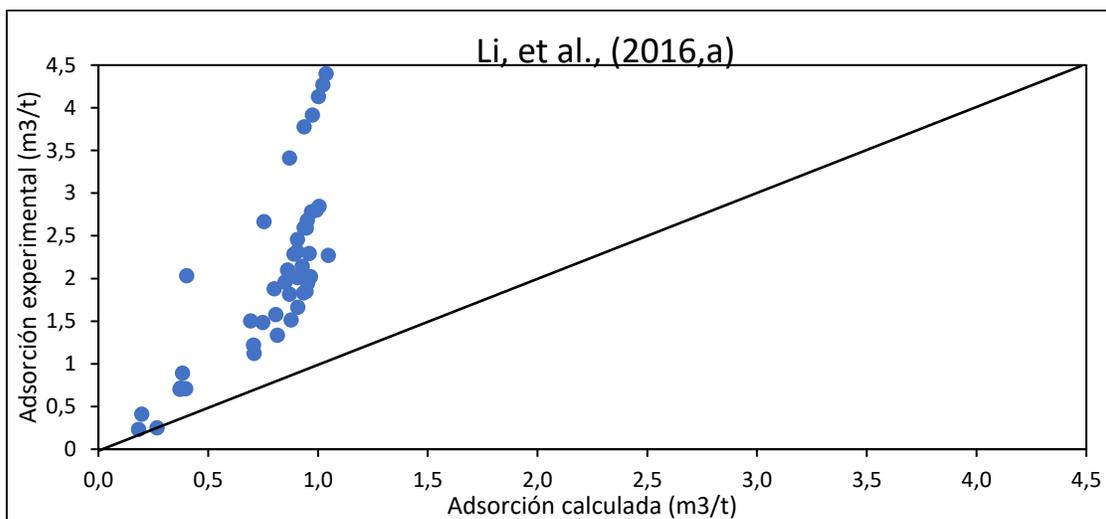
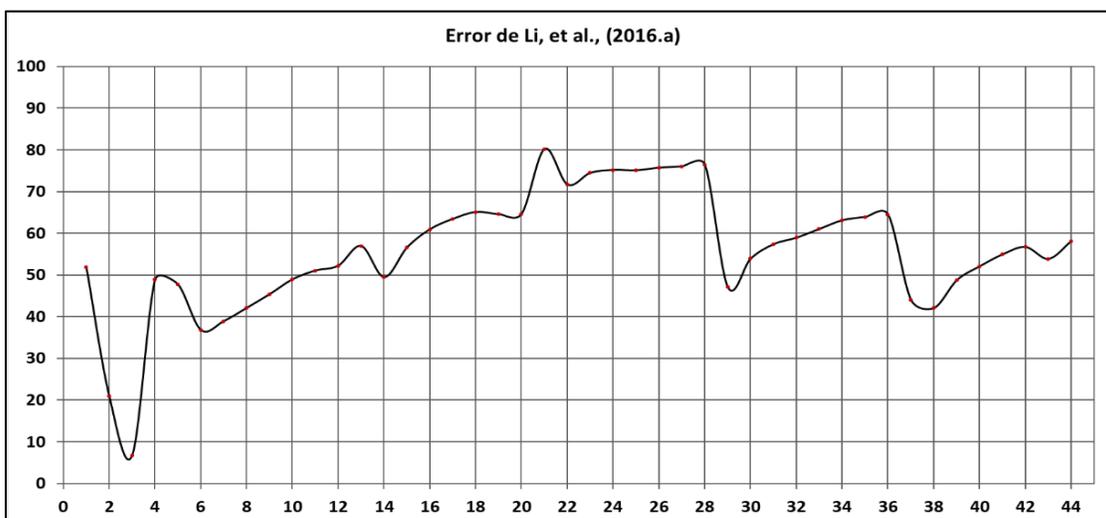


Figura 14

Grafica error para las muestras en Li, et al., (2016.a)



6.4. Análisis de los modelos analíticos a bajo contenido de TOC y alta temperatura

Analizando Zou, (2019) y Zou, et al., (2017), se obtienen distintas muestras a diferentes temperaturas pero a condiciones de presiones similares (**Tabla 4**). Esto con la intención de analizar el impacto de la temperatura en los modelos analíticos de Li, et al., (2016.a) y Chen, et al., (2017)

Tabla 4

Pruebas experimentales para análisis de los modelos analíticos de Li, et al., (2016.a) y Chen, et al., (2017) variando la temperatura.

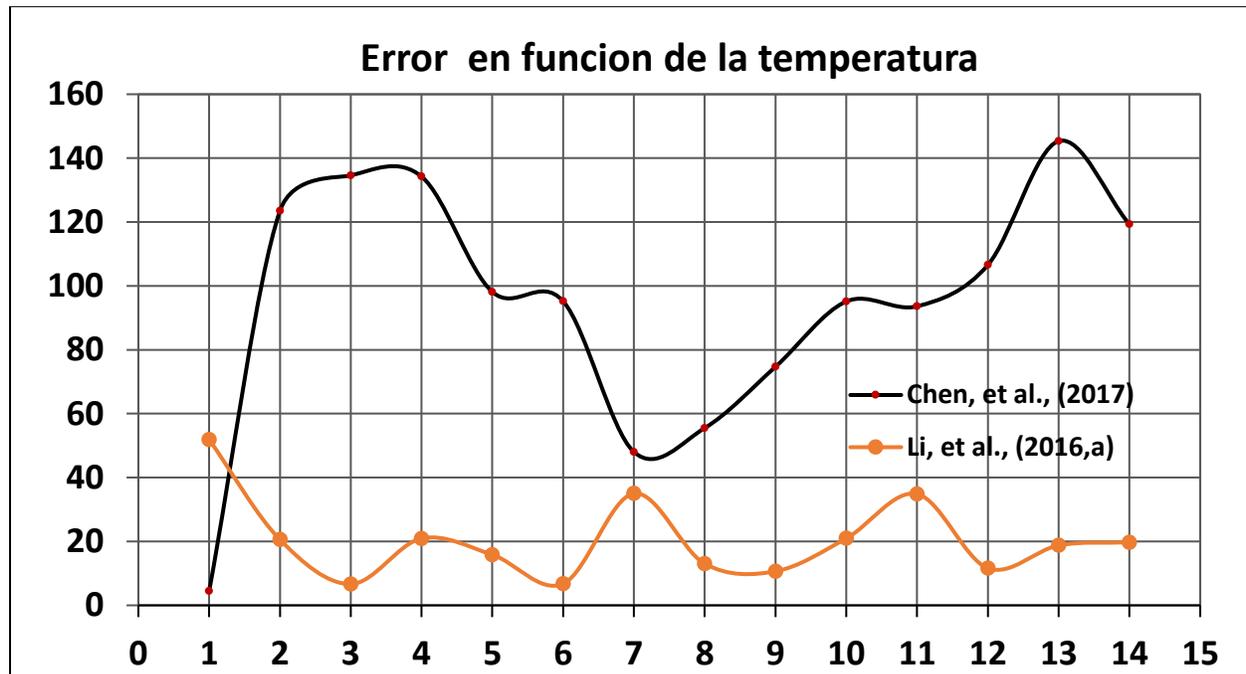
	Muestra	Q(%)	TOC(%)	T (°C)	Ro(%)	P(Mpa)	Vads _(exp) (m ³ /t)
1	AC-2	53	0,64	121,1	1,08	28,6	0,41
2	AC-2	53	0,64	25	1,08	28,6	0,72
3	AC-2	53	0,64	45	1,08	28,6	0,61
4	AC-2	53	0,64	60	1,08	28,6	0,54
5	AC-2	53	0,64	80	1,08	28,6	0,51
6	AC-3	41,3	1,82	121,7	1,12	28,79	0,25
7	AC-3	41,3	1,82	25	1,12	28,79	1,24
8	AC-3	41,3	1,82	45	1,12	28,79	1,05
9	AC-3	41,3	1,82	60	1,12	28,79	0,84
10	AC-4	53,8	1,08	122,3	1,21	28,98	0,23
11	AC-4	53,8	1,08	25	1,21	28,98	0,88
12	AC-4	53,8	1,08	45	1,21	28,98	0,74
13	AC-4	53,8	1,08	60	1,21	28,98	0,55
14	AC-4	53,8	1,08	80	1,21	28,98	0,49

Nota: Una vez determinada las muestras que mayor heterogeneidad presentaron en la sección 6.3 (AC-2, AC-3 y AC-4), se procede a determinar el error en el cálculo de adsorción de metano, como se muestra en la **Figura 15**, la cual muestra un comportamiento nada armónico para el modelo de Chen, et al., (2017), tendiendo a aumentar el error en la medida que incrementa la temperatura. En contraste, Li, et al., (2016.a) muestra un comportamiento más armonioso. Las gráficas de error en la sección 6.3 muestra a Chen, et al., (2017) como el más apto, sin embargo, un cambio en la temperatura modifica drásticamente la adsorción, mientras Li, et al., (2016a)

presenta un comportamiento más uniforme, concluyendo que es mejor este último, pues es menos probable que a cualquier valor de temperatura el error esté por encima del 80%.

Figura 15

Grafica error para las muestras en Li, et al., (2016.a) y Chen, et al., (2017).



6.5. Análisis de resultados

Una posible razón de la uniformidad en el modelo analítico de Li, et al., (2016a) para condiciones de bajo contenido de TOC (inferior a 3,03), es tener en cuenta variables adicionales al TOC, para el caso en cuestión es el cuarzo. Sin embargo, como muestra los experimentos de Heller & Zoback, (2014), los minerales arcillosos pueden ser decisivos cuando el contenido de TOC es deficiente, eso podría explicar el hecho de que error se grande, pero no tan variante como se presenta en el modelo de Chen, et al., (2017), pues este último no tiene en cuenta ni la arcilla, ni el contenido de cuarzo.

El modelo analítico para contenido de TOC superior a 3,03 que mejor comportamiento presenta es el de Li, et al., (2016b), el cual no tiene en cuenta la arcilla ni el cuarzo, sin embargo, en los experimentos realizados por Heller & Zoback, (2014), muestra que el kerógeno puede adsorber hasta 150 veces más que los materiales inorgánicos, explicando así que obviando a la arcilla y los minerales arcillosos se pueda llegar a un buen resultado, esto también ayuda a teorizar que todos los modelos analíticos suelen presentar un buen comportamiento cuando el contenido de TOC es alto.

7. Conclusiones

Los modelos analíticos de Li, et al., (2016a), Li, et al., (2016b), Chen, et al., (2017), y el de Zou & Rezaee (2019) muestran un común denominador para cuantificar la adsorción de metano: uso de la presión, temperatura y TOC como variables, todos como resultado de la ecuación general de Langmuir.

El modelo analítico de Li, et al., (2016b) es el más apto para contenido de TOC superior a 3,03, sin embargo, esto es debido al uso del volumen de Langmuir como parámetro de entrada, lo cual podría indicar el poco impacto de la materia inorgánica en la presión de Langmuir, explicando así la gran exactitud de este modelo en comparación a los demás.

El modelo analítico de Li, et al., (2016b) no tiene presente la madurez térmica, esto podría indicar que la reflectancia de la vitrinita es una variable que afecta mayormente al volumen de Langmuir que a la presión de Langmuir, pues se tiene al volumen de Langmuir como parámetro de entrada y es bastante exacto para alto contenido de TOC.

El modelo de Li, et al., (2016a) es el mejor para representar la adsorción de metano cuando el contenido de TOC es inferior a 3,03, esto se debe al incluir material inorgánico en el cálculo de la adsorción de metano, no obstante, presenta un error que puede oscilar entre el 5% y el 80%.

8. Recomendaciones

Analizar el modelo Li, et al., (2016.b) para condiciones de valores de R_o superiores a 1,5, pues al no tener en cuenta la madurez térmica en su modelo analítico es posible que alguno de los otros tres modelos pueda llegar a ser más exacto.

Estudiar el impacto de toda la materia inorgánica para formaciones con poco contenido de TOC, pues así podría realizarse un mejor modelo analítico para tal condición.

Referencias Bibliográficas

- Abousleiman, Y., Tran, M., Hoang, S., Bobko, C., Ortega, A. y Ulm, F.-J., 2007. Geomechanics field y laboratory characterization of the Woodford Shale: The next gas play, SPE Annual Technical Conference y Exhibition.
- Amann-Hildenbry, A., Ghanizadeh, A. y Krooss, B.M., 2012. Transport properties of unconventional gas systems. *Marine y Petroleum Geology*, 31(1): 90-99.
- Aringhieri, R., 2004. Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals y soils. *Clays y clay minerals*, 52(6): 700-704.
- Bieniawski, Z. y Hawkes, I., 1978. Suggested methods for determining tensile strength of rock materials. *International Journal of Rock Mechanics y Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 15(3): 99- 103.
- Bowker, K.A., 2007. Barnett Shale gas production, Fort Worth Basin: Issues y discussion. *AAPG Bulletin*, 91(4): 523-533.
- Bratovich, M. y Sommer, D., 2009. Application of an integrated petrophysical evaluation approach to North American shale gas reservoirs, SPWLA 2nd India Regional Symposium SPWLA, India, pp. 1-14.
- Britt, L. y Schoeffler, J., 2009. The geomechanics of a shale play: What makes a shale prospective, SPE Eastern Regional Meeting.
- Buller, D., Hughes, S., Market, J., Petre, J., Spain, D. y Odumosu, T., 2010. Petrophysical evaluation for enhancing hydraulic stimulation in horizontal shale gas wells, SPE Annual Technical Conference y Exhibition.
- Bustin, R.M., Bustin, A., Ross, D., Chalmers, G., Murthy, V., Laxmi, C. y Cui, X., 2009. Shale gas opportunities y challenges. *Search y Discovery Articles*, 40382: 20-23.
- Cadena, A., Herrera, B., & González, G. (2012). Abastecimiento de gas natural en Colombia.

- Chalmers, G.R. y Bustin, R.M., 2007b. The organic matter distribution y methane capacity of the Lower Cretaceous strata of northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, 70(1): 223-239.
- Chalmers, G.R., Bustin, R.M. y Power, I.M., 2012. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, y field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, y Doig units. *AAPG Bulletin*, 96(6): 1099-1119.
- Chalmers, G.R.L. y Bustin, R.M., 2008. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, Part I: geological controls on methane sorption capacity. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 56(1): 1-21.
- Chen, Y., Jiang, S., Zhang, D., & Liu, C. (2017). An adsorbed gas estimation model for shale gas reservoirs via statistical learning. *Applied energy*, 197, 327-341.
- Cheng, A.-L. y Huang, W.-L., 2004. Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays y organic matter. *Organic Geochemistry*, 35(4): 413-423.
- Chung, H.M., Gormly, J.R. y Squires, R.M., 1988. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: Theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chemical Geology*, 71(1-3): 97-104.
- Clarkson, C., Jensen, J. y Blasingame, T., 2011. Reservoir engineering for unconventional reservoirs: What do we have to consider? North American Unconventional Gas Conference y Exhibition.
- Clayton, C., 1991. Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen. *Marine y Petroleum Geology*, 8(2): 232-240.
- Cooles, G., Mackenzie, A. y Quigley, T., 1986. Calculation of petroleum masses generated y expelled from source rocks. *Organic Geochemistry*, 10(1): 235-245.

- Cotton, M. (2015). Stakeholder perspectives on shale gas fracking: a Q-method study of environmental discourses. *Environment and Planning A*, 9(47), 1944-1962.
- Curtis, J.B., 2002. Fractured Shale-Gas Systems. *AAPG Bulletin*, 86(11): 1921-1938.
- Dai, J., Xia, X., Qin, S. y Zhao, J., 2004. Origins of partially reversed alkane $\delta^{13}\text{C}$ values for biogenic gases in China. *Organic Geochemistry*, 35(4): 405-411.
- Diaz, H.G., Miller, C. y Lewis, R., 2012. sCore: A classification scheme for organic mudstones based on bulk mineralogy, *Search y Discovery Article*. AAPG, Ft. Worth, Texas.
- Diaz, H.G., Miller, C., Lewis, R. y Fuentes, C.C., 2013. Evaluating the impact of mineralogy on reservoir quality y completion quality of organic shale plays, *Search y Discovery Article*. AAPG, Salt Lake City, Utah.
- EIA, 2011. Review of Emerging Resources: U.S. Shale Gas y Shale Oil Plays U.S. Departm EIA, 2013. Technically Recoverable Shale Oil y Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41Countries Outside the United States. U.S. Department of Energy Washington. DC.ent of Energy, Washington. DC.
- Freeman, C., Moridis, G., & Blasingame, T. (2011). A numerical study of microscale flow behavior in tight gas and shale gas reservoir systems. *Transport in porous media*, 1(90), 253.
- Gan, H., Nyi, S. y Walker Jr, P., 1972. Nature of the porosity in American coals. *Fuel*, 51(4): 272-277.
- Gasparik, M., Bertier, P., Gensterblum, Y., Ghanizadeh, A., Krooss, B. y Littke, R., 2013. Geological Controls on the Methane Storage Capacity in Organic-Rich Shales. *International Journal of Coal Geology*.
- Ghanizadeh, A., Amann-Hildenbry, A., Gasparik, M., Gensterblum, Y., Krooss, B.M. y Littke, R., 2013a. Experimental study of fluid transport processes in the matrix system of the

- European organic-rich shales: II. Posidonia Shale (Lower Toarcian, northern Germany) International Journal of Coal Geology (in press).
- Ghanizadeh, A., Gasparik, M., Amann-Hildenbry, A., Gensterblum, Y. y Krooss, B.M., 2013b. Lithological Controls on Matrix Permeability of Organic-rich Shales: An Experimental Study. *Energy Procedia*, 40: 127-136.
- Glorioso, J.C. y Rattia, A., 2012. Unconventional reservoirs: Basic petrophysical concepts for shale gas, SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference & Exhibition - From Potential to Production Hamblin, A., 2006. The “Shale Gas” concept in Canada: a preliminary inventory of possibilities. Geological Survey of Canada, Open File, 5384: 108.
- Graham, S. A., Dickinson, W. R., & Ingersoll, R. V. (1975). Himalayan-Bengal model for flysch dispersal in the Appalachian-Ouachita system. *Geological Society of America Bulletin*, 86(3), 273-286.
- Greenhalgh, E. (2016). The Jurassic shales of the Wessex Area: geology and shale oil and shale gas resource estimation.
- Gregory, K., Vidic, R., & Dzombak, D. (2011). Water management challenges associated with the production of shale gas by hydraulic fracturing. *Elements*, 3(7), 181-186.
- Grieser, W. y Bray, J., 2007. Identification of production potential in unconventional reservoirs, Production y Operations Symposium.
- Guo, H., Aziz, N. y Schmidt, L., 1993. Rock fracture-toughness determination by the Brazilian test. *Engineering Geology*, 33(3): 177-188.
- Hammes, U., Hamlin, H.S. y Ewing, T.E., 2011. Geologic analysis of the Upper Jurassic Haynesville Shale in east Texas y west Louisiana. *AAPG Bulletin*, 95(10): 1643-1666.
- Han, Y., Kwak, D., Choi, S., Shin, C., Lee, Y., & Kim, H. (2017). Pore structure characterization of shale using gas physisorption: Effect of chemical compositions. *Minerals*, 5(7), 66.

- He, F. y Zhu, T., 2012. Favorable targets of breakthrough y built-up of shale gas in continental facies in Lower Jurassic, Sichuan Basin. *Petroleum Geology & Experiment*, 34(3): 246-251.
- Heller, R., & Zoback, M. (2014). Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples. *Journal of unconventional oil and gas resources*, 8, 14-24.
- Howarth, R., Santoro, R., & Ingraffea, A. (2011). Methane and the greenhouse-gas footprint of natural gas from shale formations. *Climatic change*, 4(106), 679.
- Hu, H., Hao, F., Guo, X., Dai, F., Lu, Y., & Ma, Y. (2018). Investigation of methane sorption of overmature Wufeng-Longmaxi shale in the Jiaoshiba area, Eastern Sichuan Basin, China. *Marine and Petroleum Geology*, 91, 251-261.
- Hunt, J.M., 1995. *Petroleum Geochemistry y Geology*. W. H. Freeman 743 pp.
- James, A.T., 1983. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components. *AAPG Bulletin*, 67(7): 1176-1191.
- Jarvie, D.M., Hill, R.J., Ruble, T.E. y Pollastro, R.M., 2007. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *AAPG Bulletin*, 91(4): 475-499.
- Jenden, P.D., Drazan, D.J. y Kaplan, I.R., 1993. Mixing of thermogenic natural gases in northern Appalachian Basin. *AAPG Bulletin*, 77(6): 980-998.
- Jian, C., Wang, X., Zhang, L., Wan, Y., Lei, Y., Sun, J. y Guo, C., 2013. Geological characteristics of shale y exploration potential of continental shale gas in 7th member of Yanchang Formation, southeast Ordos Basin. *Geology in China*, 40(6): 1880-1888.
- Krooss, B., Van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagnier, H. y David, P., 2002. High-pressure methane y carbon dioxide adsorption on dry y moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology*, 51(2): 69-92.

- Lash, G.G. y Engelder, T., 2011. Thickness trends y sequence stratigraphy of the Middle Devonian Marcellus Formation, Appalachian Basin: Implications for Acadian forely basin evolution. *AAPG Bulletin*, 95(1): 61-103.
- Li, P., Jiang, Z., Zheng, M., Bi, H., & Chen, L. (2016.a). Estimation of shale gas adsorption capacity of the Longmaxi Formation in the Upper Yangtze Platform, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 1034-1043.
- Li, P., Jiang, Z., Zheng, M., Bi, H., Yuan, Y., & Xiong, F. (2016.b). Prediction model for gas adsorption capacity of the Lower Ganchaigou Formation in the Qaidam Basin, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 31, 493-502.
- Loucks, R.G. y Ruppel, S.C., 2007. Mississippian Barnett Shale: Lithofacies y depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the Fort Worth Basin, Texas. *AAPG Bulletin*, 91(4): 579-601.
- Loucks, R.G., Reed, R.M., Ruppel, S.C. y Jarvie, D.M., 2009. Morphology, genesis, y distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale. *Journal of Sedimentary Research*, 79(12): 848-861.
- Martini, A., Walter, L., Budai, J., Ku, T., Kaiser, C. y Schoell, M., 1998. Genetic y temporal relations between formation waters y biogenic methane: Upper Devonian Antrim Shale, Michigan Basin, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(10): 1699-1720.
- Martini, A.M., Walter, L.M. y McIntosh, J.C., 2008. Identification of microbial y thermogenic gas components from Upper Devonian black shale cores, Illinois y Michigan basins. *AAPG Bulletin*, 92(3): 327-339.
- Martini, A.M., Walter, L.M., Ku, T.C.W., Budai, J.M., McIntosh, J.C. y Schoell, M., 2003. Microbial production y modification of gases in sedimentary basins: A geochemical case study from a Devonian shale gas play, Michigan basin. *AAPG Bulletin*, 87(8): 1355-1375.
- Miceli Romero, A. y Philp, R.P., 2012. Organic geochemistry of the Woodford Shale, southeastern Oklahoma: How variable can shales be? *AAPG Bulletin*, 96(3): 493-517.

- Milliken, K.L., Rudnicki, M., Awwiller, D.N. y Zhang, T., 2013. Organic matter-hosted pore system, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania. *AAPG Bulletin*, 97(2): 177-200.
- Montgomery, S.L., Jarvie, D.M., Bowker, K.A. y Pollastro, R.M., 2005. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth basin, north-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential. *AAPG Bulletin*, 89(2): 155-175.
- Muscio, G.P. y Horsfield, B., 1996. Neof ormation of inert carbon during the natural maturation of a marine source rock: Bakken Shale, Williston Basin. *Energy & Fuels*, 10(1): 10-18.
- Orozco, L. (2011). *Adaptacion De Modelos De Mezclas Multicomponentes De Crudos Pesados Colombianos*. Bucaramanga: Doctoral dissertation, Universidad Industrial de Santander, Escuela De Ing. Quimica.
- Ortiz, O., Peredo, D., Pozo, M., Pérez, E., & Bessieres, D. (2017). Effect of Organic Matter and Thermal Maturity on Methane Adsorption Capacity on Shales from the Middle Magdalena Valley Basin in Colombia. *Energy & Fuels*, 11698-11709.
- Passey, Q., Bohacs, K., Esch, W., Klimentidis, R. y Sinha, S., 2010. From oil-prone source rock to gasproducing shale reservoir-geologic y petrophysical characterization of unconventional shale gas reservoirs, International Oil y Gas Conference y Exhibition in China.
- Pelet, R., 1985. Evaluation quantitative des produits formés lors de l'évolution géochimique de la matière organique. *Revue de l'Institut français du pétrole*, 40: 551-562.
- Peters, K.E., Walters, C. y Moldowan, J., 2005. *The Biomarker Guide, Volume 1: Biomarkers y Isotopes in the Environment y Human History*. Cambridge University Press, New York, 471 pp.
- Pollastro, R.M., Jarvie, D.M., Hill, R.J. y Adams, C.W., 2007. Geologic framework of the Mississippian barnett shale, barnett-paleozoic total petroleum system, Bend arch-Fort Worth Basin, Texas. *AAPG Bulletin*, 91(4): 405-436.

- Prinz, D. y Littke, R., 2005. Development of the micro-y ultramicroporous structure of coals with rank as deduced from the accessibility to water. *Fuel*, 84(12): 1645-1652. Prinz, D., Pyckhout-Hintzen, W. y Littke, R., 2004. Development of the meso-y macroporous structure of coals with rank as analysed with small angle neutron scattering y adsorption experiments. *Fuel*, 83(4): 547-556.
- Rice, D.D. y Claypool, G.E., 1981. Generation, accumulation, y resource potential of biogenic gas. *AAPG Bulletin*, 65(1): 5-25.
- Rickman, R., Mullen, M., Petre, J., Grieser, W. y Kundert, D., 2008. A practical use of shale petrophysics for stimulation design optimization: All shale plays are not clones of the Barnett Shale, *SPE Annual Technical Conference y Exhibition*
- Ross, D.J.K. y Bustin, R.M., 2009. The importance of shale composition y pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Marine y Petroleum Geology*, 26(6): 916-927.
- Sakhaee-Pour, A., & Bryant, S. (2012). Gas permeability of shale. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 4(15), 401-4.
- Santamaria, O. y Horsfield, B., 2004. Gas generation potential of Upper Jurassic (Tithonian) source rocks in the Sonda de Campeche, Mexico. The circum-Gulf of Mexico y the Caribbean: Hydrocarbon habitats, basin formation, y plate tectonics: *AAPG Memoir*, 79: 349-363.
- Schettler, P. y Parmoly, C., 1990. The measurement of gas desorption isotherms for Devonian shale. *GRI Devonian Gas Shale Technology Review*, 7(1): 4-9.
- Schlumberger, 2012. Successes in shale plays, Schlumberger, www.slb.com/shale.
- Schoell, M., 1980. The hydrogen y carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(5): 649-661.
- Schoell, M., 1983. Genetic characterization of natural gases. *AAPG Bulletin*, 67(12): 2225-2238.

- Seewald, J. y Whelan, J., 2005. Isotopic y chemical composition of natural gas from the Potato Hills Field, Southeastern Oklahoma: Evidence for an Abiogenic Origin? AAPG Research Conference, Origin of Petroleum.
- Slatt, R.M. y Abousleiman, Y., 2011. Merging sequence stratigraphy y geomechanics for unconventional gas shales. *The Leading Edge*, 30(3): 274-282.
- Slatt, R.M. y O'Brien, N.R., 2011. Pore types in the Barnett y Woodford gas shales: Contribution to understying gas storage y migration pathways in fine-grained rocks. *AAPG Bulletin*, 95(12): 2017- 2030.
- Sondergeld, C.H. y Rai, C.S., 2011. Elastic anisotropy of shales. *The Leading Edge*, 30(3): 324-331.
- Stahl, W., 1974. Carbon isotope fractionations in natural gases. *Nature*, 251(5471): 134-135.
- Strapoć, D., Mastalerz, M., Schimmelmann, A., Drobniak, A. y Hasenmueller, N.R., 2010. Geochemical constraints on the origin y volume of gas in the New Albany Shale (Devonian–Mississippian), eastern Illinois Basin. *AAPG Bulletin*, 94(11): 1713-1740.
- Tang, Y., Perry, J.K., Jenden, P.D. y Schoell, M., 2000. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15): 2673-2687.
- Tilley, B., McLellan, S., Hiebert, S., Quartero, B., Veilleux, B. y Muehlenbachs, K., 2011. Gas isotope reversals in fractured gas reservoirs of the western Canadian Foothills: Mature shale gases in disguise. *AAPG Bulletin*, 95(8): 1399-1422.
- Tissot, B. y Welte, D., 1984. *Petroleum Formation y Occurrence*, 2nd ed. Springer-Verlag, New York, 699 pp.
- Ulusay, R. y Hudson, J.A., 2007. The complete ISRM suggested methods for rock characterization, testing y monitoring: 1974-2006. International Society for Rock Mechanics, Commission on Testing Methods.

- van Krevelen, D., 1961. Coal: Typology, Chemistry, Physics, Constitution. Elsevier Publishing Company. Vytenbroucke, M. y Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution y structure. *Organic Geochemistry*, 38(5): 719-833.
- Wang, C., Juang, L., Lee, C., Hsu, T., Lee, J. y Chao, H., 2004. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure y adsorption characteristics of montmorillonite. *Journal of colloid y interface science*, 280(1): 27-35.
- Wang, G. y Carr, Timothy R., 2013. Organic-rich Marcellus Shale lithofacies modeling y distribution pattern analysis in the Appalachian Basin. *AAPG Bulletin*, 97(12): 2173-2205.
- Wang, S., Li, D., Li, J., Dong, D., Zhang, W. y Ma, J., 2011. Exploration potential of shale gas in the Ordos Basin. *Natural Gas Industry*, 31(12): 40-46.
- Werne, J.P., Sageman, B.B., Lyons, T.W. y Hollyer, D.J., 2002. An integrated assessment of a "type euxinic" deposit: Evidence for multiple controls on black shale deposition in the middle Devonian Oatka Creek Formation. *American Journal of Science*, 302(2): 110-143.
- Xing, J., Hu, S., Jiang, Z., Wang, X., Wang, J., Sun, L., ... & Chen, L. (2018). Classification of controlling factors and determination of a prediction model for shale gas adsorption capacity: A case study of Chang 7 shale in the Ordos Basin. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 49, 260-274.
- Zhang, T., Ellis, G.S., Ruppel, S.C., Milliken, K. y Yang, R., 2012. Effect of organic-matter type y thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems. *Organic Geochemistry*, 47(0): 120-131.
- Zheng, R., He, L., Liang, X. y Xu, W., 2013. Forming conditions of shale gas (oil) plays in the Lower Jurassic Da'anzhai member in the eastern Sichuan Basin. *Natural Gas Industry*, 33(12): 30-40.
- Zou, J. (2019). Assessment of Gas Adsorption Capacity in Shale Gas Reservoirs (Doctoral dissertation, Curtin University).

Zou, J., & Rezaee, R. (2019). A prediction model for methane adsorption capacity in shale gas reservoirs. *Energies*, *12*(2), 280.

Zou, J., Rezaee, R., & Liu, K. (2017). Effect of temperature on methane adsorption in shale gas reservoirs. *Energy & Fuels*, *31*(11), 12081-12092.