

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



“Caracterización y correlaciones nano-micro-macro de rocas de interés para la producción de hidrocarburos”

Trabajo final de grado de la Licenciatura en Química

Nicolás Oscar Carmagnini

2018



Realizada en:
Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica (CETMIC)
CCT La Plata – CONICET – CICPBA

Directores:
Lic. María Susana Conconi y Dr. Nicolás M. Rendtorff.

Índice

Índice de figuras	5
Índice de tablas.....	7
1. Resumen.....	8
2. Introducción	9
2.1 Relevancia y motivación	9
2.2 Presentación del sistema	14
2.3 Antecedentes del sistema.....	15
3. Objetivos	16
3.1 Objetivos Generales.....	16
3.2 Objetivos Específicos	17
4. Materiales y métodos	17
4.1 Esquema general de la tesina	17
4.2 Las rocas.....	18
5. Métodos de caracterización.....	19
5.1 Análisis químico (EDS).....	19
5.2 Análisis Mineralógico (DRX).....	21
5.3 Análisis de fracción Arcilla:.....	22
5.4 Microestructura	24
5.4.1 Fotografías de las rocas	24
5.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	24
5.4.3 Porosimetría por intrusión de mercurio.....	25
5.4.4 Picnometría.....	26
5.4.5 Método de Arquímedes para la medición de la densidad y la porosidad abierta.....	28
5.4.6 Densidad teórica de las muestras	29
5.5 Análisis térmicos	29
5.5.1 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD y TG).....	29
5.5.2 Carbono Orgánico Total (COT%)- Rock Eval pirolisis.....	30
5.6 Ensayos Mecánicos	30

5.6.1	Resistencia a la rotura por compresión.....	30
5.6.2	Dureza Vickers	32
6.	Resultados y discusión.	33
6.1	Análisis químico (EDS)	33
6.2	Análisis Mineralógico (DRX)	33
6.2.1	Análisis de muestra total	33
6.2.2	Análisis de fracción arcilla	37
6.2.3	Evolución térmica de las fases.....	38
6.3	Análisis Térmico	41
6.3.1	Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD y TG)	41
6.3.2	Carbono Orgánico Total (COT-Rock Eval pirolisis).....	43
6.4	Microestructura	45
6.4.1	Fotos de las muestras.....	45
6.4.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	46
6.4.3	Porosimetría por intrusión de mercurio.....	48
6.4.4	Picnometría.....	49
6.4.5	Método de Arquímedes para la medición de la densidad y la porosidad abierta	50
6.5	Ensayos Mecánicos	51
6.5.1	Resistencia a la rotura por compresión.....	51
6.5.2	Dureza Vickers	52
7.	Conclusiones.....	57
8.	Bibliografía	58
9.	Agradecimientos	62

Índice de figuras

Figura 1. Taxonomía de reservorios (Stinco, 2009).....	9
Figura 2. Cuencas sedimentarias objetivo de exploración y explotación de hidrocarburos en Argentina (Barredo y Stinco, 2013).....	10
Figura 3. Esquema de estimulación hidráulica de pozos o “fracking”	12
Figura 4. Diagrama cuarzo, carbonatos y arcillas para distintas formaciones objetivo como reservorios no convencionales <i>shale</i>	13
Figura 5. Fotografía de afloramiento en la localidad de Yesera del Tromen	14
Figura 6. Roca “negra” extraída del afloramiento en la localidad de Yesera del Tromen.	15
Figura 7. Esquema general del trabajo final de grado	18
Figura 8. Fotografía de probetas de $\approx 3 \times 3 \times 15 \text{ mm}^3$ de la muestra “gris”	18
Figura 9. Fotografía de probetas $\approx 8 \times 9 \times 11 \text{ mm}^3$ de la muestra “negra”.	19
Figura 10. Esquema de mecanismos de desexcitación de los electrones.....	20
Figura 11. Espectro general obtenido mediante la técnica de EDS	20
Figura 12. Esquema del fundamento de la técnica de DRX	21
Figura 13. Difractograma de muestra orientada de caolinita (natural, glicolada y calcinada a 400 y 550°C)	23
Figura 14. Difractogramas de muestra orientada de montmorillonita (natural, glicolada y calcinada a 400 y 550°C)	23
Figura 15. Tipos de poro de un material	25
Figura 16. Picnómetro de 50 ml	27
Figura 17. Curva de resistencia a la rotura por compresión (σ vs ϵ).....	31
Figura 18. (a) Esquema del indentador de diamante. (b) Esquema de la indentación o impronta de geometría piramidal.....	32
Figura 19. Difractograma de la muestra "gris" natural	34
Figura 20. Difractograma de la muestra "negra" natural.....	34
Figura 21. Composición mineralógica de la muestra “gris”	35
Figura 22. Composición mineralógica de la muestra “negra”	36
Figura 23. Ubicación de las rocas en un diagrama ternario (% en peso de cuarzo, carbonatos y arcillas)	38
Figura 24. Difractogramas de la muestra “gris” natural y calcinada a diferentes temperaturas.	39
Figura 25. Difractogramas de la muestra “negra” natural y calcinada a diferentes temperaturas.	39
Figura 26. Curvas ATD-TG de la muestra “gris”	42
Figura 27. Curvas ATD-TG de la muestra “negra”	43
Figura 28. Diagrama Van Krevelen	44
Figura 29. Fotografía de probetas de $\approx 3 \times 3 \times 15 \text{ mm}$ de la muestra “gris”	45
Figura 30. Fotografía de probetas $\approx 8 \times 9 \times 11 \text{ mm}$ de la muestra “negra”	46
Figura 31. Imágenes SEM de la muestra “gris”	47
Figura 32. Imágenes SEM de la muestra “negra”.....	47
Figura 33. Distribución de tamaño de poro de las muestras “negra” y “gris”	48

Figura 34. Curvas de distribución de tamaño de poro y derivada del volumen de poro específico respecto del tamaño de poro, respectivamente, para la muestra “negra” 49

Figura 35. Ensayos de resistencia a la ruptura por compresión mecánica de la muestra “gris”.51

Figura 36. Ensayos de resistencia a la ruptura por compresión mecánica de la muestra “negra”.
..... 52

Figura 37. Dos muestras de roca “gris” ocluidas en resina epóxida 53

Figura 38. Esquema de ensayo Vickers realizando una indentación paralela a las capas de la roca.
..... 53

Figura 39. Esquema de ensayo Vickers realizando una indentación perpendicular a las capas de la roca 54

Índice de tablas

Tabla 1. Unidades objetivo como reservorios no convencionales shale y tight, por cuenca productiva en Argentina. Modificado de Stinco (2013).....	11
Tabla 2. Análisis químico (EDS) en % en masa de ambas muestras.....	33
Tabla 3. Composición mineralógica de la muestra “gris” y la muestra “negra” en % en peso.	35
Tabla 4. Comparación de la composición química en óxidos obtenida por EDS y la derivada de la cuantificación por el método de Rietveld.....	37
Tabla 5. Evolución de las fases presentes en función de la temperatura de calcinación para la muestra “gris”	40
Tabla 6. Evolución de las fases presentes en función de la temperatura de calcinación para la muestra “negra”	40
Tabla 7. Comparación de los contenidos de calcita y yeso, en % en peso, a partir del ATG y los obtenidos de la cuantificación por el método de Rietveld.	43
Tabla 8. Densidades obtenidas mediante picnometría para las muestras “gris” y “negra”	49
Tabla 9. Densidad y porosidad aparente de la muestra “gris” obtenidas mediante el método de Arquímedes.....	50
Tabla 10. Densidad y porosidad aparente de la muestra “negra” obtenidas mediante el método de Arquímedes.....	50
Tabla 11. Comparación de densidades y porosidades por distintos métodos.	50
Tabla 12. Resultados de ensayos de resistencia a la compresión.....	52
Tabla 13. Dureza de la muestra “gris” aplicando una carga de 0.3 Kg por 15 seg. en dirección paralela a las capas de la roca	55
Tabla 14. Dureza de la muestra “gris” aplicando una carga de 0.3 Kg por 15 seg. en dirección perpendicular a las capas de la roca.....	55
Tabla 15. Comparación de escala de dureza Vickers vs Mohs	55

1. Resumen

El *shale* o roca de esquisto es una formación sedimentaria que contiene gas y petróleo (*shale gas* y *shale/tight oil*). Argentina tiene un gran potencial de este tipo de recursos. La región de Vaca Muerta del país, una formación geológica y sede rocosa de grandes depósitos, tiene una capacidad aproximada de 16.2 mil millones de barriles de petróleo de *shale* y 308 billones de pies cúbicos de gas de *shale*, según el informe de la EIA (*Energy Information Administration*) del año 2013. La roca *shale* de Vaca Muerta es muy lucrativa debido a su extensión de entre 100 y 300 metros de espesor en algunos lugares. Del mismo modo hay formaciones de este tipo con similares potencialidades en varias de las cuencas Argentinas.

En el presente trabajo estudiamos y comparamos a escalas nano-micro-macro dos muestras representativas y geológicamente diferentes de roca de interés tecnológico para la producción de hidrocarburos, mediante diversas técnicas de caracterización. Así, se establecen correlaciones que emergen del estudio a diferentes escalas o jerarquías. De este modo, buscamos explorar, implementar y adecuar metodologías de caracterización que puedan ser transferidas y aplicadas en el sector productivo.

En el presente trabajo se logró caracterizar estructural, química y fisicoquímicamente (desde la escala química-nanoscópica a la macroscópica) dos muestras representativas de la Provincia de Neuquén, haciendo especial hincapié en las fases inorgánicas de las rocas. Se estudió así, la mineralogía de las mismas mediante difracción de rayos X y la evolución de las fases presentes en las muestras calcinadas a 550°C y 850°C. A su vez, se realizaron ensayos térmicos (ATD-TG y COT) para constatar las composiciones de las rocas y sus transformaciones debidas al cambio de temperatura. Además, se estudió la microestructura por diversas técnicas (picnometría, porosimetría por intrusión de mercurio y Arquímedes), permitiéndonos generar conocimiento sobre propiedades tales como la densidad y la porosidad de las muestras. El análisis por microscopia SEM pudo determinar las características texturales de las rocas. Finalmente, un estudio de las propiedades mecánicas de las rocas mediante ensayos de dureza Vickers y resistencia a la rotura por compresión permitieron comparar las mismas entre si y, también, con otros sistemas similares

2. Introducción

2.1 Relevancia y motivación

Uno de los principales desafíos que enfrenta la industria petrolera es la explotación de yacimientos no convencionales. Conceptualmente, y de acuerdo con Holditch (2003), un reservorio convencional es aquel que puede producir hidrocarburos en volúmenes comerciales y económicos sin que resulte necesario aplicar estimulaciones y/o procesos especiales de escala. De manera similar, se extiende este concepto hacia los naturalmente fracturados, con la salvedad de que estos presentan complejidades inherentes a la presencia de fisuras que tornan más compleja la perforación, adquisición de datos directos e indirectos, completación y producción del gas y petróleo. Por su parte, el mismo autor sostiene que los reservorios no convencionales requieren estimulaciones masivas y/o procesos especiales para lograr producir los hidrocarburos.

En la **figura 1**, se presenta la taxonomía de los reservorios sobre la base de las características inherentes a la tecnología asociada con su exploración y desarrollo. De la misma se desprende que dentro de los reservorios no convencionales se incluyen a diatomeas, *heavy oils*, *tar sands*, *oil shale*, *shale gas/oil*, *tight*, metano entrampado en mantos de carbón (CBM) e hidratos de metano (HM).

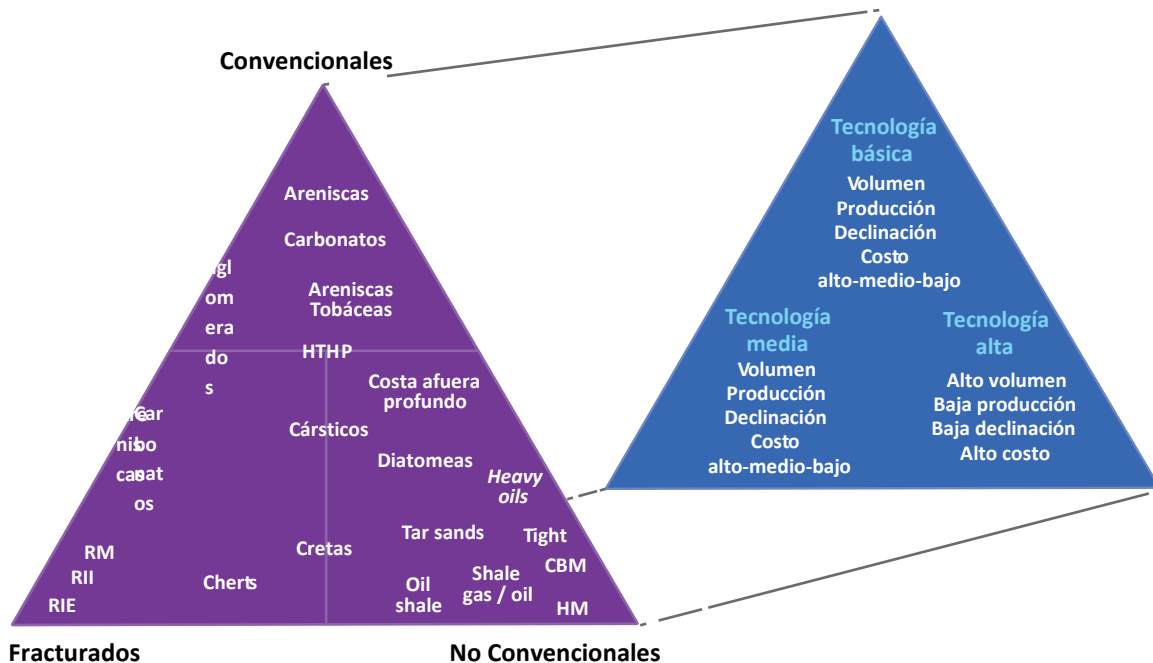


Figura 1. Taxonomía de reservorios (Stinco, 2009). RM: rocas metamorfoicas; RII: rocas ígneas intrusivas; HTHP: alta presión y alta temperatura; RIE: rocas ígneas extrusivas; RM: hidratos de metano; CBM: metano entrampado en mantos de carbón.

En particular, en nuestro país contamos con 6 cuencas productivas de hidrocarburos de manera económica: Paleozoica, Cretácica, Cuyana, Neuquina, Golfo San Jorge y Austral (figura 2).

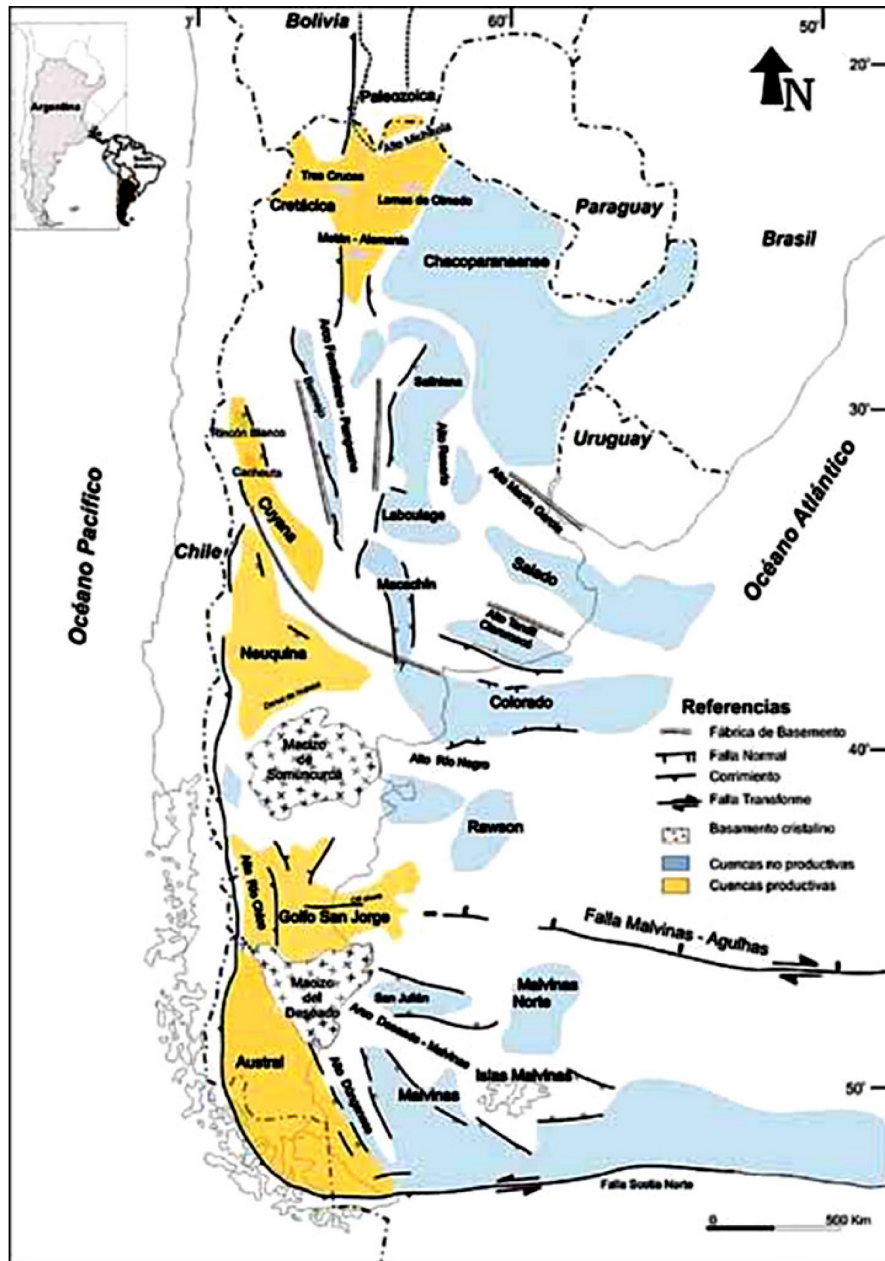


Figura 2. Cuencas sedimentarias objetivo de exploración y explotación de hidrocarburos en Argentina (Barredo y Stinco, 2013).

En estas se distribuyen más de 60 formaciones geológicas reconocidas como productivas de hidrocarburos, de las cuales 15 pueden ser categorizadas como potenciales reservorios no convencionales entre los del tipo *shale* y *tight* (tabla 1), excluyendo el CBM (Stinco, 2013). Dadas las características propias que presentan las rocas generadoras en las cuencas productivas (contenido de carbono orgánico total -COT- mayor que 2% en peso; reflectancia de vitrinita -Romax- entre 0,6 y 2,2%; índice de hidrógeno -HI- mayor que 150 mg HC/gCOT, SPI mayor que 1 t HC/m²; kerógenos tipo I, II, III, espesores mayores a 30 metros; haber estado soterrados dentro de las

ventanas de generación de hidrocarburos; un contenido mínimo de pelitas mayor a 40%; entre otros), es posible considerar a todas ellas como potenciales reservorios no convencionales del tipo *shale*.

Tabla 1. Unidades objetivo como reservorios no convencionales shale y tight, por cuenca productiva en Argentina. Modificado de Stinco (2013).

Cuenca	Formación	Shale gas/oil	Tight
Paleozoica	Los Monos	x	
Cretácica	Yacoraite		x
Cuyana	Potrecillo		x
	Cacheuta	x	
	Precuyano	x	
	Los Molles	x	
	Vaca Muerta	x	
Neuquina	Agrio	x	
	Punta Rosada		x
	Lajas		x
	Mulichino		x
Golfo	Neocomiano	x	
San Jorge	Pozo D-129	x	
Austral	Serie Tobífera		x
	Palermo Aike	x	

La Argentina tiene un gran potencial en yacimientos no convencionales, de los cuales la formación Vaca Muerta, que se encuentra en la Cuenca Neuquina, es el principal. Esta formación geológica y sede rocosa de grandes depósitos tiene una capacidad aproximada de 16,2 mil millones de barriles de petróleo de *shale* y 308 billones de pies cúbicos de gas de *shale*, según el informe de la EIA (*Energy Information Administration*) del año 2013. La roca *shale* de Vaca Muerta podría ser muy lucrativa debido a su extensión y cantidad de hidrocarburo – mide entre 100 y 300 metros de espesor en algunos lugares.

La característica definitoria del *shale* es que, dada su baja permeabilidad, para que el petróleo y el gas puedan ser extraídos, se hace necesaria la aplicación de la estimulación hidráulica de pozos o “*fracking*” (**figura 3**). La inyección de agua (y aditivos) a alta presión conjuntamente con agentes de sostén (arenas especiales) permite que los hidrocarburos atrapados en la formación fluyan y puedan ser extraídos. Para contactar con un mayor volumen de roca, a nivel mundial se realizan perforaciones de pozos horizontales y multilaterales.

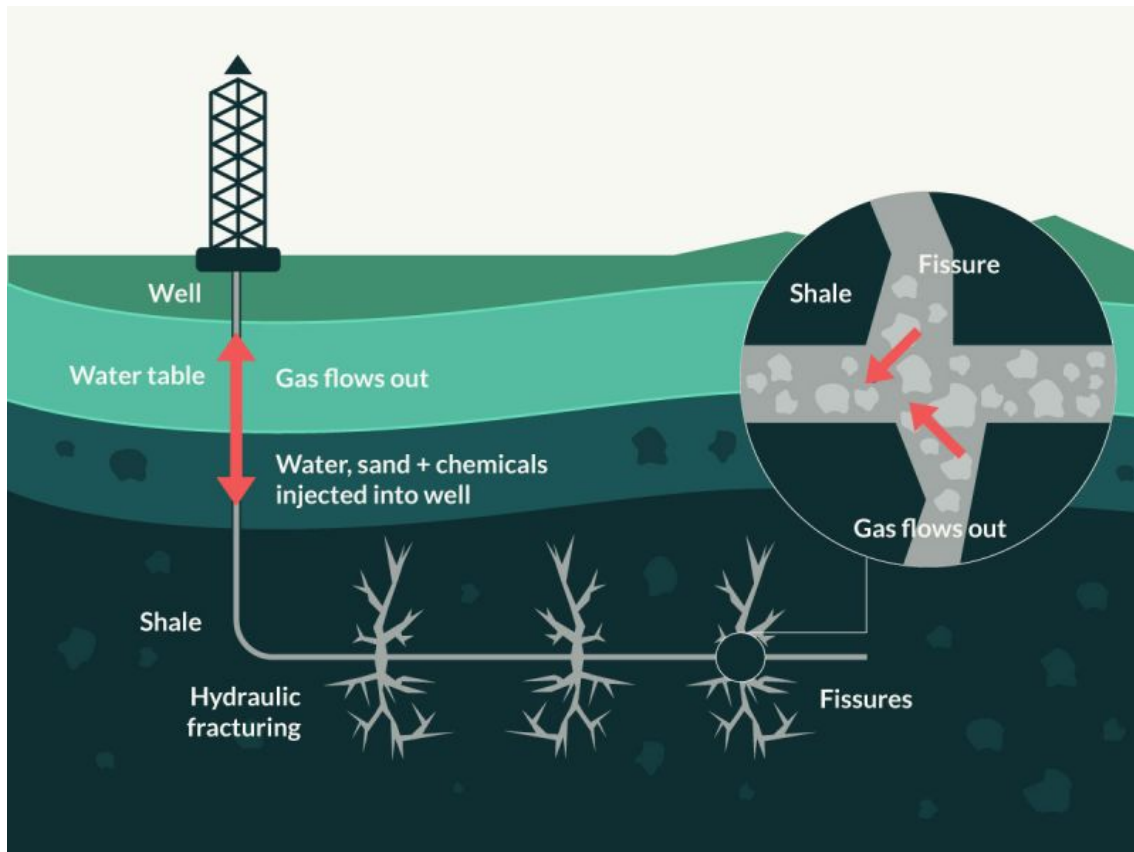


Figura 3. Esquema de estimulación hidráulica de pozos o “fracking” (tomado de <https://friendsoftheearth.uk>).

Los resultados en la exploración y explotación de los reservorios dependen de que estos hayan sido correctamente caracterizados. En este sentido, resulta fundamental comprender en forma precisa las características de la roca. Si bien las técnicas convencionales utilizadas en la caracterización de rocas proveen mucha información, la misma puede ser complementada por técnicas más complejas, que aportaran información y colaboran en la comprensión de los parámetros que gobiernan la respuesta física y química de los reservorios a los parámetros de la estimulación.

La caracterización de los reservorios no convencionales del tipo *shale* permite definir los parámetros fundamentales para optimizar la perforación, completación, y puesta en producción de los mismos, reduciendo los costos y minimizando el impacto ambiental.

Al momento de reconocer las características principales de los reservorios no convencionales *shale*, es necesario saber, al menos:

- Espesor.
- Extensión lateral.
- Contenido de carbón orgánico total (COT).
- Reconocimiento de kerógeno y bitumen.
- Madurez de la materia orgánica.
- Mineralogía y diagénesis.
- Porosidad.
- Permeabilidad y su relación con las fracturas naturales y/o facies.

- Composición y proporciones libres/ adsorbidas de los gases y líquidos presentes.
- Temperatura y presión.
- Geomecánica de rocas y su capacidad para ser fracturada.
- Disponibilidad y uso de agua.
- Accesibilidad del reservorio.
- Completación óptima.

Asimismo, la caracterización brinda información para: a) mejorar los diseños de completación y fractura para así optimizar la conexión entre los reservorios y el pozo; b) definir la ubicación de los *clusters* y su espaciamiento, de manera tal de minimizar la interferencia entre pozos; c) determinar el número óptimo de perforaciones acorde con el diseño general del pozo; d) diseñar la fractura de acuerdo con las anisotropías propias del reservorio y su respuesta mecánica frente a la misma; e) considerar la refracturación empleando nuevas tecnologías y metodologías; f) planificar el manejo del agua de fractura y los materiales asociados. En este tipo de reservorio no convencional, a medida que la composición mineralógica presenta un mayor contenido de componentes silíceos, suele ser más fácilmente fracturable si se los compara con aquellos cuerpos enriquecidos en minerales arcillosos, materia orgánica y/o carbonatos. La **figura 4** presenta en un diagrama composicional los valores promedio para distintas formaciones del contenido de cuarzo, carbonatos y arcillas proveniente de estudios de laboratorio a partir de información de secciones delgadas.

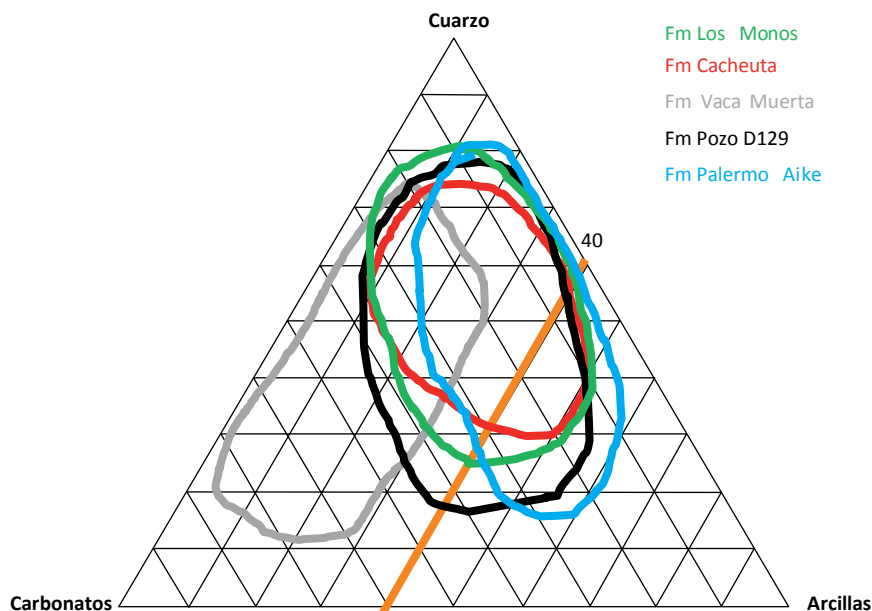


Figura 4. Diagrama cuarzo, carbonatos y arcillas para distintas formaciones objetivo como reservorios no convencionales *shale* (Información de Formación Vaca Muerta parcialmente tomada de Askenazi 2013).

La mineralogía de la roca es fundamental para la evaluación de la roca *shale* y puede afectar en gran medida la fragilidad de la misma. La proporción de carbonatos-cuarzo-

arcillas conduce a propiedades mecánicas muy diferentes de las rocas. Rocas *shale* con abundante cuarzo generalmente son muy frágiles y tienen un alto módulo de Young, mientras que las lutitas con alto contenido de arcilla son menos quebradizas. En general, las pelitas con módulos de Young mayores que $3,5 \times 10^6$ psi y relación de Poisson baja (usualmente por incremento de cuarzo o calcita detrítica), tienen un comportamiento frágil y son más fácilmente fracturables abriendo zonas de flujo que permanecen estables a lo largo del tiempo; por el contrario, las dúctiles requieren una mayor cantidad de material apuntalante (King, 2010).

Por lo tanto, conocer la mineralogía de la roca es esencial para la perforación y operaciones de fracturamiento hidráulico.

2.2 Presentación del sistema

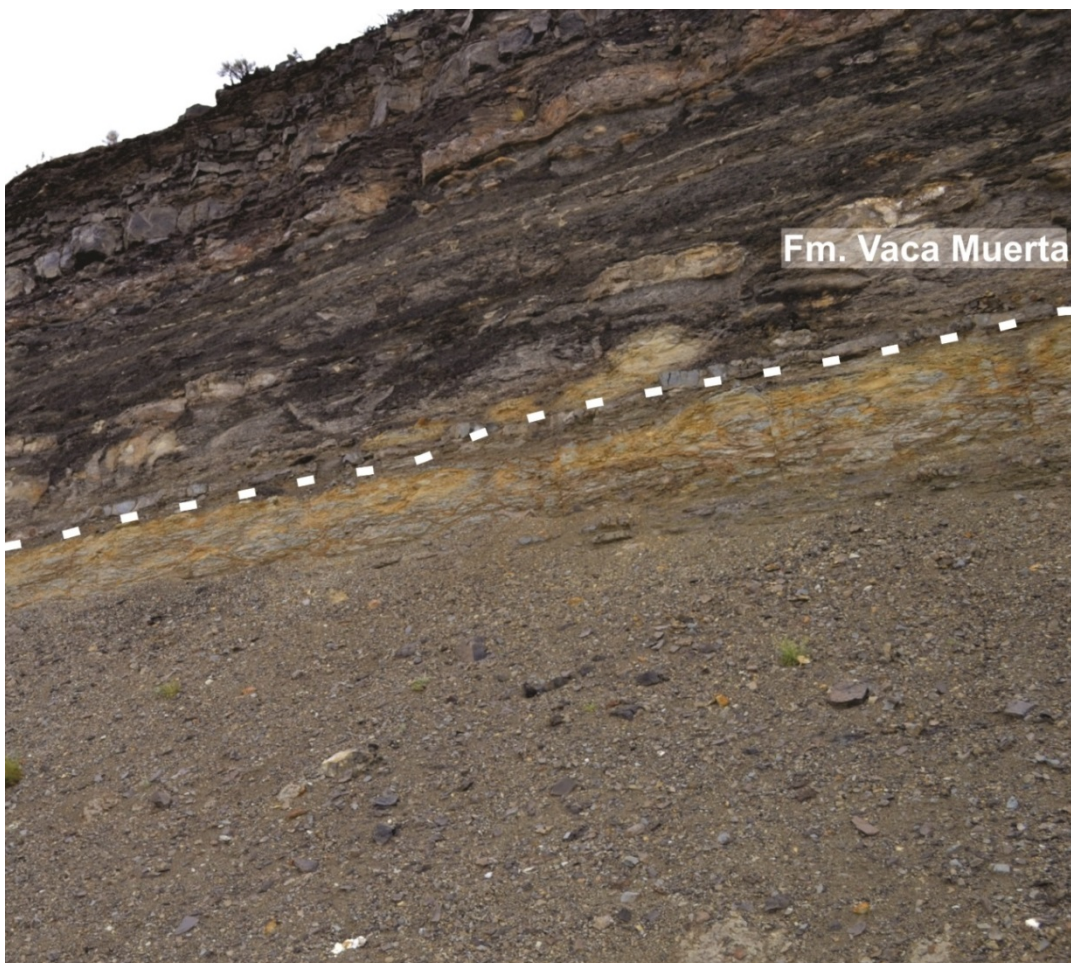


Figura 5. Fotografía de afloramiento en la localidad de Yesera del Tromen. La muestra negra se tomó de la base de la Formación Vaca Muerta en esta localidad.

En este trabajo se caracterizaron dos muestras de roca tipo *shale* de afloramiento perteneciente a la Formación Vaca Muerta, de la cuenca Neuquina (Kietzmann 2016). Se eligió una muestra de roca *shale*, a la cual se referirá de ahora en más con el

nombre de muestra “gris”, proveniente de afloramientos en la Sierra de la Vaca Muerta (Los Catutos, Puerto Zuñiga), en cercanías a la localidad de Zapala, Neuquén. Por otra parte, se desea comparar las propiedades y características de esta con una segunda muestra, a la cual se referirá de ahora en más con el nombre de muestra “negra”, proveniente de la base de esta formación en la localidad de Yesera del Tromen, **figuras 5 y figura 6** (Kietzmann 2016).



Figura 6. Roca “negra” extraída del afloramiento en la localidad de Yesera del Tromen. (La roca de la imagen mide aproximadamente 150 mm de largo)

2.3 Antecedentes del sistema

Numerosos estudios han generado conocimiento sobre los hidrocarburos atrapados en rocas *shale* (*oil shale*) debido a su importancia como productos utilizables con fines energéticos. Entre dichos estudios cabe destacar el realizado por Jarvie, D. M. (2012) en donde se analiza el contenido de hidrocarburos en relación a las distintas profundidades de rocas *shale* y se compara con sistemas similares de distintas nacionalidades. Por otra parte, el estudio térmico de *oil shale* cobra vital importancia debido a la finalidad de los hidrocarburos (combustión). Martins, M. F., Salvador, S., Thovert, J. F., & Debenest, G. (2010) han realizado un destacable trabajo en este aspecto. En el contexto de análisis térmico, cabe señalar el estudio sobre la cinética de descomposición térmica realizado por Torrente, M. C., & Galan, M. A. (2001). Sin embargo, en el presente trabajo no nos enfocamos en el estudio del *oil shale*, sino en la roca *shale* misma. A continuación se citarán algunos estudios realizados en sistemas de similares características y/o interés en los cuales se observa que el abordaje experimental es similar al que nosotros nos propusimos realizar.

A modo introductorio, cabe destacar el trabajo realizado por Ferrante, S. B., & Giuliani, A. (2014). El mismo nos invita a reflexionar sobre los recursos del país, haciendo hincapié en los recursos no renovables como son los biocombustibles, tanto los obtenidos por métodos convencionales como no convencionales, abordando así temas como el *fracking* implicado en los procesos y analizando en forma general las repercusiones correspondientes a la explotación de recursos en base a un trasfondo socioeconómico, político y ambiental.

Enfocándonos en el estudio de las propiedades y características propias del sistema, se ha de señalar, por su gran similitud con el trabajo que nos propusimos realizar, el estudio llevado a cabo por Chalmers, G. R., Bustin, R. M., & Power, I. M. (2012). El mismo comprende una caracterización de roca *shale* estadounidense mediante el empleo de técnicas tales como picnometría, porosimetría por intrusión de gases y microscopía electrónica de emisión de campo (FE-SEM). De los correspondientes estudios concluye valores de porosidad total de 2,5 - 6,6% y volúmenes de mesoporo de entre 1,0 - 2,6 (ml/100g). Por otra parte, también es tenido en cuenta un estudio geoquímico mediante la técnica de carbono orgánico total-Rock Eval, obteniendo valores de 0,7 - 6,8 (%), y un análisis mineralógico mediante difracción de rayos X, en donde se observan como minerales mayoritarios cuarzo, illita, caolinita, clorita, feldespatos, pirita, apatita, calcita, y dolomita.

En cuanto a las propiedades mecánicas del sistema cabe mencionar los estudios realizados por Niandou, H., Shao, J. F., Henry, J. P., & Fourmaintraux, D. (1997) y Josh y colaboradores (Josh y col 2012), en donde realizando ensayos de resistencia a la compresión mecánica obtienen valores de modulos de Young de 1 - 3 Gpa. para una muestra, y valores de 9 - 11Gpa. para otra, la cual se presume más adecuada para la fractura.

Respecto a un análisis térmico del sistema, Stinco, L., & Barredo, S. (2014) brindan valores de COT de 3 - 8 (%) para la región de Vaca Muerta.

Con respecto a los ensayos mecánicos, térmicos y de microestructura, la bibliografía correspondiente a rocas *shale* de la región de Vaca Muerta es escasa o se encuentra restringida como información privada de empresas, por lo que la interpretación de los datos obtenidos en el presente trabajo se limitó a una comparación entre las dos rocas *shale* estudiadas y otras rocas *shale* de similar interés pero de distinta procedencia.

3. Objetivos

3.1 Objetivos Generales

- Caracterizar y comparar a escalas nano-micro-macro muestras representativas de roca de interés tecnológico para la producción de hidrocarburos, en particular de una zona productora de hidrocarburos de la República Argentina: Formación Vaca Muerta, provincia de Neuquén, haciendo especial hincapié en la fracción inorgánica de las muestras.

- Explorar, implementar y adecuar metodologías de caracterización que puedan ser transferidas y aplicadas en el sector productivo.

3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar estructuralmente dos muestras representativas de la Provincia de Neuquén.
- Caracterizar microestructuralmente (desde la escala nanoscópica a la microscópica las mismas muestra), haciendo especial hincapié en la fracción inorgánica de las muestras.
- Abordar el comportamiento térmico de las rocas estudiadas hasta 850 °C.
- Realizar un estudio preliminar del comportamiento mecánico de las rocas estudiadas.
- Establecer el grado de homogeneidad (y heterogeneidad), y el grado de anisotropía de las rocas.
- Establecer las correlaciones entre las diversas caracterizaciones llevadas a delante.

4. Materiales y métodos

4.1 Esquema general de la tesina

En el presente trabajo se caracterizaron dos muestras representativas de roca *shale* por diversas técnicas, previa preparación y adecuación de mismas y conformado de probetas. Estas caracterizaciones comprenden el análisis químico (EDS), los análisis térmicos (termogravimetría, análisis térmico diferencial y Carbono Orgánico Total), la caracterización mineralógica de la roca (difracción de rayos X de roca total y fracción arcilla), la caracterización microestructural (porosimetría, picnometría, método de Arquímedes y microscopía SEM) y la evaluación de las propiedades mecánicas (compresión y dureza Vickers) evaluando el efecto de la anisotropía.

A partir de los ensayos de análisis térmico se definieron dos temperaturas (550 °C y 850 °C) de tratamiento térmico. Ambas muestras fueron calcinadas a estas temperaturas y caracterizadas por DRX.

Finalmente, se correlacionan los resultados obtenidos en los distintos niveles (nano-micro-macro) para lograr una caracterización acabada de las rocas estudiadas (**figura 7**).

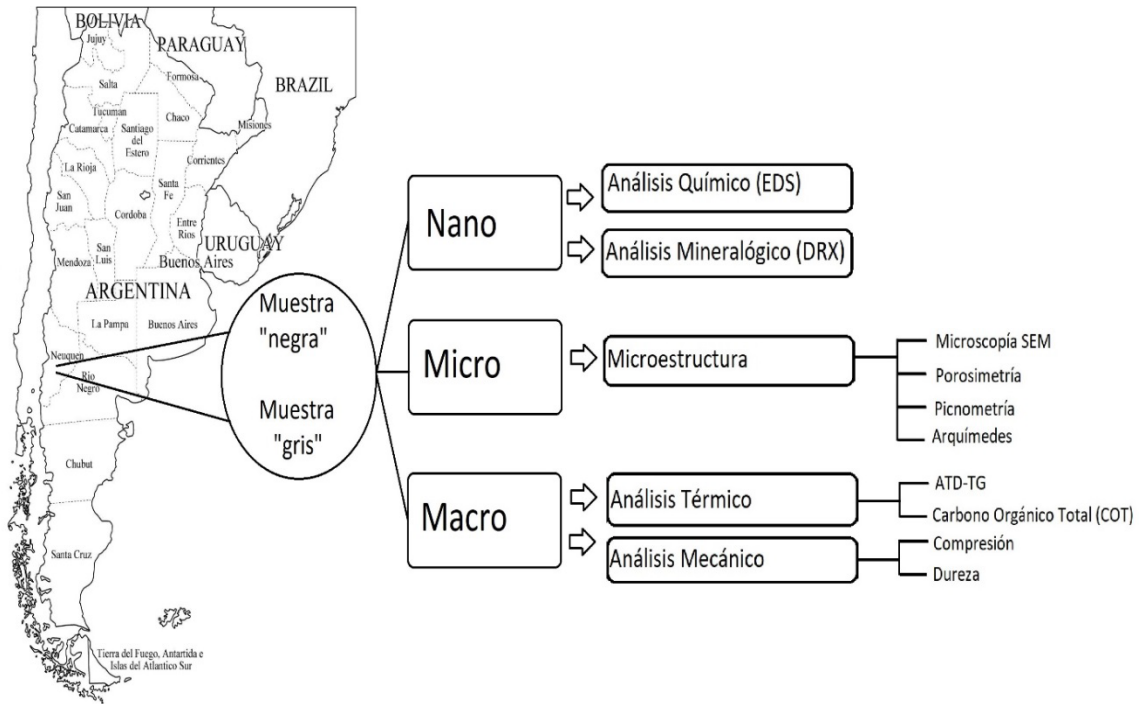


Figura 7. Esquema general del trabajo final de grado.

4.2 Las rocas

Como se mencionó previamente, en el siguiente trabajo se estudiarán dos rocas *shale*. La muestra de roca *shale* denominada muestra “gris” (**figura 8**) proviene de afloramientos en la Sierra de la Vaca Muerta (Los Catutos, Puerto Zuñiga), en cercanías a la localidad de Zapala, Neuquén.



Figura 8. Fotografía de probetas de $\approx 3 \times 3 \times 15 \text{ mm}^3$ de la muestra “gris”.

Por otra parte, se desea comparar las propiedades y características de esta última con una segunda roca *shale*, muestra “negra” (**figura 9**), proveniente de la base de esta formación en la localidad de Yesera del Tromen (Kietzmann 2016).



Figura 9. Fotografía de probetas $\approx 8 \times 9 \times 11 \text{ mm}^3$ de la muestra “negra”.

5. Métodos de caracterización

En el presente capítulo explicitaremos algunos conceptos que dan sustento a las distintas técnicas empleadas a lo largo de este trabajo final de grado. Serán distinguidas en cinco categorías, dependiendo de su relevancia para este trabajo, a saber, técnicas de análisis químico (EDS), mineralogía (DRX), microestructura, ensayos térmicos y ensayos mecánicos.

5.1 Análisis químico (EDS)

Para la caracterización de cualquier compuesto, el análisis químico permite determinar la composición química del material en estudio. Por otra parte, también posibilita inferir la influencia que dicha composición pueda tener en el comportamiento del mismo. El análisis químico se realizó por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). La técnica consiste en hacer incidir radiación sobre los átomos de manera que los electrones de las capas más internas se exciten a capas de mayor energía. En el proceso inverso, la desexcitación de los electrones a niveles de menor energía, los átomos emitirán radiación. La radiación emitida en dicha desexcitación es característica para cada elemento, por lo cual el elemento en cuestión puede ser identificado a partir de la medida de radiación emitida del mismo. A su vez, pueden ocurrir varios mecanismos de desexcitación de los electrones, dependiendo de los

niveles inicial y final del electrón (Joseph Goldstein 2003). En la **figura 10** se esquematizan los saltos electrónicos (asociados a la desexcitación de los electrones) más comunes.

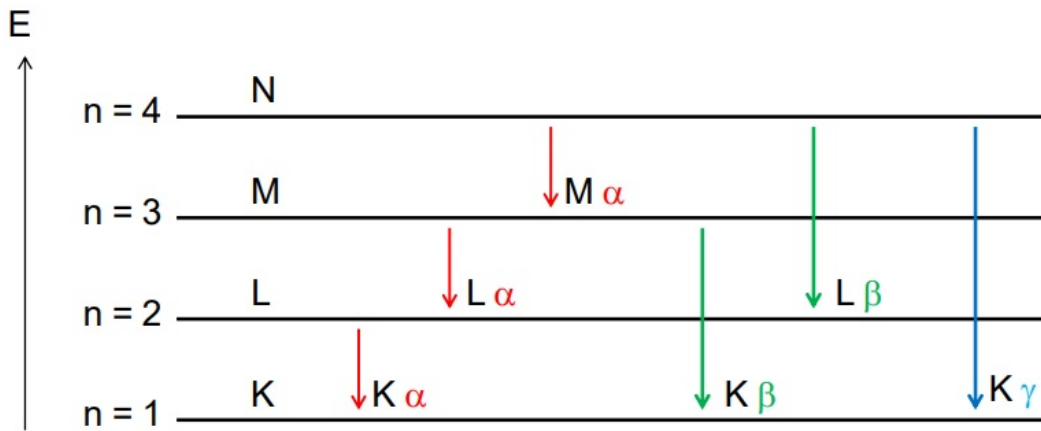


Figura 10. Esquema de mecanismos de desexcitación de los electrones.

Experimentalmente se suelen usar las transiciones más comunes para la identificación de los átomos, las mismas son las correspondientes a las transiciones esquematizadas como K α y K β . En la **figura 11** se muestra un espectro general de los obtenidos mediante esta técnica.

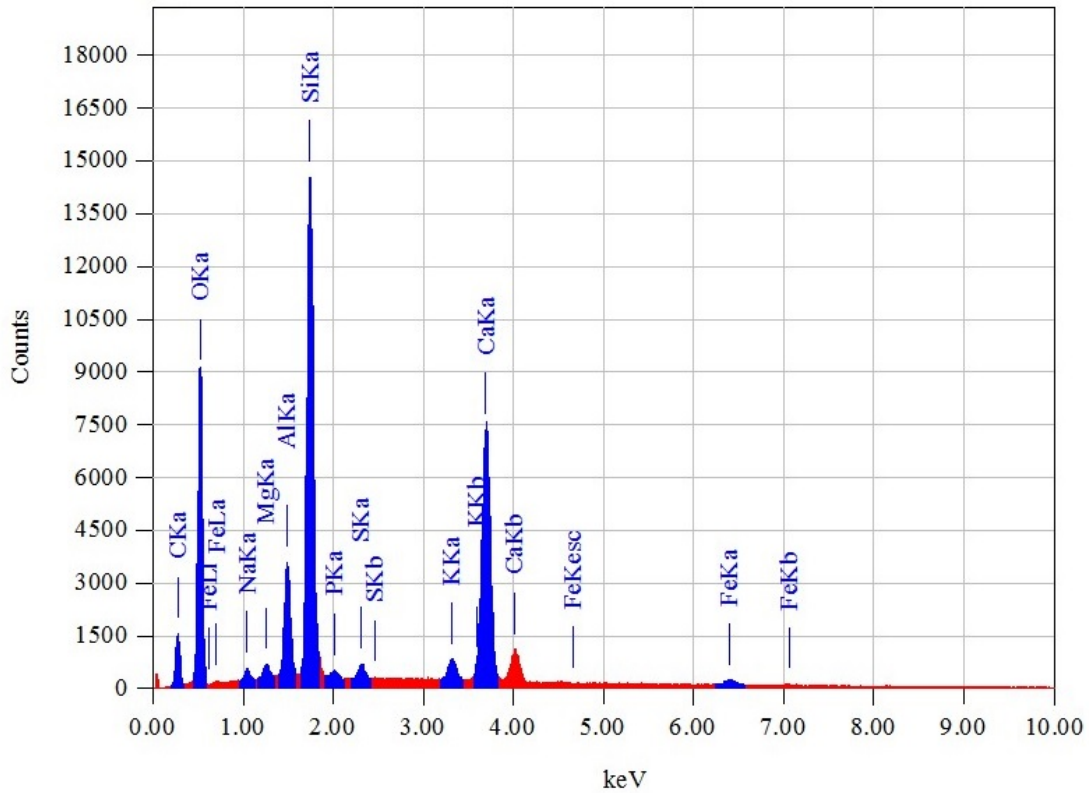


Figura 11. Espectro general obtenido mediante la técnica de EDS.

Condiciones experimentales

Para realizar el análisis químico se empleó un equipo Jeol modelo JCM-6000, a un potencial de trabajo de 15 KeV. Los análisis fueron realizados en tres zonas distintas para cada roca, tomando un área de 200x250 μm durante un tiempo de 400 s.

5.2 Análisis Mineralógico (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es de enorme utilidad en el campo de la ciencia de los materiales dado que permite identificar, cuantificar y caracterizar las fases cristalinas presentes en un sólido (Hammond C. 1997 y Klug H.P., Alexander L.E., 1974). Los cristales están conformados por átomos regularmente espaciados a distancias similares a la longitud de onda de esta radiación. Debido a esta propiedad cuando un frente de ondas de rayos X incide sobre los planos de un cristal (**figura 12**), dos ondas en fase son dispersadas por los átomos del cristal en una dirección definida por el ángulo con respecto al plano hkl, es decir, los planos reticulares actúan como espejos de la radiación incidente. Los rayos X reflejados por dos planos sucesivos de la familia hkl sufren interferencia constructiva si la diferencia de camino de la radiación es un número entero de longitudes de onda, tal como lo define la ley de Bragg:

$$2 d_{hkl} \text{sen } \theta = n\lambda$$

Ec. 1

Donde:

d_{hkl} : espaciado interplanar.

θ : ángulo de incidencia de la onda.

λ : longitud de onda de la radiación.

Las direcciones de difracción están determinadas solamente por la forma y tamaño del cristal y permiten caracterizar a cada sustancia.

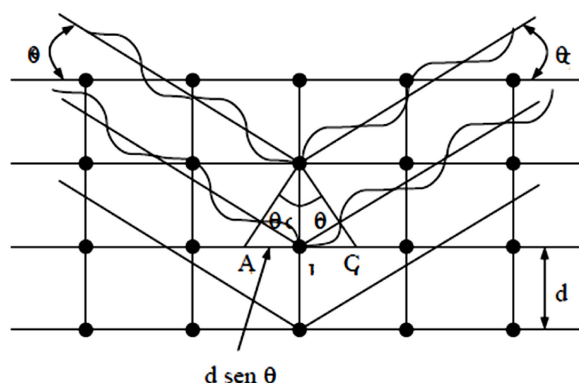


Figura 12. Esquema del fundamento de la técnica de DRX.

En el diagrama de rayos X quedan definidos los picos correspondientes a cada una de las fases presentes en la muestra analizada con su posición (2θ) e intensidad. La intensidad de los picos se relaciona con la cantidad de cada fase presente y con la disposición de los átomos en la celda (unidad de la estructura cristalina).

La determinación de las fases presentes se realiza comparando el diagrama de difracción obtenido con los almacenados en la base de datos "Powder Diffraction File" donde se encuentra compilada una vasta cantidad de diagramas de difracción de diferentes sustancias cristalinas. Otra manera de identificar las fases representadas en el diagrama de difracción es utilizando el programa de búsqueda de picos X-pert que, a partir del diagrama de difracción obtenido y de un archivo de tarjetas PDF propio, permite identificar los picos presentes, siendo sin embargo fundamental el criterio del analista.

Para realizar una cuantificación de los minerales presentes se utilizó el método de Rietveld (Rietveld, H.M. 1969), haciendo uso del programa Fullprof (Rodríguez-Carvajal, J. 1990). El mismo se basa en un refinamiento de cuadrados mínimos hasta obtener el mejor ajuste entre el perfil de difracción de polvo observado y un perfil de difracción calculado en base a modelos para la(s) estructura(s) cristalina(s), los factores instrumentales y otras características de las muestras (Bish, D.L.; Post, J.E. 1993).

Análisis de Roca Total. Condiciones experimentales

Las muestras dispuestas en forma de polvo fueron analizadas por difracción de rayos X utilizando un difractómetro Philips 3020 modelo PW 10 con radiación Cu-K α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) y filtro de Ni a una potencia de 35 kV y a una intensidad de corriente de 40 mA. El barrido se realizó en el intervalo de 2θ desde 3° a 70° en pasos de $0,04^\circ$ (2θ) y tiempo de conteo de 2 segundos por paso.

5.3 Análisis de fracción Arcilla:

Cuando las muestras naturales presentan minerales de arcilla (aluminosilicatos hidratados con o sin presencia de cationes), la identificación de fases sobre la muestra total en polvo permite la identificación de todas las fases cristalinas presentes en la misma, pero no alcanza para diferenciar los distintos minerales de arcilla independientemente. Para esto, se realiza un análisis de DRX sobre la fracción arcilla de la muestra (menor a 2 micrones) separada por decantación de los componentes de mayor granulometría. Para la identificación de los argilominerales es necesario que las partículas de tipo laminar de los mismos se encuentren de forma orientada presentando los planos basales (001) paralelos a la superficie de la muestra. La muestra así orientada es barrida en tres condiciones: DRX de la muestra sin tratar, DRX de la muestra glicolada y DRX de la muestra calcinada a 550°C (Moore, D. M. & Reynolds, R. C., Jr. 1997).

En el análisis de la muestra natural (sin tratar) es de esperarse que varios picos se superpongan. En la muestra glicolada, algunos picos se correrán debido a que el etilenglicol se introduce en la intercapa de algunas arcillas. Por último, en la muestra calcinada se espera la desaparición de los picos correspondientes a caolinita **figura 13**. (si la misma estaba presente en la muestra) y el corrimiento de los picos a ángulos más grandes debido a la pérdida de agua y etilenglicol por evaporación **figura 14**.

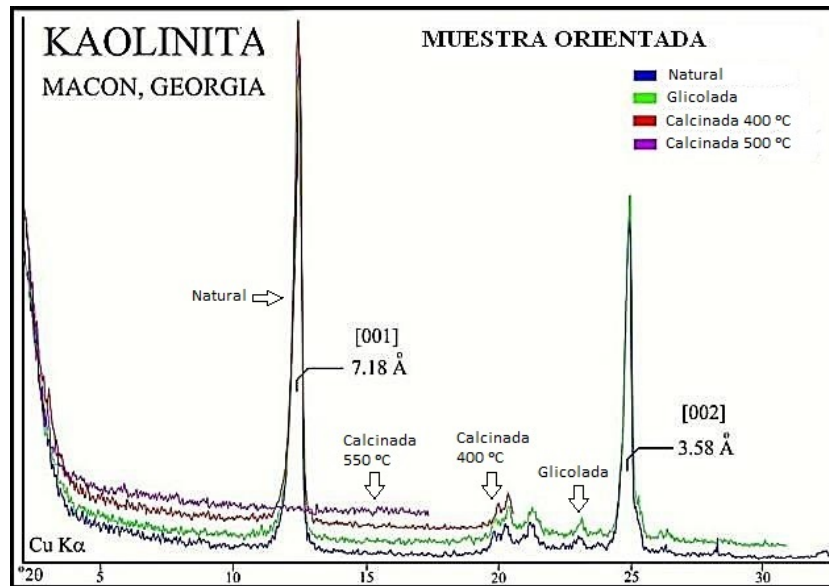


Figura 13. Difractograma de muestra orientada de caolinita (natural, glicolada y calcinada a 400 y 550°C). (Tomado de U. S. Geological Survey, Open-File Report 01-041).

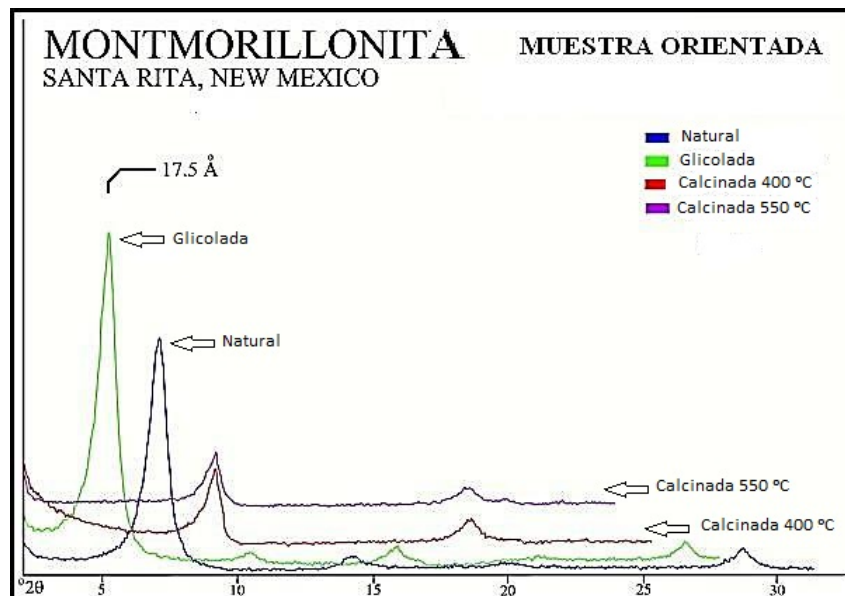


Figura 14. Difractogramas de muestra orientada de montmorillonita (natural, glicolada y calcinada a 400 y 550°C). (Tomado de U. S. Geological Survey, Open-File Report 01-041).

Condiciones experimentales

El primer paso para la determinación de la fracción arcilla fue la eliminación de los carbonatos. Para ello se pesaron 5 g de muestra negra y se le agregaron 125 ml de solución de Morgan (se mezclaron 82 g de acetato de sodio con 27 ml de acético

glacial. Luego se llevó la solución a 1000 ml con agua destilada). Posteriormente, la muestra fue centrifugada y lavada varias veces para eliminar las sales.

Para la eliminación de la materia orgánica, la muestra fue tratada con 40 ml de lavandina comercial y 100 ml de agua, observándose desprendimiento gaseoso correspondiente a la materia orgánica reaccionando con la lavandina. La muestra fue tapada con vidrio reloj y llevada a baño maría con agitación por 50 minutos. Debido a que aún se observaba burbujeo, se le adicionaron otros 20 ml de lavandina y se la dejó en baño maría 2 hs. Pasado este tiempo, se observó un cambio de color de la muestra, de negro a pardo-naranja, y la ausencia de desprendimiento gaseoso.

Finalmente, para obtener la fracción $<2 \mu\text{m}$ (fracción arcilla), se realizó un centrifugado y se depositó la fracción líquida en un vaso de precipitado. Del mismo, se tomó una alícuota de 1,5 ml con pipeta Pasteur. La alícuota fue depositada sobre un portamuestra de vidrio, obteniéndose así la muestra orientada una vez que el agua se evaporó naturalmente.

5.4 Microestructura

5.4.1 Fotografías de las rocas

Las fotografías digitales fueron tomadas con una cámara de 21 Megapíxeles, con luz natural y contra un fondo blanco.

5.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica es primariamente útil para la investigación de la topografía superficial, y de los cambios producidos por sinterizado, transiciones de fase y deposición de materiales. Además, permite la determinación directa de la forma, distribución de tamaño y localización de determinados componentes. El microscopio electrónico de barrido, SEM (*Scanning Electron Microscope*), es un instrumento que permite examinar y analizar muestras sólidas provenientes de diversos campos. Las principales razones de su utilidad son la alta resolución (hasta $\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de foco que le da apariencia tridimensional y la facilidad en la preparación de las muestras. Mientras que la profundidad de campo en un microscopio óptico decrece rápidamente con el aumento de la magnificación, el microscopio electrónico de barrido es capaz de permitir visualizar la superficie con una relativa profundidad de campo.

El principio del SEM consiste en la emisión termoiónica desde un filamento de tungsteno de un haz de electrones primarios acelerados por un alto voltaje entre dicho filamento y el ánodo. El haz de electrones se colima a través de un sistema de lentes electromagnéticas hasta alcanzar, en la superficie de la muestra, un diámetro de $\sim 10 \text{ nm}$ para altas magnificaciones. Un sistema de bobinas deflectoras barren el haz de electrones sobre la superficie de la muestra, en sincronismo con el haz de electrones del tubo de rayos catódicos del sistema de visualización de imágenes, existiendo una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida por el haz de electrones y la pantalla fluorescente del tubo. Un sistema de alto vacío mantiene a la columna electrónica y cámara porta-muestra a valores que alcanzan hasta 10^{-5} Torr (Anderson R. B., Dawson P.T., 1976). Cuando una muestra es bombardeada por un haz

de electrones se producen distintos fenómenos, que dan como resultado la emisión de electrones secundarios de baja energía, electrones retrodispersados, rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra, electrones absorbidos en la muestra, electrones Auger, entre otros. Las diferentes señales, producto de estas interacciones, se obtienen de volúmenes específicos de emisión dentro de la muestra. Estos volúmenes de emisión dependen fuertemente de la energía del haz de electrones y del número atómico de la muestra. Las distintas señales resultantes de la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra llevan diferente información de las características del material observado. Estas señales se utilizan para modular el brillo de cada punto en la pantalla. Si la interacción fuera constante se observaría un brillo uniforme, pero en la mayoría de las muestras esto no ocurre así, debido a que dicha interacción es variable de una zona a otra en la muestra. La interacción puede ser afectada por la topografía, composición, cristalinidad, propiedades eléctricas y magnéticas u otras características de la muestra.

Condiciones experimentales

Para la obtención de micrografías de los sólidos se empleó un equipo Jeol modelo JCM-6000, a un potencial de trabajo de 15 kV, utilizando detectores del tipo *Backscattered Electron Imaging (BEI)* y *Secondary Electron Imaging (SEI)*.

Preparación de las muestras

Las muestras fueron sometidas a un metalizado con oro. Para realizar el mismo se utilizó un metalizador Denton Vacuum, modelo Desk V.

5.4.3 Porosimetría por intrusión de mercurio

La teoría de la medida de porosidad por intrusión de mercurio se basa en el principio físico de que un líquido no reactivo y no humectante, no va a penetrar en los poros abiertos de un material hasta que la presión que se aplica sea suficiente para forzar su entrada venciendo las fuerzas de tensión superficial.

A medida que la presión aplicada aumenta, el mercurio es introducido en poros cada vez más estrechos. Este método permite determinar el volumen de poros y la distribución de tamaños de poros, siendo adecuado para materiales mesoporosos y aplicable a poros mayores a 3,6 nm. Esta técnica solo considera poros abiertos, es decir, accesibles al mercurio en el que está sumergido el material (**figura 15**).

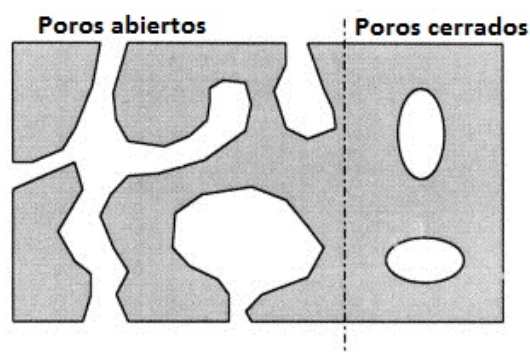


Figura 15. Tipos de poro de un material.

Para obtener la curva de distribución de poros en función del radio aparente de los mismos se emplea la ecuación de Washburn (Washburn, 1921).

$$r = \frac{-2 \sigma \cos \theta}{P} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

r = radio del poro (nm).

P = presión aplicada (Kg/cm²).

θ = ángulo de contacto sólido líquido.

σ = tensión superficial del mercurio (dinas/cm).

La ecuación de Washburn correlaciona el radio de poro en forma inversa a la presión ejercida. A medida que la presión aumenta, el mercurio va introduciéndose en los poros cada vez más pequeños. Sin embargo la penetración nunca es perfecta, ya que se necesitaría una presión infinita para llenar todos los poros completamente y esta condición provocaría alteraciones en la estructura de los poros en la muestra.

Condiciones experimentales

Los ensayos de porosimetría por intrusión de mercurio fueron realizados con un equipo Pascal Thermo Fisher 140 y 440. La presión máxima fue de 400 MPa.

5.4.4 Picnometría

La medida de densidad por picnometría es un método rápido y sencillo. La densidad aparente evalúa la masa por unidad de volumen de las partículas, incluyendo la porosidad interna (ANSI/ASTM D 153-154). Para dicha medida se utiliza un picnómetro. Un picnómetro es un recipiente calibrado, con el que se puede pesar un volumen de líquido con mucha precisión (**figura 16.**).

En los materiales porosos están presentes dos tipos de poros, los poros abiertos y los cerrados (**figura 15.**) En un ensayo de picnometría, el solvente (en este caso agua destilada) podrá penetrar en los poros abiertos del material, pero no en los poros cerrados.



Figura 16. Picnómetro de 50 ml.

Por comparación entre la masa del picnómetro lleno con solvente, del que se conoce con gran precisión su densidad a la temperatura de la experiencia, y la masa del picnómetro lleno con un sólido problema se puede calcular la densidad de éste último. Cabe aclarar que la picnometría puede ser utilizada en muestras monolíticas, granulares o en polvo.

Para el caso de la densidad de un sólido, cuyo tamaño ha de ser adecuado a las dimensiones del picnómetro, pesando el picnómetro con el sólido y rellenando el mismo con solvente, podemos obtener el volumen del sólido (conociendo el volumen del picnómetro). Por otra parte, una vez obtenida la masa del sólido podemos calcular su densidad.

El método es general para el caso de pares sólido/líquido que no reaccionen entre sí.

La densidad de la muestra se calcula como:

$$\delta_{muestra} = \frac{(P_{ic.+M} - P_{ic.}) \delta_{agua}(T)}{(P_{ic.+S} - P_{ic.}) - (P_{ic.+M+S} - P_{ic.+M})} \quad \text{Ec.3}$$

Donde:

$P_{ic.}$: Masa del picnómetro vacío.

$P_{ic.+S}$: Masa del picnómetro completamente lleno de solvente.

$P_{ic.+M}$: Masa del picnómetro con la muestra.

$P_{ic.+S+M}$: Masa del picnómetro completamente lleno de solvente con la muestra.

$\delta_{agua}(T)$: Densidad del agua a la temperatura de trabajo.

Condiciones experimentales

Para los ensayos de picnometría las mediciones fueron realizadas por triplicado, utilizando picnómetros de 25 ml y agua destilada como solvente.

En cuanto al pretratamiento de las muestras, las mismas fueron dejadas a estufa (a 110°C) por 24 hs para eliminar la humedad y tener así el peso de la muestra seca. Posteriormente fueron dejadas a ebullición en agua destilada para asegurarnos de eliminar los gases de los poros, logrando que los mismos queden llenos de solvente.

Por último, las muestras fueron dejadas 24 hs sumergidas en solvente para asegurarnos el ingreso del mismo en los poros.

5.4.5 Método de Arquímedes para la medición de la densidad y la porosidad abierta.

El método de Arquímedes permite el cálculo experimental de la densidad y la porosidad abierta de los materiales en forma general. El experimento consiste en medir la masa de la muestra seca, lograr introducir un líquido de densidad conocida en los poros abiertos de la muestra y luego medir la masa de la misma muestra con la porosidad ocupada por el líquido de trabajo (generalmente agua para muestras sinterizadas y kerosene para las muestras en verde). Finalmente se mide el empuje de la muestra sumergida en el mismo líquido (Norma IRAM 12510).

Cabe destacar que las muestras pueden tener cualquier forma, lo que hace que esta técnica sea muy versátil pero permita estimar sólo la porosidad accesible al líquido de trabajo.

Existen dos metodologías de trabajo para que el líquido penetre en los poros. En la primera, la muestra debe hervir en el líquido de trabajo por, al menos, 2 horas; la ebullición hace que el aire incluido en los poros salga y su volumen se ocupe por el líquido. La segunda metodología consiste en hacer vacío al sistema muestra-líquido y que poco a poco el aire de los poros se vaya reemplazando con líquido. En el presente trabajo, se optó por esta segunda metodología.

El volumen aparente se calcula como:

$$V_{ap} = \frac{V_{sat} - P_{sum}}{\delta_{liq}} \quad \text{Ec. 4}$$

La porosidad abierta porcentual se calcula como:

$$P = \frac{P_{sat}}{V_{ap} \times \delta_{liq} \times P_{sec}} \quad \text{Ec. 5}$$

Y la densidad aparente como:

$$\delta_{ap} = \frac{P_{sec}}{V_{ap}} \quad \text{Ec. 6}$$

La densidad relativa es el cociente entre la densidad aparente y la densidad teórica del material:

$$\delta_{rel} = \frac{\delta_{ap}}{\delta_{teórica}} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

P_{sec} : Peso seco.

P_{sat} : Peso saturado con fluido.

P_{sum} : Peso sumergido.

5.4.6 Densidad teórica de las muestras

La densidad teórica de las muestras se calculó utilizando la densidad teórica de cada mineral (extraídas de <http://webmineral.com/>) y las fracciones volumétricas (**Ec. 8**). Las fracciones volumétricas fueron calculadas a partir de las fracciones másicas determinadas mediante el método de Rietveld (**Ec. 9**).

$$\delta_{muestra} = \sum_{i=1}^n \delta_i Y_i \quad \text{Ec. 8}$$

$$Y_i = \frac{\delta_i X_i}{\sum_{i=1}^n \delta_i X_i} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde:

δ_i = Densidad teórica del mineral i.

Y_i = Fracción volumétrica del mineral i.

X_i = Fracción másica del mineral i.

5.5 Análisis térmicos

5.5.1 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD y TG)

Estas técnicas de análisis térmico permiten medir simultáneamente los cambios entálpicos y másicos de las transformaciones físicas y/o químicas que ocurren en un material a lo largo de un tratamiento térmico (Skoog, 2017).

En el caso del ATD, la propiedad medida es la diferencia de temperatura existente entre la muestra en estudio y una sustancia inerte, llamada de referencia, en función de la temperatura de ésta última, sometidas ambas a un programa de calentamiento y/o enfriamiento. De esta manera, cuando a una determinada temperatura se produce una reacción que libera o absorbe energía, la muestra se calentará o enfriará respecto de la sustancia de referencia, hasta que terminada la reacción volverán a equilibrarse. Esta diferencia de temperatura entre las dos sustancias es registrada en un gráfico donde se observa una línea base idealmente recta (cuando no se produce reacción en la muestra) interrumpida por picos a un lado o a otro de la misma según la reacción sea endo o exotérmica (absorba o libere energía, respectivamente). La información bibliográfica sobre la posición de los picos contribuye en la identificación de las fases presentes.

El análisis termogravimétrico, TG, consiste en medir los cambios de masa de una muestra sometida a un programa de calentamiento. Las pérdidas de masa pueden asignarse a reacciones de descomposición, según la temperatura a las que se producen. Estas pérdidas de masa, sí pueden medirse sin solapamientos, y se utilizan para calcular o aproximar la cantidad de fase que se descompone.

Condiciones experimentales

En este estudio se utilizó un equipo Rigaku, modelo Thermo Plus EVO2, en atmósfera de aire y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se emplearon 30 - 35 mg de muestra y alúmina como material de referencia.

5.5.2 Carbono Orgánico Total (COT%)- Rock Eval pirolisis

Estos análisis permitieron por un lado determinar la cantidad de carbono orgánico preservado y la caracterización del tipo de kerógeno presente (materia orgánica) de acuerdo con el diagrama de Van Krevelen. Los picos S1 y S2 de la pirólisis son un estimador de la calidad de la roca madre, mientras que la Tmax representa la temperatura máxima de pirolisis, es decir, la temperatura a la cual se produce la mayor cantidad de hidrocarburo a partir del kerógeno presente (Espitalié 1977). Este parámetro da una idea de la madurez termal de la materia orgánica y por lo tanto del grado de diagénesis por enterramiento alcanzado (Espitalié 1986; Hunt 1995). Los índices de hidrógeno (IH) y oxígeno (IO) tienen relación con las proporciones atómicas de H/C y O/C y a partir de estos se determina el tipo de materia orgánica presente en las muestras (Behar 2001).

Condiciones experimentales

Se realizaron análisis de Carbono Orgánico Total (COT-%) y Rock Eval pirólisis con un equipo Leco C/S en GeoLab Sur (<http://www.geolabsur.com>) y en LECO SC632 en Y-Tec (muestras “negra” y “gris” respectivamente).

5.6 Ensayos Mecánicos

5.6.1 Resistencia a la rotura por compresión

La técnica consiste en aplicar una carga axial a una probeta conformada del material en estudio, generándose una compresión creciente hasta rotura de la pieza. Midiendo el valor de carga máxima aplicada sobre la superficie en cuestión, se puede calcular esta resistencia a partir de la relación entre la carga y las dimensiones de la superficie de la probeta donde se aplica la carga. Realizado el ensayo se obtiene una curva como la que se ilustra en la **figura 17**, obtenida a partir de las ecuaciones **Ec. 10** y **Ec. 11** (Callister 1991).

Se midió bajo lineamiento de norma IRAM 12511.

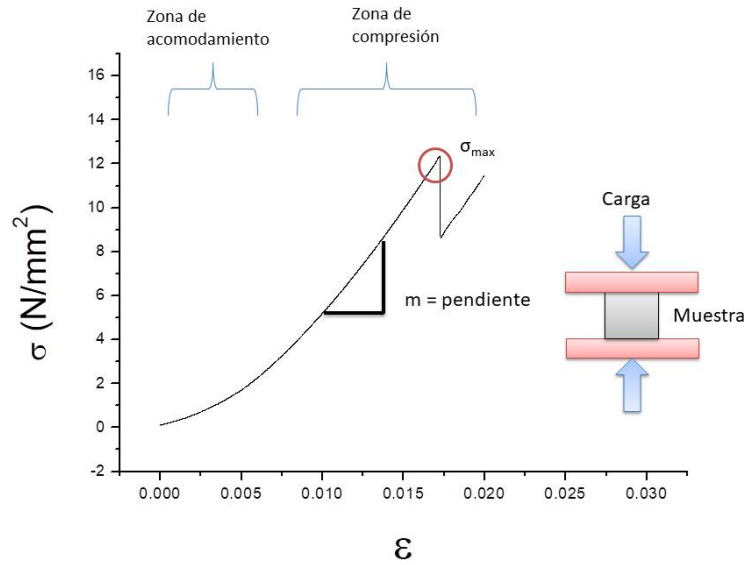


Figura 17. Curva de resistencia a la rotura por compresión (σ vs ϵ).

$$\sigma = \frac{Q}{A}$$

Ec. 10

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{h_0}$$

Ec. 11

Donde:

σ : Resistencia a la compresión o esfuerzo nominal.

σ_{\max} : Resistencia máxima a la compresión (ver **figura 17**).

Q: Carga aplicada.

A: Área de la probeta (muestra).

ϵ : Deformación nominal.

ΔL : Cambio de longitud en un instante determinado con respecto a la longitud original.

h_0 : Altura original de la probeta.

m: Modulo de elasticidad (E).

En un ensayo mecánico teórico observaríamos una recta lineal hasta alcanzar el σ_{\max} , en donde el material se rompería. Sin embargo, en un ensayo real, nos encontramos con una zona de acomodamiento de la pieza antes de presenciar la recta de compresión (**figura 17**). Esta discrepancia entre una recta teórica y una experimental se debe a que en la situación real el conformado de un cubo “perfecto” (para realizar el ensayo) es extremadamente difícil. Por esta razón, al tener un cubo imperfecto nos encontramos con una zona de acomodamiento, en donde las “rebabas” de la pieza se enfrentan primero ante la carga aplicada, destruyéndose en el proceso. Destruídas las mismas, la pieza queda con mayor geometría de cubo, soportando ahora la carga de manera más homogénea, obteniéndose así una recta.

Condiciones experimentales

Para realizar los ensayos se utilizó un equipo Instron, modelo 5985. La velocidad de carga fue 0,05 mm/min. El ensayo correspondiente fue realizado sobre once probetas de muestra “negra” y sobre seis probetas de muestra “gris”. Si bien con una gran cantidad de ensayos se obtendría una mejor estadística representativa de las muestras, los ensayos correspondientes a la muestra “gris” no pudieron ser repetidos la cantidad de veces deseadas debido a la poca cantidad de muestra disponible.

En relación al conformado de las probetas para hacer los ensayos, las probetas cúbicas se obtuvieron mediante el uso de un disco de corte sobre la roca *shale* misma, limando las imperfecciones con una lija. En cuanto a la muestra “gris”, las probetas cúbicas fueron obtenidas mediante el uso de una cortadora de precisión marca Buehler, modelo IsoMet 1000 en los laboratorios de Y-TEC.

5.6.2 Dureza Vickers

La dureza se evaluó utilizando el método de Vickers según norma ASTM C-1327 (ASTM 1999). El ensayo correspondiente consiste en presionar un indentador de diamante sobre la superficie pulida de la roca a una determinada carga y durante cierto tiempo de modo que al remover la carga, aparezca lo que se conoce como indentación o huella de geometría piramidal, cuyas dimensiones establecen la resistencia de cada material a ser deformado **figura 18** (Oliver y col. 1992). Considerando la carga aplicada, el tiempo de aplicación de dicha carga y midiendo con microscopio las diagonales de la impronta producto de la indentación, se puede calcular mediante la siguiente fórmula la dureza del material:

$$H_v = 1,854 \frac{F}{d^2}$$

Ec. 12

Donde:

F: carga en Kg que se suministra al penetrador.

d: Longitud promedio de las diagonales.

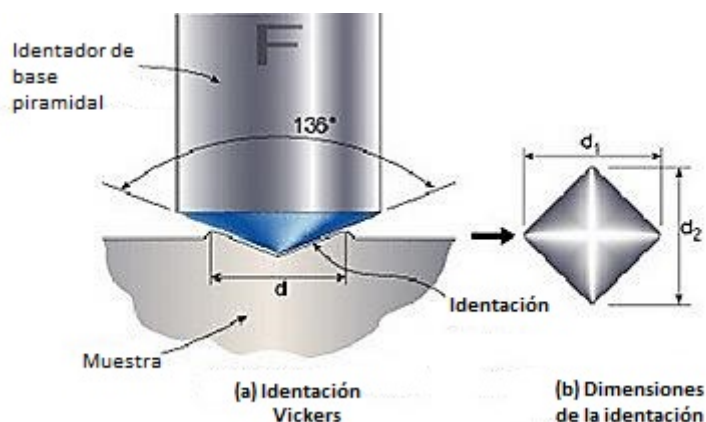


Figura 18. (a) Esquema del indentador de diamante. (b) Esquema de la indentación o impronta de geometría piramidal.

Condiciones experimentales

En los ensayos de dureza Vickers se utilizó un durómetro Buehler, modelo 1100. Sobre cada superficie se aplicó una presión de 2,94 N por 15 seg.

Para realizar la medición es importante que las superficies estén perfectamente pulidas y por ello las muestras se incluyen en una resina y luego se pulen con telas y pastas diamantadas, con diámetro descendente, desde 15 μm , 9 μm y 3 μm , lubricando la superficie con aceite para pulido marca Buehler. En el caso de la muestra "Negra" no fue posible realizar el ensayo debido a que la muestra no era apta para someterse al pulido, desintegrándose en el proceso e imposibilitando la obtención de una superficie adecuada para el ensayo.

6. Resultados y discusión.**6.1 Análisis químico (EDS)**

La **tabla 2** presenta los resultados del análisis elemental realizado por EDS sobre las muestras gris y negra. Los valores observados son los esperables para este tipo de rocas:

Tabla 2. Análisis químico (EDS) en % en masa de ambas muestras.

Elemento	%masa muestra "gris"	%masa muestra "negra"
O	53,69	55,08
C	20,67	19,54
Si	7,77	6,82
Ca	11,97	12,23
Al	3,69	2,43
Na	0,35	0,13
K	0,67	0,42
Mg	0,35	0,71
S	0,21	1,44
Fe	0,45	1,22
P	0,15	-

6.2 Análisis Mineralógico (DRX)**6.2.1 Análisis de muestra total**

Del análisis por DRX se obtuvieron la identificación y cuantificación de las muestras originales y la identificación de las fases obtenidas por los tratamientos térmicos. Los patrones de difracción de las muestras se grafican en la **figura 19** y **figura 20**.

En la **tabla 3** se observa la composición mineralógica de ambas muestras determinada por el método de Rietveld. En la **figura 21** y **figura 22** se observan los correspondientes datos representados en gráficos de torta. En la **tabla 3** no se expresan las desviaciones estándar calculadas por el programa Fullprof ya que solo tienen en cuenta los errores sistemáticos del método de cálculo y no son realistas para expresar la incertidumbre de las cuantificaciones. En el laboratorio del CETMIC se ha determinado el error relativo en fases mayoritarias de muestras naturales conteniendo minerales de arcilla en un $\pm 5\%$.

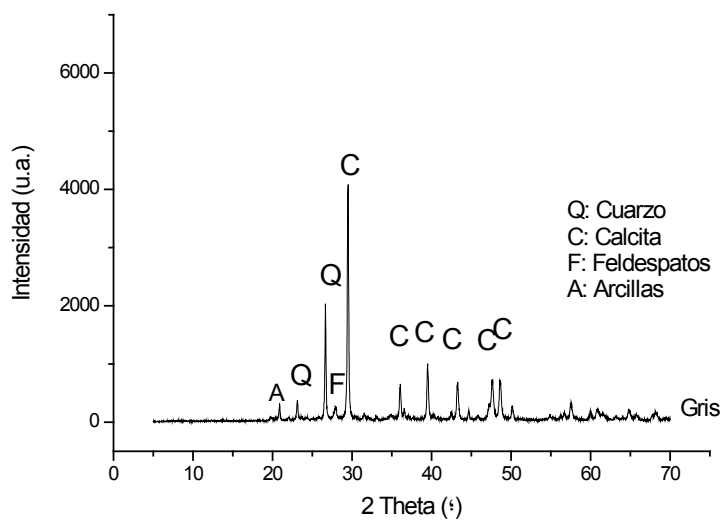


Figura 19. Diffractograma de la muestra "gris" natural.

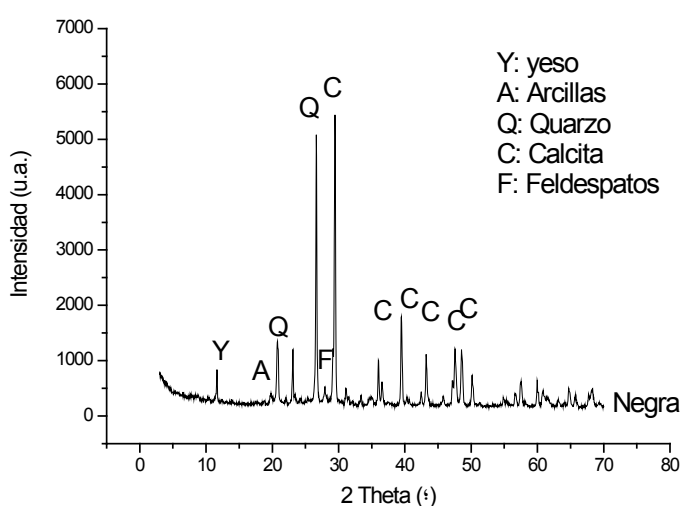


Figura 20. Diffractograma de la muestra "negra" natural.

Tabla 3. Composición mineralógica de la muestra “gris” y la muestra “negra” en % en peso.

Mineral	gris	Negra
Cuarzo	20,3	27,6
Calcita	64,2	49,6
Plagioclasa	3,5	4,4
Dolomita	-	Trazas
Feldespatos potásico	1,8	0,8
Apatita	1,3	-
Pirita	1,0	-
Yeso	-	8,4
Minerales de Arcilla	illita	6,9
	caolinita	Trazas
	clinocloro	1,0

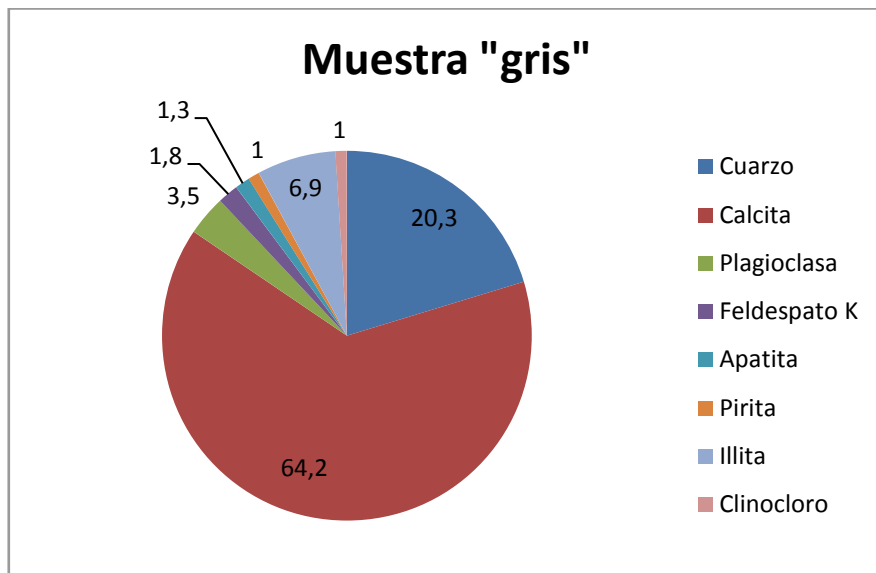


Figura 21. Composición mineralógica de la muestra “gris”.

Ambas muestras presentan varios minerales en común, entre ellos se encuentran: cuarzo, calcita, illita, plagioclasa y feldespatos potásicos.

Por otra parte, en la muestra “gris” se encuentran presentes algunos minerales que se encuentran ausentes en la muestra “negra”: pirita, caolinita y apatita.

A su vez, en la muestra “negra” se encuentran presentes algunos minerales que están ausentes en la muestra “gris”: dolomita y yeso.

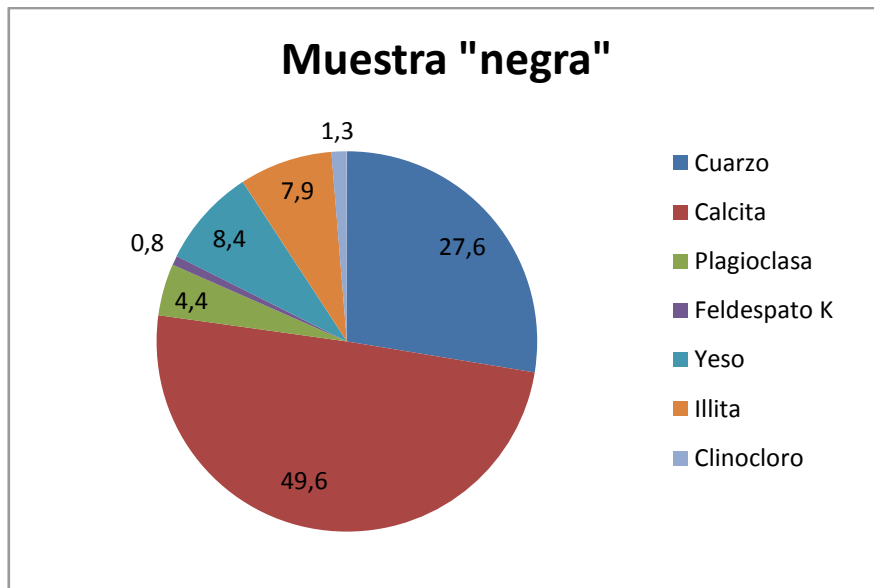


Figura 22. Composición mineralógica de la muestra "negra".

En la **tabla 4** se presenta la comparación de la composición química en óxidos obtenida por EDS y la derivada de la cuantificación por el método de Rietveld. Para realizar la conversión de la composición mineralógica a óxidos, se ha supuesto que el calcio está presente solo en la calcita, el yeso e hidroxiapatita, el sodio solo en las plagioclasas, el potasio en la illita y en feldespatos. Asimismo, el silicio se encuentra en el cuarzo, los minerales de arcilla y los feldespatos de ambas clases y el aluminio está presente en los minerales de arcilla y los feldespatos. El fósforo solo se consideró presente en la hidroxiapatita, el magnesio en el clinocloro y no se consideraron las trazas de dolomita. Respecto al hierro y el azufre presentes en las muestras, en el caso de la muestra "gris", ambos se consideraron componiendo el sulfuro de hierro mientras que en la muestra "negra", no se observaron fases conteniendo hierro y el azufre se consideró perteneciendo al yeso. La no identificación de fases de hierro cristalinas en la muestra "negra", puede deberse a la presencia de fases de baja cristalinidad o la sustitución isomorfa del aluminio por el hierro en los minerales de arcilla.

De la tabla puede observarse que la presencia de azufre en la muestra negra se correlaciona con la identificación de yeso en la misma. También la presencia de fósforo en la muestra "gris" se correlaciona con la hidroxiapatita identificada al igual que los valores obtenidos para el sulfuro de hierro.

Los valores de los contenidos de silicio de ambas muestras se correlacionan, dentro de las incertidumbres de los métodos, pero para el aluminio por EDS se obtienen valores mucho mayores a los obtenidos a partir de DRX. En el caso del óxido de calcio, para la muestra gris se observa un valor mayor a partir de DRX que el obtenido por EDS. El potasio, si bien se encuentra en baja cantidad, por DRX se obtienen valores mayores. En el caso del aluminio se observan las mayores diferencias, encontrando valores muy altos por EDS que no se correlacionan con el contenido de silicio en las fases que contienen a ambos.

Las diferencias observadas pueden deberse a la inhomogeneidad de las muestras y en especial a que las áreas analizadas por EDS eran muy pequeñas (200 x 250 μm) y

tomando medidas en diferentes puntos se obtenían valores diferentes para la cuantificación. Por este motivo fue necesario hacer un promedio de varias medidas para obtener un valor más representativo de la muestra global.

Tabla 4. Comparación de la composición química en óxidos obtenida por EDS y la derivada de la cuantificación por el método de Rietveld.

Óxidos	EDS		DRX (Rietveld)	
	Composición (%) muestra	Composición (%) muestra	Composición (%) muestra	Composición (%) muestra
	“gris”	“negra”	“gris”	“negra”
SiO ₂	38,67	32,6	34,14	41,85
CaO	38,92	38,6	53,43	42,39
Al ₂ O ₃	15,98	10,3	5,86	5,78
K ₂ O	1,83	1,1	3,37	2,97
Na ₂ O	1,09	0,3	1,24	1,44
MgO	1,35	2,6	0,11	0,13
FeS ₂	1,37	-	1,50	-
Fe ₂ O ₃	-	3,9	-	No detectado
P ₂ O ₅	0,79	-	0,55	-
SO ₃	-	8,0	-	5,43

A partir de la cuantificación de los minerales presentes, podemos ubicar a las muestras en un diagrama de triple entrada (cuarzo, carbonatos y arcillas) **figura 23**.

Comparando los resultados obtenidos con el diagrama de triple entrada de la **figura 4**, vemos que las composiciones de las muestras concuerdan con las composiciones esperables para rocas *shale* de la región de Vaca Muerta.

6.2.2 Análisis de fracción arcilla

Las muestras orientadas de la fracción arcilla de ambas muestras, presentaron picos muy pequeños y bandas poco definidas. Esto nos permitió realizar en forma completa el análisis de los minerales de arcilla presentes en las muestras. La posición de las bandas observadas en la muestra natural sólo permitió corroborar la escasa presencia de estos minerales observada en la muestra total sin permitir la cuantificación de estas fases en la muestra glicolada.

Luego, en base a los resultados del análisis mineralógico se pudo ubicar a las muestras estudiadas en el diagrama ternario (**figura 23**), en comparación con los gráficos que delimitan las composiciones típicas de las rocas *shale* (**figura 4**) se puede sostener que ambas muestras se corresponden con los rangos previamente reportados para la formación Vaca Muerta (Askenazi 2013).

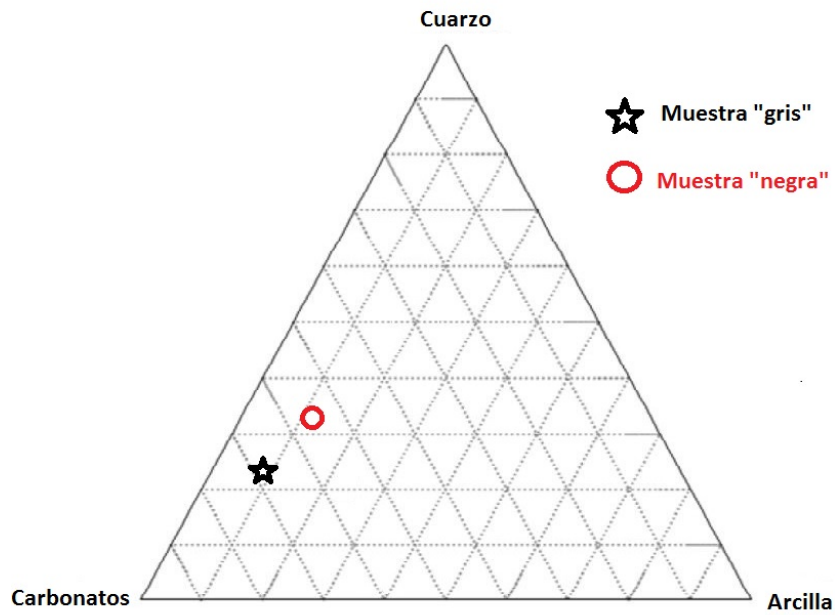


Figura 23. Ubicación de las rocas en un diagrama ternario (% en peso de cuarzo, carbonatos y arcillas).

6.2.3 Evolución térmica de las fases

En la **figura 24** y **figura 25** se presentan los difractogramas de ambas muestras, "gris" y "negra" respectivamente, y los obtenidos en las muestras tratadas térmicamente. En la **tabla 5** y **tabla 6** se presenta la evolución térmica de las fases en función de la temperatura de calcinación para ambas muestras. Por la escasa cantidad de minerales de arcilla presentes, se ha indicado el pico en aproximadamente 19.5° como correspondientes al conjunto de estos minerales.

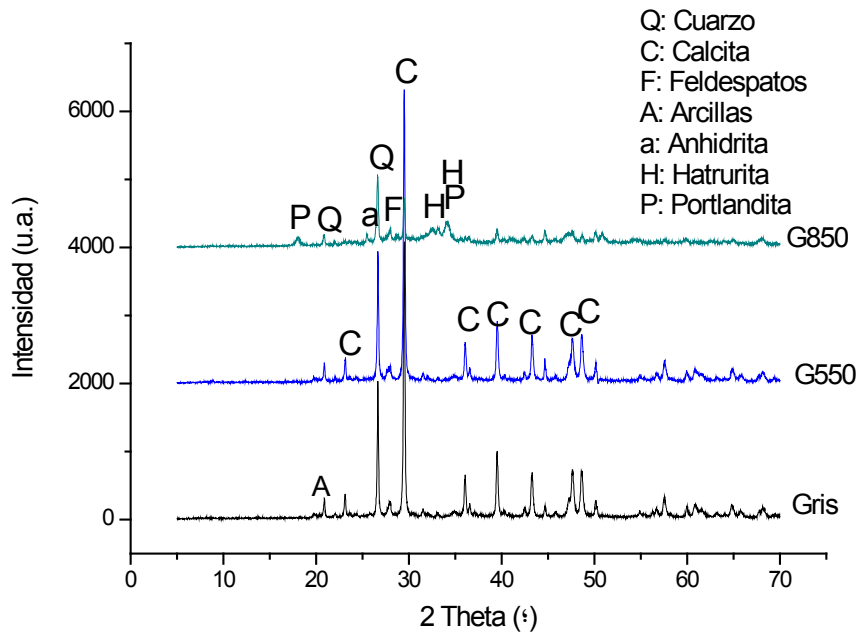


Figura 24. Difractogramas de la muestra “gris” natural y calcinada a diferentes temperaturas. La identificación de la totalidad de las fases se muestra en la **tabla 5**.

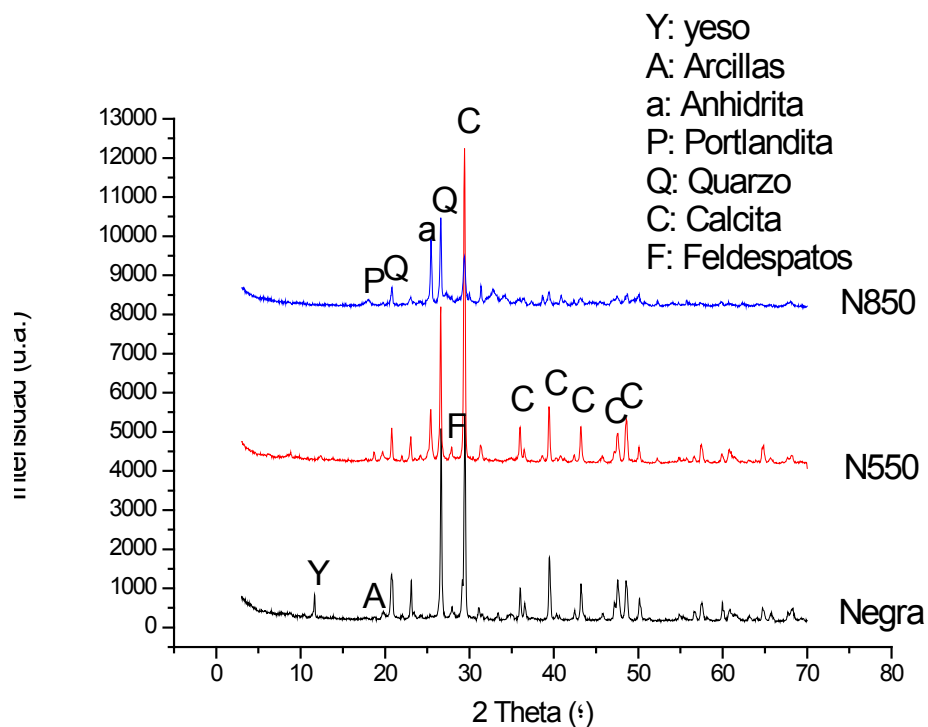


Figura 25. Difractogramas de la muestra “negra” natural y calcinada a diferentes temperaturas. La identificación de la totalidad de las fases se muestra en la **tabla 6**.

Tabla 5. Evolución de las fases presentes en función de la temperatura de calcinación para la muestra “gris”. Entre paréntesis se indican los números de las tarjetas utilizadas para la identificación.

Muestra	Minerales de arcilla				Feldespatos				Fases con calcio				
	Cuarzo SiO ₂ (01-085-0794)	Calcita CaCO ₃ (01-083-0577)	Pirita FeS ₂ (01-089-3057)	Illita KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ (00-043-0685)	Clinocloro Mg ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈ (01-073-0172)	Caolinita Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ (01-078-1996)	Plagioclasa (Na,Ca)AlSi ₃ O ₈ (00-041-1480)	Feldespato K KAlSi ₃ O ₈ (01-075-1190)	Apatita Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (01-086-0740)	Amorfo	Anhidrita CaSO ₄ (01-086-2270)	Hatrurita Ca ₃ O ₅ Si (01-085-1378)	Portlandita Ca(OH) ₂ (00-004-0733)
Gris	x	x	x	x	x	x	x	x	x				
Gris 550°C	x	x	x	x	x		x	x	x	x			
Gris 850°C	x	x		x			x	x	x	x	x	x	x

Tabla 6. Evolución de las fases presentes en función de la temperatura de calcinación para la muestra “negra”. Entre paréntesis se indican los números de las tarjetas de la base de datos PDF utilizadas para la identificación.

Muestra	Minerales de arcilla				Feldespatos				Fases con calcio						
	Cuarzo SiO ₂ (01-085-0794)	Calcita CaCO ₃ (01-083-0577)	Dolomita CaMg(CO ₃) ₂ (01-075-0983)	Yeso CaSO ₄ · 2H ₂ O (01-070-0983)	Illita KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ (00-043-0685)	Clinocloro Mg ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈ (01-073-0172)	Plagioclasa (Na,Ca)AlSi ₃ O ₈ (00-041-1480)	Feldespato K KAlSi ₃ O ₈ (01-075-1190)	Apatita Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (01-086-0740)	Alunita (01-072-1630)	Amorfo	Anhidrita CaSO ₄ (01-086-2270)	Silicato olivino (01-083-2457)	Portlandita Ca(OH) ₂ (00-004-0733)	Hematita (01-087-1164)
Negra	x	x	x	x	x	x	x								
Negra 550°C	x	x			x	x	x				x				x
Negra 850°C	x	x			x		x		x	x	x	x	x	x	x

El tratamiento térmico produce cambios en la composición de ambas muestras, pudiéndose observar que, para ambas, el cuarzo y la calcita se observan hasta los 850°C, aunque a esta temperatura esta última podría no ser la fase original sino producto de la re-carbonatación de la cal formada (**Ec. 13**).



A esta temperatura, se observan portlandita, en ambas muestras y cal en la negra, productos de la descomposición de la calcita (**Ec 14**).



La anhidrita observada a esta temperatura se habría formado a partir del calcio liberado y el azufre proveniente de la pirita en el caso de la muestra gris (**Ec. 15**), pero en la negra sería proviene de la deshidratación del yeso presente (**Ec. 16**).



Respecto a los minerales de arcilla de la roca, la illita permanece hasta los 850°C, el clinocloro solo se observa hasta los 550 °C y la caolinita solo está presente en la muestra sin calcinar.

Para ambas muestras, a 850°C, se observan fases con calcio y silicio, producto de la recombinación de los mismos liberados de las descomposiciones de las fases presentes en la roca original que los contienen.

En ambas muestras, los feldespatos de sodio y potasio identificados en la roca, permanecen inalterados en todo el rango de temperaturas estudiado.

En la muestra “negra” la calcinación produce trazas de hematita y alunita a partir a 850 °C, y en la “gris”, la hidroxiapatita permanece en todo el rango de temperaturas.

La presencia de hematita luego de la calcinación se corresponde con el análisis químico pero hace suponer que el hierro no se encuentra en una fase cristalina en la muestra original sino en una de nula o escasa cristalinidad. Esto se observa en la **tabla 4**, donde por EDS se observa la presencia de hierro pero no hay fases conteniendo hierro identificadas y cuantificadas por DRX.

6.3 Análisis Térmico

6.3.1 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD y TG).

En la **figura 26** se observan las curvas ATD-TG de la muestra “gris”. El análisis termogravimétrico mostró pérdidas de masa en cuatro rangos de temperatura acompañados de desviaciones de la línea de base del análisis térmico diferencial. Hasta los 100 °C se observa una leve pérdida de masa (<1%) correspondiente a la pérdida de humedad de la muestra, acompañada de un pico endotérmico. Entre 300 y 450 °C se observa una pérdida de masa (aproximadamente 3,0%) acompañada de una banda

exotérmica correspondiente a la combustión de la materia orgánica. Entre 450 y 600 °C se observa otra pérdida de masa correspondiente a la deshidroxilación de los filosilicatos y finalmente, y a partir de los 600 °C se observa una gran pérdida correspondiente a la descomposición de la calcita acompañada por un pico endotérmico de gran intensidad (aprox. 24,4 %, en total). En la curva de ATD, se observa también un pequeño pico exotérmico no vinculado a una variación de masa, que se correspondería a la formación de fases de alta temperatura de aluminosilicatos.

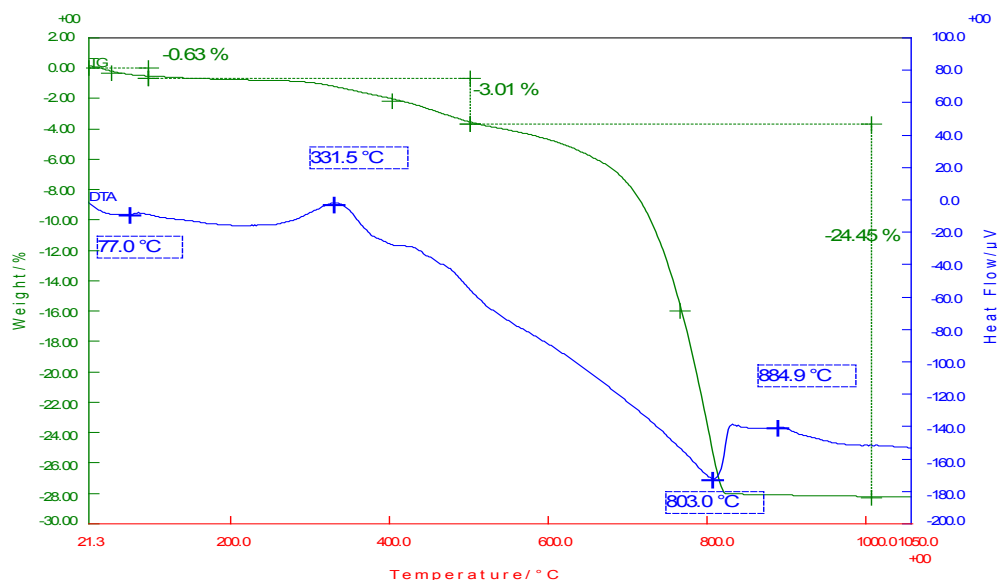


Figura 26. Curvas ATD-TG de la muestra "gris".

En la **figura 27** se observan las curvas ATD-TG de la muestra "negra". El análisis termogravimétrico mostró pérdidas de masa en cuatro rangos de temperatura acompañados de desviaciones base del análisis térmico diferencial. Hasta los 100 °C se observa una leve pérdida de masa ($\approx 1\%$) correspondiente a la pérdida de humedad de la muestra, acompañada de un pico endotérmico y seguido de una pérdida de 1,6% correspondiente a la deshidratación del yeso. Entre 300 y 500 °C se observa una pérdida de masa (aproximadamente 6,2%) acompañada de una banda exotérmica correspondiente a la combustión de la materia orgánica. A partir de los 500 °C se observa, en primer lugar una leve pérdida de masa correspondiente a la deshidroxilación de los filosilicatos seguida de una gran pérdida correspondiente a la descomposición de la calcita acompañada por un pico endotérmico de gran intensidad (aprox. 21,0%, en total).

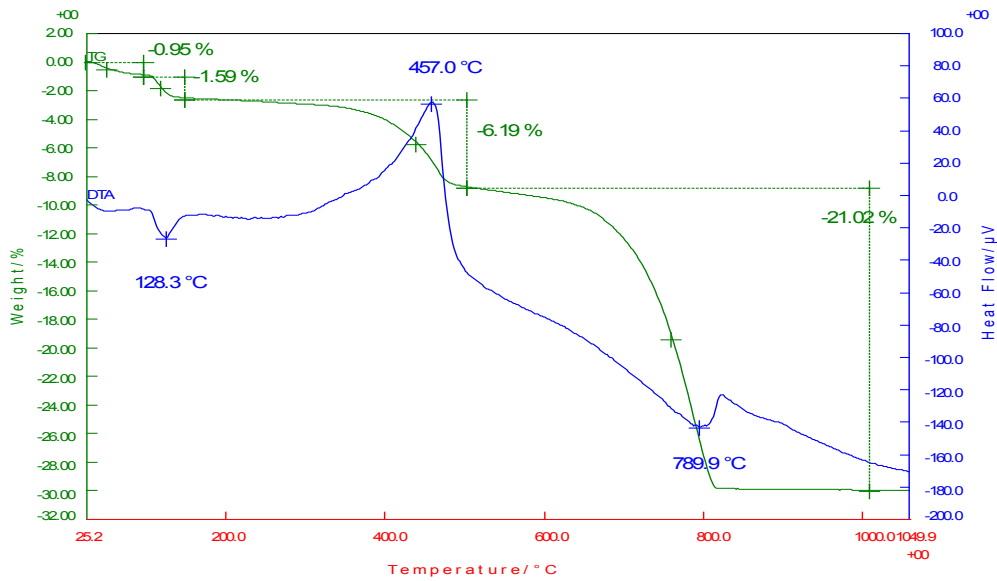


Figura 27. Curvas ATD-TG de la muestra “negra”.

Las pérdidas de masa correspondientes a la calcita en ambas muestras permitirían determinar un 56% de calcita en la muestra gris y un 48% en la muestra negra. La pérdida de agua asociada al yeso entre 100 y 150 °C se correspondería con un 7,6% del mineral. En la **tabla 7** se comparan estos resultados con los obtenidos por DRX.

Puede observarse que en la muestra gris parece estar sobrevaluada la calcita por el DRX pero en la muestra negra los resultados coinciden dentro de las propias incertidumbres de los métodos.

Tabla 7. Comparación de los contenidos de calcita y yeso, en % en peso, a partir del ATG y los obtenidos de la cuantificación por el método de Rietveld.

	TG “gris”	Rietveld “gris”	TG “negra”	Rietveld “negra”
yeso	-	-	7,6%	8,4%
Calcita	56,0%	64,2%	48,0%	49,6%

6.3.2 Carbono Orgánico Total (COT-Rock Eval pirolisis)

Las muestras estudiadas arrojaron un valor de COT de 3,55% (negra) y de 1,75% (gris), un contenido medio a bajo comparado con los valores entre 3% y 8% característicos para la Formación Vaca Muerta a nivel de cuenca (ej. Legarreta y Villar 2011).

Si bien se realizó la medida de COT en ambas muestras, solo se logró analizar los valores según la metodología Rock Eval para la muestra negra.

Estos valores de COT se asocian con un índice de Hidrógeno: IH de 19 mg HC/g y un Índice de Oxígeno: IO de 46, lo que indica un kerógeno tipo IV (**figura 28**), asociado a predominio de componentes terrígenos sobre materia orgánica amorfa. La definición de los índices empleados en el gráfico de Krevelen puede encontrarse en los ejes de la **figura 28**.

Estos resultados apuntan a un nivel roca madre de bajo potencial de generación de hidrocarburo, lo cual es esperable para rocas tomadas de la base de la unidad en afloramientos (Kietzmann 2016). Si bien la Formación Vaca Muerta se caracteriza por kerógenos de origen amorfo marinos del tipo I-II con moderado a alto potencial generador (Legarreta y Villar 2011), considerando que las muestras estudiadas son de afloramiento, parte de esta signatura geoquímica puede relacionarse a efectos meteóricos en superficie además de su posición en la base de la unidad (Scasso 2005, Kietzmann 2016). En términos generales, en otros estudios de afloramiento como por ejemplo en la localidad de Yesera del Tromen, Kietzmann (2016) se obtuvieron kerógenos tipo IV y III asociados a valores bajos en los índices de hidrogeno (IH). El valor obtenido de la temperatura máxima de la pirolisis (513 °C) se encuentra en el rango obtenido por aquellos autores (432°C – 514°C) lo que indica condiciones de madurez a un estado sobre-maduro (Kietzmann 2016).

Los contenidos de carbono orgánico total presentan la misma tendencia que las pérdidas de masa por combustión de materia orgánica observadas por TG-ATD en ambas muestras, pudiéndose determinar que la muestra “negra” presenta mayor contenido de materia orgánica que la “gris”.

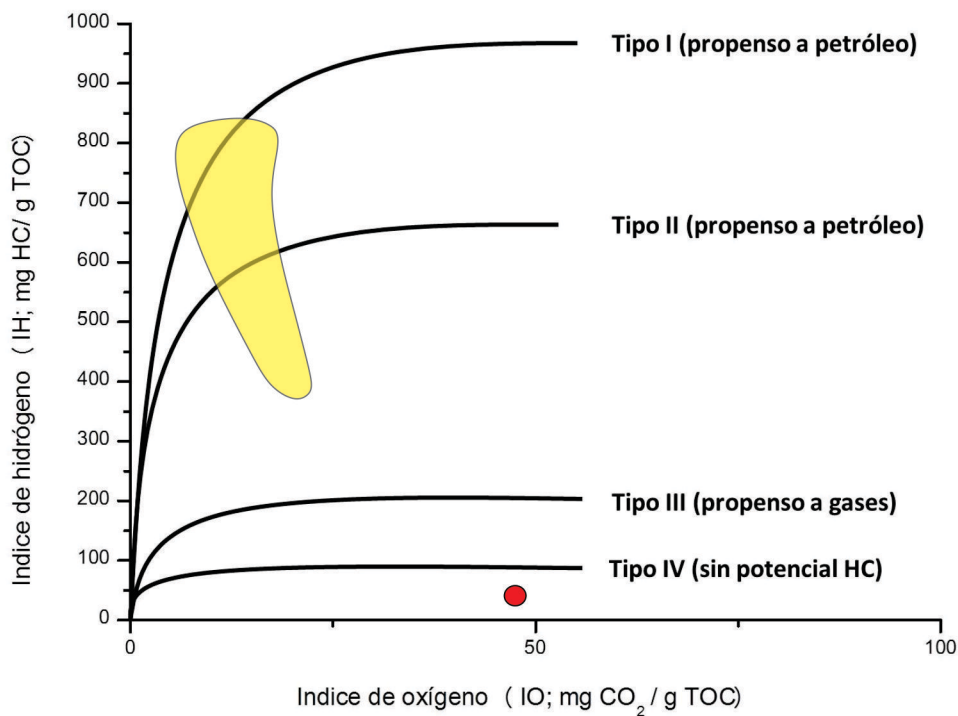


Figura 28. Diagrama Van Krevelen. El círculo rojo representa a la muestra “negra”. La zona amarilla corresponde a valores típicos para la Formación Vaca Muerta en el campo de los kerógenos tipo II a III.

6.4 Microestructura

6.4.1 Fotos de las muestras

Se tomaron fotografías digitales de ambas muestras sobre un fondo blanco **figura 29** y **figura 30**. Se observa que la muestra “gris” presenta una mayor “prolijidad” en el corte, no solamente debido al método de corte, sino también, respecto al mayor grado de homogeneidad de la muestra. El mayor grado de heterogeneidad de la muestra “negra” resalta al ser observables fácilmente las capas de la roca (hecho que no se destaca en las fotografías por cuestiones de resolución de las mismas).



Figura 29. Fotografía de probetas de $\approx 3 \times 3 \times 15 \text{ mm}^3$ de la muestra “gris”.



Figura 30. Fotografía de probetas $\approx 8 \times 9 \times 11 \text{ mm}^3$ de la muestra “negra”.

6.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A través de las imágenes SEM se pudo determinar las características texturales de las rocas. Para el caso de la muestra “gris” se observa que la matriz presenta un tamaño de grano arcilla ($< 0,05 \mu\text{m}$) de composición carbonática. En algunos casos se reconocen partículas de mayor tamaño (30 a $20 \mu\text{m}$) de cuarzo correspondientes a un tamaño limo. Parte del carbonato forma parches irregulares y en algunos casos se identificaron microfósiles, también de composición carbonática (calcita), fragmentados (3 - $5 \mu\text{m}$) formando parte de la matriz la roca. Estas observaciones son coincidentes con los resultados obtenidos por medio de DRX donde se observó un claro predominio de la fase calcita. En menor medida, las imágenes SEM permitieron reconocer partículas laminares asignables a fases filosilicáticas (arcillas) que de acuerdo con los resultados DRX serían asignables a illita/mica (**figura 31**). Al igual que la muestra “gris”, la muestra “negra” también muestra una matriz de composición carbonática con presencia de microfósiles carbonáticos desde preservados a muy fragmentados (**figura 32**).

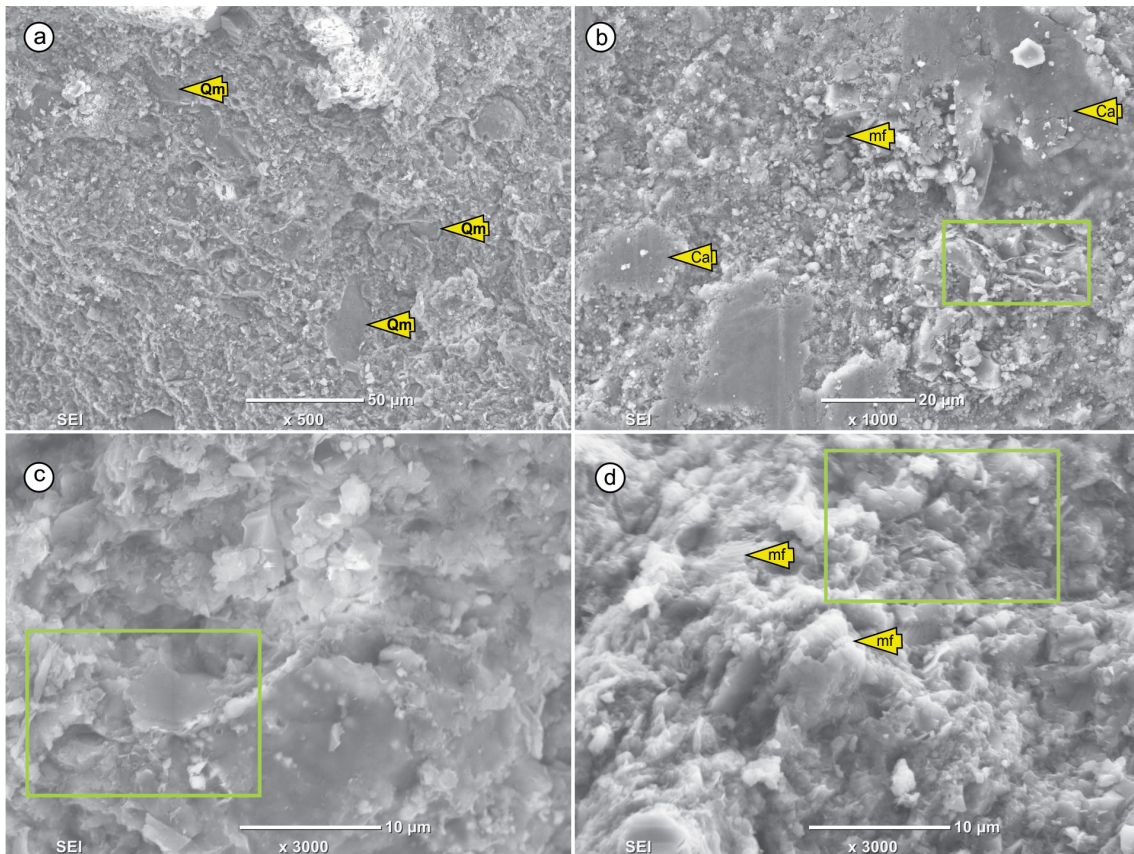


Figura 31. Imágenes SEM de la muestra “gris”. A) General. Se observa una matriz de composición carbonática (calcita) con cristales de cuarzo (Qm) tamaño limo inmersos en esta matriz. B) Dominios de composición carbonática (cal) con presencia de microfósiles fragmentados (mf). Cuadro en verde con láminas que corresponderían a minerales de arcilla (illita). C) Detalle donde se observan minerales de las arcillas (illita) de habito laminar (cuadro en verde). D) Detalle con microfósiles carbonaticos (mf) formando parte de la matriz y cristales de arcillas (cuadro verde).

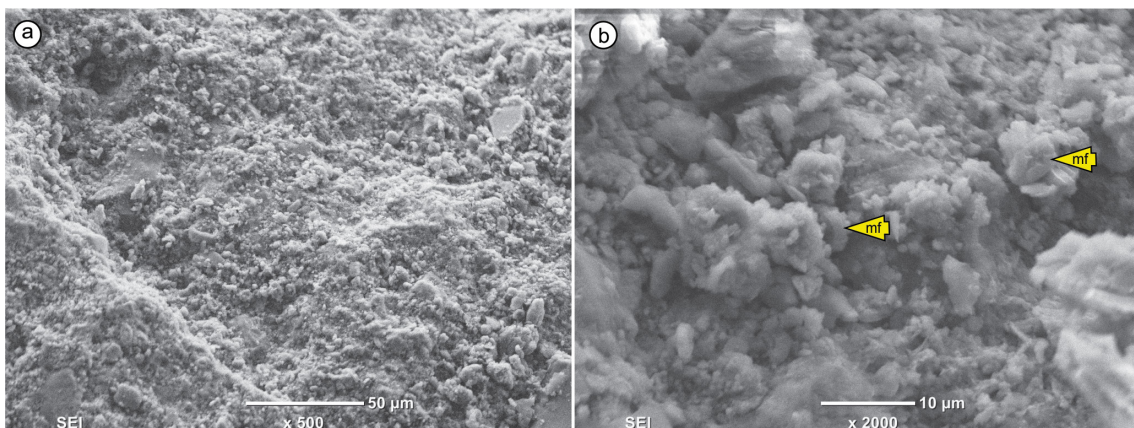


Figura 32. Imágenes SEM de la muestra “negra”. A) General con matriz de composición carbonática (calcita). B) Detalle de microfósiles carbonaticos (mf) preservados y fragmentados formando parte de la matriz.

6.4.3 Porosimetría por intrusión de mercurio

Se aplicó la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio a las muestras “gris” y “negra”, obteniéndose curvas de distribución de tamaño de poro (volumen acumulado de poros vs diámetro), **figura 33**. Observamos que mientras que la muestra “negra” es porosa, la muestra “gris” no presenta porosidad (la porosidad obtenida se haya muy próxima a los límites de detección del equipo $\sim 7,5$ nm).

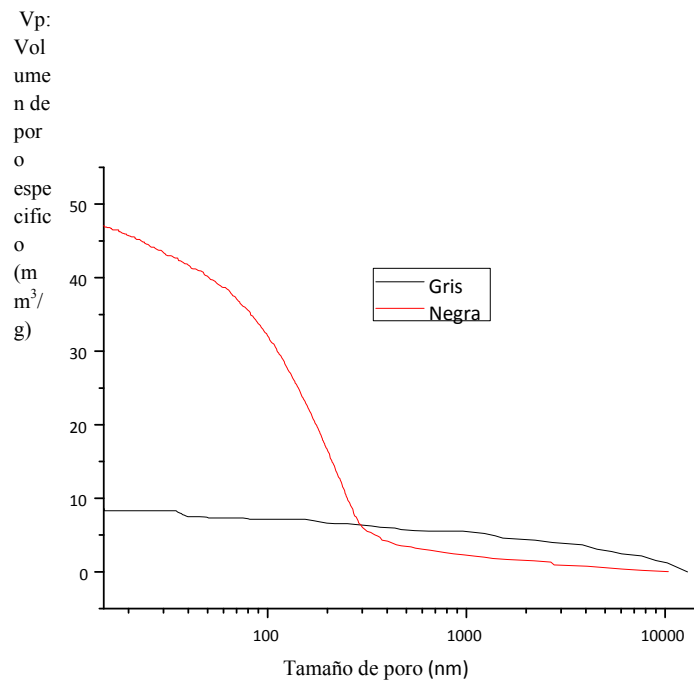


Figura 33. Distribución de tamaño de poro de las muestras “negra” y “gris”.

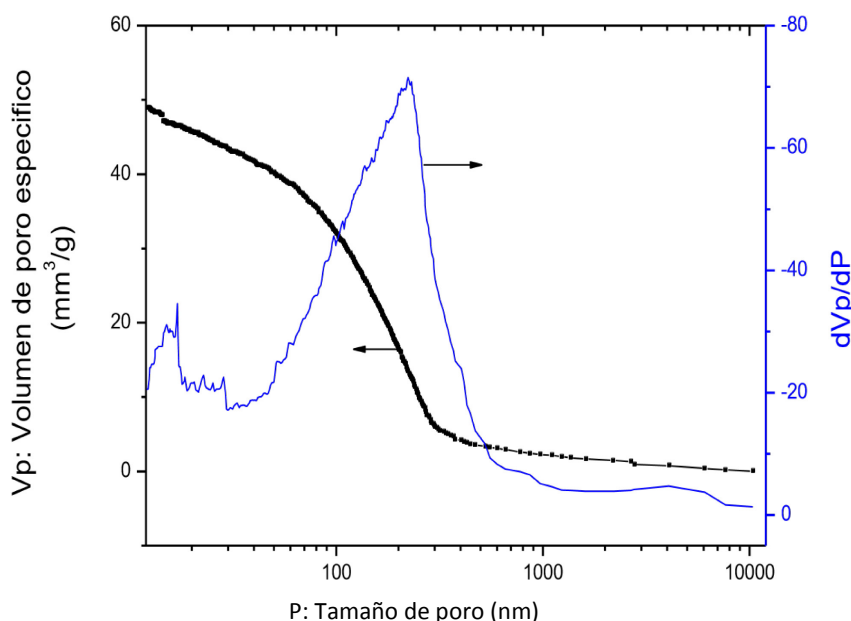


Figura 34. Curvas de distribución de tamaño de poro y derivada del volumen de poro específico respecto del tamaño de poro, respectivamente, para la muestra “negra”.

En la **figura 34** correspondiente a la muestra “negra” se puede observar que prácticamente el desarrollo de poros abiertos se encuentra entre un diámetro de poros de 50 y 300 nm y su volumen de poros total penetrado es de $50 \text{ mm}^3 \text{ Hg/g}$, encontrándose que el diámetro de poro más frecuente se localiza en 200 nm.

Los resultados de porosimetrías por intrusión de mercurio (**figuras 33 y 34**) a las mismas presiones mostraron tamaños de poros muy distintos en el desarrollo total de poros abiertos, esta conducta se puede asociar al tamaño de granulometría de las materias rocas estudiadas. Se observa que la roca “gris” es mucho menos porosa que la “negra”, esto se discutirá posteriormente comparando este método con el de Arquímedes.

6.4.4 Picnometría

Mediante la técnica de picnometría se obtuvieron los siguientes valores de densidades para las muestras “gris” y “negra”, respectivamente (**tabla 8**). Para ambas muestras los ensayos se realizaron por triplicado.

Tabla 8. Densidades obtenidas mediante picnometría para las muestras “gris” y “negra”.

Muestra	Densidad (g/cm^3)
Gris	2,65
Negra	2,71

Observamos que la densidad de la muestra “gris” es considerablemente mayor a la de la muestra “negra”. Estos resultados serán posteriormente con los obtenidos mediante el método de Arquímedes.

6.4.5 Método de Arquímedes para la medición de la densidad y la porosidad abierta

Tabla 9. Densidad y porosidad aparente de la muestra “gris” obtenidas mediante el método de Arquímedes.

	Densidad del bulk (g/cm ³)	Porosidad aparente del bulk (% / volumen)
Promedio	2,5	2,1%
Desviación estándar	0,1	0,2%

Tabla 10. Densidad y porosidad aparente de la muestra “negra” obtenidas mediante el método de Arquímedes.

	Densidad del bulk (g/cm ³)	Porosidad aparente del bulk (% / volumen)
Promedio	2,13	20,1%
Desviación estándar	0,03	0,5%

Tabla 11. Comparación de densidades y porosidades por distintos métodos.

	Porosidad (%)		Densidad (g/cm ³)		
	Arquímedes	Intrusión de mercurio	Teórica	Arquímedes	Picnometría
Muestra “gris”	2,1	3,79	2,74	2,5	2,65
Desviación estándar	0,2	-	-	0,2	0,02
Muestra “negra”	20,1	11,3	2,49	2,13	2,71
Desviación estándar	0,5	-	-	0,03	0,02

Las densidades de las rocas se encuentran en un rango esperado para las mismas, entre 2,0 y 2,6 g/cm³ (Hunt, J. M. 1961). La densidad teórica de la muestra gris se encuentra un poco por encima del rango establecido.

Las rocas presentan una microestructura de dimensión micrónica, submicrónica o nanoscópica (ver imágenes obtenidas por SEM, **figura 31** y **figura 32**). Teniendo en cuenta este hecho, es de esperar que sea difícil de evaluar una fracción importante de la porosidad. Específicamente, en la porosimetría por intrusión de mercurio el límite

de detección es de 7,4 nm (Volzone 2014). En el caso del método de Arquímedes, no se ha encontrado bibliografía sobre el límite de detección, pero es menester poner en duda si el solvente utilizado (en este caso agua) es capaz de ingresar en los poros (abiertos) más pequeños de la roca mediante el pretratamiento antes mencionado. Los aspectos mencionados de las rocas y los métodos, ponen en manifiesto que los parámetros texturales de las rocas *shale* son difíciles de abordar mediante las técnicas elegidas.

A pesar de este hecho, las técnicas realizadas pueden ser utilizadas de manera comparativa para materiales que presenten similares características mineralógicas y microestructurales.

6.5 Ensayos Mecánicos

6.5.1 Resistencia a la rotura por compresión

En las **figuras 35** y **36** se muestran los resultados obtenidos de los ensayos de compresión mecánica realizados a las muestras “gris” y “negra” respectivamente.

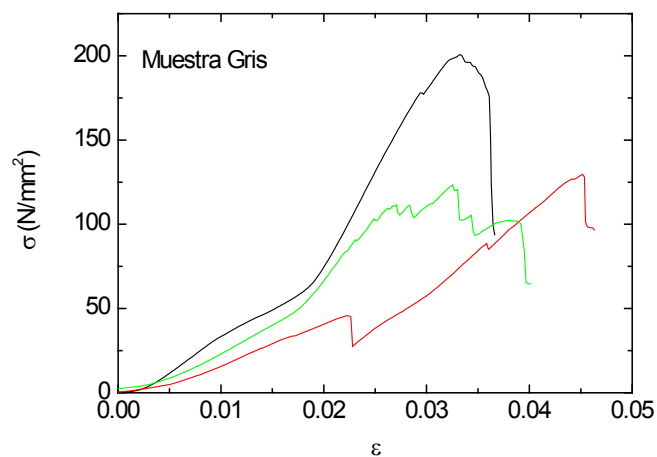


Figura 35. Ensayos de resistencia a la ruptura por compresión mecánica de la muestra “gris”.

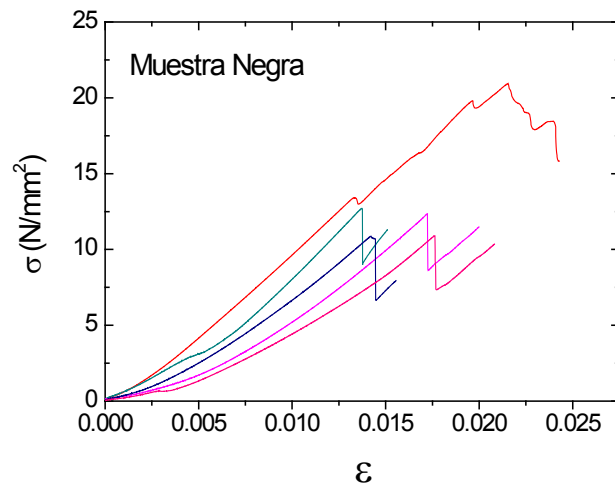


Figura 36. Ensayos de resistencia a la ruptura por compresión mecánica de la muestra “negra”.

Tabla 12. Resultados de ensayos de resistencia a la compresión.

Muestra	Gris		negra	
	σ max resistencia máxima	E Módulo de Young	σ max resistencia máxima	E Módulo de Young
Promedio (N/mm ²)	146	846	10,6	880
Desviación estándar (N/mm ²)	47,4	425,0	2,3	230
Desviación relativa (%)	32%	50%	22%	26%

Observamos que los valores de resistencia máxima a la compresión (σ_{max}) difieren de una roca a la otra, siendo el correspondiente a la muestra “gris” considerablemente superior. Por otra parte, el valor del módulo de Young es similar para ambas muestras ($\approx 0,860$ GPa), siendo levemente superior el correspondiente a la muestra “negra”. Comparando dichos valores con los informados por Niandou, H., Shao, J. F., Henry, J. P., & Fourmaintraux, D. (1997) y Josh y colaboradores (Josh y col 2012), observamos que las rocas estudiadas presentan valores de rigidez (módulo de elasticidad) comparativamente bajo. De este resultado se podría inferir que las rocas estudiadas puedan ser más difíciles de fracturar que las rocas estudiadas por los autores mencionados. Por otro lado, la meteorización, ya observada en el COT, de los afloramientos puede que haya influido en el comportamiento mecánico de las rocas, generando micro fisuras y otros cambios de naturaleza química.

6.5.2 Dureza Vickers

En el ensayo de dureza se utilizaron dos muestras de roca “gris”, ambas ocluidas en resina epóxida para facilitar su pulido **figura 37**. A una de ellas se le realizó el ensayo

paralelo a las capas de la roca **figura 38**, y a la otra perpendicular a las mismas **figura 39**. Los resultados se muestran en la **tabla 13**.



Figura 37. Dos muestras de roca “gris” ocluidas en resina epóxida.

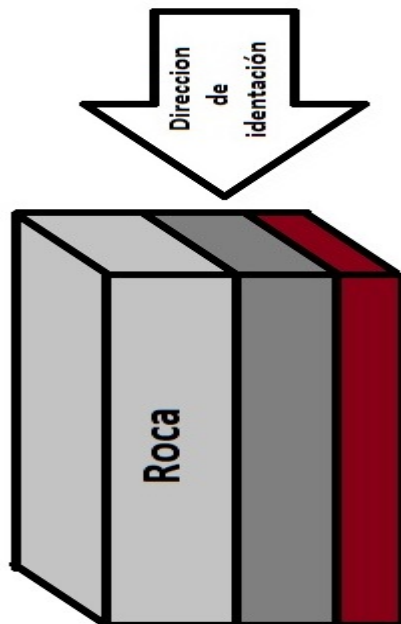


Figura 38. Esquema de ensayo Vickers realizando una indentación paralela a las capas de la roca.

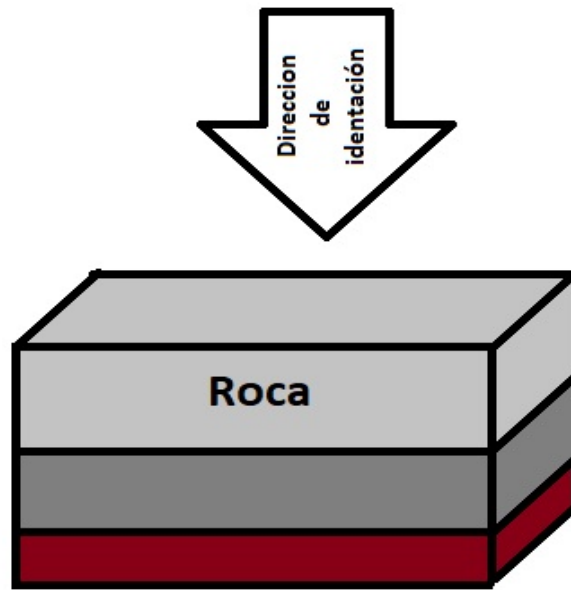


Figura 39. Esquema de ensayo Vickers realizando una indentación perpendicular a las capas de la roca.

Tabla 13. Dureza de la muestra “gris” aplicando una carga de 0.3 Kg por 15 seg. en dirección paralela a las capas de la roca.

Muestra “gris” (paralela)	Hv kg/mm ²
Promedio	75,04
Desviación estándar	5,2

Tabla 14. Dureza de la muestra “gris” aplicando una carga de 0.3 Kg por 15 seg. en dirección perpendicular a las capas de la roca.

Muestra "gris" (perpendicular)	Hv kg/mm ²
Promedio	80,46
Desviación estándar	6,6

Analizando las fotos obtenidas mediante microscopía SEM (**figura 31**), observamos que no se encuentran aglomerados con tamaños mayores a 10 μm . En los ensayos de dureza Vickers realizados la huella de la impronta tiene un tamaño alrededor de los 100 μm , por lo que se considera que el ensayo es representativo de las muestras.

Comparando los valores obtenidos de dureza para ambas muestras observamos que son similares ($H_v \sim 80$). Sus desviaciones estándar se solapan en un pequeño rango de valores, por lo cual no se puede asegurar que sean distintas. Por lo tanto, no se podría afirmar que la dureza de las rocas estudiadas cambia significativamente dependiendo de la dirección de las capas de la roca en relación con la dirección de la indentación. Un estudio con mejor estadística permitiría resolver esta cuestión.

Con el objetivo de expresar los resultados obtenidos en una escala más general, se detalla a continuación la dureza Vickers en la escala Mohs (**tabla 15**).

Tabla 15. Comparación de escala de dureza Vickers vs Mohs.

Mineral	Dureza (Mohs)	Dureza (Vickers)
nombre		kg/mm ²
Grafito	1–2	VHN ₁₀ = 7 – 11
Estaño	1½	VHN ₁₀ = 7 – 9
Bismuto	2–2½	VHN ₁₀₀ = 16 – 18

Oro	2½	VHN ₁₀ = 30 – 34
Plata	2½	VHN ₁₀₀ = 61 – 65
Calcocita	2½–3	VHN ₁₀₀ = 84 – 87
Cobre	2½–3	VHN ₁₀₀ = 77 – 99
Galena	2½	VHN ₁₀₀ = 79 – 104
Blenda	3½–4	VHN ₁₀₀ = 208 – 224
Heazlewoodita	4	VHN ₁₀₀ = 230 – 254
Carrolita	4½–5½	VHN ₁₀₀ = 507 – 586
Goethita	5–5½	VHN ₁₀₀ = 667
Hematita	5–6	VHN ₁₀₀ = 1000 – 1100
Chromita	5½	VHN ₁₀₀ = 1278 – 1456
Anatasa	5½–6	VHN ₁₀₀ = 616 – 698
Rutilo	6–6½	VHN ₁₀₀ = 894 – 974
Pirita	6–6½	VHN ₁₀₀ = 1505 – 1520
Bowieita	7	VHN ₁₀₀ = 858 – 1288
Euclasa	7½	VHN ₁₀₀ = 1310
Cromo	8½	VHN ₁₀₀ = 1875 – 2000

Para ambas muestras “gris” obtenemos un valor de dureza Mohs de 2,5 - 3,0, lo que correspondería aproximadamente a la dureza del cobre.

7. Conclusiones

En el presente trabajo se logró caracterizar estructural, química y fisicoquímicamente (desde la escala nanoscópica a la macroscópica) dos muestras representativas de la Provincia de Neuquén, haciendo especial hincapié en la fase inorgánica de las rocas.

A partir del análisis mineralógico se puede afirmar que la composición de ambas rocas se corresponden con las esperables para rocas *shale* de la región de Vaca Muerta. Ambas muestras son principalmente carbonáticas, con bajo contenido de minerales de arcillas (<10%) y aproximadamente un 20% de cuarzo.

El análisis elemental no se correlaciona con las fases cristalinas identificadas en las muestras. Las diferencias observadas pueden deberse a la inhomogeneidad de las muestras y en especial a que las áreas analizadas por EDS eran muy pequeñas.

En perspectiva de un futuro trabajo ampliando el estudio de estos sistemas, es de suponer que utilizando una microsonda de fluorescencia de RX o ICP (espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), los análisis químicos tendrían mayor exactitud.

Por el contrario, las pérdidas de masa registradas por ATD-TG correspondientes a la calcita en ambas muestras y al yeso en la muestra negra se correlacionan con los valores obtenidos por DRX, dentro de las propias incertidumbres de los métodos. Los valores de COT y el análisis del gráfico de Van Krevelen muestran evidencia de meteorización de las muestras de afloramiento.

El comportamiento térmico de las rocas estudiadas pudo describirse a partir de la evolución de las fases presentes en las muestras calcinadas a 550°C y 850°C y de los análisis térmicos. Se observó la descomposición de las arcillas y la calcita en ambas muestras a partir de 550°C y la aparición de fases de calcio y silicio a partir de los 850°C. También pudieron observarse fases provenientes de la hidratación y recarbonatación de la cal formada a partir de la calcita. En la muestra negra, que contenía yeso, se observó la descomposición del mismo obteniéndose anhidrita a partir de los 550°C. El cuarzo y los feldespatos permanecieron en todo el rango de temperatura.

El análisis por microscopía SEM pudo determinar las características texturales de las rocas. Ambas muestras presentan una matriz de composición carbonática con presencia de microfósiles carbonáticos. Se reconocen también partículas en el rango de 30 a 20 µm de cuarzo. En menor medida, se reconocieron partículas laminares asignables a minerales de arcillas. Estas observaciones son coincidentes con los resultados obtenidos por medio de DRX. Siendo la dimensión de los poros en ambos casos de escala micrónica o sub-micrónica.

La naturaleza sub-micrónica y polifásica y de baja homogeneidad de las rocas hace difícil evaluarlas propiedades texturales de las mismas mediante las técnicas elegidas: inmersión Arquímedes, picnometría y porosimetría de intrusión de mercurio. Sin

embargo los valores de densidad evaluados fueron dentro de los rangos típicos de estas rocas. La muestra “negra” mostró una elevada porosidad (20%) lo cual es un indicio de cierto grado de meteorización de las muestras de afloramiento. Posiblemente la porosidad y densidad de estas muestras sea evaluada con mejor precisión y exactitud mediante picnometría de helio.

Los valores de resistencia máxima a la compresión (σ_{max}) difieren de una roca a la otra, siendo el correspondiente a la muestra “gris” considerablemente superior. Por otra parte, el valor del módulo de Young es similar para ambas muestras ($\sim 0,860$ GPa). Valores por debajo de los reportados. Posiblemente debido a la meteorización de las muestras de afloramiento.

Respecto al grado de homogeneidad y el grado de anisotropía de la roca gris, se obtuvieron valores similares de Dureza Vickers tanto para el ensayo realizado de forma paralela a las capas de la roca como al realizado en forma perpendicular a las mismas ($Hv \sim 80$).

En general, las densidades de las rocas se encuentran en un rango esperado para las mismas, entre $2,0$ y $2,6$ g/cm^3 (según Hunt, J. M. 1961), aunque algunos valores se apartan un poco de esta referencia.

Teniendo en cuenta las rocas presentan una microestructura de dimensión micrónica, submicrónica o nanoscópica, fue difícil de evaluar una fracción importante de la porosidad. Probablemente, para estudios futuros, sea conveniente llevar a cabo una picnometría de helio (que asegura la ponderación de poros de menores diámetros).

Los aspectos mencionados de las rocas y los métodos, ponen en manifiesto que los parámetros texturales de las rocas *shale* son difíciles de abordar mediante las técnicas elegidas y no se podrían asegurar los datos obtenidos mediante una sola técnica como verdaderos.

A pesar de este hecho, las técnicas realizadas pueden ser utilizadas de manera comparativa para materiales que presenten similares características mineralógicas y microestructurales.

8. Bibliografía

- Anderson R. B., Dawson P.T., 1976. Experimental Methods in Catalytic Research. Vol II. Academic Press, London, 139. (SEM)
- Askenazi, A., Biscayart, P., Cánova, M., Montenegro, S., Moreno, M., & SA, Y. (2013). Analogía entre la Formación Vaca Muerta y shale gas/oil plays de EEUU. Primer concurso de jóvenes profesionales de la SPE, Argentina.
- Barredo, S., & Stinco, L. (2013, August). A geodynamic view of oil and gas resources associated to the unconventional shale reservoirs of Argentina. In Unconventional Resources Technology Conference (pp. 832-841). Society of Exploration Geophysicists, American Association of Petroleum Geologists, Society of Petroleum Engineers.

- Behar, F., Beaumont, V., & Penteadó, H. D. B. (2001). Rock-Eval 6 technology: performances and developments. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(2), 111-134.
- Bish, D. L., & Post, J. E. (1993). Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. *American Mineralogist*, 78(9-10), 932-940.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (1991). *Materials science and engineering: an introduction*. New York: Wiley.
- Chalmers, G. R., Bustin, R. M., & Power, I. M. (2012). Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units. *AAPG bulletin*, 96(6), 1099-1119.
- Scasso, R. A., Alonso, M. S., Lanés, S., Villar, H. J., & Laffitte, G. (2005). Geochemistry and petrology of a Middle Tithonian limestone-marl rhythmite in the Neuquén Basin, Argentina: depositional and burial history. *Geological Society, London, Special Publications*, 252(1), 207-229.
- Espitalié, J. (1986). Use of Tmax as a maturation index for different types of organic matter. Comparison with vitrinite reflectance. *Thermal modelling in sedimentary basins*, 44, 475-496.
- Espitalie, J., Deroo, G., & Marquis, F. (1986). ROCK-EVAL PYROLYSIS AND ITS APPLICATIONS. 3. *REVUE DE L'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE*, 41(1), 73-89.
- Espitalié, J., Laporte, J. L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., & Boutefeu, A. (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut français du Pétrole*, 32(1), 23-42.
- Espitalie, J., Madec, M., Tissot, B., Mennig, J. J., & Leplat, P. (1977, January). Source rock characterization method for petroleum exploration. In *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.
- Ferrante, S. B., & Giuliani, A. (2014). Hidrocarburos no convencionales en Vaca Muerta, Neuquén: ¿ Recursos estratégicos para el autoabastecimiento energético en la Argentina del siglo XXI?(dossier).
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., ... & Michael, J. R. (2003). Generation of X-rays in the SEM specimen. In *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (pp. 271-296). Springer, Boston, MA.
- Hammond C., 1997. *The basics of crystallography and diffraction*. 3 rd edition, Oxford University Press, USA pp. 243-256. (DRX)
- Hammond C., 1997. *The basics of crystallography and diffraction*. 3 rd edition, Oxford University Press, USA pp. 243-256.
- Holditch, S. A. (2003). The increasing role of unconventional reservoirs in the future of the oil and gas business. *Journal of petroleum technology*, 55(11), 34-79.
- Hunt, J. M. (1961). Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22(1), 37-49.

- IRAM 12511.
- Jarvie, D. M. (2012). Shale resource systems for oil and gas: Part 2—Shale-oil resource systems.
- Josh, M., Esteban, L., Delle Piane, C., Sarout, J., Dewhurst, D. N., & Clennell, M. B. (2012). Laboratory characterisation of shale properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 88, 107-124.
- Josh, M., Esteban, L., Delle Piane, C., Sarout, J., Dewhurst, D. N., & Clennell, M. B. (2012). Laboratory characterisation of shale properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 88, 107-124.
- Kietzmann, D. A., Ambrosio, A. L., Suriano, J., Alonso, M. S., Tomassini, F. G., Depine, G., & Repol, D. (2016). The Vaca Muerta–Quintuco system (Tithonian–Valanginian) in the Neuquén Basin, Argentina: A view from the outcrops in the Chos Malal fold and thrust belt. *AAPG Bulletin*, 100(5), 743-771.
- Kietzmann, D. A., Ambrosio, A. L., Suriano, J., Alonso, M. S., Tomassini, F. G., Depine, G., & Repol, D. (2016). The Vaca Muerta–Quintuco system (Tithonian–Valanginian) in the Neuquén Basin, Argentina: A view from the outcrops in the Chos Malal fold and thrust belt. *AAPG Bulletin*, 100(5), 743-771.
- King, G. E. (2010, January). Thirty years of gas shale fracturing: What have we learned? In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- Klug H.P., Alexander L.E., 1974. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley, New York. (DRX)
- Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Edition, by Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, pp. 992. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH, May 1974., 992.
- Legarreta, L., & Villar, H. J. (2012). Las facies generadoras de hidrocarburos de la Cuenca Neuquina. *Petrotecnica*, 14-39.
- Martins, M. F., Salvador, S., Thovert, J. F., & Debenest, G. (2010). Co-current combustion of oil shale—Part 2: Structure of the combustion front. *Fuel*, 89(1), 133-143.
- MOORE, D. M. & REYNOLDS, R. C., Jr. 1997. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd ed. xviii + 378 pp. Oxford, New York: Oxford University Press
- Moore, D. M., & Reynolds Jr, R. C. (1997). *X-Ray Dif frac tion and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Ox ford.
- Moss, R. L. (1976). *Experimental Methods in Catalytic Research*. Anderson, RB, Dawson, PT, Eds.
- Niandou, H., Shao, J. F., Henry, J. P., & Fourmaintraux, D. (1997). Laboratory investigation of the mechanical behaviour of Tournemire shale. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 34(1), 3-16.

- Norma ASTM C-1327 (ASTM 1999).
- Norma IRAM 12510
- Outlook, A. E. (2013). US Energy Information Administration. US Department of Energy, United States Government Printing Office: Washington, DC.
- Pharr, G. M., & Oliver, W. C. (1992). Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation. *Mrs Bulletin*, 17(7), 28-33.
- Ralph, Jolyon. "Welcome to mindat.org". mindat.org. Hudson Institute of Mineralogy. Retrieved April 16, 2017.
- Rietveld, H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2(2), 65-71.
- Rodriguez-Carvajal, J. (1990, July). FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. In *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*(Vol. 127). Toulouse, France:[sn].
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning.
- Stinco, L., & Barredo, S. (2014). reservorios no convencionales del tipo shale de Petrotecnia 45-62.
- Torrente, M. C., & Galan, M. A. (2001). Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain). *Fuel*, 80(3), 327-334.
- U. S. Geological Survey, Open-File Report 01-041.
- Volzone, C., & Zagorodny, N. (2014). Mercury intrusion porosimetry (MIP) study of archaeological pottery from Hualfin Valley, Catamarca, Argentina. *Applied Clay Science*, 91, 1215.

9. Agradecimientos

La realización del presente trabajo no podría haber sido posible sin la ayuda y apoyo de muchas personas, a las cuales quiero agradecer:

A mis directores Nico y Su por guiarme en el desafío que nos planteamos.

Al CETMIC por abrirme sus puertas y tratarme con gran calidez.

A Marcos por su gran ayuda en el mundo de la geología.

A Rami, Agus, Gus, Flores, Damián, Mati, Cecilia y Lucas por hacerme el aguante en la lucha contra equipos, técnicas y softwares, sin mencionar sus infaltables mates.

A mis amigos y familia por acompañarme en la vida.

A Plant, Page, Bonham y Jones cuyo arte me acompañó en tantas horas de estudio.