

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



HIDROCARBUROS GASEOSOS ALMACENADOS EN EL MACERAL
INERTINITA Y SU DEPENDENCIA CON EL RANGO Y ORIGEN DEL CARBÓN

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Fernanda Daniela
Casanova Rodríguez para optar al
Título de Licenciada en
Geoquímica.

Caracas, Octubre de 2017

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "HIDROCARBUROS GASEOSOS ALMACENADOS EN EL MACERAL INERTINITA Y SU DEPENDENCIA CON EL RANGO Y ORIGEN DEL CARBÓN." presentado por la Br. Fernanda Daniela Casanova Rodríguez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Geoquímica.



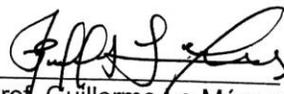
Prof. Katya Reategui
Tutora



Prof. Alessia Bastianoni
Tutora



Prof. Maria Ranaudo
Jurado



Prof. Guillermo Lo Mónaco
Jurado

*A mis padres y hermanos.
A ustedes mis esfuerzos,
mis logros, mi vida...*

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar el más profundo agradecimiento a las instituciones y personas que de una u otra forma influyeron en la realización de este proyecto:

A la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y al Instituto de Ciencias de la Tierra por ser las instituciones que me ayudaron a crecer académica y personalmente. Gracias por brindarme maravillosos años de aprendizaje.

A mis tutoras, profesora Katya Reategui y Alessia Bastianoni por el tiempo, apoyo y confianza brindada, así como la paciencia y asesoría en cada una de las etapas de este proyecto.

Al laboratorio de Geoquímica Orgánica 201 del ICT y laboratorio de Síntesis Organometálica (SOM) de la Escuela de Química de la UCV y su personal, por brindar los espacios, equipos y reactivos necesarios en esta investigación.

A los profesores del Instituto de Ciencias de la Tierra, por difundir su conocimiento y enamorarme de una ciencia que en un principio me hizo albergar millones de dudas, dudas ya inexistentes... En especial a los profesores Santiago Marrero, Carlos Barrios, Patricia Lugo y Katya Reategui.

A Ronald, Robert y Johan, por su apoyo en la etapa metodológica (pulverización de antracitas, preparación de soluciones...) así como su presencia y consejo en mis múltiples momentos de inseguridades y nervios.

A Anggely, por entrar tan inesperada y definitivamente en mi vida derrumbando mis murallas internas.

A mis amigas de la carrera Gladimar, Angélica, Karen y Génesis, por los momentos de risas y lágrimas y sobre todo por aguantar mis vaivenes emocionales.

A Wess, Sone, Jesús, Gaby y Hanny, por ser maravillosos amigos que hacen que los días sean más azules y los problemas más lejanos.

A mis padres y hermanos, por su incondicional amor, apoyo en mis decisiones y protección. Ninguna palabra o acción alcanzaría para demostrar el inmenso amor que siento por ustedes.

A mis cinco hermosos sobrinos, que son mis dolores de cabeza, mi luz, y mis pequeños seres mágicos.

RESUMEN

La presente investigación consistió en separar y cuantificar el contenido de inertinita en carbón y medir el volumen de gas desorbido de su estructura con el objetivo de establecer su influencia durante el almacenamiento de hidrocarburos gaseosos en carbones de distintas características como resultado de su rango y origen. Para ello las muestras de diferentes carbones correspondientes a la cuenca occidental de Venezuela, fueron sometidas al procedimiento de separación mediante centrifugación por gradiente de densidad, y tanto la fracción de inertinita como el carbón total son llevados a un reactor de altas presiones para el proceso de desorción de gases, sometiéndose cada muestra individualmente a una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 160 °C.

Se obtiene que no hay una tendencia en el grado de almacenamiento de gases en el carbón con respecto a su contenido de inertinita, sin embargo, esta presenta volúmenes considerables desorbidos, desde 4,0 mL/g en los carbones maduros hasta 11,9 mL/g en carbones inmaduros, incluso en sistemas con bajo contenido del maceral. La inertinita puede almacenar mayor, similar y menor volumen que el carbón total correspondiente, mostrando que no existe una tendencia con el rango y que por el contrario el almacenamiento es la suma de las distintas propiedades fisicoquímicas que presenta el carbón, pudiendo ser importantes reservorios de gas natural, incluido aquellos carbones que son ineficientes en la generación térmica. Por su parte, los carbones sobremaduros son considerados excelentes sistemas de almacenamiento debido a su estructura aromática y su capacidad para la generación biogénica y termogénica. En cuanto al origen, dos carbones provenientes de sistemas depositacionales diferentes y equivalentes en madurez, exhiben comportamientos de desorción distintos, con un mayor volumen almacenado en carbón de ambiente transicional que en el de ambiente continental, permitiendo indicar que no es posible estudiar el contenido de gases en carbón sin considerar simultáneamente ambos factores: origen y madurez.

Palabras clave: carbón, rango, origen, desorción, gases, maceral, inertinita

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Objetivo General.....	3
1.2. Objetivos Específicos.....	3
2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1. Carbón mineral.....	5
2.1.1. Tipos de carbón.....	5
2.1.2. Composición y estructura química del carbón.....	6
2.1.3. Procesos para la formación de carbón.....	8
2.1.3.1. Maduración térmica del carbón.....	12
2.1.4. Composición macerálica.....	16
2.1.4.1. Grupo de la Liptinita.....	18
2.1.4.2. Grupo de la Vitrinita.....	19
2.1.4.3. Grupo de la Inertinita.....	21
2.2. Gas natural asociado a mantos de carbón.....	24
2.2.1. Composición de gases asociados a mantos de carbón.....	25
2.2.2. Generación de gases en mantos de carbón.....	27
2.2.3. Almacenamiento de gases en mantos de carbón.....	32
2.2.4. Método de cuantificación de gases en mantos de carbón.....	36
2.3. Antecedentes.....	39
2.3.1. Separación de macerales en carbón.....	39
2.3.2. Sorción y desorción de gases en carbón.....	41
2.4. Marco Geológico.....	44
2.4.1. Formación Cerro Pelado.....	45
2.4.2. Formación Urumaco.....	46
2.4.3. Formación Marcelina.....	48
2.4.4. Formación Matatere.....	49
3. MARCO METODOLÓGICO.....	51
3.1. Selección de muestras.....	53

3.2.	Tratamiento previo de muestras y análisis inmediatos.....	54
3.3.	Separación de fracción maceral enriquecida en inertinita.....	55
3.3.1.	Preparación de soluciones de $ZnBr_2$	56
3.3.2.	Separación macerática mediante centrifugación por gradiente de densidad.....	57
3.4.	Medición del contenido de gas almacenado en carbón.....	59
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	62
4.1.	Análisis inmediatos.....	63
4.2.	Separación macerática.....	64
4.3.	Desorción de gas almacenado en carbón.....	69
4.4.	Comportamiento de desorción de gases.....	76
4.5.	Influencia de la madurez en el almacenamiento de gases.....	82
4.6.	Influencia del origen en el almacenamiento de gases.....	88
5.	CONCLUSIONES.....	92
6.	RECOMENDACIONES.....	94
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	95
8.	APENDICE.....	108

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representaciones macromoleculares del carbones bituminosos.....	8
Figura 2. Etapas para la generación de carbón.....	10
Figura 3. Diagrama de Van Krevelen para carbones.....	14
Figura 4. Variedad de macerales del grupo de la liptinita.....	19
Figura 5. Variedad de macerales del grupo de la vitrinita.....	20
Figura 6. Macerales más comunes del grupo de la inertinita.....	22
Figura 7. Diagrama ternario de relación sistema depositacional y litotipos.....	23
Figura 8. Curva de generación de gases en relación a temperatura y tipo de carbón.....	26
Figura 9. Esquema de generación de gas biogénico y termogénico.....	28
Figura 10. Determinación de origen biogénico o termogénico de metano.....	31
Figura 11. Diagrama ternario de proporciones macerálicas en carbón y su generación de hidrocarburos.....	32
Figura 12. Tamaño y distribución de poros y fracturas en carbones húmicos...	34
Figura 13. Dispositivo de medición de gas desorbido.....	39
Figura 14. Volumen de gas desorbido para carbón total y fracciones macerales de Formación Marcelina medida por Berbesi y colaboradores.....	43
Figura 15. Zona de estudio. Carbones de formaciones ubicadas al occidente de Venezuela.....	45
Figura 16. Esquema experimental general de la investigación.....	52
Figura 17. Determinación de análisis inmediatos.....	55
Figura 18. Esquema de separación macerálica mediante centrifugación por gradiente de densidad.....	58
Figura 19. Modelo de centrifuga y tubos de centrifuga empleados.....	59
Figura 20. Montaje de desorción de gases empleando reactor de calentamiento.....	61
Figura 21. Relación del contenido de inertinita con respecto a la desorción máxima de carbón total.....	72

Figura 22. Volumen máximo de gas desorbido por carbones e inertinita de las formaciones de estudio.....	73
Figura 23. Comportamiento de desorción de carbón total y fracciones macerales de la Formación Marcelina.....	77
Figura 24. . Comportamiento de desorción de carbón total e inertinita de la Formación Cerro Pelado.....	79
Figura 25. Comportamiento de desorción de carbón total e inertinita de la Formación Urumaco.....	82
Figura 26. Volumen de gas desorbido por carbón e inertinita en relación a su madurez.....	85
Figura 27. Comportamiento de desorción de carbón total e inertinita en sistemas de diferente grado de maduración.....	86
Figura 28. Volumen de gas desorbido por carbón e inertinita pertenecientes a formaciones de distinto origen.....	90

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de carbón húmico de acuerdo a su grado de madurez (Normas ASTM).....	13
Tabla 2. Cambios en la composición química elemental y contenido de agua en carbón con el aumento de la madurez.....	15
Tabla 3. Grupos y subgrupos macerales.....	17
Tabla 4. Densidad de fracciones macerálicas y minerales en carbón.....	24
Tabla 5. Principales mecanismos de generación de hidrocarburos.....	30
Tabla 6. Fracciones separadas por Peraza 2008 mediante CGD para carbón de Formación Marcelina.....	41
Tabla 7. Reflectancia de la vitrinita para carbones de estudio.....	50
Tabla 8. Composición macerálica de Formación Marcelina y Formación Cerro Pelado.....	50
Tabla 9. Resultados de análisis inmediatos para muestras de estudio.....	63
Tabla 10. Fracciones macerálicas obtenidas mediante centrifugación por gradiente de densidad para las muestras de estudio.....	64
Tabla 11. Volumen máximo de gas desorbido por carbón y fracción maceral de muestras de estudio.....	70

INDICE DE APENDICES

Apéndice 1. Resultados de análisis inmediatos y sus réplicas.....	108
Apéndice 2. Resultados de separación por gradiente de densidad para cada fracción obtenida por Formación.....	109
Apéndice 3. Datos petrográficos reportados para la Formación Marcelina y Cerro Pelado.....	112
Apéndice 4. Medición de volumen de gas desorbido.....	113

1. INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de formación y maduración del carbón se genera una gran cantidad de gas natural, compuesto en un 90 % de metano (Clayton, 1998). Una pequeña parte de los gases generados puede ser ocluida en las fracturas y en la red de macroporos del carbón ó liberada a la atmósfera; mientras que más del 95% de los gases son retenidos o sorbidos en su sistema micro y mesoporoso (Gerami *et al.*, 2016). Esta última característica le confiere a esta roca sedimentaria la peculiaridad de poder ser simultáneamente roca madre y roca almacén (Behar *et al.*, 1995). La cantidad y calidad del gas retenido en la matriz del carbón va a depender de sus propiedades físicas y químicas, las cuales a su vez están gobernadas por el rango, tipo y origen del carbón (Chatterjee y Paul, 2013).

El uso del gas natural es de gran importancia como fuente de energía; 1 m³ de metano recobrado de mantos de carbón proporciona la energía de 1,2 kg del carbón mineral (Flores, 1998). Además de las evidentes ventajas económicas que supone la extracción de hidrocarburos gaseosos en yacimientos no convencionales, el recobro de estos ha aumentado considerablemente debido a que eliminaría o disminuiría la liberación de contaminantes a la atmósfera producto de la minería, resguardando la seguridad de trabajadores y disminuyendo el efecto invernadero. Por tales razones, muchas industrias estadounidenses, canadienses, chinas y australianas poseen tanto interés en el estudio de carbón como yacimiento no convencional (Cai *et al.*, 2016; Moore, 2012), generando la extracción de los gases, en muchos de ellos, hasta el 10 % de la energía total empleada en los últimos años (Moore, 2012).

Venezuela cuenta con reservas probadas de gas natural (alrededor de los $4,1 \times 10^{18} \text{ m}^3$) de las cuales más de un 90 % están asociadas al petróleo (Escobar *et al.*, 2000). A pesar de esto y de que el carbón se presenta en expresiones de gran volumen a lo largo del territorio venezolano (693 millones de toneladas métricas), los estudios para estimar reservas de gases en carbón son escasos (Escobar y Martínez, 1993).

Diversas investigaciones se centran en estudiar los factores que influyen en el almacenamiento de gases en carbón. Sin embargo, las conclusiones son muy variables regionalmente, teniendo que los factores más determinantes son el tipo de material vegetal depositado durante la formación del carbón, las condiciones climáticas y tectónicas de la cuenca de sedimentación y la madurez alcanzada por el manto de carbón. Venezuela cuenta con estudios como el de Berbesi *et al.* (2009) donde se establece la influencia de los diferentes macerales en el proceso de sorción de gases en carbones bituminosos de la cuenca carbonífera de Guasare, la de mayor magnitud del país. Esta investigación obtiene que el grupo maceral de la inertinita desorbe mayor volumen de gases que el carbón total y por lo tanto que la vitrinita y esta a su vez que la liptinita.

Por ello es necesario establecer si el comportamiento del contenido gasífero en el maceral inertinita dentro de carbones de otras cuencas venezolanas se ve modificado o alterado, ya que el origen del carbón es considerado como la principal causa de las diferencias observadas en el comportamiento del carbón como roca fuente de hidrocarburos gaseosos (Faiz *et al.*, 2007; Hou *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016). Esto permite sugerir variaciones regionales en la dependencia del almacenamiento de hidrocarburos gaseosos. Además, de determinar si parámetros como la madurez térmica pudiesen estar modificando la capacidad de sorción de estos hidrocarburos que presenta la fracción maceral de inertinita con el respecto al carbón total.

Es en base a lo antes mencionado que se plantea, en la presente investigación la siguiente interrogante:

¿Cuál y cómo es el efecto que producen los parámetros de origen y rango del carbón en el grado de almacenamiento de hidrocarburos gaseosos que presenta el maceral de inertinita?

Para responder a la misma deben cumplirse los siguientes objetivos:

1.1. Objetivo General:

Evaluar el contenido de gases desorbidos por el concentrado maceral de inertinita ante variables como rango y origen del carbón.

1.2. Objetivos Específicos:

- Cuantificar la fracción enriquecida en inertinita en las muestras de carbón bajo estudio.
- Cuantificar volumen de gases desorbidos en concentrados de inertinita y en carbón total para diferentes muestras de carbón.
- Evaluar la relación que existe entre rango y origen del carbón con respecto a su capacidad para almacenar hidrocarburos gaseosos.

Investigaciones como la presente, donde se enfocan en estudiar y contribuir en el entendimiento de la relación que existe entre la producción y almacenamiento de hidrocarburos gaseosos con los parámetros que definen al carbón como su madurez, origen y composición macerálica, resultan importantes debido a que permiten establecer posibles blancos exploratorios, hacer mediciones más aproximadas del contenido gasífero (estimación de reservas), determinar un manejo adecuado de los yacimientos y las mejores condiciones de explotación.

2. MARCO TEÓRICO

A continuación se presentará una revisión de la literatura que sustenta esta investigación, así como una breve descripción de los estudios previos realizados y marco geológico de las formaciones a estudiar. En la primera parte se describen aspectos relacionados con el carbón como su origen y maduración, composición química y maceránica y posteriormente los fundamentos que corresponden a los hidrocarburos gaseosos asociados a mantos de carbón, factores involucrados en su generación y almacenamiento que determinan la cantidad y calidad de estos, y las metodologías utilizadas para cuantificar la presencia de gases en cuencas carboníferas.

2.1. CARBÓN MINERAL.

El carbón mineral es uno de los tres combustibles fósiles más utilizados, que se define de acuerdo a su origen como una roca orgánica sedimentaria formada a partir de restos vegetales acumulados en cuencas restringidas con condiciones fisicoquímicas adecuadas para su preservación y sedimentación (O'Keefe *et al.*, 2013). En la actualidad la definición operativa de Schopf (1956) es la más ampliamente utilizada, la cual describe al carbón como una roca sedimentaria fácilmente combustible que contiene más de 50 % en peso y 70 % en volumen de material carbonáceo, permitiendo diferenciar al carbón de otras sustancias naturales como la turba, madera o lutitas ricas en materia orgánica.

Las mayores reservas de carbón son producto de las tasas de sedimentación del Carbonífero y Pérmico, en menores cantidades del Jurásico tardío a Terciario, debido a la dominancia en la tierra de material vegetal continental (Hunt, 1991) el cual es el precursor preferente mas no exclusivo de los mantos de carbón (O'Keefe *et al.*, 2013).

2.1.1. TIPOS DE CARBÓN.

Existen dos tipos de carbón: húmico y sapropélico, y han sido clasificados de esta forma en función del tipo de constituyente vegetal que es acumulado y de sus propiedades texturales (O'Keefe *et al.*, 2013). Los **carbones sapropélicos** son el tipo menos abundante y se desarrollan por acumulación preferencial de material alóctono de tipo vegetal no vascular como algas, esporas, polen, cutículas, etc. en ambientes pantanosos poco profundos y deficientes en oxígeno. Entre sus características más apreciables se encuentran su color marrón oscuro a negro con brillo ceroso y fractura concoidea (Killops y Killops, 2005; O'Keefe *et al.*, 2013).

Este tipo de carbón, a su vez, se puede dividir en: *boghead* compuesto principalmente por algas, y carbones *cannel* los cuales presentan altas concentraciones de esporas (Killops y Killops, 2005). Los carbones sapropélicos generan principalmente hidrocarburos líquidos (aceite) cuando son sometidos a procesos térmicos, aunque ante las últimas etapas de maduración del carbón se pueden producir gases (Singh *et al.*, 2015).

En contraste, los **carbones húmicos** que representan aproximadamente el 80 % de las reservas de carbón a nivel mundial, se caracterizan por presentar color negro brillante, brillo vítreo, son estratificados y con fractura cúbica y ante cambios térmicos son capaces de generar gases y aceite en menor cantidad. Son ricos en oxígeno y en compuestos aromáticos; han sido formados principalmente por materia vegetal continental leñosa o vascular (troncos, raíces, tallos, hojas) de tipo autóctona en ambientes depositacionales óxicos a subóxicos (Hunt, 1991).

2.1.2. COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA QUÍMICA DEL CARBÓN.

La composición química elemental del carbón está dominada por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre presentándose según Killops y Killops (2005) de las siguientes formas:

- El carbono es el elemento mayoritario, debido a su predominancia en los tejidos vivos, y se encuentra en anillos aromáticos fusionados (por ejemplo, naftaleno y fenantreno) y en menor proporción en enlaces simples C-C y C-H generando cadenas alifáticas (simples y ramificadas) o cíclicas.
- El oxígeno se ubica en grupos funcionales del tipo cetonas, alcoholes, carboxilos y grupos metóxi.
- El nitrógeno es encontrado en aminas o compuestos del tipo piridina.

- El azufre está relacionado ya sea a tioles, sulfuros o grupos tiofenos (fracción orgánica) o asociado a sulfuros metálicos como la pirita (fracción inorgánica).

La estructura química macromolecular del carbón no está completamente definida y ha sido objeto de debates en los últimos años, logrando establecer cientos de modelos. Los modelos más aceptados consisten en representar la estructura macromolecular del carbón como un sistema policondensado, tridimensional, poliaromático y enlazados por puentes alquílicos, grupos éter y tioéter (figura 1) (Escobar y Martínez, 1997; Mathews y Chaffe, 2015). La complejidad de estas estructuras va a depender del tipo de materia orgánica precursora y de las reacciones y transformaciones ocurridas durante su formación (Wilkins y George, 2002).

En las estructuras químicas del carbón se pueden encontrar otros elementos químicos pero en concentración traza, muchos de los cuales presentan elevada toxicidad y pueden estar asociados a compuestos organometálicos ubicados en la fracción orgánica original, debido a metales incorporados durante la diagénesis o componentes de la fracción mineral, en asociaciones con la pirita, calcita y siderita generalmente. Estos suelen ser arsénico, mercurio, cadmio, uranio, cobalto, zinc, molibdeno, aluminio, magnesio, calcio, titanio, potasio y hierro (Misch *et al.*, 2016).

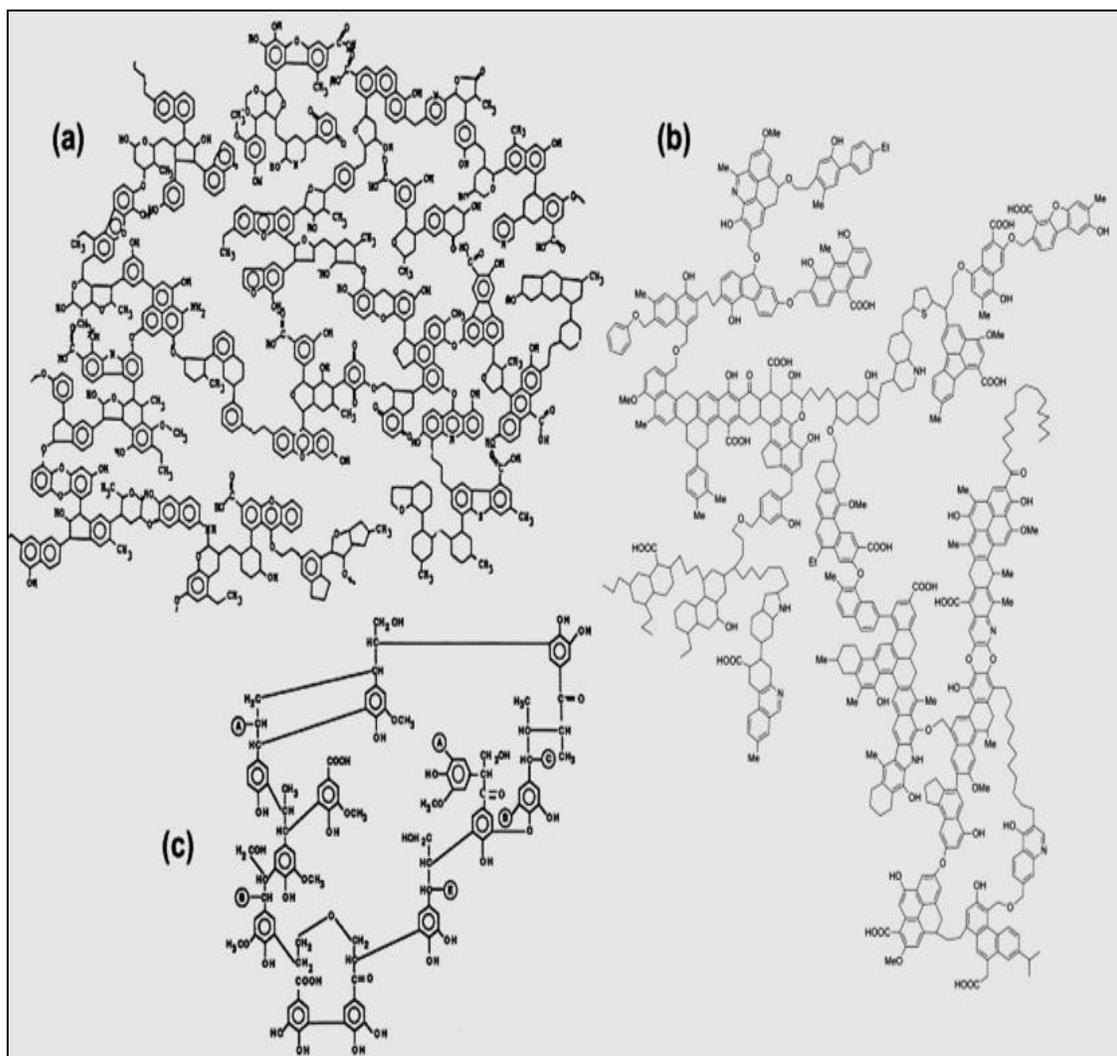


Figura 1. Representaciones moleculares del carbón a madurez intermedia. Modelos: a) Shinn, 1996 b) Nomura, 1999 c) Hatcher, 1990. (Extraído de Mathews y Chaffe, 2015).

2.1.3. PROCESOS DE FORMACIÓN DEL CARBÓN

Los ambientes sedimentarios comunes para la generación de carbón pueden ser continentales, tales como, lagos, meandros abandonados, pantanos en medios fluviales, abanicos de rotura, etc. o transicionales como marismas costeras, lagunas, bahías y llanuras deltaicas (Lv *et al.*, 2016).

Se deben cumplir una serie de condiciones en estos sistemas para una adecuada acumulación y preservación de la materia orgánica, entre las que se incluyen: (i) productividad primaria elevada, la cual está asociada en gran medida a las condiciones climáticas, principalmente temperatura y humedad, (ii) energía baja del medio de transporte para obtener bajo contenido de oxígeno disuelto y que las condiciones sean lo más reductoras posibles garantizando que los restos vegetales no sufran combustión y por el contrario se preserven; (iii) el nivel freático debe estar en la superficie donde ocurre la depositación o cerca de esta para evitar que el material acumulado este en contacto directo con la atmosfera y (iv) condiciones tectónicas que favorezcan el establecimiento de un equilibrio entre el aporte de materia orgánica y la tasa de subsidencia (Teichmüller, 1989).

Una vez establecidas estas condiciones en la cuenca de sedimentación deben ocurrir una serie de procesos para garantizar la formación del carbón. Los procesos generación del carbón, puede dividirse en dos fases: (i) turbificación (comprende etapa bioquímica) cuyo fin es la generación de sustancias húmicas y posteriormente la turba y (ii) carbonificación (comprende etapas bioquímica y geoquímica), en donde se origina carbón mineral como tal (Figura 2). Estas etapas involucran cambios químicos y físicos, inducidos por la búsqueda de equilibrio ante las condiciones fisicoquímicas del sistema.

La **turbificación** comprende procesos del tipo bioquímico y depende de la topografía, clima (temperatura, disponibilidad de agua) y disponibilidad de nutrientes; es importante tener en cuenta que el material precursor del carbón debe tener al momento de la acumulación un flujo mínimo de fracción clástica, de lo contrario se originará una lutita rica en materia orgánica (O'Keefe *et al.*, 2013).

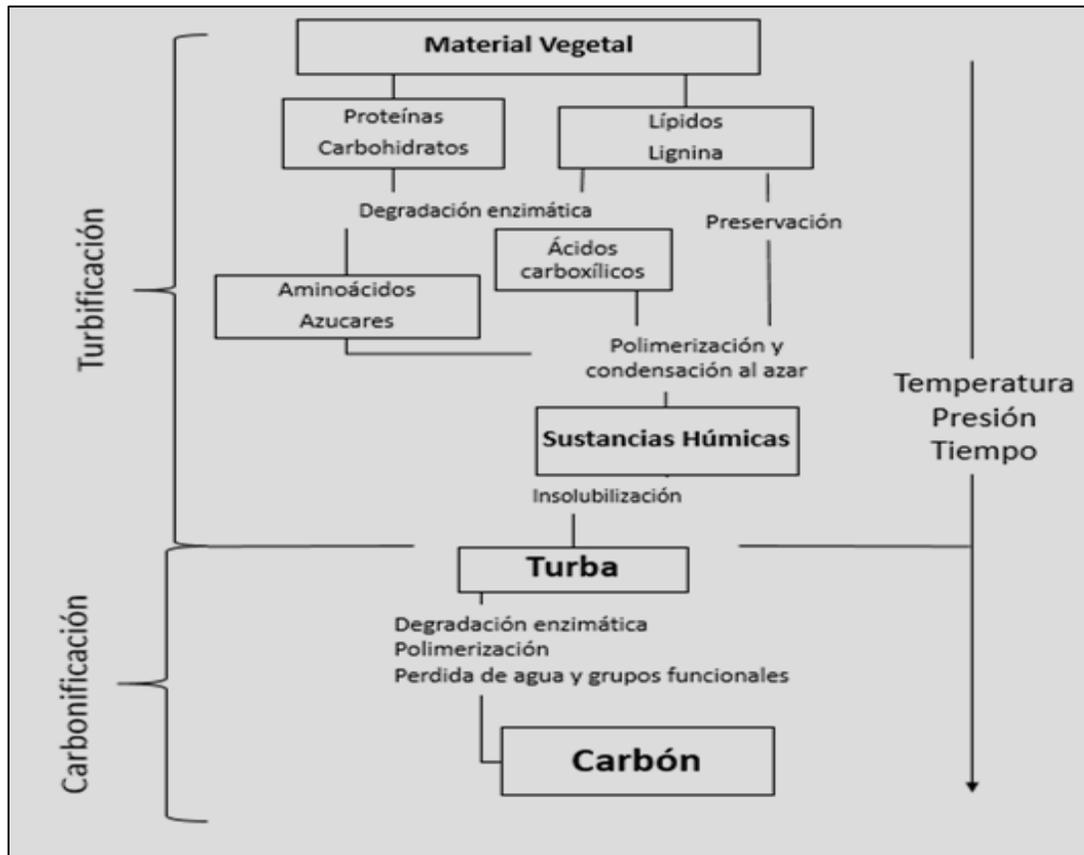


Figura 2. Etapas para la generación de carbón. (Modificado de Tissot y Welte, 1984)

Esta etapa comienza casi inmediatamente después de la muerte de la planta, una vez los restos vegetales se acumulan, desarrollándose los procesos bioquímicos a través de la diagénesis de la materia orgánica que comprende la degradación bacteriana diferencial, es decir, alteración metabólica del material orgánico, ocurriendo en mayor grado en los biopolímeros más sencillos y fácilmente hidrolizables como proteínas y carbohidratos generando aminoácidos y azúcares sencillos (Estéves y Martínez, 1997), los lípidos y ligninas al ser más resistentes a la descomposición se degradarán en menor medida ante condiciones aeróbicas, generando contenidos importantes de compuestos aromáticos, fenólicos y ácidos carboxílicos (Killops y Killops, 2005). Debido a este proceso ocurre la generación de considerables cantidades de metano, aspecto que será detallado más adelante.

Los residuos de la degradación, los productos metabólicos de las bacterias y el material inalterado, sufren reacciones de polimerización y condensación al azar generando nuevas estructuras complejas llamadas sustancias húmicas o geopolimeros. A medida que este proceso se intensifica con el tiempo, se pierden y modifican grupos funcionales hidrofílicos lo que ocasiona la insolubilización progresiva del material orgánico originándose el tipo de sustancias húmicas más complejo: las huminas. Al final de este proceso, transcurrido un prolongado periodo de tiempo, se genera un material no cohesionado, disgregado, insoluble, con una compleja estructura orgánica policondensada y un contenido de aproximadamente 70 % en agua, conocido como turba (Estéves y Martínez, 1997).

La **carbonificación** involucra las transformaciones físicas y químicas que ocurren con el soterramiento del material generado en la turbificación, siendo la temperatura, la presión por profundidad y el tiempo los principales factores (Taylor *et al.*, 1998; Hower y Gayer, 2002), aunque la actividad de microorganismos como hongos y bacterias continúa presente sobre todo en lo que corresponde a la primera etapa, ya que a mayores presiones y temperaturas se inhibe la actividad microbiana (Killops y Killops, 2005). Esta primera etapa o **etapa bioquímica** continúa con la descomposición bacteriana, alteración y condensación de los residuos orgánicos en donde se destaca: (i) la pérdida de grupos funcionales con oxígeno, enriqueciendo progresivamente al material resultante en carbono e hidrógeno, (ii) aumentando considerablemente las estructuras aromáticas con la diagénesis, muchas de ellas provienen directamente de la lignina aunque al final de esta etapa la lignina parcialmente inalterada es menor a un 10 % (Estéves y Martínez, 1997)

Por su parte, la **etapa geoquímica** comprende periodos de tiempo más extensos, mayores profundidades de soterramiento y consecuentemente la compactación y consolidación de la turba. Según Tissot y Welte (1984), entre los cambios más

pronunciados que ocurren está la pérdida significativa de agua principalmente por la presión que ejercen los sedimentos suprayacentes y por la temperatura de la cuenca, y el aumento de la densidad por la pérdida de grupos funcionales (oxigenados, sulfurados y nitrogenados). Las transformaciones llevan a la generación de estructuras aromáticas cada vez más policíclicas como resultado de reacciones de polimerización, policondensación y de craqueo térmico que se añaden al sistema.

2.1.3.1. MADURACIÓN TÉRMICA DEL CARBÓN.

Como se mencionó la **madurez del carbón** estará determinada por la etapa de formación en la que se encuentre (carbonificación bioquímica o geoquímica), y por tanto, por los cambios físicos y químicos producidos a raíz de las condiciones de presión, temperatura y tiempo. La clasificación basada en el rango más ampliamente utilizada es la propuesta por la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) para carbones húmicos (Tabla 1). En base a esta clasificación y tomando en cuenta las transformaciones secuenciales según el aumento de grado evolutivo se plantean los nombres: lignito, subbituminoso, bituminoso y antracita. Según sea el rango del carbón, éste puede emplearse con distintos fines, ya que presentará características contrastantes; siendo la dureza, densidad, porosidad, presencia de bitumen y poder calórico las que poseen mayor interés tecnológico.

Tabla 1. Clasificación de carbón húmico de acuerdo a su rango (Normas ASTM)

Rango	Grupo	%Carbono fijo	%Materia Volátil	Poder Calórico (BTU/lb)
Lignito	Lignito B			<6300
	Lignito A			6300 – 8300
Subbituminoso	Subbituminoso C			8300 - 9500
	Subbituminoso B			9500 -10500
	Subbituminoso A			10500 - 11500
Bituminoso	Bit. Alto volátil C			11500 – 13000
	Bit. Alto volátil B			13000 – 14000
	Bit. Alto volátil A	<69	>31	>14000
	Bit. Medio volátil	69 - 78	22 - 31	
	Bit. Bajo volátil	78 - 86	14 - 22	
Antracita	Semi-antracita	89 – 92	8 – 14	
	Antracita	92 – 98	2 – 8	
	Meta-antracita	>98	<2	

La norma ASTM emplea parámetros generales como carbono fijo, materia volátil y poder calórico para la determinación de estos rangos y sus subdivisiones; sin embargo, no utiliza parámetros petrográficos, como la reflectancia de la vitrinita (R_o), el cual es uno de los parámetros actuales más empleado para la determinación de grado de madurez térmica para carbón y crudo (Alpern *et al.*, 1989). La importancia y relación de este parámetro con la madurez será explicada más adelante.

Una de las formas más comúnmente empleadas para la identificación del grado de madurez en carbones se basa en el uso del diagrama de Van Krevelen diseñado en 1950 y que a lo largo del tiempo ha sido completado y modificado por diversos autores (Figura 3). El diagrama de Van Krevelen representa los cambios en composición química elemental a través de relaciones H/C y O/C. Por lo tanto el tipo de carbón, sea sapropélico o húmico puede ser identificado fácilmente a etapas inmaduras (Killops y Killops, 2005).

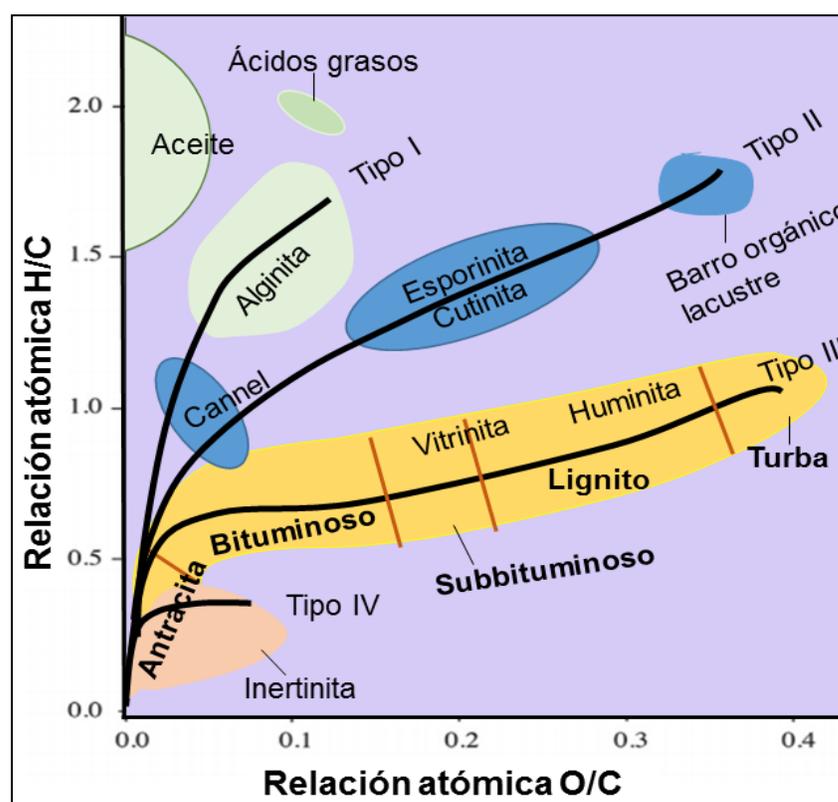


Figura 3. Diagrama de Van Krevelen para carbones. En la franja amarilla se señalan los valores de H/C y O/C para carbones húmicos de distintos rangos. (Modificado de Singh et al., 2015).

El diagrama muestra gráficamente los cambios químicos descritos en los párrafos anteriores: a medida que aumenta en rango disminuyen grupos oxigenados, es liberado CO_2 y H_2O (disminuyendo la relación O/C) mientras que el residuo se va

aromatizando y condensando continuamente (disminuye aunque de forma menos pronunciada la relación H/C).

Por su parte, los carbones sapropélicos empobrecidos en O y enriquecidos en H, presentaran disminuciones únicamente en la relación H/C (Killops y Killops, 2005). Además de los parámetros mencionados, para determinar madurez del carbón también se suelen emplear biomarcadores sobre todo aquellos que involucran cambios en las estructuras isoméricas como los estéranos (Dzou *et al.*, 1995).

La madurez modifica las proporciones en las que se encuentran los diferentes elementos que conforman la matriz orgánica en la estructura del carbón debido a un conjunto de reacciones químicas y transformaciones físicas. Los cambios que sufre el carbón en su composición elemental se muestran en la tabla 2. En esta misma tabla, también se ilustra la pérdida de agua con el avance del proceso de maduración del carbón. Por ejemplo, la turba (estadio inicial) posee contenidos de agua mayores a un 70 %, mientras que la antracita contiene menos de un 5% de este compuesto (Strapoç *et al.*, 2011).

Tabla 2. Cambios en composición química elemental y contenido de agua en carbón con aumento del rango (modificado de Strapoç et al., 2011)

Rango	%C*	%H*	%O*	%N*	%H₂O
Lignito	60-70	6	10-24	2	70-30
Subbituminoso	70-80	5,2 -6	3-10	1.5	30-10
Bituminoso	80-93	1-5 - 2	1-3	1-1.5	10-5
Antracita	94	2	1	~1	5

*Los porcentajes son dados en una base libre de cenizas

2.1.4. COMPOSICIÓN MACERÁLICA

Microscópicamente el carbón está compuesto por fragmentos o constituyentes morfológicos individuales conocidos como macerales, los cuales representan los restos vegetales preservados durante la carbonificación (Taylor *et al.*, 1982), pudiendo relacionarse con ciertas partes de la vegetación precursora.

Ward (1984) menciona que los macerales son al carbón lo que los minerales a una roca inorgánica. La analogía no es completamente aplicable, ya que a diferencia de los minerales, los macerales no presentan una composición química definida ni estructura cristalina (Strapoç *et al.*, 2011).

Los macerales se clasifican en tres grandes grupos y son nombrados de acuerdo al tejido vegetal particular preservado en la cuenca de sedimentación, estos son exinita (liptinita), vitrinita (huminita) e inertinita. De forma general la exinita se deriva de esporas, polen, cutículas, resinas y algunas secreciones lipídicas; la vitrinita de tejidos leñosos o vasculares, mientras que la inertinita se deriva principalmente de tejidos oxidados o intensamente degradados por microorganismos (Teichmüller, 1989). Estos grupos a su vez se dividen en subgrupos de macerales, como se puede ver en la tabla 3 cuyo análisis revela condiciones específicas en el ambiente de depositación.

El material precursor de los macerales posee una amplia variedad química y morfológica incluso antes de formar la turba (Teichmüller, 1989), además del efecto que en estas partículas ocurren debido a los procesos involucrados durante la carbonificación (aumento de rango), por tanto se obtiene diferencias significativas entre los diferentes macerales, siendo una gran dificultad en la petrografía orgánica.

Tabla 3. Grupos y subgrupos macerales (modificado de Teichmüller, 1987)

Grupo Maceral	Maceral	Origen/Característica
Exinitas	Esporinita	Polen, esporas
	Cutinita	Cutículas
	Suberinita	Pared celular suberinizada (súber)
	Resinita	Resina, ceras.
	Alginita	Algas
	Bituminita	Amorfo
	Clorofilinita	Clorofila
	Exsudatinita	Exsudados secundarios.
Vitrinita	Telinita	Paredes celular
	Corpocolinita	Rellenos de células
	Vitrodetrinita	Detritus orgánico
	Telocolinita	Tejido celular
	Eucolinita	Tejido amorfo (gel)
Inertinita	Fusinita	Paredes celulares oxidadas
	Semifusinita	Paredes celulares parcialmente oxidadas
	Esclerotinita	Paredes celulares de hongos
	Macrinita	Geles
	Inertodetrinita	Detritus
	Micrinita	Restos secundarios en la generación de petróleo

Basados en las diferencias en las estructuras químicas y respuestas ópticas de los diferentes macerales, la petrografía orgánica emplea para su identificación y caracterización herramientas basadas en la medición de parámetros como color, forma o morfología, distribución, porosidad, relieve, textura, propiedades fluorescentes ante determinadas longitudes de onda (azul y roja son las comúnmente empleadas), isotropía o anisotropía óptica, respuesta ante luz

polarizada y reflectancia ante luz blanca (Suárez-Ruiz *et al.*, 2012), también presentan distintos comportamientos al ser calentados (Killops y Killops, 2005). A continuación serán descritos los principales grupos macerales y los cambios que ocurren a medida que aumenta el proceso de carbonificación.

2.1.4.1. GRUPO DE LA LIPTINITA (EXINITA)

Los macerales que comprenden el grupo de la liptinita se derivan de restos resinosos y cerosos de plantas leñosas o de material algal, lo que les permite ser el grupo con mayor contenido de hidrógeno debido a la abundancia de estructuras como proteínas, lípidos y algunos carbohidratos sencillos, presentando un carácter pronunciadamente alifático (Teichmüller, 1989).

Este grupo es el maceral más abundante en carbones sapropélicos, mientras que en carbones húmicos se presentan en bajas proporciones, siendo los más comunes los macerales de fuente terrestre: como la esporinita, cutinita, resinita y la suberinita; la alginita es un subgrupo poco común que puede estar en carbones húmicos, indicando aportes alóctonos de materia orgánica asociada a ambientes acuáticos (O'Keefe *et al.*, 2013).

La liptinita se distingue ópticamente de otros macerales por su baja reflectancia ante luz blanca presentando colores de gris oscuro a negro; ante luz transmitida los colores varían de amarillo, anaranjado a marrón. La fluorescencia es una técnica óptica útil para su identificación pues a determinadas longitudes de onda, como luz incidente azul, emiten luz verde o amarilla ante carbones de bajo rango (Figura 4) y anaranjado a rangos superiores (Ward, 1984). La fluorescencia también puede emplearse como indicador del grado evolutivo del carbón (Killops y Killops, 2005) pero solo hasta rangos intermedios pues sus propiedades se ven alteradas dificultando su identificación (Teichmüller, 1989). El proceso de carbonificación hace que las estructuras saturadas en cadenas alifáticas como la

liptinita pasen gradualmente a estructuras aromáticas insaturadas (Kedzior, 2014).

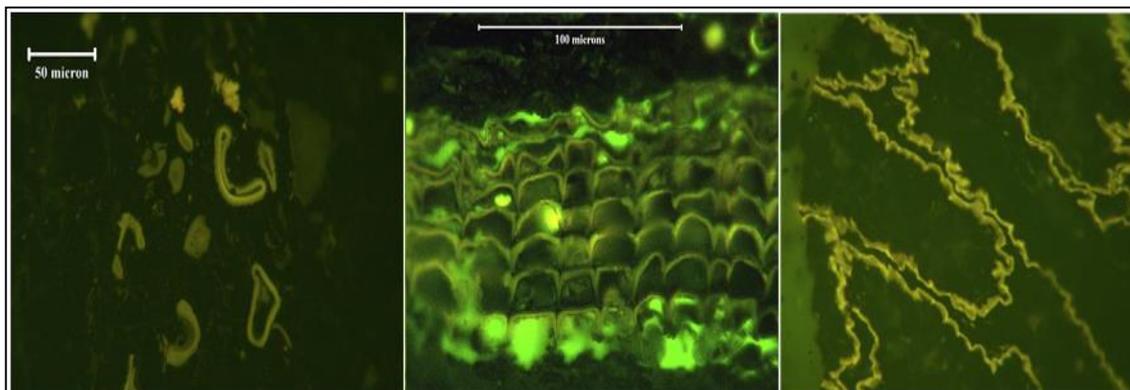


Figura 4. Variedad de macerales del grupo de la liptinita, vistos a través de iluminación azul. Izquierda: esporinita de la cuenca carbonífera de Moscú. Centro: Suberinita de la formación de Kentucky. Derecha: Cutinita del carbonífero. (Extraído de O'Keefe et al., 2013)

2.1.4.2. GRUPO DE LA VITRINITA (HUMINITA)

La vitrinita (generalmente llamada huminita en carbones de bajo rango: lignitos a subbituminosos) representa el grupo maceral predominante en carbones húmicos, originada a partir de la preservación de paredes celulares de las plantas, tallos, raíces, hojas y otros tejidos mesofílicos así como geles y precipitados químicos (Teichmüller, 1989).

El tipo de material va a depender del tiempo geológico en el que ocurre la acumulación de la materia orgánica ya que las plantas han sufrido procesos evolutivos significativos, a su vez las condiciones de preservación van a estar determinadas por factores climáticos en la cuenca sedimentaria. Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado la vitrinita puede ser dividida en tres variedades (Figura 5): (i) telovitrinita, paredes celulares preservadas ante mínimas condiciones aeróbicas; (ii) detrovitrinita, generada por material leñoso

en ambientes ligeramente oxidativos y (iii) gelovitrinita, asociada a la precipitación por alteración continua de sustancias húmicas durante la turbificación (O'Keefe *et al.*, 2013; Scott, 2002).

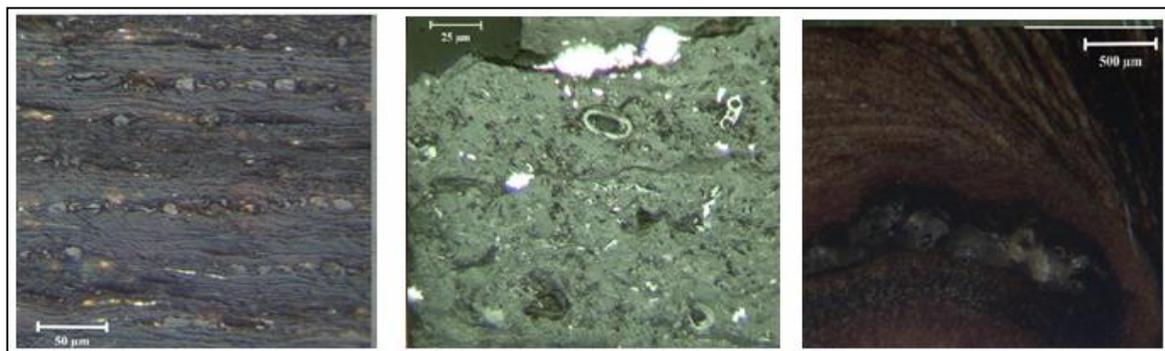


Figura 5. Variedad de macerales del grupo de la vitrinita a bajos rangos de madurez: Telovitrinita (izquierda), detrovitrinita (centro), y gelovitrinita (derecha). (Extraído de O'Keefe *et al.*, 2013).

La vitrinita presenta características físicas, químicas y consecuentemente propiedades ópticas intermedias entre la liptinita y la inertinita, tales como, su contenido en hidrógeno y volátiles, y los colores grises que presenta ante luz transmitida en contraste con el color pálido y negro que muestran la inertinita y la liptinita respectivamente. En sección fina se visualiza casi transparente con tonos rojos, naranja o marrón (Tissot y Welte, 1984).

Otro de los parámetros petrográficos determinados comúnmente es la reflectancia, el cual se puede aplicarse a los distintos macerales, sin embargo la vitrinita es el más adecuado debido a su abundancia en la mayoría de carbones, con fragmentos suficientemente grandes muy homogéneos, además, presenta una respuesta de incremento casi lineal con respecto a los cambios químicos y físicos sufridos con la madurez, mientras que para la liptinita la respuesta es parabólica y la inertinita no varía lo suficiente para hacer mediciones (Thomas y Damberger, 1976; Teichmüller, 1989). Los valores de reflectancia de la vitrinita expresadas como R_o aumentan con el grado de evolución de la materia orgánica debido al incremento de estructuras aromáticas planares, por lo tanto estos

valores permiten predecir la etapa térmica experimentada por el carbón (Killops y Killops, 2005).

2.1.4.3. GRUPO DE LA INERTINITA

El término inertinita fue empleado para describir al grupo debido a que son, en comparación a los otros grupos macerales, prácticamente inertes cuando el carbón es procesado industrialmente, como en la fabricación del coque (Tissot y Welte, 1984).

La inertinita es un grupo de gran variedad, el origen de los diferentes submacerales que lo componen es controversial, aunque se manejan actualmente cuatro posibles fuentes de generación las cuales son: alteración de restos vegetales por fuego, por actividad microbacterial en conjunto con la deshidratación ante condiciones aeróbicas y alteración bioquímica o producto de material retrabajado en sedimentos antiguos (O'Keefe *et al.*, 2013; Ward, 1984). Estos procesos originan un material oxidado y altamente aromatizado, presentando el menor contenido de hidrógeno y mayor porcentaje de carbono en relación a los otros dos grupos macerales para carbones de madurez equivalente (Tissot y Welte, 1984; Bend, 1992).

Las propiedades ópticas características de este grupo maceral son su color blanco o gris claro, su alta reflectancia presentando colores claros bajo luz incidente blanca, su poca o nula fluorescencia y alto grado de relieve (Teichmüller, 1989). Los macerales más comunes de este grupo son la fusinita y la semifusinita (Figura 6), los cuales constituyen material vitrínico carbonizado y semicarbonizado respectivamente, que aunque conservan su morfología, exhiben propiedades químicas, físicas y ópticas diferentes (Teichmüller, 1989). Scott, 2002 menciona que las vitrinitas pueden modificarse durante las

transformaciones propias del proceso de carbonificación originando macerales tipo semifusinita o fusinita dependiendo de la alteración.

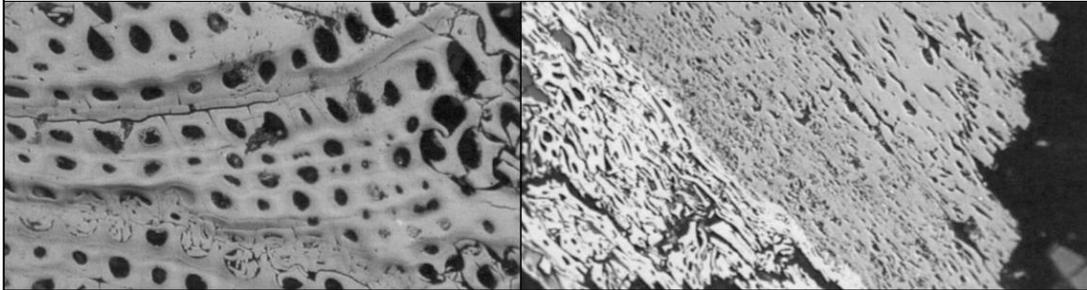


Figura 6. Macerales comunes del grupo de la inertinita. Izquierda: Fusinita de cuenca carbonífera Rivr, Alemania. Derecha: Semifusinita de La Jagua, Colombia. (Extraído de ICCP system, 2001).

Si en un carbón se presentan agrupaciones de un mismo tipo de maceral se pueden apreciar bandas a simple vista, a estas agrupaciones a nivel macroscópico han sido clasificadas como litotipos (Taylor *et al.*, 1982). Los litotipos se clasifican como vitreno, durenno, clarenno y fuseno y dependiendo de su distribución y abundancia le dan una textura, brillo y fractura al carbón que lo contiene. El vitreno es de color negro brillante, frágil y fractura concoidea conformado principalmente por macerales del grupo de la vitrinita. El litotipo durenno es gris oscuro y con superficie dura y rugosa conformado por macerales del grupo de la inertinita y liptinita. El clarenno es el litotipo intermedio entre vitreno y durenno, caracterizado por ser semibrillantes y presentar importante laminación, mientras que el fuseno, que es poco común, presenta brillo sedoso, es blando y fibroso, formado a partir de acumulaciones importantes de fusinita (Sen *et al.*, 2016).

En resumen, los macerales y litotipos pueden servir como indicadores del sistema de depositación de la turba y permite inferir origen y condiciones de la cuenca o manto carbonífero (Figura 7); además como se indicó, la composición química de los macerales es diferente, pero, al igual que las propiedades ópticas, tienden a modificarse con los procesos de maduración del carbón, como se ilustra en el diagrama de Van Krevelen modificado (Figura 3) el cual permite además de evidenciar la variación en las relaciones atómicas elementales H/C y O/C, predecir los cambios de los distintos fragmentos vegetales conforme el carbón evoluciona. De esta forma, se observa que los diferentes macerales tienden a tomar características químicas y, por tanto, ópticas similares a la inertinita en carbones de alto rango (Ward, 1984).

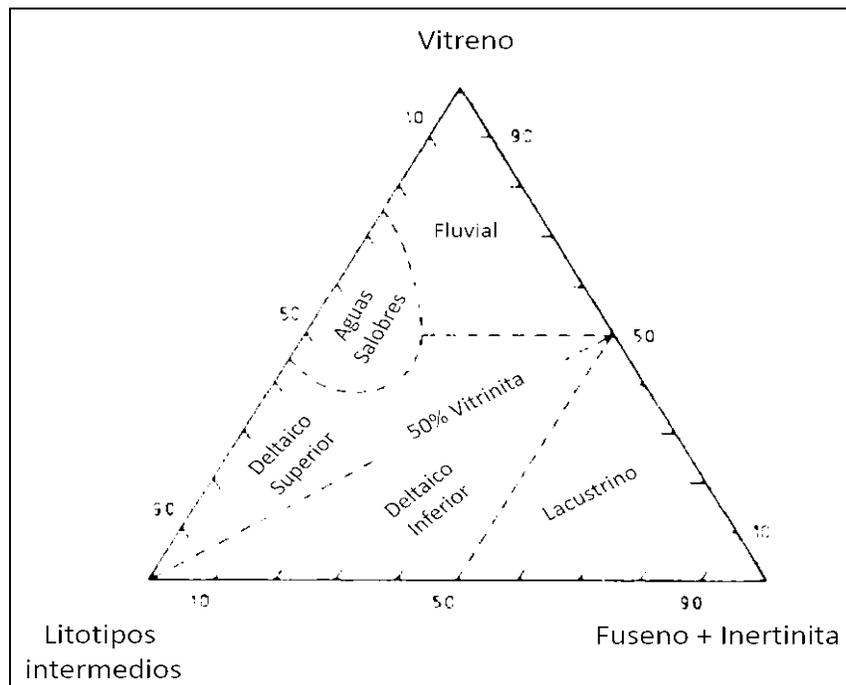


Figura 7. Diagrama ternario que relaciona sistemas depositacionales con proporciones de litotipos (modificado de Sen et al., 2016).

Ahora bien, estas propiedades químicas y ópticas no son las únicas que permiten diferenciar a un maceral de otro, muchas técnicas de **separación de macerales** se basan en propiedades físicas como la densidad para la obtención de

fracciones enriquecidas en un grupo maceral (Tabla 4) logrando obtenerse enriquecimientos superiores a 90%. Entre los procedimientos experimentales más empleados está el método de centrifugación por gradiente de densidad (DGC por sus siglas en inglés) de partículas dispersas de carbón desarrollado por Dyrckacz y Horwitz (1980) y posteriormente optimizado por Dyrckacz y Bloomquist (1982), Dyrckacz et al. (1984), Dyrckacz y Bloomquist (1992) y Peraza (2008). Tales estudios observaron distribuciones de densidades para los distintos grupos macerales empleando carbones bituminosos y subbituminosos. La vitrinita e inertinita presentaban bandas de solapamiento lo que generaría la obtención de fracciones enriquecidas mas no totalmente puras del maceral, en cambio la liptinita presenta densidades marcadamente menores que permiten obtener enriquecimientos de hasta 98 %.

*Tabla 4. Densidades de fracciones macerálicas y minerales en carbón
(Taulbee, 1989)*

Densidad (g/mL)	Fracción
> 1,54	Fracción enriquecida en material mineral
1,54 – 1,45	Fracción mineral con inertinita
1,45 – 1,34	Fracción enriquecida en inertinita
1,34 – 1,28	Fracción enriquecida en vitrinita de alta densidad
1,28 – 1,24	Fracción enriquecida en vitrinita de baja densidad
< 1,24	Fracción enriquecida en liptinita

2.2. GAS NATURAL ASOCIADO A MANTOS DE CARBÓN

El término gas natural hace referencia a todo gas rico en hidrocarburos, los cuales son un combustible fósil gaseoso que se puede encontrar en lutitas gasíferas, yacimientos de crudo y en mantos de carbón (Carroll, 2010 en Faramawy *et al.*, 2016).

El gas asociado a mantos de carbón se define como aquel gas generado y acumulado en capas de carbón, permitiendo que el carbón actúe simultáneamente como roca fuente y roca almacén, llevando a la formación de yacimientos de gas natural no convencionales (Behar *et al.*, 1995).

2.2.1. COMPOSICIÓN DE GASES ASOCIADOS A MANTOS DE CARBÓN.

Los compuestos gaseosos en mantos de carbón consisten en mezclas de gases, donde la especie dominante es el metano, de allí deriva el nombre generalmente dado a estos gases como lo es *coalbed methane* o CBM. Estos gases generados se caracterizan por su gran heterogeneidad presentando volúmenes importantes de hidrocarburos gaseosos (C₁ aC₄) en proporciones variables de 60% a 99% (Kim, 1973; Clayton, 1997), CO₂ en cantidades que pueden incluso superar el 99%, junto con cantidades menores de N₂, O₂, CO, H₂, He y H₂S (Clayton, 1997).

El gas natural nunca es constante, varía de manto a manto en relación a los constituyentes de interés económico o gases productivos (C₁ a C₄) y a los compuestos gaseosos contaminantes o diluyentes como CO₂, gases sulfurados, o compuestos con arsénico y mercurio (Faramawy *et al.*, 2016). Es de esperar que la fuente de la materia orgánica, composición macerálica, y factores como temperatura sean determinantes en la composición y proporción de tales gases (Gürdal y Yalçin, 2000).

En carbones sapropélicos la generación de gases tipo C_{2+} y H_2S es mayor que en carbones húmicos (figura 8), esto debido a la predominancia de cadenas alifáticas, y azufre. De acuerdo a Hunt (1996) esto es consecuencia de las condiciones en los ambientes de sedimentación favorables para la formación de este tipo de carbón (p. ej. ambientes sulfato-reductores). La disminución del contenido de H_2S en carbones húmicos también es resultado de un factor litológico, ya que en ambientes terrígenos se favorece la sedimentación de material clástico o arcillas, que pueden contener cationes capaces de reaccionar con el azufre en la materia orgánica depositada formando sulfuros metálicos y pasarían a constituir parte de la fracción mineral del carbón, por el contrario los carbones sapropélicos que presentan material mineral principalmente carbonatico no poseen cationes suficientes para empobrecer a la materia orgánica en azufre.

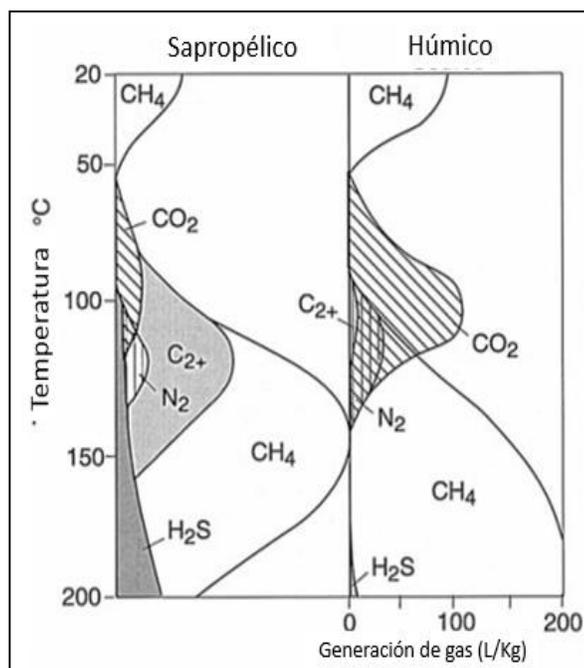


Figura 8. Curvas de generación de gases en relación a la temperatura y tipo de carbón (modificado de Clayton, 1998).

Según Clayton (1998) las proporciones de metano en comparación a la presencia de gases C₂₊, también denominado grado de sequedad o humedad en gases hidrocarburos, dependerán principalmente de:

- Mecanismo de generación de gases (biogénico vs termogénico)
- Composición elemental de macerales en el carbón (especialmente relación H/C)
- Madurez del carbón.
- Facilidad o dificultad de retención de gases C₂₊ en la matriz del carbón.

Los gases asociados a mantos de carbón varían en función de las características propias de la roca sedimentaria que los generaron, afectando tanto la composición como la proporción de los gases presentes. De esta forma, las características de la roca sedimentaria son determinantes para establecer si el carbón puede considerarse un yacimiento de hidrocarburos gaseosos. Mantos de carbón con proporciones importantes de gases de C₁ a C₄ son los más importantes económicamente. A medida que aumenta el contenido de CO₂ (que incluso puede llegar a ser el componente gaseoso mayoritario) disminuye la calidad del carbón como yacimiento de gases con fines energéticos (Clayton, 1998), lo mismo ocurre con H₂S debido a su alta toxicidad y poder corrosivo (Moore, 2012).

2.2.2. GENERACIÓN DE GASES EN MANTOS DE CARBÓN

Los gases generados se derivan de dos procesos distintos, cuya ocurrencia dependerá de las condiciones del sistema o de la etapa de madurez en la que se encuentre el carbón. En este sentido se reconocen dos procesos: biogénico y termogénico, ilustrándose el grado evolutivo en el que ocurre su generación en la figura 9 (Moore, 2012).

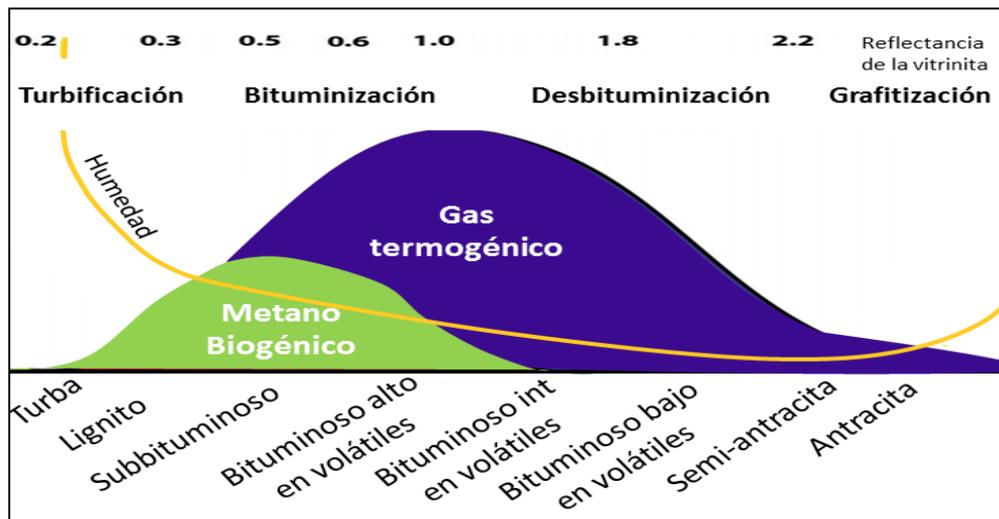


Figura 9. Esquema demostrativo de generación de gas biogénico y termogénico en función del rango del carbón, reflectancia de la vitrinita y humedad (modificado de Moore, 2012).

El **proceso biogénico** comúnmente ocurre en las zonas más superficiales de la cuenca sedimentaria (temperaturas menores a 70°C) (Towler *et al.*, 2016). Este proceso genera esencialmente CH₄ y bajas proporciones de CO₂. El CH₄ es el resultado de procesos complejos relacionados con la actividad de comunidades de bacterias ya sea reducción de CO₂ o desmetilación de la materia orgánica especialmente de grupos funcionales metóxi (Clayton 1998; Killops y Killops, 2005; Strapoç *et al.*, 2011). El CO₂ se forma por reacciones de descarboxilación, oxidación bacteriana y en menor cantidad procesos de descomposición térmica de fracción mineral carbonatada (Whiticar *et al.*, 1986; Strapoç *et al.*, 2011).

Los principales requisitos para que ocurra una generación económicamente importante de gas biogénico es que tales microorganismos puedan realizar sus procesos metabólicos ante las condiciones establecidas en la cuenca sedimentaria (ambiente anóxico, rico en azufre, bajo pH) y mantenerse activos un largo periodo de tiempo tras subducción (Pophare y Varade, 2004).

El gas biogénico puede ser generado durante dos etapas: temprana y tardía. Aquel gas que se forma durante el soterramiento de la turba hasta llegar a

carbones de rango subbituminoso (figura 9) corresponde a etapas tempranas de generación y está relacionado a la actividad de microorganismos que ingresan al sistema durante el proceso de formación de la turbera. Por su parte, el gas de etapa tardía se relaciona a la entrada de nutrientes debido a la invasión de aguas meteóricas al manto de carbón y que permite que los microorganismos puedan realizar sus procesos metabólicos, incluso posterior al alcance de la madurez térmica (Rice, 1993 en Chattaraj *et al.*, 2016).

Estimaciones sugieren que aproximadamente el 20% del gas natural en el mundo es de tipo biogénico (Rice y Claypool, 1981; Strapoç *et al.*, 2011); sin embargo no representan la totalidad del gas biogénico generado, pues muchos de estos gases son liberados a la atmósfera en la primera etapa de formación debido a que la estructura de la turba se encuentra expuesta por la baja tasa de subsidencia sufrida (Singh y Singh, 1999 en Chattaraj *et al.*, 2016).

El **gas termogénico** está compuesto principalmente por CO₂ y CH₄, así como gases hidrocarburos de mayor masa molecular. La generación de gas termogénico comienza a madurez intermedia o rango bituminoso, como se muestra en la figura 9, ante carbones que presentan reflectancia de la vitrinita aproximadamente 0,6 (Clayton, 1998) y aumenta con el proceso de carbonificación debido al aumento en la presión y temperatura, con un máximo de generación a temperaturas cercanas a los 150°C (Quigley y Mackenzie, 1998 en Stolper *et al.*, 2015) o en la transición subbituminoso a bituminoso (Kedzior, 2014). El gas termogénico se produce específicamente por reacciones de craqueo térmico, es decir, ruptura de enlaces para la generación de compuestos de menor masa molecular. Al aumentar el grado evolutivo el gas generado será progresivamente menos húmedo. La tabla 5 ilustra algunos de los gases asociados a mantos de carbón y sus posibles orígenes o mecanismos generación.

Tabla 5. Principales mecanismos de generación de gases no hidrocarburos en manos de carbón (modificado de Faramawy et al., 2016).

Gas	Mecanismo de producción (origen)
CO ₂	Acción metabólica de bacterias, degradando los compuestos orgánicos acumulados. Descomposición térmica de carbonatos a temperaturas mayores a 200 °C.
N ₂	Reducción bacterial de nitratos disueltos en agua. Degradación térmica de estructuras nitrogenadas.
He	En carbón el isotopo que se encuentra comúnmente es ⁴ He, producto de la desintegración de elementos radioactivos en la fracción mineral. ³ He indica gases generados en límite manto corteza por desgasificación.
H ₂ S	Reducción de sulfatos disueltos en agua. Degradación térmica de estructuras sulfuradas.

Hoy en día es posible determinar el origen de los gases estudiando su composición y relaciones isotópicas. Los isotopos estables de carbono e hidrógeno son los más empleados para tal fin, donde valores de $\delta^{13}\text{C}$ más negativos que -60‰ corresponden a presencia de gas biogénico, y valores más positivos que -60‰ a gas termogénico (Strapoç et al., 2011; Stolper et al., 2015; Faramawy et al., 2016; Towler et al., 2016). Estas diferencias ocurren debido a que microorganismos que generan gas biogénico prefieren realizar la ruptura de cadenas con enlaces menos energéticos como los representados por ^{12}C - ^{12}C (Towler et al., 2016). La figura 10 ilustra una de las representaciones que usa relaciones isotópicas de carbono e hidrógeno en metano para establecer su origen biogénico, termogénico o mezcla de ambos. Sin embargo, también se pueden emplear relaciones isotópicas de nitrógeno y algunos gases nobles (Faramawy et al., 2016).

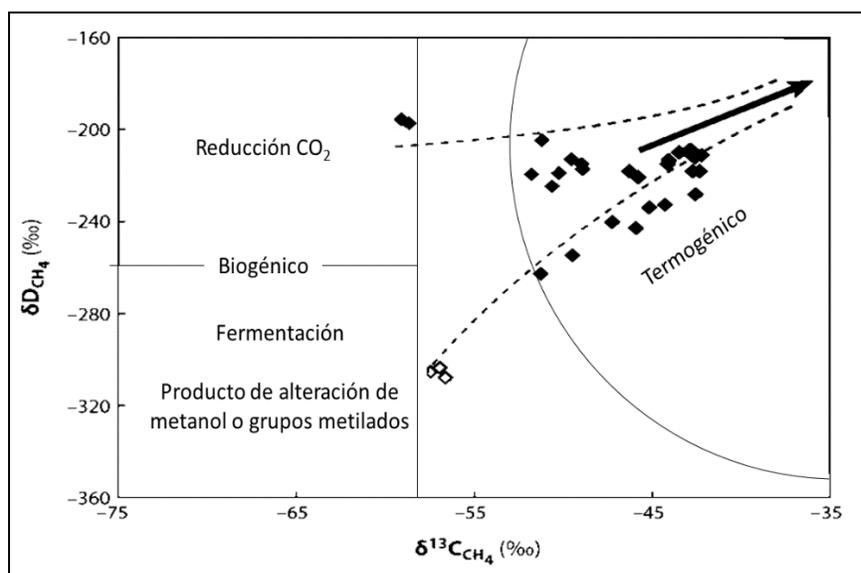


Figura 10. Representación para determinar origen biogénico o termogénico de metano empleando relaciones isotópicas D vs $\delta^{13}C$ (modificado de Strapoç et al., 2011).

La generación de los hidrocarburos gaseosos va a depender en gran medida de la disponibilidad de hidrógeno en la estructura química del carbón, y de las pocas cadenas alifáticas que componen la estructura aromática la cual incrementa continuamente con la madurez (Hunt, 1991; Pophare y Varade, 2004). Estudios previos (Saxby y Shibaoka, 1986; Hunt, 1991; Taylor, 1998; Gürdal y Yalçin, 2000; Singh *et al.*, 2015) han demostrado que carbones con más de 10 % de hidrógeno son óptimos para la generación de aceite y gas; por tanto el grupo de la liptinita que posee el mayor contenido de hidrógeno es el maceral propicio para la generación de hidrocarburos (Figura 11). La vitrinita puede ser una potencial generadora de gas, dependiendo de su contenido de hidrógeno; mientras que la inertinita posee un contenido de hidrógeno bastante bajo, por lo cual no presenta generación de hidrocarburos o genera sólo pequeñas cantidades de gas (Wilkins y George, 2002) principalmente CO₂ (Saxby y Shibaoka, 1986).

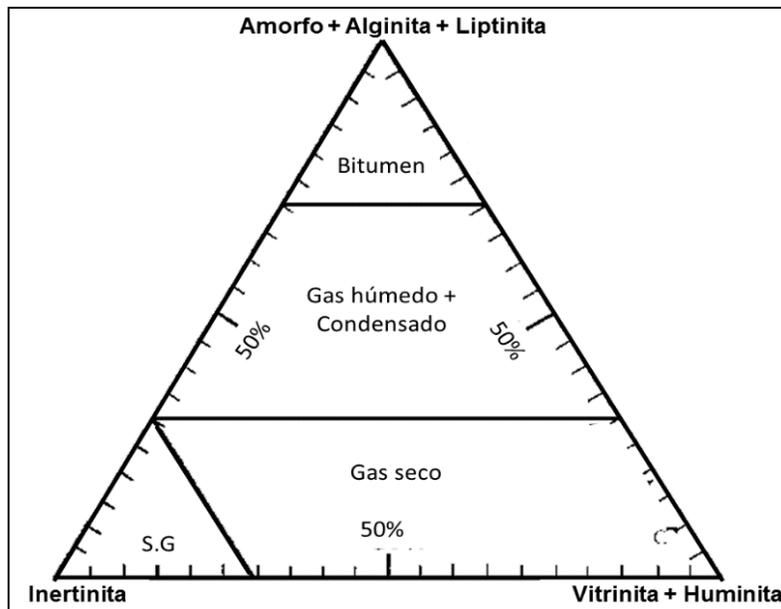


Figura 11. Diagrama ternario basado en composición macerálica para indicar generación de hidrocarburos. (Modificado de Singh et al., 2015). SG: Sin Generación

2.2.3. ALMACENAMIENTO DE GASES EN MANTOS DE CARBÓN

Usualmente posterior a la generación, los gases migran por el sistema poroso de la roca fuente hasta encontrar una roca sellante o impermeable formando un yacimiento convencional. Sin embargo; gran cantidad de los gases generados pueden ser entrampados directamente en la roca fuente como es en el caso del carbón, formando depósitos de gases no convencionales (Faramawy et al., 2016).

Sin importar el origen de los gases, estos pueden ser almacenados en el carbón de tres maneras (Crosdale et al., 1998; Curtis et al., 2002): (i) gas libre en las fracturas naturales de carbón (ii) gas adsorbido en los poros de la matriz orgánica (el material mineral no contribuye a la sorción de gas en el carbón) (Gürdal y Yalçin, 2000) y (iii) gas disuelto en el agua de poro.

90 % a 95 % de los gases generados son retenidos en el sistema poroso del carbón (Gerami et al., 2016; Zhao et al., 2016; Lingling et al., 2017). Es por ello

que en relación a esta roca sedimentaria se estudia principalmente el almacenamiento de gases como consecuencia del tamaño, volumen y distribución de poros, lo cual ha sido crucial en explicar los fenómenos de adsorción (Moore, 2012; Mosher *et al.*, 2013), el cual se manifiesta como atracciones moleculares débiles tipo Van Der Waals entre la estructuras de carbón y el gas (Mavor y Nelson, 1997 en Chattaraj *et al.*, 2016), por lo cual muchos estudios concluyen que la sorción se verá ampliamente influenciada por la composición de los gases generados, ya que se ha demostrado que ciertos gases tienen mayor capacidad de ser sorbidos en el sistema poroso y podría estar relacionado al tamaño de la molécula gaseosa, su polaridad o su afinidad con los componentes de carbón (Faiz *et al.*, 2007).

El carbón es conocido por presentar una gran y heterogénea estructura porosa y por estar compuesto por un gran sistema de fracturas naturales (Mohanty y Pal, 2017). En base al tamaño, los poros presentes en el carbón pueden clasificarse en: macroporos (>50 nm), mesoporos (2-50 nm), y micro o nanoporos (<2 nm). El sistema poroso y su relación con los fenómenos de sorción va a estar influenciado directamente por las propiedades del carbón, las cuales están afectadas por gran cantidad de parámetros como la madurez, humedad y temperatura (Bustin y Clarkson, 1998), composición y tipos de macerales (Bustin y Lamberson, 1993), así como cuando y donde fue formado el manto de carbón (Kesharvarz *et al.*, 2017).

Muchos estudios se han realizado para poder establecer relaciones y tendencias entre el almacenamiento de gases y los distintos parámetros que definen al carbón. El almacenamiento es directamente proporcional al carbono fijo, presión, profundidad del manto, reflectancia de la vitrinita, micro y mesoporosidad e inversamente proporcional a la temperatura, materia volátil, macroporosidad y cercanía de una intrusión magmática (Gürdal y Yalçin, 2000; Feng *et al.*, 2013; Kumar *et al.*, 2015; Salmachi *et al.*, 2016); sin embargo algunos parámetros

pueden enmascarar el efecto de otros, complicando la obtención de una explicación certera para cada uno.

Así mismo, los fragmentos morfológicos que componen al carbón ante sistemas de baja madurez térmica son los que determinan el grado de porosidad de la roca. De forma general, la liptinita junto a las fracturas de la roca corresponden a la fracción macroporosa, mientras que la vitrinita e inertinita dominan el sistema micro y mesoporoso respectivamente (Zhou *et al.*, 2016). Las reacciones de craqueo térmico durante la carbonificación aumentan la micro y mesoporosidad mientras que disminuyen los macroporos (Laxminarayana y Crosdale, 1999). Carbones bituminosos alto en volátiles presentan la mitad de volumen de microporos que carbones bituminosos medio en volátiles (Faiz *et al.*, 2007) evidenciando el aumento del sistema microporoso con la madurez. La figura 12 ilustra las proporciones de la porosidad de carbón de madurez intermedia.

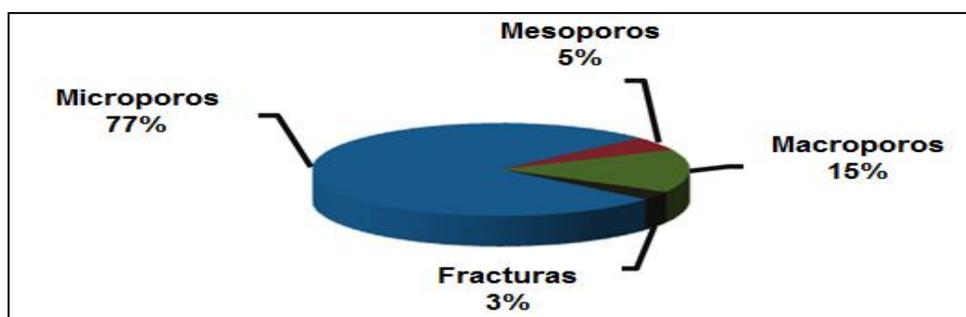


Figura 12. Tamaño y distribución de poros y fracturas para carbones bituminosos (modificado de Mosher *et al.*, 2013).

Zhou *et al.* (2006) obtienen en sus estudios que el gas asociado a mantos de carbón se encuentra adsorbido en los poros de 2 a 50 nm (micro y mesoporos), por su parte la macroporosidad no permite que el gas sea retenido en el sistema, aunado a que de forma general las fracturas también macroporosas son perpendiculares al lecho de carbón (Laubach *et al.*, 1998; Gray *et al.*, 1987 en Dong *et al.*, 2017) favoreciendo la migración.

No obstante, se considera que el almacenamiento de gases aumenta con la madurez, donde los carbones como la antracita poseen mayor capacidad de almacenamiento y retención de gases, esto se debe tanto a la pérdida de humedad como al aumento de la meso y microporosidad (Moore, 2012; Lingling *et al.*, 2017; Zhang y Liu, 2017); sin embargo, conocer el rango no determina una estimación del contenido de gases en el sistema, muy poca correlación existe entre cuencas de igual madurez y su almacenamiento (Moore, 2012). Hay cuencas carboníferas en Australia y China rentables económicamente ricas en metano a pesar de que el carbón no ha alcanzado la madurez térmica (Macuda *et al.*, 2011; Strapoç *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013) ya que otros parámetros también influyen en la retención de hidrocarburos gaseosos.

Debido a la diferencia en el origen y composición de los diferentes macerales se espera que también su capacidad de sorber o almacenar hidrocarburos gaseosos varíe (Faiz *et al.*, 2007). Diversos estudios (Crosdale *et al.*, 1998; Clarkson y Bustin, 1999; Laxminarayana y Crosdale, 1999; Mastalerz *et al.*, 2004; Hildenbrand *et al.*, 2006) han determinado la capacidad de sorción de los distintos grupos macerales, y en relación a lo antes mencionado son concordantes, pues los encontraron almacenados en mayor proporción en los macerales con meso y nanoporos (inertinita y vitrinita). Las cuencas australianas y chinas generalmente obtenían un mayor almacenamiento en los macerales del grupo de la inertinita, mientras que cuencas europeas y norteamericanas era la vitrinita.

La relación entre sorción y composición macerálica permanece controversial; aunque se puede inferir que el grado de sorción de gases depende a su vez de la cuenca sedimentaria que generó el manto de carbón y por tanto del origen, donde los sistemas epicontinentales y continentales presentan una mayor preservación y almacenamiento de los gases generados durante la carbonificación (Li *et al.*, 2016).

Hoy en día ha aumentado considerablemente la producción de hidrocarburos gaseosos asociados a capas de carbón o *coalbed methane* representando una importante fuente de energía en Estados Unidos, Canadá, Australia, India, Rusia y China (Chattaraj *et al.*, 2016); sin embargo, los distintos procedimientos para la extracción y producción de *coalbed methane* dependen más de un fenómeno de desorción y difusión de gases que de uno de adsorción (Meng y Li, 2016).

La difusión y desorción de gases aumenta considerablemente con el aumento de presión y temperatura (Xiangchun *et al.*, 2012). La presencia del maceral inertinita parece indicar, en la mayoría de estudios, poseer la más amplia y rápida tasa de desorción que el resto de macerales debido a su predominante sistema mesoporoso (Meng y Li, 2016; Keshavarz *et al.*, 2017). Berbesi *et al.* (2009) estudiaron tales parámetros en carbón bituminoso de la cuenca carbonífera de Guasare, en Venezuela. Se obtuvo que la inertinita poseía una mayor capacidad de almacenamiento que vitrinitas y estas a su vez que la liptinita. En concordancia con las consideraciones de investigaciones en carbones australianos, donde describen que las regiones del carbón ricas en inertinita se saturaban rápidamente en gases en comparación con el resto de macerales, sorbiendo dos veces más metano que vitrinita en carbones bituminosos (Ettinger *et al.*, 1968). Con base en lo anteriormente mencionado la presencia de inertinita y consecuentemente del sistema mesoporoso es fundamental en el establecimiento de un mejor recobro del contenido gasífero en mantos de carbón (Liu *et al.*, 2015) para carbones que presenten tales características.

2.2.4. MÉTODOS PARA CUANTIFICACIÓN DE GASES EN CARBÓN.

Las mediciones para determinar el contenido gasífero en mantos de carbón difieren de las empleadas para yacimientos convencionales debido principalmente a la forma en la que este es almacenado (Diamond y Schatzel, 1998). Múltiples estudios se han llevado a cabo para establecer las mejores metodologías que permitan cuantificar los gases en el sistema meso y

microporoso del carbón esencialmente. Es importante tener en cuenta que tales estimaciones siempre subestimarán el contenido real de gases en el manto pues los gases ocluidos en el sistema macroporoso son liberados (Behar *et al.*, 1995), aunque estos suelen representar menos del 5% de los gases presentes en el sistema (Zhao *et al.*, 2016).

Algunas mediciones se hacen a partir de la generación de tres contenidos gasíferos separados que sumados equivalen al gas total desorbido asociado a la muestra estudiada:

- Gas perdido, en referencia a la cantidad de gas que fue perdido desde el momento en el que se toma la muestra (Diamond y Schatzel, 1998; Moore, 2012). Esta medición es considerada poco confiable debido a que es una estimación matemática (Diamond y Schatzel, 1998)
- Gas medido o desorbido, las mediciones realizadas son múltiples las más comunes son aquellas en donde se utiliza un recipiente que contiene una fracción de carbón y este es conectado a un manómetro, permitiendo determinar el contenido de gases en un periodo de tiempo y temperatura determinadas, ambos establecidos por el operador (Moore, 2012).
- Gas residual, una vez realizada la desorción aún queda gas en la matriz microporosa del carbón y se mide pulverizando a 250 μm y midiendo el contenido de gases liberados con un manómetro (Moore, 2012).

Ciertas aproximaciones matemáticas se han realizado para determinar el contenido gasífero (Ecuación 1; Moore, 2012) y contenido de metano (Ecuación 2; Meissner, 1984, y Ecuación 3; Kim, 1977); sin embargo, estas poseen una importante incertidumbre asociada, generando sobre o subestimaciones del gas almacenado:

$$G_s = A \cdot E \cdot D \cdot G_d \quad (\text{Ec. 1})$$

$$V_{\text{CH}_4} = -325,6 \log (\%MV/37,8) \quad (\text{Ec. 2})$$

$$V_{\text{CH}_4} = \frac{0,75 (100 - \%H - \%C_z) \cdot [k_o (0,76h)^{n_o} - 0,14[(1,8h/100) + 11]]}{100} \quad (\text{Ec. 3})$$

Gs: Gas almacenado	Gd: Gas desorbido	N _o : Constante dependiente de rango
A: Área del manto	MV: Materia Volátil	
E: Espesor del manto	C _z : Cenizas	h: Presión hidrostática/0,096
D: Densidad	K _o : Constante dependiente de rango	H: Humedad

En la actualidad las mediciones más empleadas son aquellas en donde se emplean isotermas de adsorción, es decir, diagramas que permiten relacionar el contenido de un gas determinado sorbido en el carbón en función de la presión a una específica temperatura (Dzou *et al.*, 1995) la cual es constante y determinada teniendo en consideración la temperatura del manto de carbón en el momento en el que fue tomada la muestra (Moore, 2012).

Berbesi *et al.* (2009) diseñaron un dispositivo modificado de Jerz y Rimstidt (1999) capaz de medir variaciones de volumen de gas emitido por una muestra sólida en comparación a un material de referencia (Figura 13). El volumen de gas que se determina en un rango de temperatura de 40 a 200 °C corresponde a vapor de agua y a gas desorbido (Das, 2000 en Berbesi *et al.*, 2009).

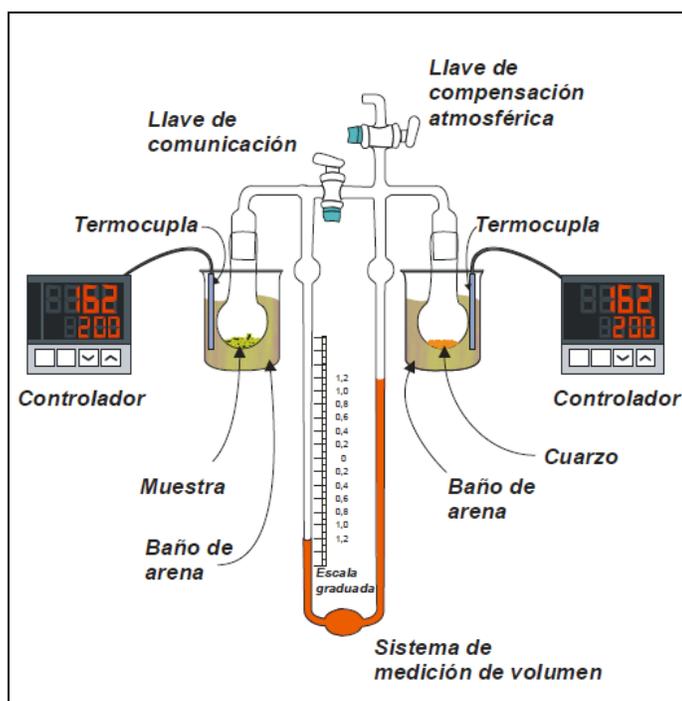


Figura 13. Dispositivo para la medición de gases desorbidos (Berbesi, 2008)

2.3. ANTECEDENTES

2.3.1. SEPARACIÓN DE MACERALES EN CARBÓN

Internacionales:

Dyrkacz *et al.*, (1992) se basaron en estudios previos (Dyrckacz y Horwitz, 1980; Dyrckacz *et al.*, 1982; Dyrckacz *et al.*, 1984; Taulbee, 1989) para modificar y optimizar el método de separación de fracción de macerales mediante centrifugación por gradiente de densidad, y así realizar separaciones que permitan obtener máximos de enriquecimientos en las fracciones macerales ($\geq 95\%$) y mejores resoluciones de densidad. Para ello se utilizan muestras de carbones bituminosos altos en volátiles que poseen concentraciones similares de los tres grupos macerales, que luego de ser desmineralizadas usando HF y HCl, fueron llevadas al equipo de centrifugación por 3 horas empleando 20 g a 60 g

de carbón finamente pulverizado usando como surfactante 0,5 L de CsCl de diferentes densidades. El sobrenadante de cada corrida de centrifugación permitió la obtención de excelentes enriquecimientos para liptinita, y algunas bandas de solapamiento de densidades para vitrinita e inertinita.

Nacionales:

Peraza (2008) reprodujo el método de centrifugación por gradiente de densidad diseñado por Dyrckacz *et al.* (1992), empleando carbones bituminosos venezolanos de la Formación Marcelina, buscando las mejores condiciones para la separación y obtención de fracciones lo más enriquecidas posibles. Como fase para la separación empleó ZnBr₂, y algunos parámetros modificados para la optimización del método son: emplear 20 g de muestra, la centrifuga en 500 revoluciones por minuto y actuando por 20 a 30 minutos. Ante tales condiciones separó los tres grupos macerales obteniendo fracciones enriquecidas, lo cual fue comprobado a través de análisis termogravimétrico y espectroscopía de infrarrojo para cada una de las fracciones. Los resultados obtenidos en relación al peso de las fracciones separadas se muestran en tabla 6.

Tabla 6. Fracciones separadas por método de Centrifugación por Gradiente de Densidad para muestras de carbón bituminoso de la Formación Marcelina (Peraza, 2008).

Intervalo de densidad (g/mL)	% en peso de la fracción	Composición maceral
>1,54	1,44±0,01	Mineral
1,54 < x > 1,45	0,75±0,01	Mineral + Inertinita
1,45 < x > 1,34	2,28±0,01	Inertinita
1,34 < x > 1,28	50,15±0,01	Vitrinita alta densidad
1,28 < x > 1,24	43,80±0,01	Vitrinita baja densidad
<1,24	1,58±0,01	Liptinita

2.3.2. SORCIÓN Y DESORCIÓN DE GASES EN CARBÓN

Internacionales:

Li *et al.* (2016) estudian petrográficamente carbones y su capacidad de desorción. Las muestras son de carbones de origen epicontinental y continental pertenecientes a dos de las formaciones geológicas de la cuenca Ordos, en China. Los resultados demuestran que la composición macerálica es heterogénea, aunque en su mayoría las muestras son ricas en vitrinita de diferente madurez. Para evaluar la desorción las muestras fueron finamente pulverizadas y llevados 100 a 125 g a un dispositivo que permitía medir volumen de gases liberados, las condiciones establecidas fueron 30 °C a 10 MPa, obteniendo que el mayor volumen de gases se presentan en las muestras con % Ro aproximadamente igual a 1, en relación a la profundidad se observa una tendencia oscilante. El contenido de gases muestra correlación positiva con el contenido de vitrinita, donde carbones de origen epicontinentales presentaban una mayor liberación que los carbones continentales equivalente en rangos.

Keshavarz *et al.* (2017) evaluaron la capacidad de desorber CO₂ y CH₄ en muestras de carbones subbituminosos y bituminosos de diferentes cuencas australianas en relación a la proporción de sus componentes macerales y el rango. Para ello miden el contenido de gas liberado por muestras pulverizadas y secadas a 60 °C, en un instrumento que comprendía dos celdas de referencia y una celda para la muestra, un control de presión y temperatura y un medidor de gas liberado previamente calibrado. Los resultado de este estudio demuestran que a mayor contenido de inertinita aumenta la tasa de difusión para ambos gases ante carbones empleados de menor madurez (% Ro < 1,2); mientras que a mayores rangos (% Ro ≥ 1,2) no había una tendencia específica. Debido a la diferencia que existe entre los resultado de esta investigación con estudios similares en otros países, los autores proponen que existe variaciones regionales

a la dependencia del rango y composición macerática en relación a las tasas de desorción de los principales gases asociados a mantos de carbón.

Nacionales:

Berbesi *et al.* (2009) evaluaron el contenido de gases en carbones bituminosos de la Cuenca Carbonífera de Guasare, así como de sus componentes macerales (separados por método de centrifugación por gradiente de densidad empleado por Peraza, 2008). El análisis de desorción del contenido gasífero fue realizado empleando un dispositivo capaz de medir hasta 0,1 μg de CH_4 , el cual consistía en dos cámaras, una para contener muestra de carbón y otra para un material de referencia (cuarzo), unidos mediante un manómetro. La tasa de calentamiento fue de 8 $^{\circ}\text{C}$ por minuto desde 25 $^{\circ}\text{C}$ a 240 $^{\circ}\text{C}$ obteniendo en promedio 0,5 cm^3 de gases por gramo de carbón, con metano termogénico en casi un 90 %. En relación al contenido gasífero en las fracciones maceráticas se obtiene que la inertinita poseía un mayor contenido de hidrocarburos gaseosos almacenado que las vitrinita, como se observa en la figura 13, a pesar de este ser más microporoso. Con los datos obtenidos en este trabajo se logró estimar las reservas en la cuenca carbonífera de Guasare: $3,36 \times 10^9 \text{ m}^3$. Entre las recomendaciones de este autor está el disminuir la tasa de calentamiento con el fin de hacer mediciones más completas del volumen de gas desorbido conforme a un aumento más gradual de la temperatura.

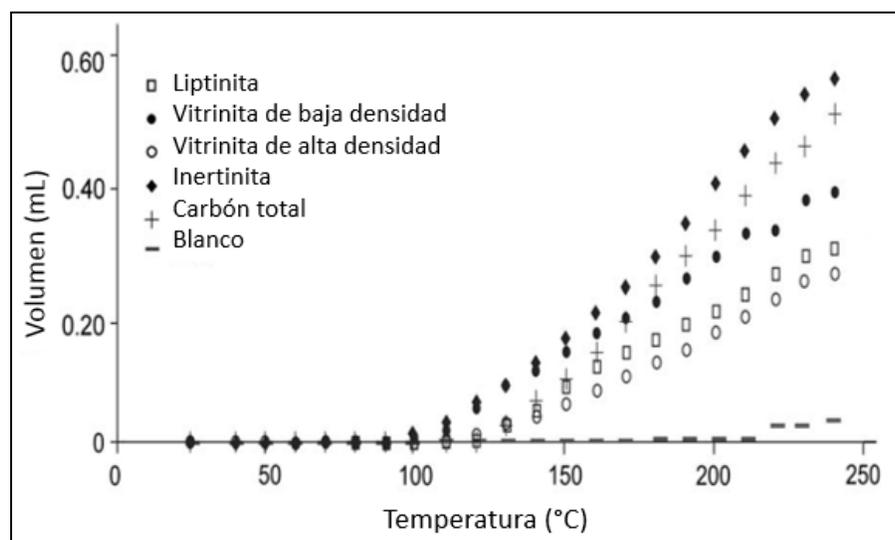


Figura 14. Volumen medido de gas desorbido por Carbón total y concentrados macerales de la Formación Marcelina (Berbesi et al., 2009)

Rodríguez (2009) evaluó la capacidad de desorción de gas metano en carbones de la Formación Cerro Pelado y su relación con la granulometría, aspecto que según el estudio no es determinante. La desorción fue realizada con una tasa de calentamiento de 8 °C por minuto hasta 300 °C, desorbiendo el gas de la estructura micro y mesoporosa del carbón, con ello se estimó que el contenido gasífero del carbón estudiado es de 2,565 cm³ por gramo de carbón. Por su parte el estudio también se planteó evaluar la capacidad de adsorción de carbones desorbidos ante diferentes hidrocarburos, se obtuvo que la sorción es similar para compuestos afines como los n-alcanos, donde compuestos de mayor tamaño presentan restricciones, aunque, a mayor polaridad se obtuvo mayor capacidad de sorberse, relacionado principalmente a la interacción entre las moléculas gaseosas con los puntos activos dentro del sistema poroso del carbón.

2.4. MARCO GEOLÓGICO

A lo largo del tiempo geológico en el territorio venezolano se dieron condiciones favorables para el desarrollo de cuencas carboníferas de importancia. Esto permitió que en la actualidad las reservas de carbón del país estén ubicadas en el puesto 18 a nivel mundial (Escobar y Martínez, 2000). Los carbones venezolanos varían en cuanto a cantidad y a su calidad para ser empleados como fuente de energía. Los principales yacimientos de carbón se encuentran en los estados Zulia (con el 80% de las reservas), Táchira, Guárico, Monagas, Sucre, Lara y Falcón; que corresponden estratigráficamente a las formaciones Marcelina, Carbonera, Los Cuervos, Urumaco, Cerro Pelado y Matatere.

La presente investigación se centrará en el estudio de los carbones de cuatro de estas formaciones, escogidas debido a que presentan carbones de diferentes grados de madurez y origen. Las zonas de estudio se ilustran en la figura 15. Algunos datos de interés para el presente trabajo, obtenido en investigaciones previas para las muestras objeto de estudio en esta investigación, se señalan en la tabla 7 y 8

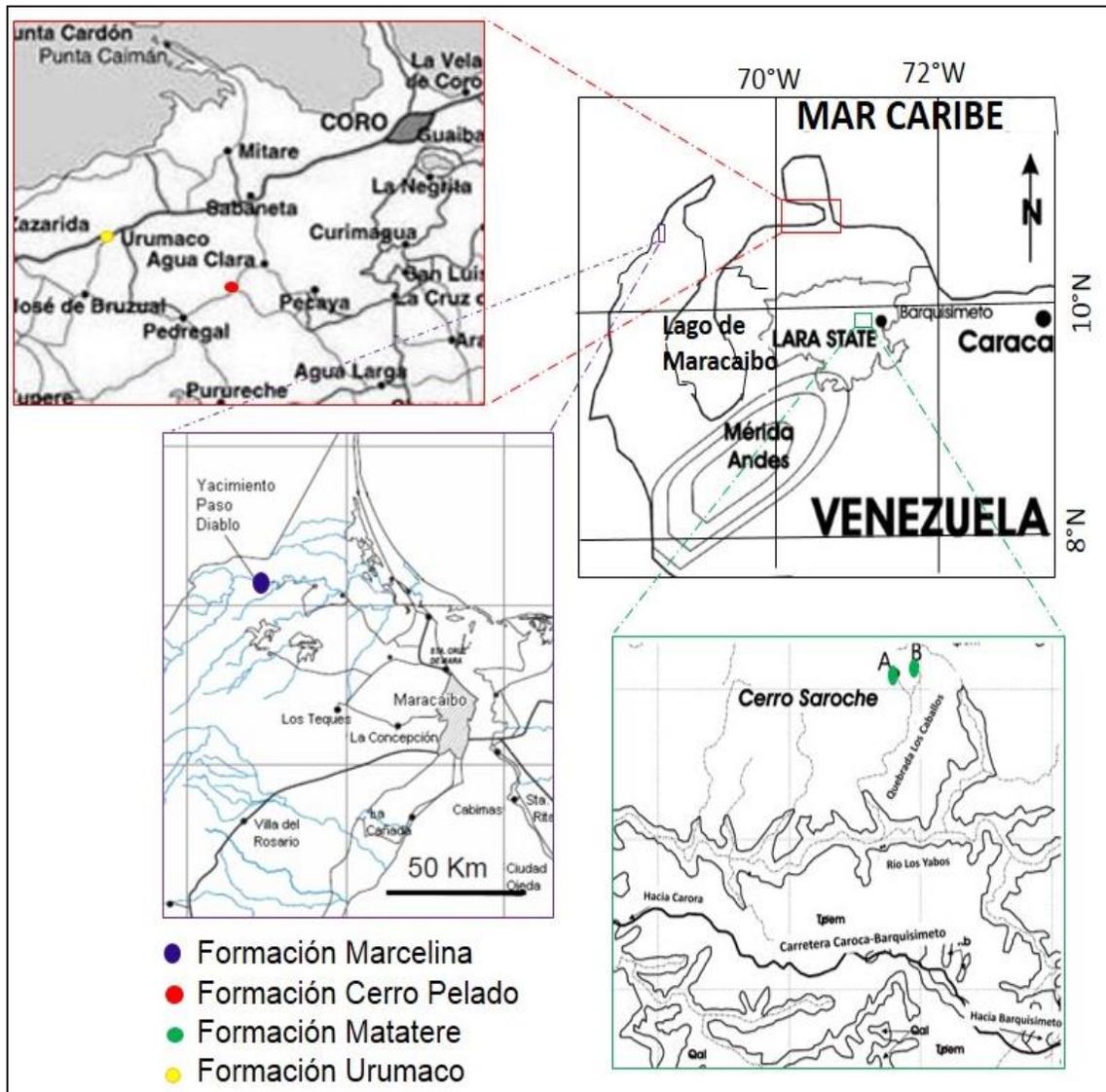


Figura 15. Zona de estudio. Carbones de formaciones ubicadas al occidente de Venezuela

2.4.1. Formación Cerro Pelado, Edo. Falcón (Mioceno medio)

La Formación Cerro Pelado se ubica en la parte Occidental del estado Falcón y se caracteriza por tener carbones de espesores variables de 0,1 m a 2,7 m con el máximo aflorando en la Quebrada de Paují. Los carbones han sido clasificados como subbituminosos, presentando algunas capas de lignitos que son especialmente abundantes en las partes media a superior de la formación

(González de Juana *et al.*, 1980). Otros estudios demuestran la presencia de capas de carbón con madurez en el rango de bituminosos alto en volátiles (Reategui, 2008).

La formación posee 900 m en Buchivacoa occidental, pero se registran 1.760 m en las quebradas El Troncón y La Paloma, mientras que la localidad tipo ubicada en Cerro Pelado y Cerro Hormiga posee espesor de 1.000m, de manera general esta formación se conforma en la parte superior por lutitas calcáreas intercaladas con calizas lodosas de poco espesor, hacia la base aparecen lutitas laminadas, arenosas, yesíferas y carbonosas de color gris claro, intercaladas con areniscas de grano fino con estratificación cruzada (González de Juana *et al.*, 1980). La Formación Cerro Pelado, en el Surco de Urumaco, presenta areniscas de grano grueso e incluso conglomerados, que pueden tener espesores de hasta 20 m.

El ambiente para esta unidad es un delta progradante con todo el complejo de facies asociadas, empezando con el frente deltaico, con canales distributarios, bahías, pantanos, marismas, etc. y, nuevamente hacia arriba, a frente deltaico (Díaz de Gamero, 1989 en Rodríguez, 2009) identificando al sistema fluvial que le dió origen al delta como proto-orinoco.

Ambos contactos, inferior y superior, son concordantes y transicionales. El contacto inferior con Formación Agua Clara rica en lutitas fosilíferas y el inferior con Formación Querales rica en lutitas bioturbadas (González de Juana *et al.*, 1980).

2.4.2. Formación Urumaco, Edo. Falcón (Mioceno superior)

En Falcón occidental en las cercanías del caserío Urumaco aflora esta formación con sección tipo de 1.700 m a 2.000 m de espesor, como producto de ambientes costeros y continentales (González de Juana, 1980) ante tasas de sedimentación relativamente bajas, representados por depósitos de barreras litorales arenosas

y/o calcáreas, lagunas litorales salobres, marismas, llanuras de mareas y, en menor grado llanuras costeras con depósitos paludales de agua dulce (Díaz de Gamero y Linares, 1989 en Oduber, 2013). La Formación Urumaco es concordante en su base con Formación Socorro y en tope con Formación Codore (González de Juana, 1980)

La Formación ha sido dividida litológicamente en tres miembros (González de Juana, 1980; Díaz de Gamero y Linares, 1989 en Oduber, 2013): El miembro inferior o lutítico-limoso está compuesto por lutitas de no más de 2 metros de espesor interestratificadas, yesíferas, azules y marrones a veces carbonosas con capas delgadas fosilíferas de caliza, algunas areniscas micáceas que pueden tener hasta 6 metros de espesor y limolitas fuertemente bioturbadas, este miembro contiene algunas vetas carbón y madera fosilizada.

El miembro intermedio o lutítico-arenoso-calcáreo se mantiene de forma general en litología pero aumenta considerablemente la cantidad de lutitas y calizas fosilíferas con restos esqueléticos variados de moluscos marinos y reptiles. Las calizas se vuelven más arenosas, delgadas y menos frecuentes en la parte más superior del miembro.

El miembro superior muestra una influencia más continental, presenta capas de areniscas y lechos de carbón de baja madurez. Las lutitas son abundantes y frecuentemente limosas, intercaladas con areniscas y capas de poco espesor de lignitos. Las areniscas de este miembro son disgregables de grano fino de 3 m a 7 m de espesor, presentan estratificación cruzada y rizadoras en el tope, algunas capas presentan concreciones ferruginosas y formas lenticulares.

La formación es generalmente conocida por la gran cantidad de fósiles vertebrados marinos que se ubican en sus estratos, aunque abundan en una capa del miembro superior comúnmente llamada “capa de huesos”, además de

una importante cantidad de restos vegetales a lo largo de la formación debido a la densa vegetación de bosques pluviales o de manglares que predominaban en el sistema. (González de Juana, 1980).

2.4.3. Formación Marcelina, Guasare, Edo Zulia (Paleoceno)

Los carbones de Guasare constituyen el 80% de las reservas de carbón del país y son considerados los de mayor calidad, se ubican al noroeste de la ciudad de Maracaibo y al norte de la Sierra de Perijá, en el Sinclinal de Manuelote (Escobar y Martínez, 1993) y contenidos en lo que corresponde a la Formación Marcelina.

La Formación Marcelina, de edad Paleoceno, representa un ambiente sedimentario de tipo pantanoso, originado por el avance deltaico del Paleoceno, sobre los ambientes de plataforma de la Formación Guasare, con la cual limita de manera concordante y transicional (Léxico estratigráfico venezolano en Berbesi *et al.*, 2008), mientras que el contacto superior es concordante por debajo de la Formación Misoa y hacia el sur (área de Machiques) es truncada y recubierta discordantemente por las areniscas de la Formación La Sierra (González de Juana, 1980).

Marcelina con sección tipo en el río Guasare está caracterizada por secuencias interestratificadas de lutitas oscuras y carbonáceas además de areniscas, calizas y abundantes lechos de carbón. En la base de la unidad las areniscas son macizas y gruesas de color gris claro, sobre ellas se ubican las primeras capas de carbón con un promedio de 0,5 m de espesor, a partir de allí hasta el tope aumentan no solo en frecuencia sino también en espesor con el máximo desarrollo en la mitad de la formación con una capa de carbón de 13 m (González de Juana, 1980).

Ruíz (1983), indica la existencia de 25 a 30 mantos importantes de carbón en la Formación Marcelina, con espesores variables de 1 m a 13 m. Con la continua

aparición de los mantos de carbón disminuyen las calizas y fósiles marinos, mientras que areniscas y porcelanitas rojas y purpuras aumentan (González de Juana et al., 1980).

2.4.4. Mina Los Caballos, Formación Matatere, Edo. Lara (Paleoceno)

El movimiento de protocaribe, con dirección sur durante el Cretácico, logra en su etapa tardía el emplazamiento de las Napas de Lara. Este evento tectónico generó una cuenca antepaís de gran magnitud que permitió la entrada de gran cantidad de sedimentos, que actualmente corresponden a unidades estratigráficas como la Formación Matatere.

La formación en su sección tipo, ubicada en la Serranía de Matatere en el norte del estado Lara, comprende sedimentos turbidíticos acumulados en el Surco de Barquisimeto en el Terciario Inferior. Se caracteriza por una monótona intercalación de lutitas (35 % a 55 %) y areniscas (30 % a 40 %) (González de Juana, 1980). Sin embargo, otras localidades muestran mayor variabilidad estratigráfica.

Las unidades sedimentarias que afloran hacia el norte del estado, en los límites con Falcón donde se ubican una importante cantidad de elevaciones y filas, se caracterizan por poseer areniscas feldespáticas, lutitas negras, algunos conglomerados de bajo espesor y mantos de carbón (Stephan, 1977 en Estéves *et al.*, 2013). Con la mayoría de secuencias sedimentarias pertenecientes a la cuenca Terciaria de Falcón, por la depositación de sedimentos del Eoceno al Cuaternario, que se hacen progresivamente más marinos hacia el este (Audemard, 1994 en Estéves, 1997).

En la cabecera de la Quebrada Los Caballos se observa un afloramiento de lutitas negras a grises; hacia la parte izquierda aparece una capa carbonosa que tiene

40-50 cm de espesor con rumbo y buzamiento N10W53N. Por su parte, en una quebrada marginal aguas arriba se observa una secuencia de lutitas grises a negras, de espesor indefinido donde se encuentran tres capas lenticulares de carbón, que varían de 20 a 30 cm de espesor y 20 a 65 cm de largo. Las capas carbonosas están de forma paralela a subparalela a la estratificación de las rocas que las contienen, con rumbo y buzamiento de N34E51N (Estéves, 1997).

Los carbones de esta unidad representan los depósitos carboníferos más maduros térmicamente con los que cuenta Venezuela, permitiendo ser clasificados como semi-antracita a meta-antracita (Estéves et al., 2013). La investigación de Estéves (1997), al determinar distintos parámetros geoquímicos, establece que la madurez avanzada alcanzada por estos carbones se relaciona principalmente con eventos ígneos y metamórficos durante la formación de los carbones de La Mina Los Caballos.

Tabla 7. Reflectancia de la vitrinita para muestras de carbones de las formaciones de estudio (modificado de Estéves, 1997; Canónico, 2003 y Reategui, 2008; Berbesi, 2008)

Formación (Localidad)	%R₀	Rango
Urumaco	0,38	Lignito
Cerro Pelado (Agua Clara)	0,72	Bituminoso alto volátil
Marcelina (Mina Paso Diablo)	0,6	Bituminoso bajo volátil
Matatere (Quebrada Los Caballos)	3,56	Antracita

Tabla 8. Composición macerática promedio de Marcelina y Cerro Pelado empleando análisis petrográfico

Formación	Mineral (%)	Inertinita (%) [*]	Vitrinita (%) [*]	Liptinita (%) [*]
Marcelina ^a	1,3	18,7	79,3	2,1
Cerro Pelado ^b	-	1,9	91,7	7,8

^{*}valores reportados en base libre de cenizas

^aHackley y Martínez, 2006

^bCanónico, 2002

3. MARCO METODOLÓGICO

La metodología de la presente investigación estuvo conformada por varias etapas que serán descritas a continuación y que incluyen la selección y tratamiento de las muestras, análisis inmediatos al carbón para su caracterización, separación de inertinita del resto de fracciones macerales y fracción mineral mediante centrifugación por gradiente de densidad, así como el procedimiento de desorción para evaluar el contenido gasífero presente en fracción de inertinita y carbón total (Figura 16).

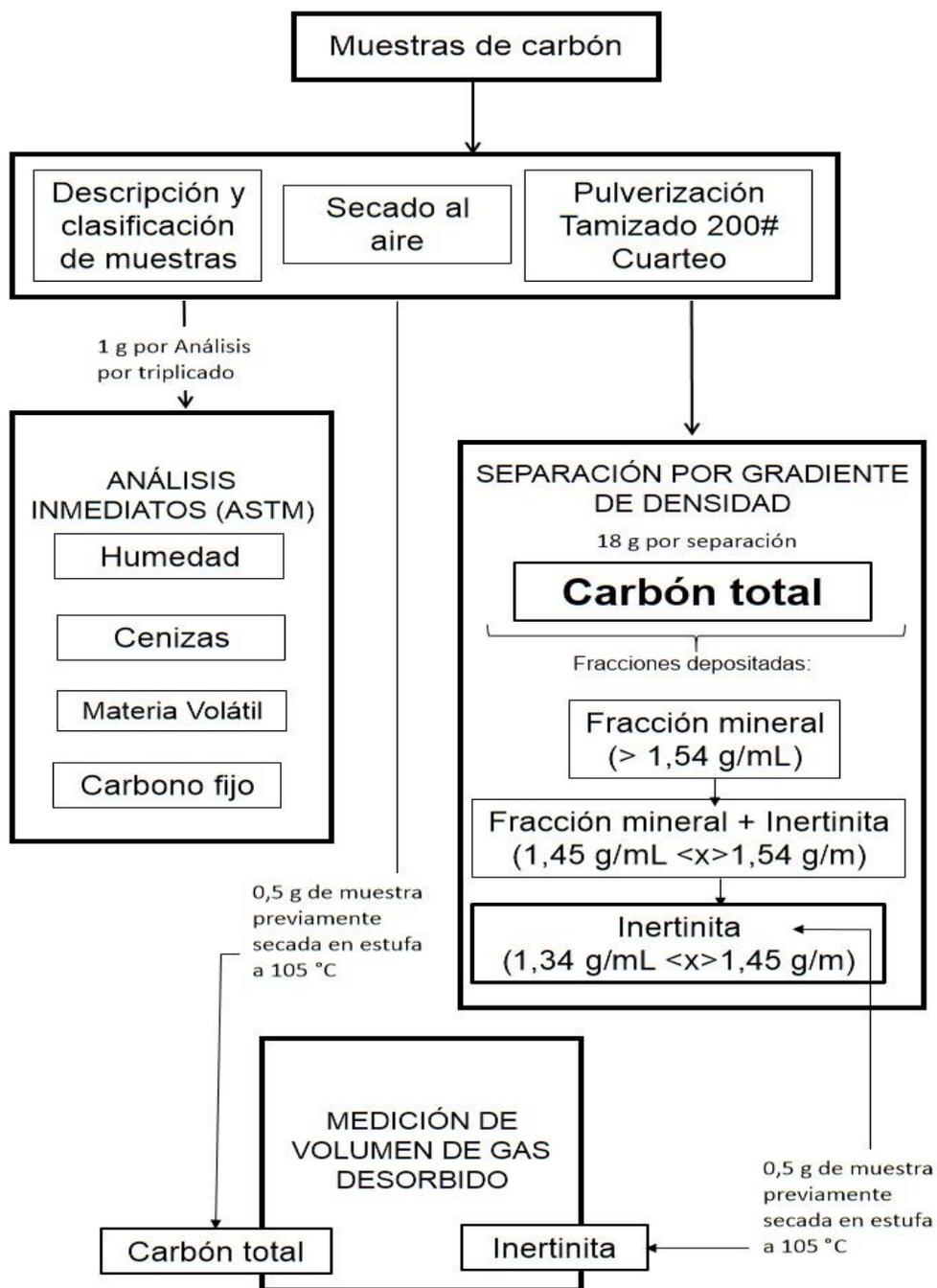


Figura 16. Esquema experimental general para este proyecto de investigación

3.1. SELECCIÓN DE MUESTRAS

El criterio para la selección de muestras conforme a los objetivos planteados, fue tomar de la colección de muestras de la Cuenca Carbonífera Occidental de Venezuela, disponible en el Laboratorio de Geoquímica Orgánica 201 del Instituto de Ciencias de la Tierra (Facultad de Ciencias, U.C.V.), cuatro muestras de carbones de distinto rango o grado de madurez y origen.

Las muestras seleccionadas corresponden a un lignito (Formación Urumaco), un carbón bituminoso alto en volátiles (Formación Cerro Pelado), un carbón bituminoso bajo en volátiles (Formación Marcelina) y una antracita (Formación Matatere), cubriendo de esta forma diferentes grados evolutivos del carbón (rango). Esto permitió evaluar las diferencias o capacidades de almacenamiento de gas en carbones y en sus inertinitas respecto a las propiedades físicas y químicas propias de su madurez. Para evaluar el efecto del origen, se utilizaron las muestras de carbón bituminoso de la Formación Cerro Pelado y la Formación Marcelina, pues ambas poseen un rango muy similar, difiriendo únicamente en su ambiente depositacional.

La muestra de la Formación Urumaco fue recolectada por Valencia (2007), en la quebrada el Paují a 3 Km aguas arriba desde la intersección de la quebrada con la carretera interestatal Falcón-Zulia. La capa de carbón se encuentra en la parte media de la sección inferior del afloramiento aproximadamente en las coordenadas 381.500E, 1.240.800N.

La muestra de la Formación Cerro Pelado fue recolectada por Rodríguez (2011) proveniente de los mantos que afloran en las cercanías de la población Agua Clara, Falcón, en las siguientes coordenadas UTM: 389410E y 1233745N.

Por su parte la muestra de la Formación Matatere, Mina Los Caballos, fue obtenida por Estéves (1997) en los mantos de carbón que afloran en la cabecera

de la Quebrada los Caballos, ubicada a 11 Km al norte del Km. 57 de la antigua carretera panamericana que va desde Barquisimeto hasta Carora, que corresponden a las coordenadas UTM: 306492E 1131741N.

Las muestras de carbón de la Formación Marcelina fueron recolectadas en una campaña de muestreo por Quintero (2005). El proceso de muestreo consistió en el levantamiento estratigráfico de carbones de la Mina Paso Diablo, ubicada al noroeste del estado Zulia en la Sierra de Perijá, que corresponde a coordenadas UTM: 798706E 1217340N. En la mina se contabilizaron más de 15 mantos continuos de carbón, las muestras fueron tomadas siguiendo un muestreo no probabilístico, tomando en cuenta el conocimiento de las características del sistema, tales como origen y evolución del carbón. El muestreo abarcó tanto el tope, como la parte central y base de la columna.

3.2. TRATAMIENTO PREVIO Y ANÁLISIS INMEDIATOS.

Las muestras fueron pulverizadas y tamizadas a 200 mallas, cuarteadas y homogenizadas para garantizar que los análisis que se realizaron posteriormente fueran lo más representativos posible del sistema de estudio. Por su parte para la Formación Marcelina se realizó una muestra compuesta empleando masas equivalentes de cada una de las muestras de la Formación previamente recolectadas por Quintero (2005). De esta manera poder comparar los resultados obtenidos para esta Formación con los obtenidos por Peraza (2008) y Berbesi *et al.* (2009).

El esquema de la figura 17 describe el procedimiento para la determinación del porcentaje de humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo empleando los métodos estandarizados en las normas D3173-11, D3173-12 y D3175-02 desarrolladas por la ASTM y que permiten describir ciertas propiedades empíricas del carbón analizado.

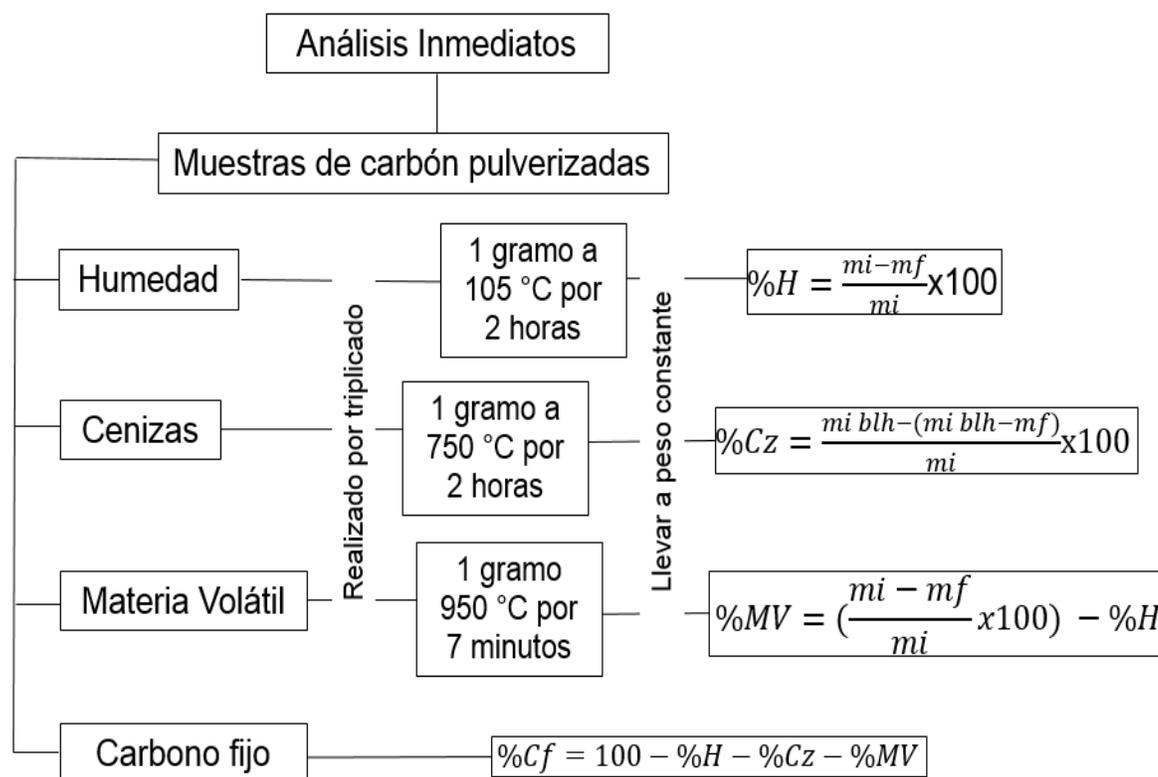


Figura 17. Esquema experimental para determinaciones de análisis inmediatos. H: Humedad; Cz: Cenizas; MV: Materia Volátil; Cf: Carbono fijo; mi: masa inicial; mf: masa final tras calentamiento, blh: base libre de humedad

3.3. SEPARACIÓN DE FRACCIÓN ENRIQUECIDA EN INERTINITA

Según los estudios realizados por Berbesi *et al.* (2009), la inertinita es el maceral que domina en el almacenamiento de compuestos gaseosos generados por el carbón. Es por ello que se procedió a la obtención de esta fracción macerálica para cada una de las muestras seleccionadas y así lograr estudiar su comportamiento como roca almacén ante los diferentes parámetros planteados (rango y origen). Sin embargo, para lo que corresponde a la Formación Marcelina se separaron a su vez las fracciones de vitrinita de alta densidad y vitrinita de baja densidad, con la finalidad de poder comparar los datos de desorción obtenidos en la presente investigación con los resultados reportados por Berbesi *et al.* (2009).

3.3.1. PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN DE $ZnBr_2$

Para la separación de macerales por gradientes de densidad se empleó bromuro de zinc (Riedel-De Haen; 98 % pureza) siguiendo la metodología descrita por Dyrkacz *et al.* (1982) y Peraza (2008). Esta sal fue seleccionada ya que es altamente soluble en agua y la solución resultante no interactúa con los componentes del carbón. Adicionalmente, al poseer una masa molecular igual a $225,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ es adecuada para preparar soluciones de alta densidad consumiendo poca masa de sólido. Se prepararon soluciones de diferentes concentraciones y por lo tanto con diferentes densidades.

Peraza (2008) establece que se debe preparar inicialmente una solución madre de densidad de $1,54 \text{ g/mL}$; a partir de la cual se obtendría soluciones de menor densidad. Sin embargo, las soluciones de $ZnBr_2$ a emplear variaban con la temperatura y en el tiempo (oscilaciones de hasta $0,1 \text{ g/mL}$) es por ello que las soluciones debieron ser preparadas el mismo día en el cual se le realizaría la separación correspondiente.

La preparación de las distintas soluciones se realizó de manera semicuantitativa. Se calcula la densidad de una solución madre preparada, y se procede a diluir o agregar $ZnBr_2$ en continua agitación hasta alcanzar la densidad deseada. Para esto, fue pesado por triplicado un balón aforado de 5mL que contenía la solución de interés, en una balanza analítica ($\pm 0,0001 \text{ g}$). Este procedimiento fue realizado ya que no se contaba con densímetros en el laboratorio. Las soluciones de $1,54 \text{ g/mL}$ y $1,45 \text{ g/mL}$ permitieron separar la fracción mineral completamente de los tres grupos de macerales que posee el carbón. Por su parte, las soluciones de $1,34 \text{ g/mL}$, $1,28 \text{ g/mL}$ y $1,24 \text{ g/mL}$ separan el grupo de la inertinita, vitrinita de alta densidad y vitrinita de baja densidad respectivamente (tabla 4).

3.3.2. SEPARACIÓN POR MÉTODO DE CENTRIFUGACIÓN POR GRADIENTE DE DENSIDAD.

La figura 18 ilustra el procedimiento para la separación de las fracciones macerales. Aproximadamente 18g de la muestra se colocaron en un embudo de separación de 250 mL con 125 mL de la solución de $ZnBr_2$ más densa, junto a 15 gotas de metanol. Esto último, para aumentar la mojabilidad del carbón en la solución. Se agitó y se dejó reposar por 90 minutos. La fracción depositada en el fondo corresponde a fracciones más densas que la solución de $ZnBr_2$ (inicialmente corresponden a fracción mineral), las cuales fueron filtradas, lavadas con agua destilada, secadas y cuantificadas. Para esto se empleó un filtro ADVANTEC cualitativo N° 2, pues permitía reducir las pérdidas por adherencia de partículas de carbón en el papel (menos de 0,09 g por filtro en contraste con 4 g en otros filtros empleados, como por ejemplo Macherey Nagel N° 5B).

Por su parte el sobrenadante con las fracciones menos densas se llevó a tubos de centrifuga para el procedimiento de centrifugación por gradiente de densidad y nuevamente separar las distintas fracciones, pero de forma más eficaz. Peraza (2008), optimizó las condiciones de centrifugado para obtener los mejores resultados, empleando 500 revoluciones por minuto por 20 minutos. La centrifuga empleada es Thermo Electron Corporation modelo IEC HNS II (Figura 19).

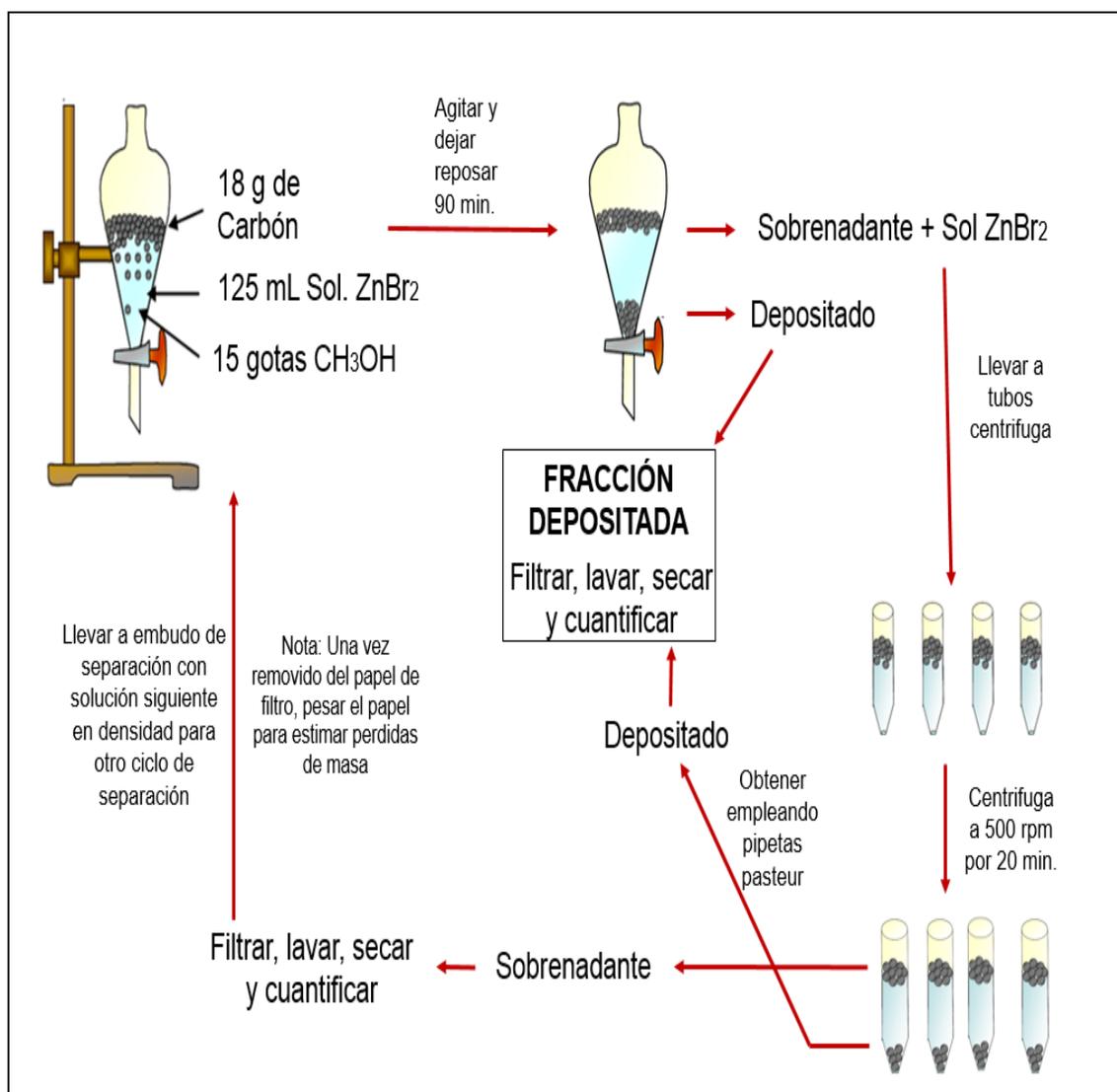


Figura 18. Esquema experimental de separación macerática mediante Centrifugación por Gradiente de Densidad (modificado de Berbesi, 2008)

El sobrenadante más superficial fue extraído de los tubos de centrifugación de vidrio (Figura 19) usando una espátula, luego de lo cual fue colocado en los embudos para su posterior filtración. Por su parte, la fracción depositada fue extraída mediante una pipeta pasteur, succionando todo el material de fondo y llevándolo a filtración, evitando el contacto con el sobrenadante aun remanente en el tubo de centrifugación. Este sobrenadante, era transferido al embudo correspondiente, una vez obtenida la fracción depositada.



Figura 19. Modelo de Centrifuga empleada por la investigación para CG (izquierda); tubos de centrifuga de vidrio (derecha)

Una vez seco el sobrenadante se remueve del papel de filtro y se lleva al embudo de separación para realizar el siguiente ciclo con la solución de $ZnBr_2$ siguiente en densidad. Y de esta forma se repite el ciclo de separación, hasta que se obtuvo como fracción pesada o sedimentada tras centrifugación aquella que estaba enriquecida en inertinita, la cual fue filtrada, secada y pesada. Para la formación Marcelina el proceso de separación se llevó a cabo hasta obtener todas las fases macerálicas separadas. Cada separación se realizó dos veces, ambas en paralelo, empleando las misma solución de $ZnBr_2$, para estimar reproducibilidad del método. Sin embargo para la Formación Cerro Pelado se realizaron 4 separaciones para lograr obtener al menos 0,3 g de inertinita, mínima cantidad a emplear en los análisis posteriores.

A todas las fracciones que fueron filtradas se les realizó una prueba con $AgNO_3$ con el fin de garantizar un lavado eficiente y que no quedaran remanentes de la solución de $ZnBr_2$ lo que afectaría el peso real de las fracciones obtenidas.

Para estimar perdidas por filtración se pesó el papel de filtro antes de filtrar, después y una vez removida la fracción de interés.

3.4. MEDICIÓN DEL CONTENIDO DE GAS ALMACENADO EN CARBÓN.

Para las mediciones de la cantidad de gas desorbido en las muestras de estudio se empleó una modificación (Bastianoni, 2017) de la técnica de Berbesi *et al.* (2009) que consistió en un reactor Parr de altas presiones disponible en el Laboratorio de Síntesis Organometálica de la Escuela de Química (Facultad de Ciencias-UCV) (figura 20). El equipo consta de un vial de vidrio de 100 mL de capacidad para la muestra, recubierto por una camisa de acero inoxidable, que posee un cabezal con un termopar asociado, este a su vez, acoplado a un detector de temperatura digital de 1 °C de apreciación y a un controlador para programar tasas de calentamiento SP. Todo el sistema se encuentra a presión atmosférica, y el gas liberado sube por el sistema a una salida conectada a una bureta de gases de 50 mL llena con solución saturada de KCl, la cual se emplea para medir el volumen generado

Bastianoni (2017) estudió las condiciones óptimas de trabajo en el reactor para mediciones de gas desorbido, realizando las primeras pruebas. Inicialmente trabaja con las condiciones establecidas por Berbesi *et al.* (2009), rampa de 8 °C/min hasta 240 °C y empleando un gramo de carbón, apreciando la presencia de bitumen y con volúmenes generados fuera de la escala de la bureta (volúmenes mayores a 50 mL), mismos resultados son obtenidos cuando procedió a disminuir tasa de calentamiento y temperatura final a 5 °C/min hasta 220 °C. Sin embargo al emplear una rampa de 2 °C por minuto hasta 200 °C, no se observa bitumen y los volúmenes liberados por 1 g de carbón están dentro de la escala de la bureta.

Por tales razones en la presente investigación se procedió a colocar 0,5 g de las muestras a desorber, previamente secadas a 105 °C por una hora, que consisten en el carbón total y la fracción maceral de interés previamente separada, así como el material de referencia (cuarzo calcinado a 900 °C), sometiéndose

individualmente a una tasa de calentamiento de 2 °C/mín hasta 160 °C, para evitar craqueo secundario y por ende mediciones de gas desorbido incorrectas.

El volumen de gas se registra cada 5 °C con el fin de poder obtener el comportamiento de desorción desde la temperatura inicial del calentamiento hasta 160 °C. Estas mediciones se hicieron por triplicado con su respectiva desviación estándar.



Figura 20. Montaje para desorción de gases empleando reactor de calentamiento

Es importante que al realizar una nueva medición el sistema debe encontrarse a una temperatura inicial similar a la registrada en la experiencia anterior y completamente limpio (empleando diclorometano para eliminar residuos orgánicos en el reactor) y con el sistema bien cerrado para evitar fugas de gas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos en esta investigación siguiendo los procedimientos experimentales descritos anteriormente, junto a su interpretación. Este apartado se estructura de la siguiente forma: análisis inmediatos para caracterizar la muestra, resultados de la separación empleando método de centrifugación por gradiente de densidad (CGD), el comportamiento de desorción de gases para carbón total y el concentrado maceral de inertinita para carbones de diferentes rangos y carbones de diferente origen.

4.1. Análisis Inmediatos

Los resultados obtenidos de análisis inmediatos y su clasificación según las normas ASTM para las muestras de estudio se ilustran en la tabla 9, a la cual se agregó una muestra de antracita de la Formación Río Frío, de Colombia, cuyo propósito se discutirá más adelante. Los valores obtenidos para cada una de las réplicas así como el error asociado se muestran en el Apéndice 1. Por su parte para sustentar mejor la clasificación, se le adjunta los resultados de poder calorífico y reflectancia de la vitrinita obtenida por otros autores (Estéves, 1997; Canónico, 2003; Reategui, 2008 y Berbesi *et al.*, 2009).

Tabla 9. Resultados obtenidos de análisis inmediatos para las diferentes muestras de estudio.

Formación	Urumaco	Cerro Pelado	Marcelina	Matatere	Río Frío
Humedad (%)	5,5±0,2	2,5±0,1	2,6±0,2	3,8±0,1	6,9±0,1
Materia Volátil (%)	44±1	48±1	39±1	28,7±0,4	13,9±0,7
Cenizas (%)	5,10±0,03	2,28±0,07	8,41±0,01	19,1±0,2	0,3±0,2
Carbono fijo (%)	46±1	47±1	50±2	49±2	79,1±0,9
Reflectancia de la vitrinita (%)	0,38 ^a	0,72 ^a	0,6 ^b	3,56 ^c	-
Poder Calorífico bslc (Btu/Lb)	-	-	14860 ^b	-	-
Clasificación ASTM	Lignito	Bituminoso bajo en volátiles	Bituminoso bajo en volátiles	Antracita	Antracita

Los valores reportados representan los porcentajes correspondientes a las muestras como se reciben, junto a su desviación estandar.

Bslc: Base seca libre de cenizas

^aReategui, 2008 ^bBerbesi *et al.*, 2009 ^cEstéves, 1997

A pesar de contar con estudios previos en las mismas muestras fue necesario verificar los posibles cambios ocurridos, teniendo en cuenta que son muestras

que tienen años almacenadas, pudiendo presentar aumento de (%) humedad y de (%) materia volátil debido a la gran capacidad de sorción del carbón. Al no existir variaciones considerables entre los valores reportados (Esteves, 1997; Reategui, 2008; Berbesi *et al.*, 2009; Oduber, 2013) y los obtenidos, puede sugerirse que las muestras utilizadas no han sufrido alteraciones por oxidación o sorción de algún compuesto.

4.2. SEPARACIÓN MACERÁLICA

La tabla 10 muestra los porcentajes en peso junto a su correspondiente desviación estandar para las fracciones obtenidas de las muestras a las que se realizó el proceso de separación mediante el método de Centrifugación por Gradiente de Densidad. Los resultados por fracción para cada réplica así como algunas imágenes de esta parte metodológica se incluyen en el Apéndice 2.

Tabla 10. Resultados obtenidos para la separación mediante Centrifugación por gradiente de densidad para las distintas muestras de estudio.

Fracción	Urumaco	Cerro Pelado	Marcelina	Marcelina reportado*
%Mineral	1,1±0,1	1,5±0,5	1,8±0,1	1,44±0,01
%Mineral+Inertinita	4±1	0,5±0,2	2,0±0,4	0,75±0,01
%Inertinita	22±2	0,7±0,3	6,30±0,03	2,28±0,01
%Vitrinita AD	-	-	30,41±0,08	50,15±0,01
%Vitrinita BD	-	-	55,5±0,9	43,80±0,01
%Liptinita	-	-	0,51±0,04	1,58±0,01
%Perdidas	2,5±0,2	3,1±0,7	3,5±0,4	No se reportan

*Resultados de Peraza (2008) y Berbesi (2008)

La Centrifugación por Gradiente de Densidad o CGD resulta un método útil y reproducible que permite obtener concentrados macerales lo suficientemente

puros como para ser estudiados por separado (Peraza, 2008) sin embargo, es un procedimiento que presenta múltiples pérdidas de masa durante el trasvasado al embudo de separación y por filtración, lo cual hace que no sea el más adecuado para cuantificar proporciones macerales. Los resultados obtenidos indican que se tratan de carbones ricos en vitrinita o carbones brillantes (*brighth coal*) pues aunque no fueron realizadas las separaciones de todos los grupos macerales para todos los carbones evaluados, el contenido de inertinita obtenido es muy bajo para considerarlos enriquecidos en este grupo maceral y al ser húmicos, por sus características texturales, su contenido de liptinita es bajo.

Ahora bien, si se analizan las fracciones por separado, al comparar las fracciones macerálicas para la Formación Marcelina obtenidas por Berbesi (2008) y Peraza (2008) con los resultados obtenidos en este estudio, se evidencian marcadas diferencias en los porcentajes en peso, con al menos una diferencia del 4% para la fracción de inertinita entre ambos estudios (Tabla 10). Para justificar este resultado debe mencionarse el trabajo petrográfico realizado por Hackley y Martínez (2006) el cual estudia las fracciones macerales por la técnica de petrografía orgánica (tabla 8).

Estos valores sugieren que la separación por densidad realizada en esta investigación resultó recuperar una mayor masa de inertinita, por lo menos para la Formación Marcelina, ya que se obtienen valores más cercanos a los reportados por los investigadores (inertinita promedio obtenida de 17 % en base libre de cenizas) (Hackley y Martínez, 2006).

Todo esto permite inferir que Berbesi (2008) y Peraza (2008) no lograron recuperar cantidades en peso que representaran las proporciones reales de los grupos macerales. Los valores reportados por ambos investigadores pudieron verse afectados por pérdidas de masa considerables en el proceso de separación que no pudieron ser cuantificadas. Además, ambos autores utilizaron una

solución madre para preparar las soluciones de $ZnBr_2$ de menor densidad, las cuales eran almacenadas hasta ser empleadas. Sin embargo, en esta investigación se observó que las fluctuaciones en densidad eran considerables al pasar el tiempo y variar la temperatura, lo que modifica la efectividad de las mismas como agente de separación por lo que las soluciones eran preparadas en el momento de emplearlas

Por otro lado, ambos carbones bituminosos (Marcelina y Cerro Pelado) presentan proporciones de inertinita muy variables, lo cual es producto de las características del ambiente de sedimentación que los genera. Marcelina es producto de la acumulación de un sistema pantanoso, mientras que Cerro Pelado se generó en un ambiente deltaico. Al ser estos ambientes diferentes, es de esperar que la vegetación presente en ellos también lo sea, y que además exhiban grados oxidativos y de carbonización propios de los eventos ocurridos durante la edad geológica de la depositación de la materia orgánica que les dio origen (Utescher y Mosbrugger, 2007). Los resultados muestran que el carbón de la Formación Marcelina presenta un mayor contenido de inertinita que los carbones correspondientes al ambiente deltaico formacional de Cerro Pelado.

Por su parte, para la Formación Urumaco, se esperaba una proporción de inertinita menor que el resto de carbones, ya que ha sido clasificada como un lignito (tabla 9). Sin embargo esto no ocurre, con un 22 ± 2 % es la muestra con el contenido más alto. Es posible que esto se deba a que la separación fuese ineficiente y parte de la fracción mineral se depositara junto a la inertinita, sin embargo esta suposición se descarta al medir % cenizas y obtener un valor 0,91 %, indicando que la fracción corresponde en su mayoría a una fracción orgánica. La alta proporción de este grupo maceral en un carbón inmaduro también podría deberse a que la muestra fue recolectada en áreas en donde los carbones se encontraban con un alto grado de meteorización, lo que pudo llevar a que los concentrados macerales presentes de cualquier origen o grupo

maceral, se oxidaran, alterándose sus propiedades químicas y físicas tomando un comportamiento similar al del grupo de la inertinita.

Para comprobar si la oxidación era el factor que estaba afectando este resultado, se realizó una prueba de flotación que se basa en que carbones frescos presentan mayor flotabilidad que sus homólogos meteorizados (Martínez, 1992). La prueba consiste en colocar 0,250 g de carbón pulverizado a 100 mallas, en un embudo de separación con 50 mL de agua y 2 gotas de gasoil, agitando y dejando reposar por varios minutos.

Al realizar esta prueba se obtiene que la muestra tiene una flotabilidad de 79,6 %, que corresponde con muestras de turba o de carbones inmaduros en estado fresco (Martínez, 1992). Por lo tanto, la muestra de la Formación Urumaco separada no presenta una masa de inertinita importante debido a procesos oxidativos, si no por el contrario es el resultado del tipo de material vegetal aportado en la cuenca de depositación, que depende de las condiciones del ambiente sedimentario durante la etapa de turbificación. En este caso el carbón de la Formación Urumaco obtuvo un considerable aporte de material vascular carbonizado o semicarbonizado. Altos valores de inertinita en lignitos no suele ser lo usual, sin embargo en otras cuencas han encontrado porcentajes altos de este grupo maceral, incluso turbas con hasta 20 % de inertinita (Kalaitzidis *et al.*, 2016).

En el caso de la Formación Matatere no se logró determinar el contenido de inertinita presente, ya que al realizar el procedimiento de separación por CGD se obtiene que más del 98 % en peso es depositado en la secuencia de separación correspondiente a la fracción mineral (densidad mayor a 1,54 g/mL), incluso después de centrifugación. La antracita evaluada presenta un alto contenido de cenizas, lo que indica que ocurrió un aporte importante de material mineral (19,1

$\pm 0,2 \%$). Esto último podría estar afectando negativamente la eficiencia de la separación.

Para descartar la influencia de la materia mineral en la separación, se procedió a separar una muestra equivalente en madurez y con un contenido de cenizas mucho menor, por lo que se empleó la Antracita de la Formación Río Frío (Santander, Colombia) (Tabla 9). Para esta muestra, la separación también resultó ineficiente, pues nuevamente casi toda la masa de carbón se depositaba en el fondo del embudo de separación, al añadir la solución de $ZnBr_2$ de densidad 1,54 g/mL. Esto permite inferir que el método CGD no puede ser empleado para la separación de macerales en muestras de antracita, a pesar de que en teoría el contenido de inertinita debe ser lo suficientemente alto debido a las múltiples alteraciones químicas y físicas que sufre el carbón durante su madurez (O'keefe *et al.*, 2013).

Los diferentes autores (Dyrkacz y Horwitz, 1980; Dyrkacz *et al.*, 1982; Dyrkacz *et al.*, 1984; Taulbee, 1989; Dyrkacz *et al.*, 1992) que diseñaron y optimizaron el método CGD realizaron estos procedimientos en carbones subbituminosos y bituminosos con concentraciones similares de liptinita, vitrinita e inertinita, obteniendo muy buenas resoluciones de densidades. Mastalerz y Bustin (1993) establecen la tendencia del aumento del contenido de carbono con el aumento del rango, y consecuentemente del aumento de la densidad. De acuerdo a estos autores, en las antracitas no se diferencian química o físicamente las vitrinitas de las inertinitas, ya que ocurren cambios significativos en la densidad al comparar con carbones bituminosos con un aumento de carbono de 80 % a 94 %, con la maduración. Esto dificulta no solo su identificación mediante técnicas petrográficas, sino también su separación por métodos físicos, por lo que se considera que las antracitas son casi uniformes química y morfológicamente (Strapoç *et al.*, 2011). Todo esto hace imposible la separación de cada fracción

macerálica empleando las densidades establecidas por Dyrckacz *et al.* (1984) y Taulbee (1989) las cuales se ilustraron en tabla 4.

A continuación se presentan los resultados de la medición del volumen de gas desorbido a partir de las fracciones macerales obtenidas y en el carbón total.

4.3. DESORCIÓN DE GASES ALMACENADOS EN CARBÓN

El reactor Parr empleado para la desorción es un sistema eficaz para la medición del volumen de gas desorbido y liberado pues se obtienen valores reproducibles y volúmenes de gas muy superiores a los establecidos por otros autores (Berbesi *et al.*, 2009; Rodríguez, 2009) empleando los dispositivos de desorción, como el ilustrado en la figura 13, para las mismas muestras.

La tabla 11 muestra el volumen máximo de gas desorbido alcanzado por las muestras de carbón total y sus macerales al calentarlas hasta 160 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Estos valores pertenecen a diferentes temperaturas, que corresponden a gas desorbido libre de vapor de agua, y no a gas generado por craqueo, ya que no se evidenció presencia de bitumen en la muestra ni un cambio de color. Como se observa en la tabla 11 los valores obtenidos son considerablemente mayores a los obtenidos en experimentos similares, para los dos carbones de los cuales se tiene referencia, a pesar de ello estudios muestran como carbones con características similares en cuanto a rango (Chalmes y Bustin; Faiz *et al.*, 2007; Hou *et al.*, 2016) y contenido de inertinita (Hemza *et al.*, 2009; Chatterjee y Paul, 2013; Li *et al.*, 2016) poseen volúmenes de desorción similares a los que en esta investigación se reportan.

Los resultados de la tabla 11 no muestran una tendencia específica en el máximo de desorción para los carbones de las formaciones de estudio, ni para sus inertinitas, mostrando una gran variabilidad en el volumen de gas desorbido para

cada muestra, y cada una de ellas exhibiendo un máximo de desorción a diferente temperatura.

Tabla 11. Volumen máximo de gas desorbido para las muestras de estudio.

Formación	Muestra	Volumen máximo desorbido (mL/g)	Temperatura máxima de desorción (°C)	Volumen máximo desorbido reportado (mL/g)
Urumaco	Carbón total	6±1	110-115	ND
	Inertinita	11,9±0,5	80	ND
Cerro Pelado	Carbón total	11,6±0,4	115	2,6±0,3 ^a
	Inertinita	11,8*	115	ND
Marcelina	Carbón total	4,8±0,6	110-115	0,51±0,05 ^b
	Inertinita	4,0±0,9	105	0,56±0,01 ^b
	Vitrinita Alta			0,26±0,01 ^b
	densidad	4,5±0,4	30	
	Vitrinita baja densidad	3,2±0,5	45	0,38±0,01 ^b
Matatere	Carbón total	15±4	135	ND

*No se contaba con suficiente muestra para realizar replicas

^aRodriguez, 2009

^bBerbesi *et al.*, 2009

ND: No disponible

Berbesi *et al.* (2009) reportan un volumen máximo de gas desorbido para carbón total de la Formación Marcelina de 0,51±0,05 mL/g que corresponden a vapor de agua y gas desorbido. Estos autores obtienen un comportamiento ascendente de volumen durante todo el calentamiento hasta los 240 °C, sin evidenciar la presencia de bitumen. Bastianoni (2017) en sus ensayos con el reactor de calentamiento obtiene que manteniendo las condiciones empleadas por Berbesi *et al.* (2009) para la misma muestra de carbón, se observa la presencia de un

líquido de aspecto aceitoso, cuando la temperatura alcanza un valor igual a 200 °C. Esto le permitió suponer a la autora que el calentamiento empleado por Berbesi *et al.* (2009) no fue eficiente, hipótesis que se ve apoyada por el hecho de que los valores de desorción reportados por ese grupo corresponden a los obtenidos en la experiencia con el reactor a temperaturas inferiores a 80°C en muestras libres de humedad.

Es posible que empleando dispositivos de medición como el utilizado por Berbesi (2008), y Rodríguez (2009) se presenten fugas considerables de gas en el ensamblaje del equipo. Además, utilizar arena como conductor de calor podría resultar no ser el medio más adecuado, haciendo que la temperatura en la muestra no sea la misma que la registrada por el detector. Pudiendo explicar el bajo volumen de gas detectado por estos autores en comparación a los resultados de esta investigación en donde todo el vial y la camisa de acero que contiene la muestra están en contacto con la manta de calentamiento.

Como ya ha sido mencionado, los macerales son los constituyentes químico-estructurales del carbón y por ello su estudio es necesario al considerar el carbón como roca madre y roca almacén (Wilkins y George, 2002). Debido a las diferencias en el origen de los macerales y a las consecuentes variaciones en sus propiedades físicas y químicas, es de esperar que las capacidades de sorción cambien en carbones que tengan composiciones macerálicas diferentes (Faiz *et al.*, 2007), como ocurre en los carbones de las formaciones estudiadas (Tabla 10). La figura 21, muestra que no existe una relación lineal al establecer la influencia del contenido de inertinita en el volumen de gas desorbido por el carbón total correspondiente. La tendencia muestra un comportamiento en V con máximos de desorción para bajos porcentajes de inertinita cayendo abruptamente hasta 6 % y luego un aumento de baja pendiente hacia valores de mayor porcentaje.

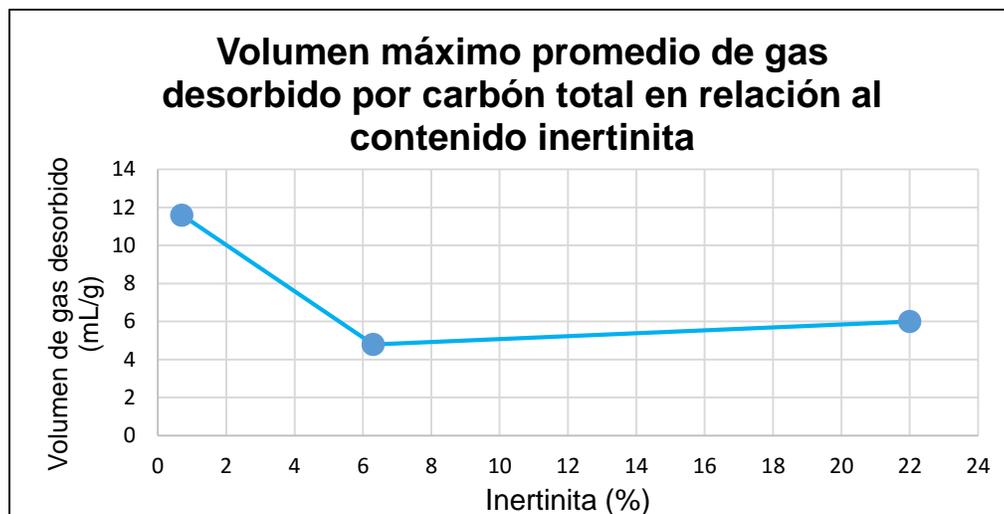


Figura 21. Relación del contenido de inertinita con respecto a la desorción máxima del carbón correspondiente.

Este comportamiento permite inferir que la composición macerálica, y por ende el contenido de inertinita no es el parámetro definitivo para determinar la cantidad de gases almacenados en el carbón a pesar de que libera un significativo volumen, al estudiar pocas muestras no se puede inferir estadísticamente una tendencia de almacenamiento de gases con el contenido de inertinita. Sin embargo, es importante considerar que lo adecuado es comparar volúmenes de gas desorbido por carbones de diferente contenido de inertinita pero equivalentes en madurez, ya que este podría ser el factor que influye drásticamente en los resultados obtenidos. Este aspecto será discutido más adelante en este apartado.

En cuanto a los volúmenes desorbidos para carbón total y sus fracciones macerales separadas, se observan tres comportamientos en relación a la máxima capacidad de liberación de gases que presenta el maceral inertinita con respecto al carbón total (Figura 22): (i) la inertinita desorbe menos que el carbón total (Formación Marcelina), (ii) la inertinita desorbe más volumen de gases que el carbón total correspondiente (Formación Urumaco), (iii) la inertinita y carbón total

no muestran diferencias considerables en el volumen de gas que desorben (Formación Cerro Pelado).

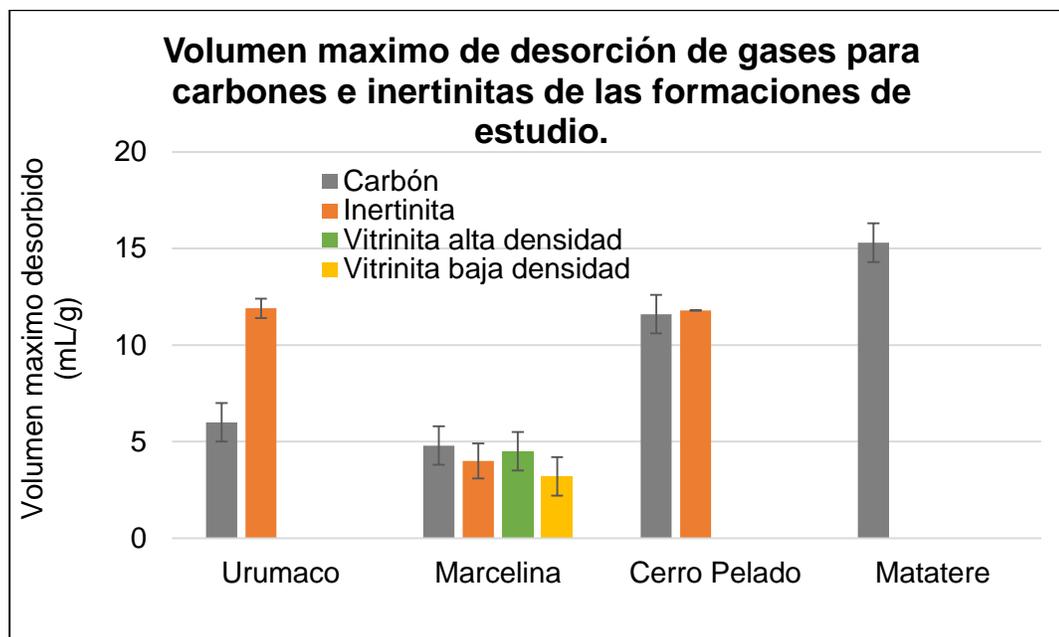


Figura 22. Volumen máximo de gas desorbido por las muestras de estudio: carbón total e inertinita.

Todos estos casos muestran lo variable que es el comportamiento de almacenamiento de gases en carbones de cuencas sedimentarias diferentes. Adicionalmente en el gráfico de la figura 22 puede observarse que no hay una tendencia en cuanto al máximo volumen desorbido y el rango del carbón ya que dos carbones con madurez similar presentan volúmenes diferentes. Una vez más, no es posible separar el origen y el rango del carbón al evaluar el volumen de gases hidrocarburos. Cada uno de los casos de desorción será descrito a continuación:

Según Berbesi *et al.* (2009) el orden de desorción de gases para cada grupo maceral proveniente del carbón bituminoso de la Formación Marcelina es: Inertinita > Carbón total > Vitrinita de baja densidad > Vitrinita de alta densidad ~ Liptinita, aspecto que no corresponde con los resultados obtenidos en esta

investigación. En la figura 22 se puede observar como para la misma muestra de la Formación Marcelina, el carbón total desorbe un mayor volumen de gas que su respectiva inertinita, y además se obtiene que la vitrinita de alta densidad es el maceral con mayor contenido de gas almacenado (tabla 11). Este resultado ha sido reportado por distintos autores. La vitrinita no solo es el maceral más microporoso (Faiz *et al.*, 2007; Zhou *et al.*, 2016), y que por ende presenta mayor cantidad de espacios disponibles para la sorción de gases, sino también es el maceral más reactivo y abundante en los carbones húmicos (Scott, 2002; O'Keefe *et al.*, 2013), siendo más determinante que el resto de macerales en establecer enlaces débiles gas-maceral y adsorber un mayor volumen de gas una vez comienza el proceso de generación por vía biogénica o termogénica.

Los máximos de desorción observados para las muestras correspondientes a la Formación Cerro Pelado muestran volúmenes de desorción máxima similares en carbón e inertinita. Autores como Faiz *et al.* (2007) establecen que proporciones muy bajas de un grupo maceral ocasionan que su influencia en el almacenamiento de gases sea mínima, lo cual no ocurre en este caso, a pesar de que los carbones bituminosos de la Formación Cerro Pelado presentan los menores contenidos de inertinita, este grupo maceral presenta un importante volumen de gas almacenado en su estructura, comparable con el carbón que presenta alto contenido de vitrinita (Canónico, 2002) y por ende un espacio poroso más adecuado para sorber los gases generados. Lo que permite establecer que el sistema mesoporoso dominante en el grupo maceral de la inertinita no permanece inerte durante el almacenamiento de gases y que por el contrario tiene una influencia positiva en la sorción de estos, incluso en sistemas empobrecidos en inertinita.

Contrario a este comportamiento de desorción, están los resultados obtenidos para la Formación Urumaco (Figura 22), donde la inertinita presenta un mayor volumen de gas desorbido que el carbón total y, teniendo en cuenta que

representa el 22 ± 2 % de la masa del carbón, su influencia es determinante en considerar la potencialidad de este carbón como yacimiento de hidrocarburos gaseosos. El carbón sigue presentando un mayor espacio microporoso por las mayores concentraciones de vitrinita, lo que permitiría suponer que el carbón total debería desorber mucho más volumen de gas. Una explicación para estos resultados proviene de las investigaciones de Ettinger (1969), Laxminarayana y Crodale (1999) y Kesharvarz *et al.* (2017), en donde obtienen que la fusinita, maceral más común del grupo de la inertinita de acuerdo a Scott (2002), sorbe un mayor contenido de gases y los desorbe de una forma más rápida que los macerales del grupo de la vitrinita en carbones inmaduros, debido a que la porosidad y permeabilidad de las inertinitas es superior a la presentada por las vitrinitas que no han sufrido modificaciones propias de la maduración. Todo esto permite suponer que al separar la fracción maceral del carbón inmaduro este fenómeno de desorción se facilita, lo cual justificaría el aumento abrupto del contenido de gas en la inertinita sobre el carbón total, permitiendo emplearla eficientemente en la estimación del contenido gasífero de carbones de baja madurez.

En relación a la muestra de carbón de la Formación Matatere se observa los más altos volúmenes de desorción con $15,3 \pm 0,1$ mL/g, comparables con los valores de desorción y difusión de antracitas en otras cuencas (Meng y Li, 2016), debido a su grado de madurez avanzada, este aspecto será retomado más adelante en la discusión sobre la influencia del rango en el almacenamiento de gases.

Investigaciones de gases almacenados en carbón establecen que desorciones mayores a 9 mL/g (Li *et al.*, 2016) y 12 mL/g (Chalmers y Bustin, 2007) son prospectos como potenciales yacimientos de hidrocarburos gaseosos. De acuerdo a esto, los carbones potenciales para la explotación de gas natural asociado, según los resultados de este estudio, son los carbones de las Formaciones Urumaco, Cerro Pelado y Matatere.

Todo lo previamente mencionado tiene relación con los volúmenes máximos de desorción de gas hidrocarburo, a continuación se presentarán y explicarán los cambios de desorción durante el rango de calentamiento para cada una de las formaciones.

4.4. COMPORTAMIENTO DE DESORCIÓN DE GASES

En las curvas de desorción para cada carbón y su fracción maceral en función de la temperatura (figuras 23, 24 y 25) se observa como el comportamiento no es completamente ascendente a lo largo del calentamiento, y que por el contrario presenta oscilaciones que dan información sobre ciertos aspectos relacionados a la capacidad de liberar gases según las características de la muestra y la temperatura en la cual se encuentra.

La figura 23-a ilustra el comportamiento del carbón bituminoso de la Formación Marcelina, su respectiva inertinita, vitrinita de alta y de baja densidad. Entre el rango de temperatura de 35-90 °C el volumen de desorción para cada una de las muestras es muy variable. En este rango se obtiene que la vitrinita de alta densidad y la inertinita presenta los mayores volúmenes de desorción, muy por encima de los registrados por carbón total. Estos gases liberados a menores temperaturas, podrían estar relacionados a la liberación de un gas pobremente retenido en la estructura de las muestras y que no presenta preferencia por sorberse en un maceral u otro. A temperaturas mayores a 90 °C y menores a 135 °C, el carbón total desorbe un mayor volumen de gases en casi todo el rango de temperatura que el resto de las fracciones macerales. Para una mejor visualización de los resultados, la figura 23-b muestra la diferencia que existe entre el carbón total y su correspondiente inertinita. La inertinita libera un mayor volumen de gases hasta los 90° C, mientras que a temperaturas superiores ocurre el comportamiento contrario, esto se evidencia al observar en la gráfica valores negativos hasta 90 °C y luego positivos desde esta temperatura.

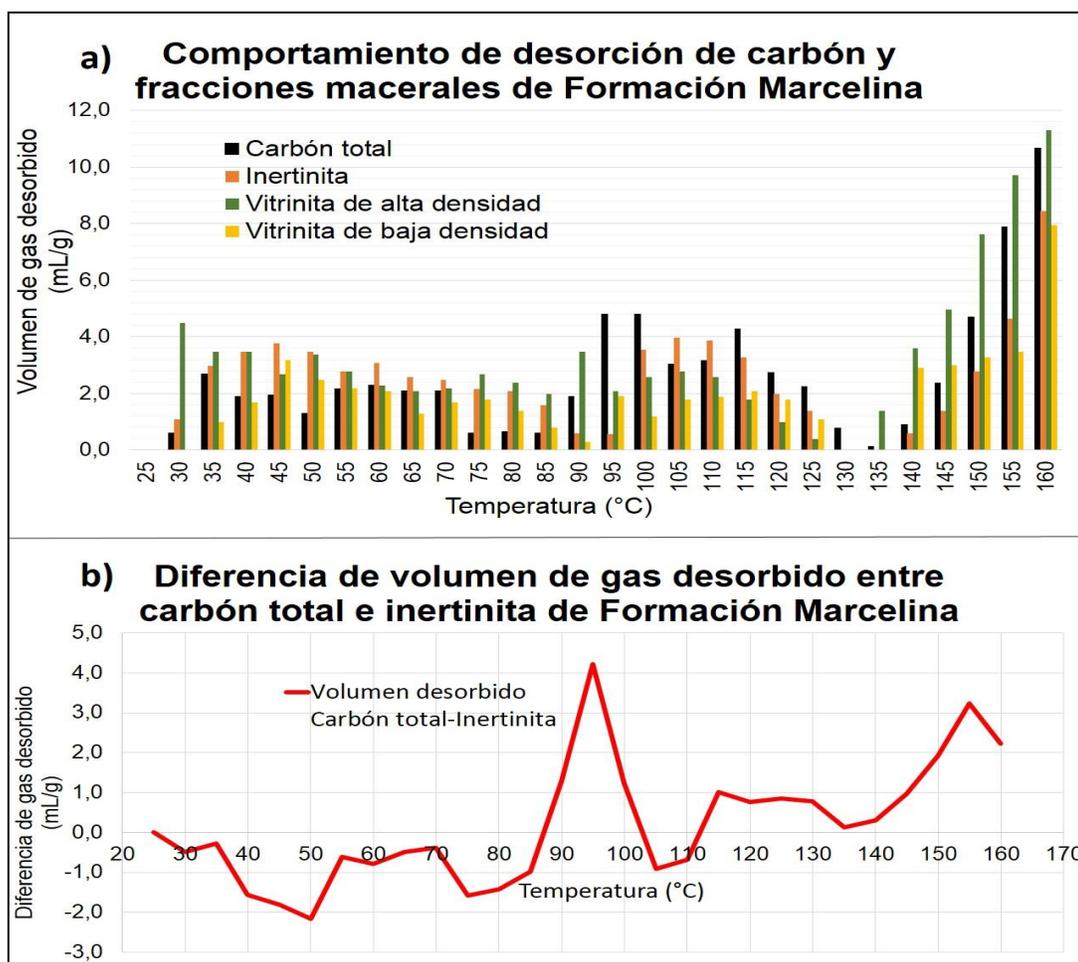


Figura 23. Formación Marcelina: a) Comportamiento de desorción de carbón total y fracciones macerales b) Diferencia de volumen desorbido entre carbón total y su inertinita.

Diversos autores (Kesharvarz *et al.*, 2017) establecen que la inertinita es capaz de desorber mucho más rápido el contenido de gas almacenado que el resto de macerales, debido a su estructura mesoporosa, lo cual explicaría como libera mayores volúmenes a temperaturas inferiores que el carbón total, que exhibe una morfología comprendida por material más microporoso. Si es cierta la suposición de que el calentamiento de Berbesi *et al.* (2009) es ineficiente, permitiría explicar porqué obtiene mayor desorción de la inertinita con respecto a su carbón total, ya que este es el comportamiento mostrado al inicio del calentamiento.

Sin embargo, según el comportamiento rápidamente creciente a partir de 145 °C presentado por las fracciones macerálicas y carbón total de la Formación Marcelina, se asume que la curva a temperaturas superiores corresponde a gas desorbido y a gas producto de craqueo térmico secundario a las condiciones del sistema, a pesar de no evidenciar la presencia de bitumen, lo cual indica que es producto del rompimiento de pequeños grupos sustituyentes enlazados a la estructura macromolecular del carbón. Para dar soporte a estos resultados se puede comparar lo observado a esta temperatura de 145°C para la Formación Cerro Pelado (Figura 24-a), en la cual no hay una liberación significativa de gas, pudiendo inferirse que esta última necesita temperaturas superiores para realizar reacciones de craqueo térmico secundario a las condiciones atmosféricas a las que se encontraba el reactor, lo cual puede asociarse con carencia de grupos sencillos tales como grupos metilos, débilmente enlazados a la estructura del carbón.

Observando a detalle el comportamiento de desorción de las muestras de carbón bituminosos de la Formación Cerro Pelado y su inertinita en la figura 24-a se ilustra como ambas muestras presentan el mismo comportamiento a lo largo de la medición, sin embargo, el carbón libera un mayor volumen de gas que su inertinita para el rango de calentamiento correspondiente a 30 °C – 90 °C, como se muestra en la diferencia positiva de la figura 24-b. En cambio el comportamiento a temperaturas mayores es inverso, con el volumen liberado por la inertinita siendo mayor, contrario a lo apreciado en los carbones e inertinita de la Formación Marcelina.

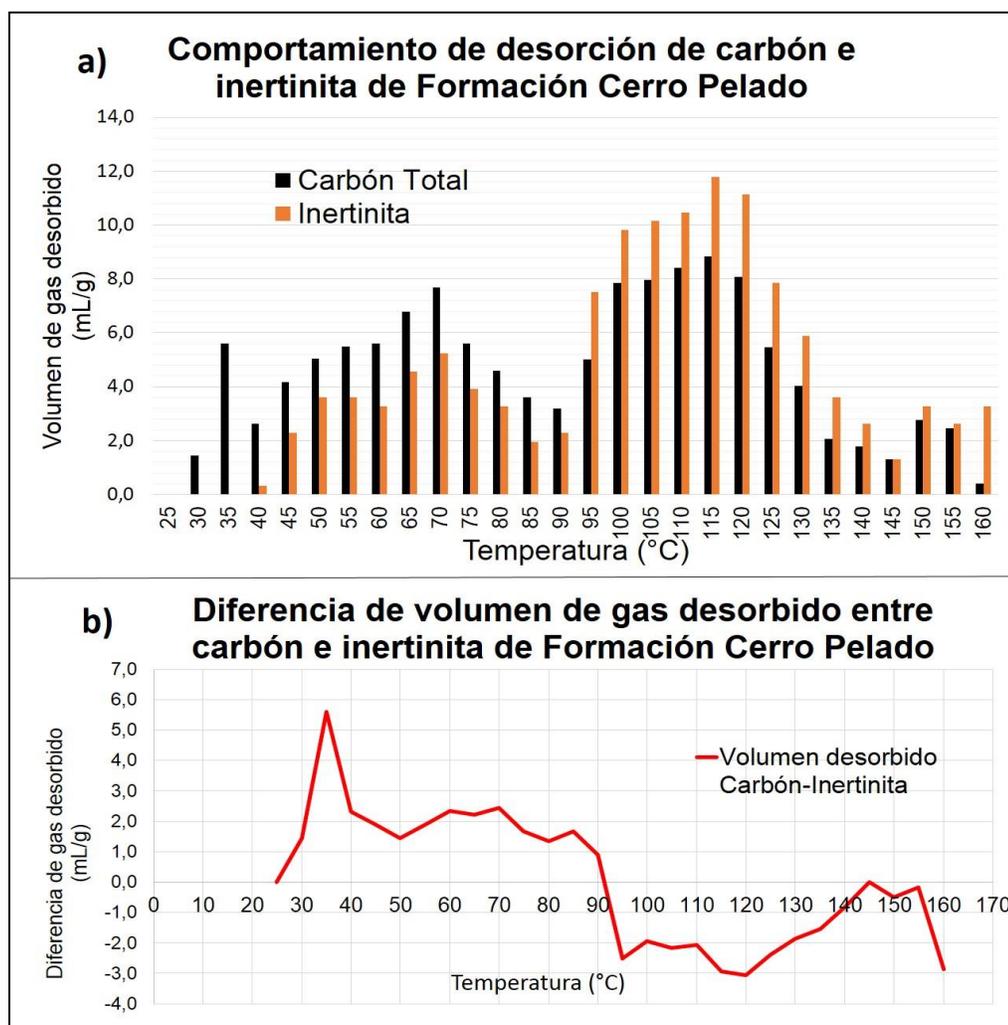


Figura 24. Formación Cerro Pelado a) Comportamiento de desorción de carbón total y su inertinita b) Diferencia de volumen desorbido entre carbón total y su inertinita.

Para explicar este comportamiento se puede citar la investigación de Malumbazo *et al.* (2012) los cuales establecen que a pesar de considerar a las inertinitas como macerales no reactivos, existen evidencias que muestran que pueden exhibir alta reactividad, por lo menos un grupo de ellas. Sin embargo, tales diferencias no muestran que exista un patrón determinado en la desorción de carbón total y su inertinita. Y como muchos autores indican, cada carbón es único y es el resultado de la conjunción de múltiples factores, logrando que sistemas de similares características y un factor variable pueden promover a que sean muy

diferentes sus capacidades de generación y posterior almacenamiento. De alguna manera, para este carbón, al sobrepasar la temperatura de 90 °C y hasta 140°C se promueve la actividad de desorción de las inertinitas. Aunque como se observó en la figura 22 este comportamiento no afecta el volumen total desorbido, el cual es relativamente el mismo para el carbón y su fracción maceral en estudio. Sin embargo, es importante la información que ofrece sobre el comportamiento del maceral inertinita con el avance de la temperatura ya que si se observa de manera general la figura 23 y 24, la inertinita muestra un comportamiento diferente ya que para la formación Marcelina parece ser más reactiva a temperaturas inferiores a 90°C y para Cerro Pelado, a temperaturas superiores. Esto podría deberse al tipo exacto de inertinita presente en cada carbón y al diferente origen que ambas muestras poseen.

No obstante, se puede observar como para ambas formaciones (Marcelina y Cerro Pelado) tanto para carbón total como para sus fracciones macerálicas se presenta un punto de inflexión significativo a temperaturas entre 90 °C y 95 °C. Esto permite establecer dos grupos de gas desorbido. Tal “bimodalidad” permite, en conjunto con el diagrama de curvas de generación de gas para carbones húmicos de Clayton, 1998 (Figura 8); sugerir que: (i) el gas desorbido a temperaturas menores a 90 °C, corresponde a gas biogénico y (ii) el gas desorbido a temperaturas mayores a 90 °C hasta 135 °C representa gas termogénico, producto del proceso de maduración. Es importante tener en cuenta que los gases se encuentran almacenados en carbón mediante sorción por enlaces débiles tipo Van der Waals (Moore, 2012), el gas biogénico al ser isotópicamente más liviano necesita menor energía para ser desorbido del material carbonáceo que gases de composición isotópica más pesada (gas termogénico).

Por otro lado están los resultados obtenidos para la Formación Urumaco (Figura 25-a y 25-b). La capacidad de desorción que presenta el maceral inertinita y

carbón total exhibe un mismo comportamiento ascendente durante el calentamiento (figura 25-a). A diferencia de las muestras de Cerro Pelado y Marcelina el comportamiento bimodal de desorción que sugiere dos grupos de gases involucrados es menos marcado, sobre todo en el segundo tramo de la curva ubicada entre 95 y 140 °C, ya que no hay un punto de disminución en el volumen de desorción, sin embargo, la distribución presenta también una inflexión a 95 °C. Teniendo en cuenta el grado de madurez de este carbón (clasificado como lignito) los gases desorbidos deberían corresponder a gas originado por acción microbiana, ya que carbones con reflectancia de la vitrinita menores a 0,6 son ineficientes para la generación térmica (Flores, 1998; Strapoc *et al.*, 2011).

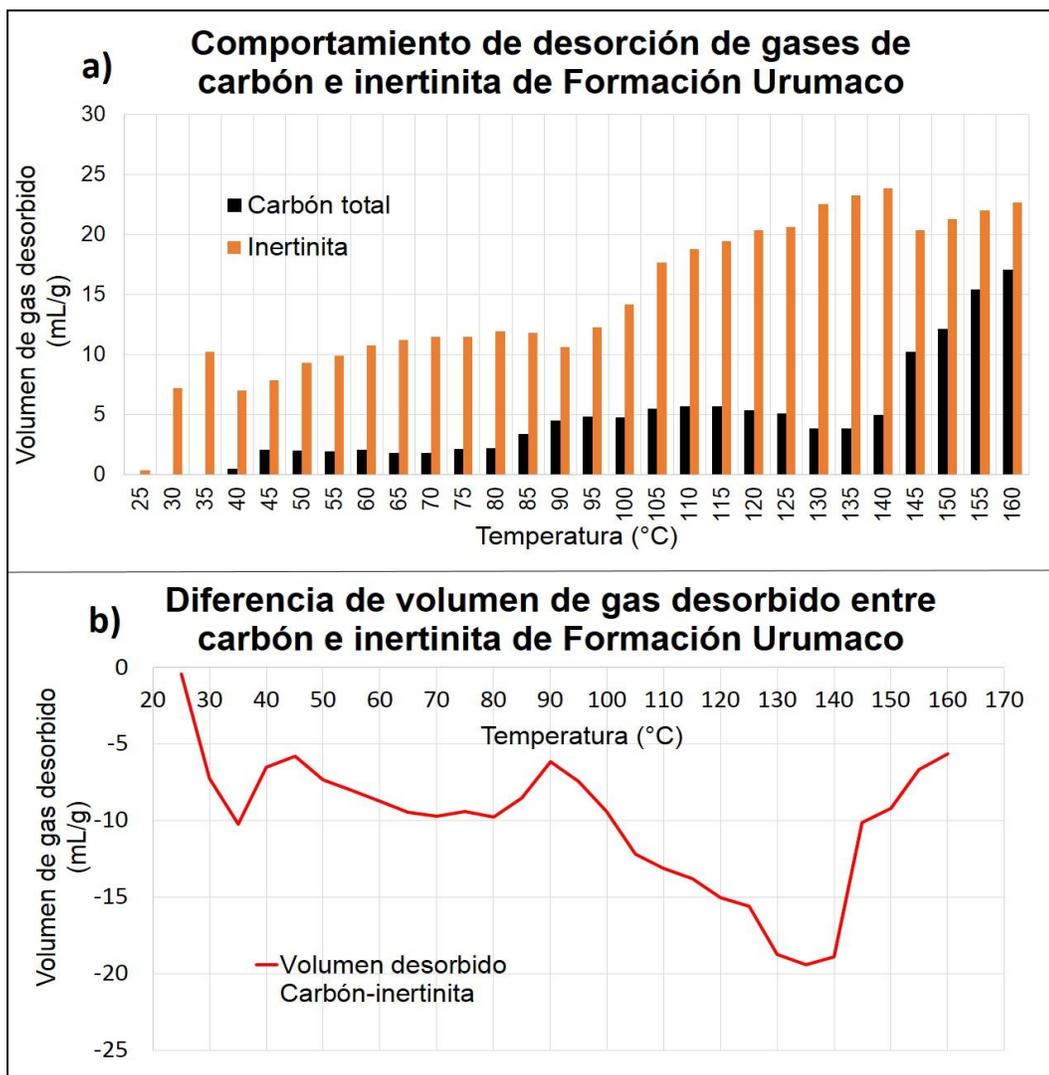


Figura 25. Formación Urumaco: a) Comportamiento de desorción de carbón total y su inertinita
b) Diferencia de volumen desorbido entre carbón total y su inertinita.

En la figura 25–a se muestra como a partir de los 105 °C ocurre un significativo aumento en el volumen de gas desorbido, permitiendo indicar el comienzo del craqueo térmico. Estas reacciones están ocurriendo para la Formación Urumaco a temperaturas inferiores que la observada por la Formación Marcelina. Es importante tener en cuenta que el carbón de Urumaco es inmaduro, y por tanto la energía necesaria a suministrar para que comience una generación a nivel

térmico debe ser baja, aunado al alto contenido de materia volátil que este presenta. Yi *et al.* (2017) establece modelos matemáticos que relacionan análisis inmediatos con ciertas propiedades del carbón, uno de ellos muestra como carbones con un contenido de materia volátil entre 40 % y 50 %, como el de la Formación Urumaco, tienen un alto contenido de hidrogeno y oxígeno, 6,3 % y 24 % respectivamente, esto hace que la ruptura de enlaces se vea favorecida para la generación de gas y/o bitumen, incluso a menores temperaturas que para carbones de mayor grado evolutivo, que presentan estructuras cada vez más aromáticas, empobrecidas en hidrogeno y en grupos funcionales.

4.5. INFLUENCIA DE LA MADUREZ EN EL ALMACENAMIENTO DE GASES

El contenido de gases no es constante durante todo el proceso de maduración e historia de soterramiento, sino que es un resultado de condiciones de presión y temperatura y por ende del rango alcanzado por el carbón (Faiz *et al.*, 2007) y es la suma de la generación de todas las etapas (turbificación y carbonificación) (Clayton, 1998). Estudios previos han demostrado variaciones en el almacenamiento de gases en relación al grado evolutivo que posea el carbón. Algunos investigadores establecen aumentos con el rango (Ullery, 1995; Clayton, 1998; Hildenbrand *et al.*, 2000) y otros (Croisdale *et al.*, 1994) disminuciones con la madurez. En los resultados del presente estudio se obtiene que los volúmenes desorbidos de acuerdo a su rango exhiben el siguiente orden de desorción tanto para carbón total como para inertinita: Antracita > Bituminoso (Formación Cerro Pelado) > Lignito > Bituminoso (Formación Marcelina).

En la figura 26 se observan los resultados de desorción para carbón total e inertinita relacionándose con la reflectancia de la vitrinita como parámetro de medición de madurez, mostrando que no hay una relación lineal entre los carbones de las formaciones estudiados con su rango, ya que se presenta una

curva de desorción en forma de “V” asimétrica tanto para carbones como para inertinita, a pesar de que no contar con los datos de desorción de inertinita para carbones con reflectancia correspondiente a antracita. Otros estudios (Gürdal y Yalçin, 2000; Hildenbrand, 2006; Meng y Li, 2016) han obtenido este comportamiento de “V” al relacionar reflectancia de la vitrinita o porcentaje de materia volátil con el almacenamiento de gases en diferentes cuencas del mundo.

De forma general, la figura 26-a y figura 26-b proporciona la siguiente información:

- El volumen de gas desorbido disminuye con el aumento de la madurez, ante reflectancia de la vitrinita menores a 0,6 %
- El volumen de gas desorbido aumenta al aumentar la madurez ante carbones con reflectancia de la vitrinita mayores a 0,6 %, iniciando un aumento drástico y disminuyendo la pendiente conforme aumenta la reflectancia.

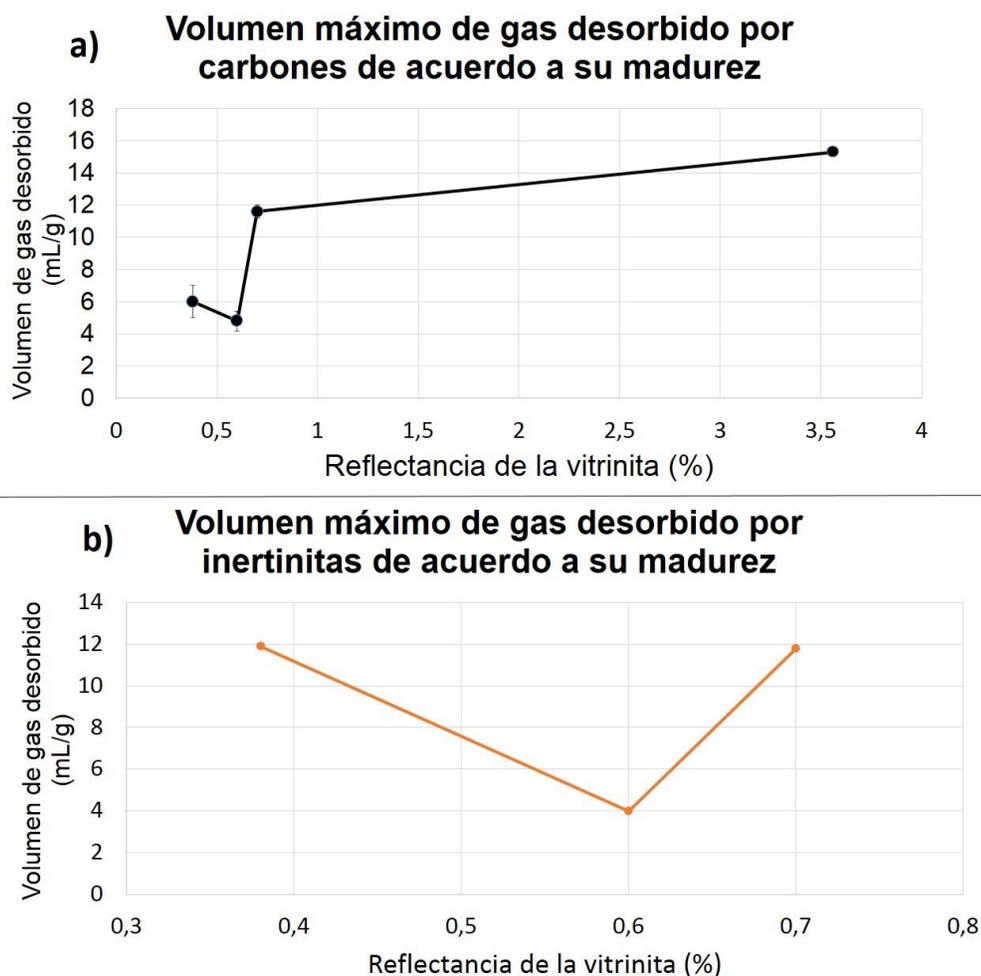


Figura 26. Volumen de gas desorbido por carbón total e inertinita en relación a la reflectancia de la vitrinita del carbón.

Estos volúmenes de desorción son un reflejo de la estructura porosa y por ende de los cambios sufridos en la distribución de poros durante la madurez. Gürdal y Yalçın (2000) determinan que la cantidad de espacios microporosos en la estructura del carbón también exhiben un comportamiento de U con el aumento de la madurez. Pudiendo esto explicar los resultados obtenidos de desorción de acuerdo al rango del carbón. Si el espacio microporoso es aquel que domina en el almacenamiento de gases, el contenido de estos dependerá en gran medida del volumen de estos poros, capaz de retenerlo hasta que se le suministre presión o temperatura para su liberación.

El comportamiento de desorción para carbones totales e inertinitas de las diferentes formaciones de estudio se ilustra en la figura 26. En este caso las mayores desorciones de carbón a temperaturas menores a 90 °C están representadas por la Formación Cerro Pelado, mientras que a temperaturas mayores es la Formación Matatere. En relación a las inertinitas, es aquella de la Formación Urumaco la que presenta mayor volumen de desorción durante todo el calentamiento.

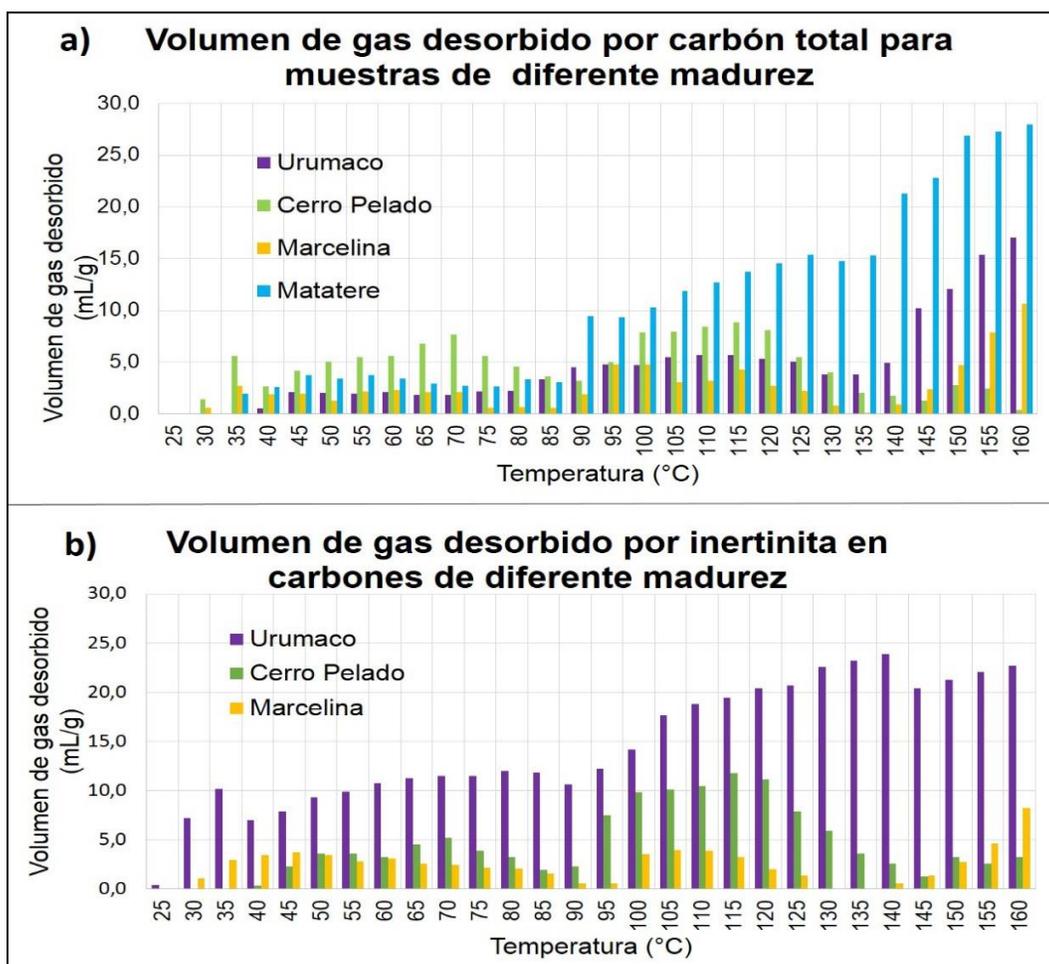


Figura 27. Comportamiento de desorción de carbón e inertinita en sistemas de diferente grado de madurez

Las antracitas se caracterizan por poseer una compleja estructura aromática y ser carbones muy densos (Killops y Killops, 2005). La carbonificación conlleva a

la evolución del sistema poroso, disminuyendo su tamaño (más micro y mesoporos y menos macroporos) (Cai, 2016), generando más espacios disponibles para el almacenamiento. Esto aunado a que ocurre oclusión de gases en estos planos de aromatización, explicaría el gran contenido de gases que se obtiene en la muestra de antracita perteneciente a la Formación Matatere.

Por otro lado, el alto contenido de cenizas presentadas por esta muestra, que permite clasificarlo como un carbón de muy baja calidad con fines energéticos, puede tener un efecto negativo en los volúmenes de almacenamiento obtenidos (diluyendo la capacidad total de almacenamiento del carbón), ya que las cenizas o lo que corresponde a la fracción mineral, no influye en el proceso de almacenamiento de gases (Gürdal y Yalçın, 2000; Berbesi, 2008), por lo tanto solo el 81 % del carbón total de Matatere se encuentra desorbiendo, lo que podría indicar que carbones de igual madurez y un menor contenido de cenizas presentarían una mayor capacidad de almacenamiento de gases. A pesar del contenido de cenizas, los volúmenes registrados son lo suficientemente altos para considerar a las antracitas como los mayores reservorios de gas natural en cuanto a madurez se refiere para las muestras de estudio (Zhang y Liu, 2017).

Por su parte, el carbón de menor madurez representa valores intermedios de desorción durante el calentamiento, lo cual no corresponde con lo esperado ya que se caracterizan por ser carbones sin generación térmica y muy permeables (Liu *et al.*, 2013). El contenido de gas asociado a carbones inmaduros se caracteriza por ser principalmente biogénico, por lo que generalmente el volumen de gas biogénico asociado a carbones no es significativo, aunque no es el caso del carbón e inertinita correspondientes a Formación Urumaco. Para generar y acumular importante volumen de gas biogénico se debe tener actividad microbiana activa por mucho tiempo además de una rápida tasa de sedimentación que garantice que el gas no escape de un sistema aún demasiado poroso y permeable (Chalmers y Bustin, 2007).

Entre los carbones estudiados, los carbones de rango bituminoso exhiben diferentes comportamientos. El Carbón e inertinita de Cerro Pelado desorben gran cantidad de gases, mayores a los desorbido por la Formación Marcelina. Los datos de reflectancia ilustrados en tabla 7, muestran como a pesar de ser mantos de carbón más jóvenes, los carbones de la Formación Cerro Pelado tienen un grado de madurez ligeramente mayor, con valores de 0,7 %, que indica que ya paso el máximo de generación. Lo cual no ocurre con Marcelina, que si bien los parámetros medidos le dan la misma clasificación que a los carbones de la Cerro Pelado, este se encuentra previo a etapa de máxima generación, con un reflectancia de 0,6 %. Logrando explicar el contenido de gas almacenado y porqué inicia un craqueo térmico a temperaturas de 145°C, lo cual no ocurre con Cerro Pelado a pesar de ser carbones de rango equivalente. Es decir, la energía térmica que debe ser suministrada a este último debe ser mayor, pues los enlaces capaces de craquear a las temperaturas proporcionadas ya no están presentes.

Es importante tener en cuenta que se considera que a nivel de madurez correspondiente a carbones bituminosos, se encuentran los máximos de generación de gas natural y bitumen (Ullery, 1995), siendo por excelencia los carbones más comunes empleados como yacimientos de gas natural en el mundo. Ahora bien, los resultados de esta investigación muestran gran capacidad de almacenamiento para todos los rangos de carbón estudiados, incluso para carbones inmaduros y sobremaduros.

Los valores obtenidos superan en gran medida los obtenidos por Berbesi (2008) y Rodríguez (2009) que establecen que ambas formaciones poseen un gran potencial gasífero a pesar de haber subestimado los valores de reservas, lo que indica que los valores registrados por esta investigación muestran una importante y viable fuente de energía ubicada en estos sistemas naturales.

4.6. INFLUENCIA DEL ORIGEN EN LA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO DE GASES

Las condiciones fisicoquímicas y transformaciones para alcanzar un equilibrio en diferentes sistemas depositacionales conllevan a la formación de carbones de diferentes propiedades físicas, químicas, morfológicas y que posiblemente exhiban un comportamiento distinto durante el proceso de sorción y desorción de gases (Clayton, 1998). Los resultados obtenidos de desorción para dos carbones totales bituminosos y sus correspondientes inertinitas se muestran en figura 27. Ambos carbones fueron originados por sistemas depositacionales y edades geológicas diferentes, en donde la Formación Marcelina corresponde a carbones del Paleoceno originados en un ambiente pantanoso y la Formación Cerro Pelado son carbones formados por la acumulación en un ambiente depositacional tipo delta durante el Eoceno (González de Juana, 1980).

Hunt (1991) establece que la materia orgánica precursora de ambientes sedimentarios pantanosos es similar a la que origina querógeno tipo II, mientras que sistemas deltaicos origina carbones con una menor relación H/C o querógeno III debido a que existe una mayor difusión de oxígeno. Debido a que el potencial generador tiene una estrecha relación con el contenido de hidrógeno en la materia orgánica precursora, se espera que sean aquellos carbones de origen pantanoso los de mayor contenido de gases generados y almacenados, lo cual no es un reflejo de lo obtenido en esta investigación. Inicialmente los carbones originados en cuencas de depositación con una mayor disponibilidad de oxígeno exhiben una menor proporción de macerales del grupo de la inertinita, producto de tejidos vegetales carbonizados y oxidados (O'Keefe *et al.*, 2013) y a su vez presentan tanto en carbón total como en inertinita mayores volúmenes de gas desorbido durante todo el calentamiento.

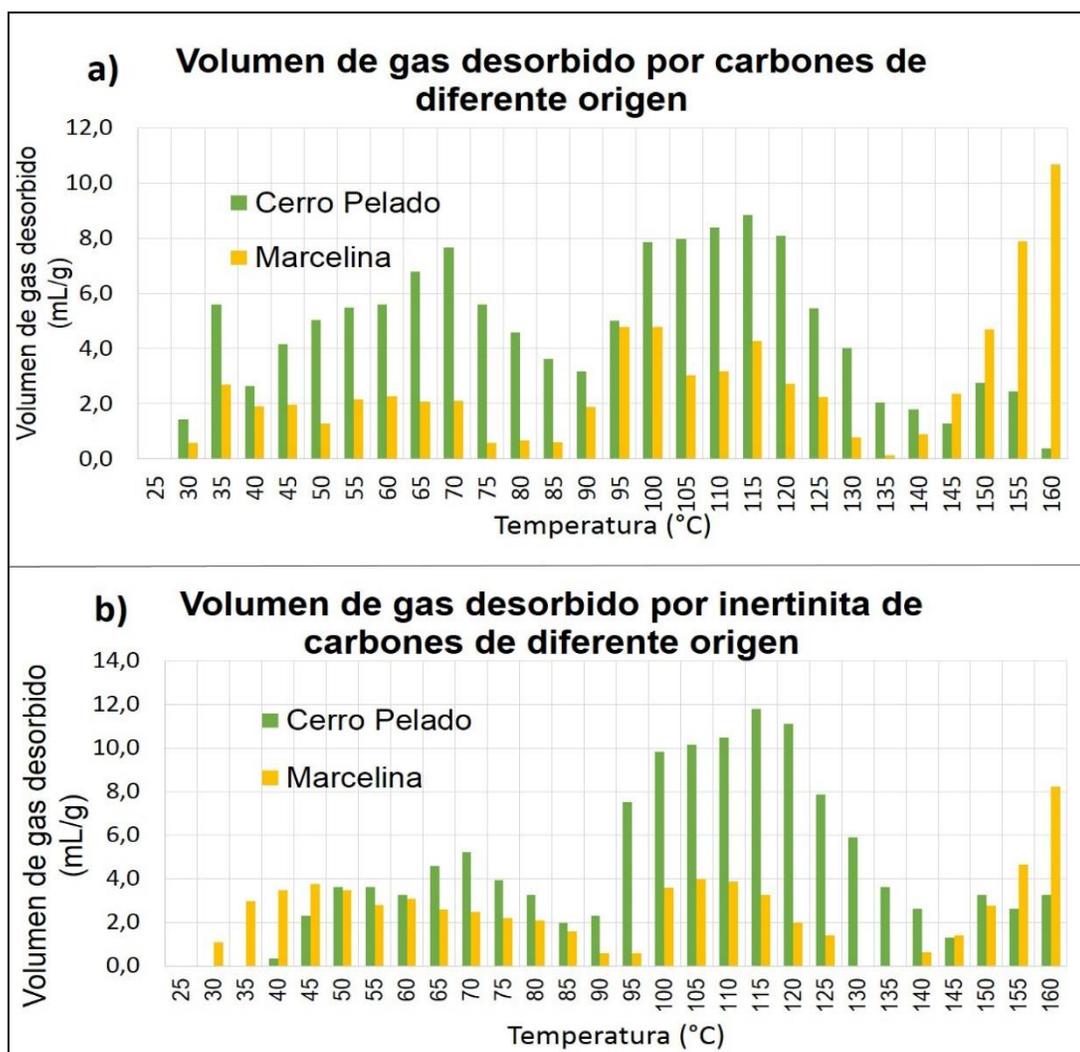


Figura 28. Volumen de gas desorbido por carbón e inertinita de diferente origen y rango equivalente (Formación Marcelina y Formación Cerro Pelado).

Como se mencionó anteriormente, el rango solamente no es un parámetro que permita determinar el grado de almacenamiento de gases en carbón, por ello resulta necesario estudiar otros parámetros, como el origen. La diferencia de desorción máxima de gases es de 6,8 mL/g más para el carbón bituminoso de origen deltaico del Eoceno (Formación Cerro Pelado) respecto al de origen pantanoso del Paleoceno (Formación Marcelina). Dichas diferencias en los almacenamientos para carbones de mismo grado evolutivo va a depender del sistema depositacional que lo genera. Ambos sistemas depositacionales son de

edades geológicas diferentes y corresponden a ambientes sedimentarios con condiciones climáticas (temperatura y humedad) contrastantes y por ende la productividad primaria, disponibilidad de nutrientes y consecuentemente la vegetación no son similares.

Estos resultados manifiestan que para las muestras de estudio los carbones de origen transicional desorben un mayor contenido de gases que aquellos generados por acumulaciones en ambientes continentales para muestras de rango equivalentes. Ambientes con influencia marina, como es el caso del ambiente deltaico de la Formación Cerro Pelado, tienen un mayor aporte de restos vegetales más sencillos de degradar, o contenidos de liptinita tras carbonificación (Wilkins y George, 2002), lo cual se evidencia en los resultados petrográficos reportados por otros autores (Tabla 8). El contenido de liptinita aumenta la capacidad de un carbón de generar hidrocarburos y si posee macerales suficientemente porosos como vitrinita e inertinita se favorece el almacenamiento. Sin embargo, no es conveniente hacer una generalización ya que sólo se analizaron dos muestras, lo ideal es estudiar una mayor cantidad de muestras de carbones de madurez similar con cambios en las condiciones de depositación para evaluar si todas las que presenten influencia de origen marino presentan estas características.

Basándose en lo anteriormente discutido, se puede establecer que el contenido de inertinita resulta un parámetro importante, más no definitivo, en considerar al carbón como yacimiento de hidrocarburos gaseosos. El grupo de la inertinita presenta un considerable volumen de gas almacenado en su estructura porosa para todas las muestras estudiadas, lo que indica que no permanece inerte durante la retención de gas en carbón, incluso en sistemas empobrecidos en este maceral. Sin embargo, el contenido de gases en inertinita no presenta una tendencia específica en los carbones estudiados. Según sea el sistema, la inertinita puede desorber mayores, menores o similares volúmenes de gases que

el carbón total y esto es resultado de que cada manto de carbón exhibe propiedades físicas, químicas y morfológicas diferentes, producto del origen y grado de madurez.

Con la madurez el grado de almacenamiento no presenta una tendencia lineal, para carbón total o inertinita, en donde el mayor potencial se evidencia en las muestras de Formación Urumaco, Cerro Pelado y Matatere. Los valores obtenidos para cada una dependen del grado de porosidad y de la facilidad de estos para desorber o eliminar las interacciones gas-maceral y liberar los diferentes compuestos gaseosos de su estructura. Carbones con mismo grado evolutivo, por otra parte, tendrán volúmenes almacenados de acuerdo al sistema depositacional que le dio origen. Teniendo esto en cuenta los carbones húmicos con mayor influencia marina (ambientes sedimentarios transicionales) tendrán mayores capacidades de generación de gases para su posterior almacenamiento.

Todos los resultados de esta investigación concuerdan con lo establecido por diversos autores: cada carbón es único ya que depende de su composición macerálica, origen y grado evolutivo, y por tanto también serán únicas y variables sus capacidades de almacenamiento de hidrocarburos gaseosos. Dos carbones que varíen en solo uno de los tres factores estudiados exhibirán comportamientos de desorción diferentes.

5. CONCLUSIONES

- El contenido de inertinita para carbones variable, desde $0,7\pm 0,3$ % a 22 ± 2 %, ya que depende en gran medida del tipo de materia vegetal aportado durante su formación y de las condiciones de la cuenca sedimentaria.
- No existe una relación lineal en cuanto al máximo de desorción del carbón y su contenido de inertinita.
- El volumen máximo de gas desorbido por el maceral inertinita varía considerablemente entre las muestras de estudio. La desorción para cada una presenta el siguiente orden: lignito Formación Urumaco > bituminoso Formación Cerro pelado > bituminoso Formación Marcelina.
- El volumen máximo de gas desorbido por la antracita de la Formación Matatere es mayor que para las otras formaciones de estudio con $15,3\pm 0,1$ mL/g, debido a que este grado evolutivo del carbón ya pasó por los máximos de generación de gas, por vía biogénica y termogénica, aunado a su estructura poliaromática que favorece sorción de compuestos gaseosos.
- Las muestras de Formación Cerro Pelado y Marcelina permite distinguir dos grupos de gases. El más fácilmente liberado de la estructura del carbón o gas biogénico (desorbido a temperaturas menores a 95 °C), y el gas que necesita de mayor energía para ser desorbido o gas termogénico (liberado a temperaturas mayores a 95 °C).
- Formación Urumaco para carbón total e inertinita, presenta un alto volumen de gas desorbido, 6 ± 1 mL/g y $11,9\pm 0,5$ mL/g, el cual según el grado de madurez (lignito) deben corresponder a gas biogénico de etapa temprana y/o tardía. Estos máximos de desorción se evidencian a bajas temperaturas, debido a que comienza el craqueo térmico a 95 °C, favorecido por el alto contenido de materia volátil.

- El tipo de maceral en el grupo de la inertinita determinará el comportamiento de desorción de gases. La inertinita de Formación Cerro Pelado desorbe mas gases a temperaturas bajas en el rango de calentamiento, contrario a lo que ocurre con la muestra de inertinita de la Formación Marcelina.
- La capacidad de almacenamiento de carbones y su correspondiente inertinita no presentan una tendencia lineal con el aumento de la madurez. El orden de desorción presentado es: Antracita > Bituminoso Formación Cerro Pelado > Lignito > Bituminoso Formación Marcelina.
- Carbones de la Formación Marcelina formados en ambientes pantanosos a pesar de ser producto de sistemas depositacionales más antiguos y por tanto con mayor tiempo para la generación de gases, presentan un menor volumen de gas almacenado que el carbón de Formación Cerro Pelado a pesar de ser producto de sistemas deltaicos más recientes

6. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios para la obtención de la densidad de fracciones macerales en muestras de carbón clasificadas como antracita, de forma que se pueda realizar su separación por método de centrifugación por gradiente de densidad.
- Realizar análisis petrográficos y termogravimétricos para establecer pureza de fracciones macerales separadas por el método de Centrifugación por Gradiente de Densidad. Reconocer tipo de macerales involucrados (macerales reactivos y no reactivos)
- Estudiar la desorción de la vitrinita de alta densidad para carbones de diferentes rangos y origen y ver si el comportamiento obtenido por la Formación Marcelina se mantiene.
- Realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los gases desorbidos por las muestras de carbón, inertinita y vitrinita de alta y baja densidad.
- Realizar análisis isotópico a gases desorbidos a menos de 90 °C y a más de 90 °C con el fin de determinar su mecanismo de generación: biogénico y/o termogénico.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alexeev, A.D., Ulyanova, E.V; Starikov, G.P., y Kovriga, N.N. 2004. Latent methane in fossil coals. *Fuel*, 83, 1407-1411

Alpern, B., Lemos de Sousa, M.J., y Flores, D. 1989. A progress report on the Alpern Coal Classification. *International Journal of Coal Geology*, 13, 1-19

ASTM 3173-11. 2013. *American Society for Testing and Materials*. Standard Test method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke

ASTM 3173-12. 2013. *American Society for Testing and Materials*. Standard Test method for Ash in the Analysis Sample of Cokefrom Coal

ASTM 3175-02. 2002. *American Society for Testing and Materials*. Standard Test method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke

Bastianoni, A. 2017. Influencia de la composición maceral de carbones de la Cuenca occidental de Venezuela sobre su capacidad de sorción de hidrocarburos gaseosos. Trabajo de ascenso. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela

Behar, F., Vandenbroucke, M., Teerman, S., Hatcher, P., Leblond, C. y Lerat, O. 1995. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen. *Chemical Geology*, 126: 247-260

Bend, S. 1992. The origin, formation and petrographic composition of coal. *Fuel*, 71, 851-870

Berbesi, L. 2008. *Evaluación de los gases asociados al carbón de Guasare (Formación Marcelina, Paleoceno) y sus concentrados macerales*. Trabajo

Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Caracas. 92 p

Berbesi, L.A., Márquez, G., Martínez, M., y Requena, A. 2009. Evaluating the gas content of coals and isolated maceral concentrates from the Paleocene Guasare Coalfield, Venezuela. *Applied Geochemistry*, 24, 1817-1824

Bustin, R.M. y Clarkson, C.R. 1998. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content. *International Journal of Coal Geology* 38, 3–26.

Cai, Y., Liu, D., Liu, Z., Zhou, Y., y Che, Y. 2016. Evolution of pore structure, submaceral composition and produced gases of two Chinese coals during thermal treatment. *Fuel Processing Technology* 156, 298-309

Canónico, U., 2002. Evaluación de la capacidad de generación de gas de carbones del occidente de Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 88 p.

Chalmers, G., y Bustin, R., 2007. On the effects of petrographic composition on coalbed methane sorption. *International Journal of Coal Geology*, 69, 288-304

Chattaraj, S., Mohanty, D., Kumar, T., y Halder, G. 2016. Thermodynamics, kinetics and modeling of sorption behavior of coalbed methane – a review. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, 16, 14-33

Chatterjee, R., y Paul, S. 2013. Classification of coal seams for coal bed methane exploitation in central part of Jharia coalfield, India – A statistical approach. *Fuel*, 111, 20-29

Clayton, J. 1998. Geochemistry of coalbed gas. A review. *International Journal of Coal Geology*, 35, 159-173

Clarkson, C.R., Bustin, R.M., 1999. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modelling study: Isotherms and pore volume distributions. *Fuel*, 78 (11), 1333-1344.

Crosdale, P. 2002. Controls on methane sorption capacity of Indian coals. *AAPG Bulletin*, 86 (2): 201-212

Crosdale, P., Beamish, B., y Valix, M. 1998. Coalbed methane sorption related to coal composition. *International Journal of Coal Geology*, 35, 147-158

Diamond, W.P., y Schatzel, S.J. 1998. Measuring the gas content of coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 35, 311-331

Dong, J., Cheng, Y., Jin, Kan., Zhang, H., Liu, Q., Jiang, J., y Hu, B. 2017. Effects of diffusion and suction negative pressure on coalbed methane extraction and a new measure to increase the methane utilization rate. *Fuel*, 197, 70-81

Dyrkacz, G y Bloomquist, C. 1992. Use of continuous flow centrifugation techniques for coal maceral separation. *Energy&Fuels*, 6, 357-374

Dyrkacz, G., Bloomquist, C. y Horwits, P. 1982. Laboratory scale separation of coal macerals. *Separation Science and Technology*, 16 (10), 1571-1588

Dyrkacz, G., Bloomquist, C. y Ruscic, L. 1984. Chemical variations in coal macerals separated by density gradient centrifugation. *Fuel*, 63, 1166,1172

Dyrkacz, G., y Horwits, P. 1980. Separation of coal macerals. *Fuel*, 61, 1403-1408

Dzou, L.I.P., Noble, R. A., y Senftle, J.T. 1995. Maturation effects on absolute biomarker concentration in suite of coals and associated vitrinite concentrates. *Organic Geochemistry*, 23 (7), 681-697

Escobar, M. y Martínez, M. 1993. Los depósitos de carbón en Venezuela. *INTERCIENCIA* 18(5), 224-229

Escobar, M., Alciaturi, C. y Martínez, M. 2000. Metano en mantos de carbón mineral (coalbed methane). Nueva fuente de gas en Venezuela. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química* 23(1), 19-23

Estéves, I. 1997. Caracterización geoquímica de carbones del estado Lara. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Caracas. 101 p

Estéves, I y Martínez, M. 1997. El origen del carbón. Consideraciones generales acerca del proceso de formación. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*, 20 (2), 3-6

Estévez, I., Martínez, M., Escobar, M., Márquez, G., Moreno, O., Ruggiero, A., y Fortes, J.C. 2013. Characterization of Physicochemically Abnormal Coals in the Matatere Formation (Cerro Saroche National Park, Venezuela). *Energy sources*, 35, 1241-1248

Ettinger, I. Eremin, I. Zimakov, B., y Yanovskaya, M. 1966. Natural factors influencing coal sorption properties: petrography and the sorption properties of coal. *Fuel*, 45, 267-275

Faramawy, S., Zaki, T., y Sakr, A.A. 2016. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 34-54

Faiz, M., Saghafi, A., Sherwood, N., y Wan, I. 2007. The influence of petrological properties and burial history on coal seam methane reservoir characterization, Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 70, 193-208

Feng, Q., Zhang, J., Zhang, X., Shu, C., Wen, S., Wang, S., y Li J. 2013. The use of alternating conditional expectation to predict methane sorption capacity on coal. *International Journal of Coal Geology*, 121, 137-147

Flores, R. M. (1998). Coalbed methane: From hazard to resource. *International Journal of Coal Geology*, 35, 3-26

Gerami, A., Monstaghimi, P., Armstrong, R.T., Zamani, A., y Warkiani, M.E. 2016. A microfluidic framework for studying relative permeability in coal. *International Journal of Coal Geology*, 159, 183-193

González de Juana, C., Piccard, X. y Pimentel, N. 1980. Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas. Tomo II. Ediciones Foninves. 1001p.

Gürdal, G., y Yalçın, M.N. 2000. Gas adsorption capacity of carboniferous coals in the Zonguldak basin (NW Turkey) and its controlling factors. *Fuel*, 79, 1913-1924

Hackley, P. y Martinez, M. 2006. Organic petrology of Paleocene Marcelina Formation coals, Paso Diablo Mine, western Venezuela: tectonic controls on coal type. *International Journal of Coal Geology*, 71, 505-526

Hemza, P., Sivek, M., y Jirásek, J. 2009. Factors influencing the methane content of coal beds of the Czech part of the upper Silesian Coal Basin, Czech Republic. *International Journal of Coal Geology*, 79, 23-39

Hildenbrand, A., Kroos, B.M., Busch, A., y Gaschnitz, R. 2005. Evolution of methane sorption capacity of coal seam as a function of burial history-a case study from the Campine Basin, NE Belgium. *International Journal of Coal Geology*, 66, 179-203

Hou, H., Shao, L., Li, Y., Li, Z., Wang, S., Zhang, W., y Wang, X. 2016. Influence of coal petrology on methane adsorption capacity of the Middle Jurassic coal in the Yuqia Coalfield, northern Qaidam Basin, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 149, 218-227

Hower, J.C., y Gayer, R.A. 2002. Mechanisms of coal metamorphism: case studies from Paleozoic coalfields. *International Journal of Coal Geology*, 50, 215-245

Hunt, J. 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*. Second Edition. W.H. Freeman and Company. 743 pp.

International Committee for Coal and Organic Petrology. (ICCP). 2001. The new inertinite classification. *Fuel*, 80, 459-471

Kalaitzidis, S., Karapanagioti, H., Christanis, K., Bouzinos, A. y Iliopoulou, E. 2006. Evaluation of peat and lignite phenanthrene sorption properties in relation to coal petrography: The impact of inertinita. *International Journal of Coal Geology*, 68, 30-38

Kędzior, S. 2015. Methane contents and coal-rank variability in the Upper Silesian Coal Basin, Poland. *International Journal of Coal Geology*, 139, 152-164

Keshavarz, A., Sakurovs, R., Grigore, M., y Syyafzadeh, M. 2017. Effect of maceral composition and coal rank on gas diffusion in Australian coals. *International Journal of Coal Geology*, 173, 65-75

Killops, S y Killops, V., 2005. An Introduction to Organic Geochemistry. Blackwell Publishing. Cornwall, UK and John Wiley & Sons. New York. 392 p.

Kim, A., 1973. Estimating methane content of bituminous coalbeds from adsorption data. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines. Report of investigation 8425.

Kopp, O., Bennett, M., y Clark, C. 2000. Volatiles lost during coalification. *International Journal of Coal Geology*, 44, 69-84

Kumar, H., Mishra, S., Mishra, M.K., y Parida, A. 2015. Petrographical Characteristics of Bituminous Coal from Jharia Coalfield India: It's Implication on Coal Bed Methane Potentiality. *Procedia and Planetary Science*, 11, 38-48

Laubach, S.E., Marret, R.A., Olson, J.E., y Scott, A.R. 1998. Characteristics and origins of coal cleat: A review. *International Journal of Coal Geology*, 35, 175-207

Laxminarayana, C., y Crosdale, P. 1999. Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals. *International Journal of Coal Geology*, 40, 309-325

Li, Y., Cao, D., Wu, P., Niu, X., y Zhang, Y. 2016. Variation in maceral composition and gas content with vitrinite reflectance in bituminous coal of the eastern Ordos basin. China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 149, 114-125

Lingling, Q., Xu, T., Zhaofeng, W., y Xinshan, P. 2017. Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach. *International Journal of Mining Science and Technology*, 27, 371-377

Liu, A., Fu, X., Wang, K., An, H., y Wang, G. 2013. Investigation of coalbed methane potential in low-rank coal reservoirs—free and soluble gas content. *Fuel*, 112, 14-22

Lv, D., Wang, D., Li, Z., Liu, H., y Li, Y. 2016. Depositional environment, sequence stratigraphy and sedimentary mineralization mechanism in the coal bed and oil shale bearing succession: A case from the Paleogene Huangxian Basin of China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 148, 35-51

Macuda, J., Nodzenski, A., Wangner, M., y Zawisza, L. 2011. Sorption of methane on lignite from Polish deposits. *International Journal of Coal Geology*, 87, 41-48

Malumbazo, n., Wagner, N.J. y Bunt, J.R. 2012. The petrographic determination of reactivity differences of two South African inertinite-rich lump coals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 139-146

Martínez, M. 1992. Efectos de la meteorización del carbón sobre algunos parámetros geoquímicos. Trabajo de ascenso. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela

Marzec, A. 1986. Macromolecular and molecular model of coal structure. *Fuel Processing Technology* 14, 39-46

Mastalerz, M., y Bustin, M. 1993. Variation in elemental composition of macerals; an example of the application of electron microprobe to coal studies. *International Journal of Coal Petrology*, 22, 83-99

Mastalerz, M., Gluskoter, H., y Rupp, J. 2004. Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA. *International Journal of Coal Petrology*, 60, 43-55

Mathews, J.P., y Chaffe, A.L. 2012. The molecular representation of coal – A review. *Fuel*, 96, 1-14

Meissner, F. 1984. Cretaceous and lower tertiary coals as sources for gas accumulations in the rocky mountain area in hydrocarbon source rocks of the greater and clayton. *Rocky Mountain Association of Geologists, Symposium*, 401-431.

Meng, L., y Li, Z. 2016. Experimental study on diffusion property of methane gas in coal and its influencing factors. *Fuel*, 1985, 219-228

Misch, D., Gross, D., Huang, Q., Zaccarini, F., y Sachsenhofer, R.F. 2015. Light and trace element composition of Carboniferous coals from the Donets Basin (Ukraine): An electron microprobe study. *International Journal of Coal Geology*, 168, 108-118

Moore, T. 2012. Coalbed methane: a review. *International Journal of Coal Geology*, 101, 36-81

Mohanty, M.M., y Pal, B.K. 2017. Sorption behavior of coal for implication in coalbed methane an overview. *International Journal of Mining Science and Technology*, 27, 307-314

Mosher, K., He, J., Liu, Y., Rupp, E., y Wilcox, J. 2013. Molecular simulation of methane in micro and mesoporous carbons with application to coal and gas shale systems. *International Journal of Coal Geology*, 109-110, 36-44

O' Keefe, J., Bechtel, A., Christanis, K., Dai, S., DiMichele, W.A., Eble, C.f., Esterle, J.S., Mastalerz, M., Raymond, A.L., Valentim, B.V., Wagner, N.J., Ward, C.R., y Hower, J.C. 2013. On the fundamental difference between coal rank and coal type. *International Journal of Coal Geology*, 118, 58–87

Oduber, F. 2013. Caracterización geoquímica de las sustancias húmicas extraídas de lignitos de la Formación Urumaco, estado Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Caracas. 99 p.

Peraza, A. 2008. Estudio termogravimétrico y espectroscópico de los macerales separados de carbones de Guasare (Formación Marcelina, Paleoceno). Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Caracas. 91 p.

Pophare, A.M., y Varade, A.M. 2004. Coal Bed Methane Exploration: A case Study from Sawang Colliery, East Bokaro Coalfield, Jharkhand, India. Gondwana Geological Magazine, 19 (1), 37-55

Quintero, K. 2005. Geoquímica orgánica de los carbones del yacimiento Paso Diablo (Formación Marcelina, Paleoceno), estado Zulia. Venezuela. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Caracas. 91 p.

Reategui, K. 2008. Movilización de especies químicas orgánicas e inorgánicas por lixiviación del carbón en distintos estados de madurez. Tesis Doctoral. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 177 p.

Rodríguez, M.E. 2009. Evaluación de la capacidad de sorción de metano y otros hidrocarburos, por los carbones de la Formación Cerro Pelado (Mioceno Temprano), Edo. Falcón. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 87 p.

Salmachi, A., Rajabi, M., Reynold, P., Yarmohammadtooski, Z., y Wainman, C. 2016. The effect of magmatic intrusions on coalbed methane reservoir

characteristics: A case study from the Hoskissons coalbed, Gunnedah Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 165, 278-289

Saxby, J., y Shibaoka, M. 1986. Coal and coal macerals as source rocks for oil and gas. *Applied Geochemistry*, 2, 25-36

Schopf, J. 1956. A definition of coal. *Economic geology*, 51 (6), 521-527

Scott, A. 2002. Coal petrology and the origin of coal macerals: a way ahead?. *International Journal of Coal Geology*, 50, 119-134

Sen, S., Naskar, S., y Das, S. 2016. Discussion on the concepts in paleoenvironmental reconstruction from coal macerals and petrographic indices. *Marine and Petroleum Geology*, 79, 371-391

Singh, P.K., Singh, V.K., Rajak, P.K., Sigh, M.P., Naik, A.S., Raju, S.V. y Mohanty, D. 2015. Eocene lignites from Cambay basin, Western India: An excellent source of hydrocarbon. *Geoscience Frontiers*, 7(5), 811-819

Stolper, D.A., Martini, A.M., Clog, M., Douglas, P.M., Shusta, S.S., Valentine, D.L., Sessions, A.L. y Eiler, J.M. 2015. Distinguishing and understanding thermogenic and biogenic sources of methane using multiply substituted isotopologues. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 161, 219-247

Strapoç, D., Mastalerz, M., Dawson, K., Macalady, M., Callaghan, A.V., Wawrik, B., Turich, C., y Ashby, M. 2011. Biogeochemistry of Microbial Coal-Bed Methane. *The Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39, 617-656

Suarez-Ruiz, I., Flores, D., Mendonca, J.G., y Hackley, P.C. 2012. Review of the applications of organic petrology: Part 1, geological applications. *International Journal of Coal Geology*, 99, 54-112

Taulbee, D., Poe, S., Roble, T. y Keogh, B. 1989. Density gradient centrifugation, separation and characterization of maceral groups from a mixed maceral bituminous coal. *Energy and fuels*, 3: 662-670

Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., y Robert, P., 1998. *Organic Petrology*. Gebruder Borntraeger, Berlin.

Teichmüller, M. 1989. The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology. *International Journal of Coal Geology*, 12, 1-87

Thomas, J.J., y Damberger, H.H. 1976. Internal Surface Area, Moisture content, and porosity of Illinois Coals: Variations with Coal Rank. *Illinois State Geological Survey*, 493, 1-36

Tissot, B. y Welte, H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Second Edition. Springer-Verlag, 699 pp.

Towler, B., Firouzi, M., Unterschultz, J., Rifkin, W., Garnett, A., Schultz, H., Esterle, J., Tyson, S., y Witt, K. 2016. An overview of the coal seam gas developments in Queensland. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 31, 249-271

Utescher, T. y Mosbrugger, V. 2007. Eocene vegetation patterns reconstructed from plant diversity – a global perspective. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 247, 243-271

Valencia, L.E. 2007. Estudio quimioestratigráfico de la sección inferior de la Formación Urumaco (Mioceno Tardío), cuenca Central de Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 165 p

Ward, C.R. 1984. Coal geology and coal technology. Blackwell Scientific Publications. Melbourne, Oxford, London, Edinburgh, Boston. 345 p.

Whiticar, M., Faber, E. y Schoell, M. 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation. Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 693-709

Wilkins, W.T., y George, S.C. 2000. Coal as a source rock for oil: a review. *International Journal of Coal Geology*, 50, 317-361

Xiangchung, X., Baisheng, N., Ruming, Z., y Leilei, C. 2012. Experiment of gas diffusion and its diffusion mechanism in coal. *International Journal of Mining Science and Technology*, 22, 885-889

Yi, L., Feng, J., Qin, Y. y Li, W. 2017. Prediction of elemental composition of coal using proximate analysis. *Fuel*, 193, 315-321

Zhang, R. y Liu, S. 2017. Experimental and theoretical characterization of methane and CO₂ sorption hysteresis in coals based on Langmuir desorption. *International Journal of Coal Geology*, 179, 49-60

Zhao, J., Xu, H., Tang, D., Mathews, J.P., Li, S. y Tao, S. (2016) Coal seam porosity and fracture heterogeneity of macrolithotypes in the Hancheng Block, eastern margin, Ordos Basin, China. *International Journal of Coal Geology*, 159, 18-29

Zhou, S., Liu, D., Cai, Y., y Yao, Y. (2017). Effects of the coalification jump on the petrophysical properties of lignite, subbituminous and high-volatile bituminous coals. *Fuel*, 199, 219-228

8. APENDICES

Apéndice 1. Análisis inmediatos

Tabla 12. Determinaciones de Humedad para las muestras de estudio

Formación	Replica 1 (%)	Replica 2 (%)	Replica 3 (%)	Promedio (%)	Desviación Estandar (%)
Urumaco	5,7	5,3	5,5	5,5	0,2
Cerro Pelado	2,6	2,4	2,4	2,5	0,1
Marcelina	2,7	-	2,5	2,6	0,2
Matatere	4,0	3,8	3,7	3,8	0,1
Río Frío	-	6,9	6,8	6,9	0,1

Tabla 13. Determinaciones de Cenizas para las muestras de estudio

Formación	Replica 1 (%)	Replica 2 (%)	Replica 3 (%)	Promedio (%)	Desviación Estandar (%)
Urumaco	5,14	5,08	5,08	5,10	0,03
Cerro Pelado	2,29	2,35	2,20	2,28	0,07
Marcelina	8,43	8,40	8,40	8,41	0,01
Matatere	18,86	19,22	19,30	19,13	0,23
Río Frío	0,16	0,49	0,37	0,34	0,16

Tabla 14. Determinaciones de Materia Volátil para las muestras de estudio

Formación	Replica 1 (%)	Replica 2 (%)	Replica 3 (%)	Promedio (%)	Desviación Estandar (%)
Urumaco	42,3	43,4	44,8	43,5	1,3
Cerro Pelado	46,4	49,0	48,8	47,9	1,3
Marcelina	40,4	38,7	38,3	39,1	1,1
Matatere	27,8	28,5	28,3	28,3	0,4
Río Frío	14,4	14,1	13,0	13,9	0,7

Tabla 15. Determinación de Carbono fijo para las muestras de estudio

Formación	Replica 1 (%)	Replica 2 (%)	Replica 3 (%)	Promedio (%)	Desviación Estandar(%)
Urumaco	46,9	46,1	44,7	45,9	1,1
Cerro Pelado	48,8	46,2	46,6	47,2	1,4
Marcelina	48,4	-	50,8	49,6	1,7
Matatere	49,4	48,5	48,5	48,8	0,5
Río Frío	-	78,5	79,8	79,1	0,9

Apéndice 2.

Separación mediante centrifugación por gradiente de densidad

Tabla 16. Separación de inertinita de Formación Urumaco mediante CGD

Replica	Masa de Carbón inicial (g) $\pm 0,001$	Fracción obtenida	Densidad Solución (g/mL) $\pm 0,014$	Masa obtenida (g) $\pm 0,00001$	Porcentaje en peso de fracción $\pm 0,1\%$	Perdida en masa (g) $\pm 0,00001$	%perdida $\pm 0,1\%$
A	18,001	mineral	1,551	0,22047	1,2	0,20978	1,2
B	18,026		1,551	0,18709	1,0	0,19158	1,1
A	18,001	Mineral + inertinita	1,458	0,51364	2,9	0,11294	0,6
B	18,026		1,458	0,82215	4,6	0,11057	0,6
A	18,001	inertinita	1,345	2,37921	20,1	0,14689	0,8
B	18,026		1,345	2,88853	22,8	0,14155	0,8

Tabla 17. Separación de inertinita de Formación Marcelina mediante CGD

Replica	Masa de Carbón inicial (g) ±0,001	Fracción obtenida	Densidad Solución (g/mL) ±0,014	Masa obtenida (g) ±0,00001	Porcentaje en peso de fracción ±0,1%	Perdida en masa (g) ±0,00001	%perdida ±0,1%
A	18,016	mineral	1,556	0,34459	1,91	0,22626	1,26
B	18,041		1,556	0,34459	1,91	0,07235	0,40
A	18,016	mineral + inertinita	1,445	0,31014	1,72	0,31311	1,74
B	18,041		1,445	0,42288	2,34	0,09184	0,51
A	18,016	inertinita	1,345	1,17545	6,52	0,15315	0,85
B	18,041		1,345	1,17621	6,52	0,14086	0,78
A	18,016	Vitrinitas alta densidad	1,282	5,69078	31,59	0,15582	0,86
B	18,041		1,282	5,67964	31,48	0,14912	0,83
A	18,016	Vitrinitas baja densidad	1,24	10,25377	56,91		
B	18,041		1,24	10,5087	58,25		
A	18,016	Liptinitas	1,24	0,08922	0,50		
B	18,041		1,24	0,10051	0,56		

Tabla 18. Separación de inertinita de Formación Cerro Pelado mediante CGD

Replica	Masa de Carbón inicial (g) ±0,001	Fracción obtenida	Densidad Solución (g/mL) ±0,014	Masa obtenida (g) ±0,00001	Porcentaje en peso de fracción ±0,14%	Perdida en masa (g) ±0,00001	%perdida ±0,1%
A	17,969	Mineral	1,544	0,25308	1,4	0,12525	0,7
B	18,046		1,544	0,14678	0,8	0,13965	0,8
C	18,060		1,54	0,34908	1,9	0,16251	0,9
D	18,400		1,54	0,34668	1,9	0,15922	0,9
A	17,969	Mineral + inertinita	1,459	0,12394	0,8	0,14532	0,8
B	18,046		1,459	0,08904	0,5	0,15327	0,9
C	18,060		1,463	0,10581	0,6	0,46378	2,6
D	18,400		1,463	0,0514	0,3	0,44696	2,4
A	17,969	inertinita	1,336	0,19695	1,1	0,14689	0,8
B	18,046		1,336	0,09686	0,5	0,14155	0,8
C	18,060		1,341	0,10528	0,6	0,08312	0,5
D	18,400		1,341	0,11893	0,7	0,04234	0,2

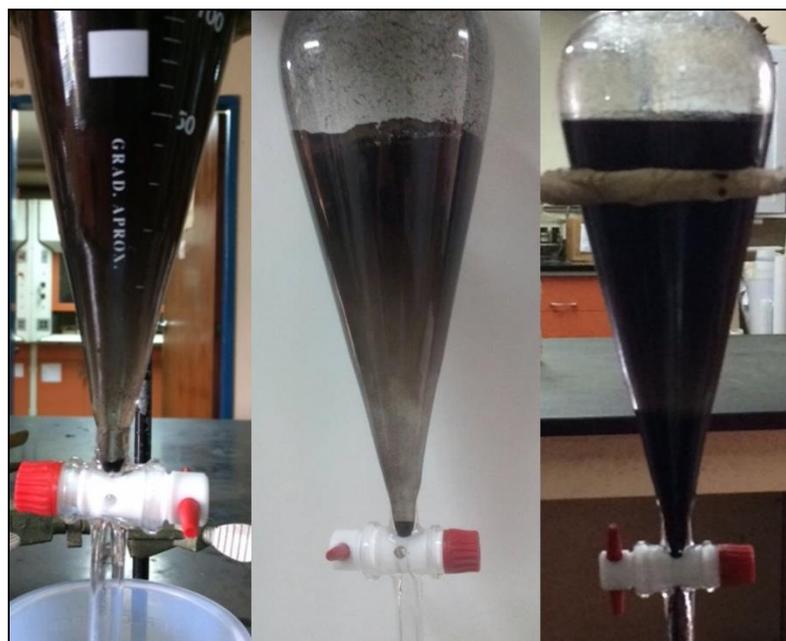


Figura 29. Separación gruesa de inertinita (fracción depositada). Izquierda: Formación Cerro Pelado. Centro: Formación Marcelina. Derecha: Formación Urumaco



Figura 30. Separación tras centrifugación. Izquierda: Fracción depositada inertinita de Formación Marcelina. Derecha: No se observa claramente la separación, casi todo el material se deposita al intentar separar carbón de la Formación Matatere

Apéndice 3. Datos petrográficos de las muestras de estudio

Tabla 19. Análisis petrográficos de muestras de carbón de la Formación Marcelina. (Hackley y Martínez, 2005)

Formación Marcelina (muestra)	Mineral (%)	Inertinita (%)	Vitrinita (%)	Liptinita (%)
VZG-002	0,6	26,0	70,8	3,2
VZG-005	0,6	10,4	88,6	1,0
VZG-006	0,4	19,4	78,0	2,6
VZG-007	0,4	19,6	77,6	2,8
VZG-008	1,8	22,0	74,6	3,4
VZG-009	2,7	18,4	78,6	3,0
VZG-010	0,5	19,2	80,0	0,8
VZG-011	0,7	22,6	75,8	1,6
VZG-013	0,6	16,6	81,4	2,0
VZG-014	0,4	20,0	78,4	1,6
VZG-016	1,2	28,8	70,4	0,8
VZG-018	8,3	1,6	96,8	1,6
VZG-019	0,8	24,8	73,2	2,0
VZG-020	0,7	28,6	69,0	2,4
VZG-021	0,5	17,0	81,2	1,8
VZG-022	0,9	2,6	95,0	2,4

Tabla 20. Análisis petrográficos de muestras de carbón de la Formación Cerro Pelado. (Canonico, 2002)

Formación Cerro Pelado	Inertinita (%)	Vitrinita (%)	Liptinita (%)
CBM-UC-1	N.D	96	4
CBM-UC-2	2	87	11
CBM-UC-3	n.d	95	5
CBM-UC-4	1	91	15
CBM-UC-5	3	91	6
CBM-UC-6	4	90	6

Apéndice 4.

Mediciones de desorción de gases

T: Temperatura de calentamiento

V_c : Volumen de gas desorbido por la muestra

V_b : Volumen de gas desorbido por el blanco de masa b

m_c : Masa de fracción a desorber

Tabla 21. Volumen de gas desorbido por blanco (cuarzo calcinado)

T (°C)	$V_{0,3}$ (mL)	$V_{0,5}$ (mL)	T (°C)	$V_{0,3}$ (mL)	$V_{0,5}$ (mL)
25	1,2	0	95	14,9	16,6
30	4,3	3,4	100	15,6	17,4
35	5,8	5,2	105	16,4	17,9
40	6,5	6,6	110	17	18,5
45	7,2	7,9	117	17,4	19
50	8	9,1	120	18,1	19,5
55	9	10	125	19,6	20
60	9,8	10,9	130	20,4	21
65	10,3	11,7	135	21,4	21,5
70	10,9	12,4	140	21,9	21,7
75	11,5	12,9	145	22,7	21,9
80	12,5	13,4	150	23,2	22,6
85	13,4	14	155	23,8	23,2
90	13,9	14,5	160	24,1	23,5

*Tabla 22. Medición de volumen de gas desorbido por carbón total Formación
Urumaco*

	Replica 1		Replica 2		Replica 3		Promedio
Masa a desorber ±0,0001 g	0,4975		0,5084		0,4991		
T (°C)	V (mL)	(V _c -V _b)/m _c (mL/g)	V (mL)	(V _c -V _{0,5})/m _c (mL/g)	V (mL)	(V _c -V _{0,5})/m _c (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0,0	0,0	0	0,0	0	0,0	0
30	0,8	-5,2	3,3	-0,2	1,4	-4,0	0
35	3,5	-3,4	5,2	0,0	3,7	-3,0	0
40	6,4	-0,4	7	0,8	6,7	0,2	0,5
45	9,3	2,8	9,1	2,4	8,4	1,0	2,1
50	10,5	2,8	10,3	2,4	9,5	0,8	2,0
55	11,5	3,0	10,8	1,6	10,6	1,2	1,9
60	12,3	2,8	11,9	2,0	11,6	1,4	2,1
65	13	2,6	12,5	1,6	12,3	1,2	1,8
70	13,6	2,4	13,1	1,4	13,2	1,6	1,8
75	14,2	2,6	13,7	1,6	14	2,2	2,1
80	14,7	2,6	14,2	1,6	14,6	2,4	2,2
85	15,3	2,6	16,5	5,0	15,2	2,4	3,3
90	15,3	1,6	18,5	8,0	16,4	3,8	4,5
95	15,9	-1,4	19,6	6,0	18,4	3,6	4,8
100	19,5	4,2	20,4	6,0	19,4	4,0	4,8
105	20,5	5,2	21,3	6,8	20,1	4,4	5,5
110	21,5	6,0	21,8	6,6	20,7	4,4	5,7
117	22,3	6,6	22,1	6,2	21,1	4,2	5,7
120	22,8	6,6	22,4	5,8	21,3	3,6	5,4
125	23,2	6,4	22,6	5,2	21,8	3,6	5,1
130	23,5	5,0	22,8	3,6	22,4	2,8	3,8
135	23,9	4,8	23,1	3,2	23,2	3,4	3,8
140	24,3	5,2	24	4,6	24,2	5,0	5,0
145	25,0	6,2	30,5	17,2	25,5	7,2	10,2
150	27,5	9,8	31,4	17,6	27	8,8	12,1
155	31,7	17,1	32,4	18,4	28,5	10,7	15,4
160	32,2	17,5	33,4	19,8	30,4	13,9	17,1

**Tabla 23. Medición de volumen de gas desorbido por inertinita de Formación
Urumaco**

	Replica 1		Replica 2		Replica 3		Promedio
Masa a desorber ±0,0001 g	0,5016		0,5084		0,4991		
T (°C)	V (mL)	(V _c -V _{0,5})/m _c (mL/g)	V (mL)	(V _c -V _{0,5})/m _c (mL/g)	V (mL)	(V _c -V _{0,5})/m _c (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0	0,0	0	0,0	0,2	0,4	0,4
30	2	-2,8	4,4	2,0	3,5	12,5	7,2
35	4,5	-1,4	7,7	4,9	6,4	15,5	10,2
40	7,8	2,4	9,5	5,7	8,9	12,9	7,0
45	10,1	4,4	11	6,1	11	13,1	7,9
50	10,8	3,4	12,4	6,5	12,5	18,1	9,3
55	11,4	2,8	13,4	6,7	13	20,3	9,9
60	12,1	2,4	14,3	6,7	14,1	23,3	10,8
65	12,5	1,6	14,9	6,3	14,6	25,8	11,3
70	12,9	1,0	15,3	5,7	15	27,8	11,5
75	13,6	1,4	15,5	5,1	15,5	28,0	11,5
80	13,8	0,8	16	5,1	15,9	30,0	12,0
85	14,5	1,0	16,3	4,5	16,1	30,0	11,9
90	17,2	5,4	16,7	4,4	16,5	22,1	10,6
95	18,3	3,4	20	6,7	16,8	26,6	12,3
100	19,2	3,6	23,6	12,3	17	26,6	14,2
105	20,2	4,6	24,7	13,5	22,2	35,0	17,7
110	21,2	5,4	25,7	14,2	23,9	36,8	18,8
117	22	6,0	26,5	14,8	24,9	37,6	19,5
120	22,6	6,2	27,5	15,8	25,9	39,2	20,4
125	23,2	6,4	28,5	16,8	25,9	38,8	20,7
130	23,6	5,2	29,8	17,4	27,9	45,1	22,6
135	24,4	5,8	30,5	17,8	29	46,1	23,2
140	25,6	7,8	31	18,4	30,6	45,4	23,8
145	32,3	20,7	32	20,0	31	20,4	20,4
150	33,5	21,7	33,5	21,6	32,1	20,6	21,3
155	34,5	22,5	34,2	21,8	33,5	21,8	22,0
160	36	24,9	35,4	23,5	34,8	19,6	22,7

**Tabla 24. Medición de volumen de gas desorbido por carbón total Formación
Cerro Pelado**

	Replica 1		Replica 2		Replica 3		Promedio
Masa a desorber ±0,0001 g	0,3018		0,3027		0,3099		
T (°C)	V (mL)	(V _c -V _{0,3})/m _c (mL/g)	V (mL)	(V _c -V _{0,3})/m _c (mL/g)	V (mL)	(V _c -V _{0,3})/m _c (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0	-4,0	0	0,0	0	-3,9	0,0
30	1,1	-10,6	5,1	13,5	1	-10,6	1,4
35	4,4	-4,6	6,5	5,6	4,8	-3,2	5,6
40	7	1,7	8,4	5,9	6,6	0,3	2,6
45	8,7	5,0	9,5	5,3	7,9	2,3	4,2
50	10	6,6	10,6	5,0	9,1	3,5	5,0
55	10,6	5,3	12,4	7,6	10,1	3,5	5,5
60	11,7	6,3	13	7,3	10,8	3,2	5,6
65	12,6	7,6	14,2	8,3	11,7	4,5	6,8
70	13,2	7,6	15,6	10,2	12,5	5,2	7,7
75	13,7	7,3	14,4	5,6	12,7	3,9	5,6
80	14,3	6,0	14,9	4,6	13,5	3,2	4,6
85	14,8	4,6	15,3	4,3	14	1,9	3,6
90	15,2	4,3	15,5	3,0	14,6	2,3	3,2
95	15,7	2,7	18,7	5,0	17,2	7,4	5,0
100	18,6	9,9	19,8	4,0	18,6	9,7	7,9
105	19,4	9,9	20,7	4,0	19,5	10,0	8,0
110	20,3	10,9	21,4	4,0	20,2	10,3	8,4
117	21	11,9	21,9	3,0	21	11,6	8,8
120	21,4	10,9	22,2	2,3	21,5	11,0	8,1
125	21,8	7,3	22,4	1,3	22	7,7	5,5
130	22	5,3	22,5	1,0	22,2	5,8	4,0
135	22,2	2,7	22,5	0,0	22,5	3,5	2,1
140	22,2	1,0	22,6	-0,3	22,7	2,6	1,8
145	22,5	-0,7	22,6	-1,7	23,1	1,3	1,3
150	23,9	2,3	22,6	-5,3	24,2	3,2	2,8
155	24,5	2,3	22,9	-5,6	24,6	2,6	2,5
160	25	3,0	22,9	-7,3	25,1	3,2	0,4

Tabla 25. Medición de volumen de gas desorbido por inertinita de Formación

Cerro Pelado

	Replica 1	
Masa a desorber $\pm 0,0001$ g	0,3056	
T (°C)	V (mL)	$(V_c - V_{0,3})/m_c$ (mL/g)
25	0	0
30	1	0,0
35	4,8	0,0
40	6,6	0,3
45	7,9	2,3
50	9,1	3,6
55	10,1	3,6
60	10,8	3,3
65	11,7	4,6
70	12,5	5,2
75	12,7	3,9
80	13,5	3,3
85	14	2,0
90	14,6	2,3
95	17,2	7,5
100	18,6	9,8
105	19,5	10,1
110	20,2	10,5
117	21	11,8
120	21,5	11,1
125	22	7,9
130	22,2	5,9
135	22,5	3,6
140	22,7	2,6
145	23,1	1,3
150	24,2	3,3
155	24,6	2,6
160	25,1	3,3

**Tabla 26. Medición de volumen de gas desorbido por carbón total de Formación
Marcelina**

	Replica 1		Replica 2		Replica 3		Promedio
Masa a desorber ±0,0001 g	0,5051		0,5010		0,5022		
T (°C)	V (mL)	(V _c -V _{0,5})/m _c (mL/g)	V (mL)	(V _c -V _{0,5})/m _c (mL/g)	V (mL)	(V _c -V _{0,5})/m _c (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4
30	3,1	-0,6	0,0	-6,8	3,7	0,6	7,2
35	6,3	2,0	3,9	-2,6	6,9	3,4	10,2
40	8,3	3,1	6,7	0,2	7,8	2,4	7,0
45	9,8	3,5	8,4	1,0	8,6	1,4	7,9
50	10,8	3,1	9,4	0,6	9,2	0,2	9,3
55	11,5	2,8	10,8	1,6	9,7	-0,6	9,9
60	12,2	2,4	12,0	2,2	10,2	-1,4	10,8
65	13,0	2,4	12,6	1,8	10,8	-1,8	11,3
70	13,6	2,2	13,4	2,0	11,1	-2,6	11,5
75	14,2	2,4	13,9	2,0	11,6	-2,6	11,5
80	14,7	2,4	14,4	2,0	12,2	-2,4	12,0
85	15,1	2,0	15,0	2,0	12,9	-2,2	11,9
90	17,7	5,9	15,1	1,2	13,8	-1,4	10,6
95	19,2	4,8	15,4	-2,4	15,0	-3,2	12,3
100	20,0	4,8	15,4	-4,0	16,4	-2,0	14,2
105	21,0	5,7	15,5	-4,8	18,1	0,4	17,7
110	21,2	5,0	17,2	-2,6	19,2	1,4	18,8
117	21,5	4,6	17,8	-2,4	21,0	4,0	19,5
120	21,6	3,9	19,8	0,6	21,4	3,8	20,4
125	21,6	2,9	20,5	1,0	21,4	2,8	20,7
130	21,4	0,7	21,0	0,0	21,8	1,6	22,6
135	21,5	0,0	21,4	-0,2	21,8	0,6	23,2
140	22,1	0,7	22,0	0,6	22,4	1,4	23,8
145	23,5	2,9	22,9	2,0	23,0	2,2	20,4
150	28,0	9,9	23,3	1,4	24,0	2,8	21,3
155	28,5	9,7	26,4	6,4	27,0	7,6	22,0
160	29,1	10,3	28,7	10,4	29,2	11,4	22,7

*Tabla 27. Medición de volumen de gas desorbido por inertinita de Formación
Marcelina*

	Replica 1		Replica 2		
Masa a desorber $\pm 0,0001$ g	0,5017		0,5067		
T (°C)	V (mL)	$(V_c - V_{0,5})/m_c$ (mL/g)	V (mL)	$(V_c - V_{0,5})/m_c$ (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0	0,0	0	0,0	0,0
30	3,9	1,0	4,0	1,2	1,1
35	6,4	2,4	7,0	3,6	3,0
40	8,1	3,0	8,6	3,9	3,5
45	9,5	3,2	10,1	4,3	3,8
50	10,6	3,0	11,1	3,9	3,5
55	11,4	2,8			2,8
60	12,3	2,8	12,6	3,4	3,1
65	13,0	2,6	13,0	2,6	2,6
70	13,8	2,8	13,5	2,2	2,5
75			14,0	2,2	2,2
80	14,4	2,0	14,5	2,2	2,1
85	14,6	1,2	15,0	2,0	1,6
90	14,8	0,6	14,8	0,6	0,6
95	14,8	-3,6	19,0	4,7	0,6
100	18,3	1,8	20,1	5,3	3,6
105	19,2	2,6	20,6	5,3	4,0
110	19,9	2,8	21,0	4,9	3,9
117	20,3	2,6	21,0	3,9	3,3
120	20,5	2,0	20,5	2,0	2,0
125	20,7	1,4	20,7	1,4	1,4
130	20,9	-0,2	20,7	-0,6	0,0
135	21,4	-0,2	20,9	-1,2	0,0
140	22,0	0,6	21,0	-1,4	0,6
145	22,6	1,4	21,5	-0,8	1,4
150	23,4	1,6	24,6	3,9	2,8
155	24,6	2,8	26,5	6,5	4,7
160	28,5	9,8	27,0	6,7	8,2

**Tabla 28. Medición de volumen de gas desorbido por vitrinita de alta densidad
Formación Marcelina**

	Replica 1		Replica 2		
Masa a desorber $\pm 0,0001$ g	0,5073		0,5018		
T (°C)	V (mL)	(V _c -V _{0,5})/m _c (mL/g)	V (mL)	(V _c -V _{0,5})/m _c (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0	0	0	0	0
30	5,7	4,5	3,2	-0,4	4,5
35	7,1	3,7	6,8	3,2	3,5
40	8,3	3,4	8,4	3,6	3,5
45	9,3	2,8	9,2	2,6	2,7
50	10,1	2,0	11,5	4,8	3,4
55	10,9	1,8	11,9	3,8	2,8
60	11,6	1,4	12,5	3,2	2,3
65	12,3	1,2	13,2	3,0	2,1
70	13	1,2	14	3,2	2,2
75	13,4	1,0	15,1	4,4	2,7
80	13,9	1,0	15,3	3,8	2,4
85	14,5	1,0	15,5	3,0	2,0
90	16,5	3,9	16	3,0	3,5
95	18,1	3,0	17,2	1,2	2,1
100	19,1	3,4	18,3	1,8	2,6
105	19,6	3,4	19	2,2	2,8
110	19,8	2,6	19,8	2,6	2,6
117	20	2,0	19,8	1,6	1,8
120	20	1,0	20	1,0	1,0
125	20,1	0,2	20,3	0,6	0,4
130	20,4	-1,2	21	0,0	0,0
135	20,7	-1,6	22,2	1,4	1,4
140	21,4	-0,6	23,5	3,6	3,6
145	24,6	5,3	24,2	4,6	5,0
150	27,2	9,1	25,7	6,2	7,6
155	28,4	10,3	27,8	9,2	9,7
160	29,4	11,4	29	10,8	11,1

*Tabla 29. Medición de volumen de gas desorbido por Vitrinita baja en densidad
de Formación Marcelina*

	Replica 1		Replica 2		
Masa a desorber $\pm 0,0001$ g	0,5073		0,5018		
T (°C)	V (mL)	$(V_c - V_{0,5})/m_c$ (mL/g)	V (mL)	$(V_c - V_{0,5})/m_c$ (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	1,0	-4,7	1,0	-4,8	0,0
35	5,7	1,0	4,0	-2,4	1,0
40	8,2	3,2	6,7	0,2	1,7
45	9,6	3,4	9,4	3,0	3,2
50	10,6	3,0	10,1	2,0	2,5
55	11,2	2,4	11,0	2,0	2,2
60	12,0	2,2	11,9	2,0	2,1
65	12,4	1,4	12,3	1,2	1,3
70	13,5	2,2	13,0	1,2	1,7
75	14,0	2,2	13,6	1,4	1,8
80	14,3	1,8	13,9	1,0	1,4
85	14,5	1,0	14,3	0,6	0,8
90	14,7	0,4	14,6	0,2	0,3
95	15,9	-1,4	17,6	2,0	1,9
100	17,4	0,0	18,6	2,4	1,2
105	18,4	1,0	19,2	2,6	1,8
110	19,1	1,2	19,8	2,6	1,9
117	19,8	1,6	20,3	2,6	2,1
120	20,3	1,6	20,5	2,0	1,8
125	20,6	1,2	20,5	1,0	1,1
130	21,0	0,0	20,5	-1,0	0,0
135	21,2	-0,6	20,9	-1,2	0,0
140	21,6	-0,2	23,2	3,0	2,9
145	22,1	0,4	-		3,0
150	24,0	2,8	24,5	3,8	3,3
155	24,9	3,4	25,0	3,6	3,5
160	28,0	8,9	27,0	7,0	7,9

**Tabla 30. Medición de volumen de gas desorbido por carbón total de Formación
Matatere**

	Replica 1		Replica 2		Replica 3		Promedio
Masa a desorber $\pm 0,0001$ g	0,5051		0,5010		0,5022		
T (°C)	V (mL)	$(V_c - V_{0,5})/m_c$ (mL/g)	V (mL)	$(V_c - V_{0,5})/m_c$ (mL/g)	V (mL)	$(V_c - V_{0,5})/m_c$ (mL/g)	V promedio (mL/g)
25	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,0	0
30	0,6	-5,5	1,6	-5,6	1,6	-3,6	0
35	4,2	-2,0	5,8	-2,0	6,2	2,0	2
40	7,6	2,0	8,0	2,0	8,5	3,7	2,6
45	9,6	3,4	9,7	3,4	10,2	4,5	3,8
50	11,0	3,8	10,7	3,8	10,5	2,8	3,4
55	11,8	3,6	11,5	3,6	12,1	4,1	3,8
60	12,6	3,4	11,9	3,4	12,7	3,6	3,4
65	13,3	3,2	12,4	3,2	12,9	2,4	2,9
70	14,0	3,2	12,9	3,2	13,3	1,8	2,7
75	14,5	3,2	13,3	3,2	13,7	1,6	2,6
80	15,5	4,2	13,6	4,2	14,2	1,6	3,3
85	16,0	4,0	15,0	4,0	14,6	1,2	3,0
90	19,2	9,3	16,4	9,4	19,4	9,7	9,5
95	21,2	9,1	17,6	9,2	21,5	9,7	9,3
100	22,6	10,3	18,8	10,4	22,6	10,3	10,3
105	24,0	12,1	19,2	12,2	23,7	11,4	11,9
110	25,0	12,9	20,4	13,0	24,7	12,2	12,7
117	26,0	13,9	21,1	14,0	25,8	13,4	13,8
120	27,0	14,8	22,0	15,0	26,5	13,8	14,5
125	27,9	15,6	23,2	15,8	27,5	14,8	15,4
130	28,5	14,8	24,2	15,0	28,3	14,4	14,7
135	29,2	15,2	25,1	15,4	29,3	15,4	15,3
140	30,2	16,8	31,5	17,0	37,0	30,2	21,3
145	31,1	18,2	35,5	18,4	38,0	31,8	22,8
150	34,8	24,1	36,5	24,4	38,9	32,2	26,9
155	35,7	24,7	37,3	25,0	39,5	32,2	27,3
160	36,3	25,3	38,0	25,6	40,2	32,9	27,9