

**COMPARACIÓN ENTRE PIROLIZADOS DE LA FORMACIÓN LA LUNA Y  
CRUDOS DE CAMPOS DE LA CUENCA DEL VALLE MEDIO DEL  
MAGDALENA**

**IVAMA SORELLY CALLES MARTÍNEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE GEOLOGÍA  
BUCARAMANGA**

**2016**

**COMPARACIÓN ENTRE PIROLIZADOS DE LA FORMACIÓN LA LUNA Y  
CRUDOS DE CAMPO DE LA CUENCA DEL VALLE MEDIO DEL MAGDALENA.**

**IVAMA SORELLY CALLES MARTÍNEZ**

**Proyecto de Grado para optar al título de geólogo.  
Modalidad: Pasantía de investigación**

**Directora:**

**ELENA E. STASHENKO**

**Química, Ph.D.**

**Codirectores:**

**ROBERT EMILIO MÁRQUEZ ROMERO, Geólogo, M.Sc.**

**ANDRÉS FERNANDO GONZÁLEZ SUÁREZ, Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE GEOLOGÍA  
BUCARAMANGA**

**2016**

## DEDICATORIA

*A Dios que día a día me otorga la alegría de vivir.*

*A mis padres, Gloria Martínez y Jorge Calles, por su apoyo incondicional en cada paso importante de mi vida; por su amor y paciencia.*

*A mi familia, por destinarle tiempo para enseñarme nuevas cosas que me servirán para toda la vida.*

*A todos mis compañeros, por su compañía y paciencia. Especialmente a Julieth, Luz Dary, Thatiana y Juan Manuel, que me sirvieron de apoyo y me brindaron una amistad incondicional en cada uno de los pasos que di para lograr esta meta. Y a mi ángel, por brindarme su amistad, amor y apoyo durante todo este proceso*

*A los compañeros del CENIVAM, por colaborarme en cada duda e inquietud que se me presento durante este proyecto.*

**Ivama Sorelly Calles Martínez**

## **AGRADECIMIENTOS**

Expresamos sinceros agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Geología y a la escuela de Química.

La financiación de Ecopetrol S.A., Convenio Marco UIS-Ecopetrol-ICP. No. 5211794, Acuerdo de Cooperación No. 6.

Nuestra directora de proyecto, Ph.D. Elena E. Stashenko, por su inmensa dedicación y acompañamiento durante todo el proceso de desarrollo de este proyecto y nuestros codirectores Geol. M.Sc. Robert Emilio Márquez Romero y el Químico Andrés Fernando González Suárez, por su orientación.

Al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Especialmente al Químico José Domingo Medina.

Al geólogo Mauricio Andrés Vázquez Pinto.

Al Centro de Investigación en Biomoléculas-CIBIMOL, y al Centro de Cromatografía y Espectrometría de Masa, CROM-MASS, por su apoyo técnico y administrativo.

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN .....	18
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	19
2. JUSTIFICACIÓN.....	21
3. OBJETIVOS.....	22
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	22
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
4. GENERALIDADES DE LA CUENCA VALLE MEDIO DEL MAGDALENA.....	23
4.1 LOCALIZACIÓN .....	23
4.2 MARCO GEOLÓGICO REGIONAL.....	23
4.3 GEOLOGÍA ESTRUCTURAL .....	27
4.3.1 Borde Noroccidental-Zona transpresiva .....	28
4.3.2 Parte Central-Zona deformada Compresiva a Transpresiva .....	29
4.3.3 Franja Oriental-Zona de Cabalgamientos.....	29
4.4 ESTRATIGRAFÍA GENERAL .....	30
4.5 PROSPECTIVIDAD DE LA CUENCA .....	33
4.5.1 Rocas generadoras .....	33
4.5.2 Rocas reservorio .....	35
4.5.3 Rocas sello.....	36

4.5.4 Trampas.....	36
5. TÉCNICAS INSTRUMENTALES.....	38
5.1 HIDROPIRÓLISIS.....	38
5.2 FRACCIONAMIENTO SARA.....	42
5.3 CROMATOGRAFÍA DE GASES.....	44
5.4 CRUDO TOTAL ( <i>Whole oil</i> ).....	47
5.5 ANÁLISIS DE BIOMARCADORES.....	48
6. METODOLOGÍA.....	51
6.1 FASE 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	51
6.2 FASE 2: RECEPCIÓN DE MATERIAL A ANALIZAR.....	51
6.3 FASE 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	51
6.3.1 Crudo Total ( <i>Whole Oil</i> ).....	51
6.3.2 Fraccionamiento SARA.....	53
6.3.3 Análisis de biomarcadores.....	56
6.4 FASE 4: ANÁLISIS, INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS Y ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL.....	58
7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	59
7.1 MUESTRAS DE CRUDO NATURAL.....	59
7.1.1 Interpretación Geológica.....	61
7.2 COMPARACIÓN DE MUESTRAS DE CRUDOS NATURALES Y MUESTRAS DE CRUDOS EXPULSADOS MEDIANTE HIDROPIRÓLISIS Y MUESTRAS DE EXTRACTOS DE BITUMEN DE LA ROCA SOMETIDA A HIDROPIRÓLISIS.....	81

7.2.1 Madurez .....	85
7.2.2 Ambiente de depositación y condiciones oxidantes .....	88
8. CONCLUSIONES .....	103
BIBLIOGRAFÍA.....	105
ANEXOS.....	111

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Localización de la cuenca del Valle Medio del Magdalena. ....	24
Figura 2. Principales rasgos estructurales de la cuenca Valle Medio del Magdalena. ....	27
Figura 3. Columna estratigráfica de la cuenca del Valle Medio del Magdalena, con formaciones reservorio (R), formaciones sello (S) y procesos de trampas migración. ....	34
Figura 4. Reactor de hidropirólisis .....	40
Figura 5. Cromatografía líquida de elución en columna. Para obtener fracciones de compuestos saturados, aromáticos y resinas. ....	44
Figura 6. Esquema general de un cromatógrafo de gases. ....	45
Figura 7. Cromatograma de un crudo del pozo Cantagallo, obtenido por GC-FID. ....	47
Figura 8. Esquema de un cromatografo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, con analizador cuadrupolar. ....	49
Figura 9. <i>Agilent Technologies</i> 6890. GC-FID. ....	52
Figura 10. Precipitación de asfaltenos. a) Reflujo con <i>n</i> -pentano, b) Filtración c) Extracción <i>Soxhlet</i> . ....	54
Figura 11. Fraccionamiento de maltenos en pipeta <i>Pasteur</i> . ....	55
Figura 12. Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, con analizador cuadrupolar. ....	57
Figura 13. Diagrama del procedimiento experimental. ....	58
Figura 14. Diagrama de barras con los porcentajes de las fracciones obtenidas de las muestras de crudo analizadas. ....	60
Figura 15. Diagrama ternario de análisis SAR. Promedios mundiales. ....	60

Figura 16. Perfil cromatográfico para un estándar de <i>n</i> -alcanos (C <sub>8</sub> -C <sub>38</sub> y C <sub>40</sub> ), pristano y fitano. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30m x 0.32mm x 0.25µm).....	62
Figura 17. Perfil cromatográfico de la muestra de crudo ICAS 1695. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm). .....	62
Figura 18. Perfil cromatográfico de la muestra de crudo ICAS 1118. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm). .....	63
Figura 19. Perfil cromatográfico de la muestra de crudo ICAS 1158. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm). .....	63
Figura 20. Perfil cromatográfico de la muestra de crudo ICAS 1611. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm). .....	64
Figura 21. Perfil cromatográfico de la muestra de crudo ICAS 1107. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm). .....	65
Figura 22. Perfil cromatográfico de la muestra de crudo ICAS 1601. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm). .....	65
Figura 23. Gráfica de <i>n</i> -C <sub>29</sub> / <i>n</i> -C <sub>17</sub> Vs CPI, para grado de madurez y/o biodegradación de las muestras. ....	67
Figura 24. Gráfica de Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> Vs Pr/Ph, para el origen del crudo de las diferentes muestras analizadas. ....	67
Figura 25. Gráfico de las relaciones Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> Vs. Ph/ <i>n</i> -C <sub>18</sub> , para tipos de querógeno, de cada una de las seis muestras de estudio. ....	68
Figura 26. Secuencia generalizada de eliminación de los grupos moleculares seleccionados al aumentar los niveles de biodegradación. ....	70
Figura 27. Diagrama ternario de esteranos regulares.....	72
Figura 28. Gráfica % C <sub>29</sub> esteranos Vs % C <sub>27</sub> esteranos.....	73
Figura 29. Gráfica <i>n</i> -C <sub>17</sub> / <i>n</i> -C <sub>29</sub> Vs Pr/Ph. ....	73
Figura 30. Gráfica C <sub>35</sub> / C <sub>34</sub> hopanos Vs diasteranos / esteranos.....	74
Figura 31. Gráfica Ts/Tm Vs (Gam/H30)*10.....	75
Figura 32. Gráfica oleanano / C <sub>30</sub> hopanos Vs pristano / fitano. ....	76
Figura 33. Gráfica C <sub>26</sub> /C <sub>25</sub> terpanos tricíclicos Vs C <sub>19</sub> /C <sub>23</sub> terpanos tricíclicos. ....	77

Figura 34. Gráfica DBT/PHEN Vs Pr/Ph. ....	78
Figura 35. Gráfica 20S/(20S+20R) C <sub>29</sub> esteranos Vs $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C <sub>29</sub> esteranos. ....	79
Figura 36. Diagrama clúster de los datos de biomarcadores. ....	80
Figura 37. Perfil cromatográfico del crudo expulsado de hidropirólisis a 355 °C, por 48 h (CE 1216), obtenido por GC-FID. Columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25 $\mu$ m). ....	82
Figura 38. Perfil cromatográfico del crudo expulsado de hidropirólisis a 345 °C, por 72 h (CE 1189), obtenido por GC-FID. Columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25 $\mu$ m). ....	83
Figura 39. Perfil cromatográfico del extracto de bitumen después de hidropirólisis a 330 °C, por 72 h (EB 1200), obtenido por GC-FID. Columna DB-1 (30m x 0.32mm x 0.25 $\mu$ m). ....	84
Figura 40. Perfil cromatográfico del extracto de bitumen después de hidropirólisis a 345 °C, por 48 h (EB 1211), obtenido por GC-FID. Columna DB-1 (30m x 0.32 mm x 0.25 $\mu$ m). ....	84
Figura 41. Correlación de parámetros de madurez térmica con base en el cambio de isomería en los esteranos C <sub>29</sub> . ....	85
Figura 42. Gráfica de $n\text{-C}_{29}/n\text{-C}_{17}$ Vs CPI, para grado de madurez y/o biodegradación de las muestras de crudos naturales y obtenidos por hidropirólisis. ....	86
Figura 43. Corriente iónica extraída (ion $m/z$ 191), de la fracción saturada, de muestras de crudo natural y productos obtenidos por hidropirólisis, pertenecientes a la formación La Luna. ....	88
Figura 44. Corriente iónica extraída (ion $m/z$ 217), de la fracción saturada, de muestras de crudo natural y productos obtenidos por hidropirólisis, pertenecientes a la formación La Luna. ....	90
Figura 45. Corriente iónica extraída (ion $m/z$ 218), de la fracción saturada, de muestras de crudo natural y productos obtenidos por hidropirólisis, pertenecientes a la formación la luna. ....	92

Figura 46. Corriente iónica extraída (ion $m/z$ 198), de la fracción aromática, de muestras de crudo natural y productos obtenidos por hidropirólisis, pertenecientes a la formación la luna. ....	93
Figura 47. Gráfica de Pr/n-C <sub>17</sub> Vs Pr/Ph, para el origen de las diferentes muestras analizadas. ....	94
Figura 48. Gráfico de las relaciones pristano/n-C <sub>17</sub> Vs. fitano/n-C <sub>18</sub> , para tipos de querógeno de cada una de las muestras analizadas. ....	95
Figura 49. Grafica % C <sub>29</sub> esteranos Vs % C <sub>27</sub> esteranos. ....	96
Figura 50. Diagrama ternario de Esteranos regulares para las muestras analizadas. ....	97
Figura 51. Gráfica C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub> hopanos Vs diasteranos/esteranos para las muestras analizadas. ....	98
Figura 52. Gráfica oleanano/C <sub>30</sub> hopanos Vs pristano/fitano. ....	99
Figura 53. Gráfica C <sub>26</sub> /C <sub>25</sub> terpanos tricíclicos Vs C <sub>19</sub> /C <sub>23</sub> terpanos tricíclicos. ....	99
Figura 54. Grafica DBT/PHEN Vs Pr/Ph. ....	100
Figura 55. Diagrama clúster de las muestras de crudos expulsados y bitumen extraído obtenidos mediante hidropirólisis y crudos naturales (Anexo F). ....	102

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Formaciones reservorio con porcentaje de porosidad. ....	35
Tabla 2. Algunos detectores usados en cromatografía de gases y características.....	46
Tabla 3. Resultados de análisis SARA, porcentaje de las cuatro fracciones del crudo para las seis muestras analizadas. ....	59
Tabla 4. Relaciones de crudo total con base en áreas de seis muestras de crudo (ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS1158, ICAS1611, ICAS1601, ICAS1107). ....	66
Tabla 5. Grado de biodegradación de cada una de las muestras analizadas de acuerdo con lo establecido por (Wenger <i>et al.</i> , 2002).....	71
Tabla 6. Nomenclatura para el grupo de muestras analizadas y condiciones de hidropirólisis. ....	82
Tabla 7. % R <sub>O</sub> equivalente para las muestras de hidropirólisis. ....	87
Tabla 8. Listado de los picos enumerados para la corriente iónica extraída ( <i>m/z</i> 191) en la Figura 43.....	89
Tabla 9. Listado de los picos enumerados para la corriente iónica extraída ( <i>m/z</i> 217) en la Figura 44.....	89
Tabla 10. Listado de los picos enumerados para la corriente iónica extraída ( <i>m/z</i> 218) en la Figura 45.....	91
Tabla 11. Listado de los picos enumerados para la corriente iónica extraída ( <i>m/z</i> 198) en la Figura 46.....	93

## LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Porcentaje de asfaltenos y maltenos obtenidos como resultado de la precipitación de asfaltenos.....	113
Anexo B. Porcentaje de las cuatro fracciones de las seis muestras de crudos naturales. ....	114
Anexo C. Relaciones de crudo total calculadas con las áreas de los picos cromatográficos de las muestras de crudo: (ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS 1158, ICAS 1611, ICAS 1601 e ICAS 1107).....	115
Anexo D. Relaciones de biomarcadores de seis muestras de crudo (ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS 1158, ICAS 1611, ICAS 1601 e ICAS 1107). Con base en las áreas de %C <sub>27</sub> y %C <sub>29</sub> , y en alturas para el resto de las relaciones .....	116
Anexo E. (Continuación). Relaciones de biomarcadores de seis muestras de crudo (ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS 1158, ICAS 1611, ICAS 1601 e ICAS 1107). Con base en alturas.....	117
Anexo F. Relaciones de biomarcadores saturados y aromáticos para las muestras de crudo expulsado de hidropirólisis CE 1189 (345 °C, 72 h), CE 1216 (330 °C, 72 h), extractos de bitumen después de hidropirólisis EB 1200 (330°C, 72 h), EB 1211 (345 °C, 48 h) y crudos naturales de la cuenca Valle Medio del Magdalena (ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS 1158, ICAS 1611, ICAS 1601 e ICAS 1107). ....	118

## RESUMEN

**TÍTULO:** COMPARACIÓN ENTRE PIROLIZADOS DE LA FORMACIÓN LA LUNA Y CRUDOS DE CAMPOS DE LA CUENCA DEL VALLE MEDIO DEL MAGDALENA.\*

**AUTOR:** IVAMA SORELLY CALLES MARTÍNEZ.\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Cuenca Valle Medio del Magdalena, Hidropirólisis, *whole oil*, biomarcadores saturados y aromáticos.

En las últimas décadas, se han presentado algunas dificultades para la obtención de muestras para determinar correlaciones. La técnica de hidropirólisis representa un gran interés, como una alternativa viable para hacer correlaciones en este tipo de casos. El estudio abarca la comparación entre; dos tipos de muestras de crudo obtenido mediante pirólisis de la formación La Luna y seis muestras de crudo de la cuenca Valle Medio del Magdalena. Las muestras fueron preparadas y analizadas empleando diversas técnicas analíticas: *Whole Oil*, fraccionamiento SARA y análisis de biomarcadores obtenidos de la fracción saturada y aromática, por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).

Se encontró similitud entre las relaciones de dibenzotiofeno/fenantreno, pristano/fitano, oleanano/C30 hopanos, de los crudos y los pirolizados. Sin embargo, algunos biomarcadores como los esteroides mono y tri-aromáticos, deben ser utilizados con precaución, debido a que algunos no son específicos para un solo parámetro, y pueden afectarse por diversos factores (e.g. madurez y biodegradación). Se logró establecer que las muestras de crudo y los pirolizados fueron depositadas en condiciones marina anóxicas, y materia orgánica principalmente marina algal con aporte terrestre, en un ambiente marino más carbonatado que arcilloso, específicamente en un ambiente marino de plataforma.

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Geología, UIS. Directora: Elena Stashenko, Química, PhD.

## ABSTRACT

**TITLE:** COMPARISON OF CRUDE OIL OBTAINED BY HYDROLYSIS FROM LA LUNA FORMATION AND CRUDE OIL FROM MIDDLE MAGDALENA VALLEY BASIN FIELDS.\*

**AUTHOR:** IVAMA SORELLY CALLES MARTÍNEZ.\*\*

**KEYWORDS:** Middle Magdalena Valley Basin, hydrolysis, whole oil, saturates and aromatics biomarker, Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS).

In recent decades, there have been some difficulties in obtaining samples to determine oil-oil correlation and oil-source rock correlations. The hydrolysis technique represents a viable alternative to correlations in such cases. This study includes a comparison between two sample types of crude oil obtained by hydrolysis from La Luna formation and six samples of crude oil from Middle Magdalena Valley Basin. The samples were prepared and analyzed using analytical techniques: Whole Oil, fractioning by SARA and biomarker analysis related to the saturated and aromatics fractions by GC-MS.

Similarity was found between the relationships of dibenzothiophene/phenanthrene, pristane/phytane, oleanano/C<sub>30</sub> hopanes, of crude oil and pyrolyzates. However, some biomarkers like mono and tri-aromatic steroids; should be use with caution, because they are not specific to a single parameter, and may affected by various factors (e.g. maturity and biodegradation). It was established that the crude oil samples and pyrolyzates were deposited in marine anoxic conditions and mainly marine algal organic matter with terrestrial contribution, in a more carbonatic than siliciclastic marine environment, deposited in a shelf marine environment.

\* Graduate Project

\*\* Faculty of Physicochemical Engineerings, School of Geology, UIS. Director: Elena Stashenko, Chemist, PhD.

## INTRODUCCIÓN

El crudo ha despertado un fuerte interés, tanto en la industria, debido a la gran cantidad de sustancias presentes en él, que van desde gas natural y gasolinas, hasta asfalto para las carreteras, como en el área investigativa, ya que, al ser una mezcla tan compleja, genera muchas interrogantes, aún sin resolver. El estudio de biomarcadores puede facilitar la exploración petrolífera, brindando información importante sobre el sistema petrolífero, migración, madurez, litología, ambiente de deposición, etc. Además, puede proporcionar respuesta a incógnitas netamente académicas, como, posibles precursores de biomarcadores y con esto poder conocer qué tipo de especies, fueron la materia prima para la formación del crudo. Son infinidad de cosas que aún faltan por debelar en esta mezcla tan compleja.

El crudo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, algunos contienen heteroátomos, oxígeno, nitrógeno o azufre. El crudo se puede fraccionar en cuatro familias, a saber: (1) saturados, (2) aromáticos, (3) resinas y (4) asfaltenos; la mezcla de saturados, aromáticos y resinas se denomina maltenos. La remoción de la fracción pesada del crudo (asfaltenos) ha sido estudiada, no sólo porque presenta problemas en la etapa de producción, sino también en estudios analíticos y en el estudio de biomarcadores en fracciones saturada y aromática.

La hidropirólisis, es una técnica de laboratorio para simular la transformación térmica de la materia orgánica de una muestra de roca generadora termalmente inmadura, en comparación a las condiciones bajo las cuales ocurre la generación de crudos naturales. La hidropirólisis compensa los largos tiempos de calentamiento de la materia orgánica en la naturaleza, con las altas temperaturas en el laboratorio, que en la naturaleza se dan a escalas de millones de años (Lewan, 1979). En los crudos pirolizados expulsados de las rocas inmaduras, la composición y apariencia física son similares a las de crudos naturales (según Lewan et al., 1979; Winters et al., 1983; Hoering., 1984, en Lewan et al., 1987).

## 1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La cuenca del Valle Medio del Magdalena, ubicada en la parte central de Colombia, entre las cordilleras Central y Oriental, posee una gran diversidad de rocas, cuyas edades varían entre el Paleozoico hasta el presente, y que reposan discordantemente sobre un complejo de rocas ígneas y metamórficas, de edades Paleozoica y Precámbrica. El paquete de rocas de esta cuenca que presenta mayor relevancia para la exploración de hidrocarburos, es el de las sedimentitas Cretácico-Paleoceno, en donde se encuentra incluida la formación la Luna.

Dado el interés económico que presenta la cuenca del Valle Medio del Magdalena, la geoquímica orgánica exhibe especial importancia, ya que permite obtener mayor información de la cuenca, rutas de migración del crudo y origen de formación, entre otros, de manera que se exploren nuevas alternativas que permitan un mayor conocimiento del crudo generado (Philips *et al.*, 2002). Además, la comparación entre crudos pirolizados y crudos en la formación la Luna no presenta antecedentes.

En la geoquímica del petróleo, es posible encontrar importantes tópicos de investigación. La simulación experimental del proceso de maduración térmica en rocas generadoras ha representado un especial interés; dicha simulación es conocida como hidropirólisis. Sin embargo, esta simulación experimental bajo condiciones confinadas consiste en simular las condiciones del subsuelo donde ocurren los diversos procesos que dan lugar a la formación de crudo a partir de la roca generadora. (Lewan *et al.*, 1979 y 2002; Winters *et al.*, 1983). Por tanto requiere precisar qué tan cercana es esta simulación con las condiciones reales de formación.

En las últimas décadas, se han presentado algunas dificultades para la obtención de muestras que permitan hacer correlaciones crudo-crudo y crudo-roca. Esta

técnica representa un gran interés, como una alternativa viable para hacer dichas correlaciones en este tipo de casos (Lewan *et al.*, 2015). Por ello, se hace necesario realizar estudios comparativos que permitan comprender las diferencias y semejanzas entre pirolizados y crudos (naturales), mediante el análisis de biomarcadores saturados y aromáticos, por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa, (GC-MS).

## 2 JUSTIFICACIÓN

El proceso de generación de petróleo es muy complejo y difícil de simular, por la gran cantidad de variables que existen para su formación, entre las cuales se tienen, desde la formación de la roca generadora hasta la generación, migración y entrapamiento del crudo; cada variable presenta una gran importancia en la composición geoquímica final del crudo. Por ello, es necesario que la simulación experimental del proceso de maduración térmica en rocas generadoras, se lleve a cabo bajo condiciones similares al proceso de formación real, que se presentan en el subsuelo, donde ocurren los diversos procesos que dan lugar a la formación de crudo a partir de la roca generadora, de la manera más precisa posible. Sin embargo, debido a la dificultad de simular las condiciones reales, es necesario hacer comparaciones entre crudos generados naturalmente y crudos generados como resultado de la hidropirólisis, para determinar sus similitudes químicas.

Este trabajo busca establecer una comparación basada en el análisis de biomarcadores entre un crudo formado naturalmente y el resultante del proceso de hidropirólisis como alternativa para obtener aceite de una roca termalmente inmadura. Se espera brindar información sobre la efectividad del proceso y su viabilidad en los estudios geoquímicos, además de conocer en términos generales la composición del pirolizado.

Mediante este estudio, se pretende establecer el origen de formación, madurez, litología, ambiente de deposición, entre otras condiciones de generación del crudo, resultando esta información de gran utilidad al ser integrada con otros estudios de las diferentes cuencas presentes en el Valle Medio del Magdalena.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GENERAL

Realizar una comparación de relaciones moleculares de algunos hidrocarburos (*whole oil*) y biomarcadores saturados y aromáticos, entre muestras de crudos naturales y crudos expulsados de roca inmadura pirolizada de la formación La Luna, usando cromatografía de gases con detector de ionización en llama (FID) y un detector selectivo de masas (MSD).

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Separar el crudo en fracciones con la técnica SARA, para el análisis de biomarcadores por GC-MS, y comparar la composición porcentual de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos con los promedios mundiales, para grado de biodegradación.
- Caracterizar la composición de seis muestras de crudo de la cuenca del Valle Medio del Magdalena mediante *whole oil* para obtener un perfil cromatográfico como primer parámetro de comparación con los crudos pirolizados.
- Determinar relaciones moleculares de hidrocarburos y biomarcadores que permitan comparar dos muestras de pirolizado de la formación la Luna y seis muestras de crudo de campos de la cuenca del Valle Medio del Magdalena.
- Establecer el ambiente de deposición de la materia orgánica y la madurez térmica proveniente de las muestras de crudo de la cuenca del Valle Medio del Magdalena con base en relaciones moleculares de biomarcadores en las fracciones saturada y aromática obtenidos por GC-MS.

## 4 GENERALIDADES DE LA CUENCA VALLE MEDIO DEL MAGDALENA

### 4.1 LOCALIZACIÓN

La cuenca del Valle Medio del Magdalena, comprende una depresión alargada, que se encuentra situada en la parte central de Colombia entre las cordilleras Central y Oriental y envuelve un área aproximada de 34.000 km<sup>2</sup>. Comprende los departamentos de: Boyacá, Santander, Cundinamarca, Antioquia, entre otros. (Ver Figura 1).

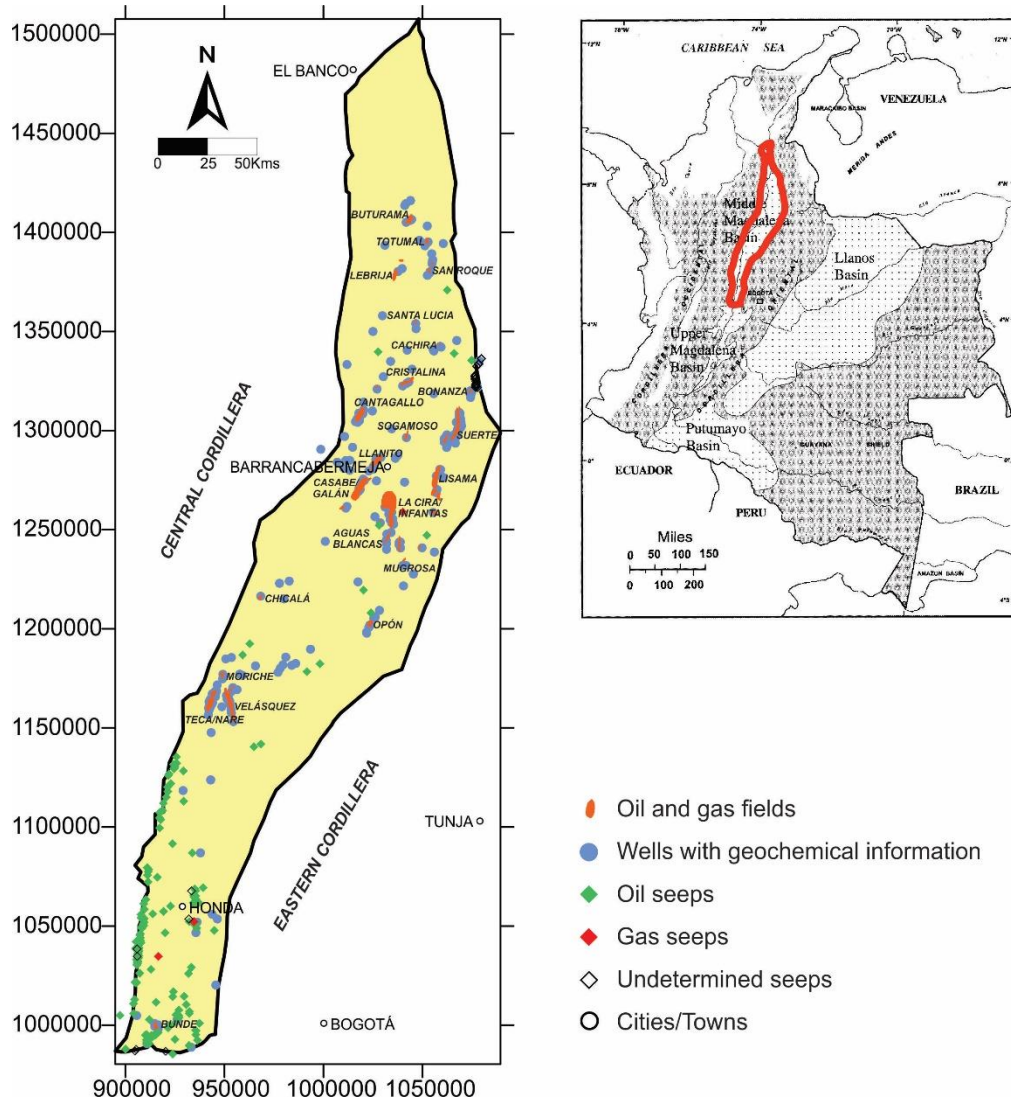
La cuenca Valle Medio del Magdalena, se considera la segunda cuenca petrolífera del país, después de la cuenca de los Llanos Orientales, con 51 campos de petróleo, ante todo en depósitos Cenozoicos y reservas descubiertas: 1900 MBP (Miles de Barriles de Petróleo) y 2,5 GPCG (Giga Pies Cúbicos de Gas). (Mojica, J., 2009).

### 4.2 MARCO GEOLÓGICO REGIONAL

La cuenca del Valle Medio del Magdalena, geológicamente, es una cuenca con una historia compleja, formada como producto de varios eventos geológicos.

Durante el Jurásico Tardío y el Cretácico Temprano, se estableció una fase extensional de tectónica de bloques con desarrollo de *grabens*, en respuesta al proceso de *rifting* que se generó durante la etapa de separación del margen noroccidental de Suramérica, de Norteamérica (Córdoba *et al.*, 2000., según Fabre, A., 1983 en Mojica, J., 1990).

**Figura 1.** Localización de la cuenca del Valle Medio del Magdalena.



Fuente. Modificado de Aguilera *et al.*, 2010; Ramón *et al.*, 2001.

El proceso de *rifting* dio lugar a la apertura de un gran aulacógeno orientado en sentido NW – SE, que propició el ingreso del mar Cretácico (Etayo *et al.*, 1969, en Córdoba *et al.*, 2000). Durante la fase de sedimentación *sinrift*, el sistema de *grabens* es rellenado por depósitos clásticos de carácter fluvial, las formaciones Jordán y Girón (Navas, J., 1963 en Caballero *et al.*, 2010) fueron depositadas durante este evento de *rifting* junto a un volcanismo explosivo (Sarmiento-Rojas, 2001, en Caballero *et al.*, 2010). Posteriormente, a partir del Berriasiano-

Valanginiano, se depositaron sedimentos marinos someros, en dos cuencas de *rift* separadas por el alto del paleo-macizo de Floresta-Santander (Etayo *et al.*, 1969, Fabre, A., 1985, Cooper *et al.*, 1995 en Córdoba *et al.*, 2000). La tasa de subsidencia fue relativamente alta, especialmente en el lapso Valanginiano - Hauteriviano. A partir del Aptiano, cesó la subsidencia y las dos cuencas se unieron en una sola, en la que se depositan sedimentos de plataforma media a externa; la máxima profundización de esta fase fue alcanzada en el Albiano medio. La sedimentación *postrift* comienza a partir del Turoniano-Coniaciano y se mantiene hasta fines del Cretácico (Córdoba *et al.*, 2000). Las unidades representativas de este evento, que hoy afloran, son las formaciones Tambor, Rionegro, Rosablanca, Tibú Mercedes, Paja, Tablazo, Aguardiente, Simití, Brisas, Salto, La Luna, Cogollo, Capacho y Umir (Caballero *et al.*, 2010).

En otras palabras, sobre un basamento complejo de rocas precretácicas, tuvo lugar durante el Cretáceo una transgresión marina, con una subsecuente subsidencia, que dio lugar a la depositación de una gran megasecuencia (García, S., 2012).

Durante el Maastrichtiano al Paleoceno, un evento de deformación compresiva asociada a acreción oblicua de corteza oceánica de la actual Cordillera Occidental, propagó la deformación hacia el norte y produjo acortamiento y levantamiento de la Cordillera Central (Cooper *et al.*, 1995; Gómez *et al.*, 2005 en Caballero *et al.*, 2010). Esto ocasionó un cambio en la sedimentación que, durante el Paleoceno Temprano, se desarrolló en ambientes de pantanos y llanuras deltaicas (Córdoba *et al.*, 2000). En el área del Valle Medio del Magdalena, la sección superior de la formación Lisama del Paleoceno, contiene sedimento producto del inicio de dicho levantamiento y registra el cambio de ambiente de acumulación marino a continental (Gómez *et al.*, 2005; Nie, *et al.*, 2009 en Caballero *et al.*, 2010).

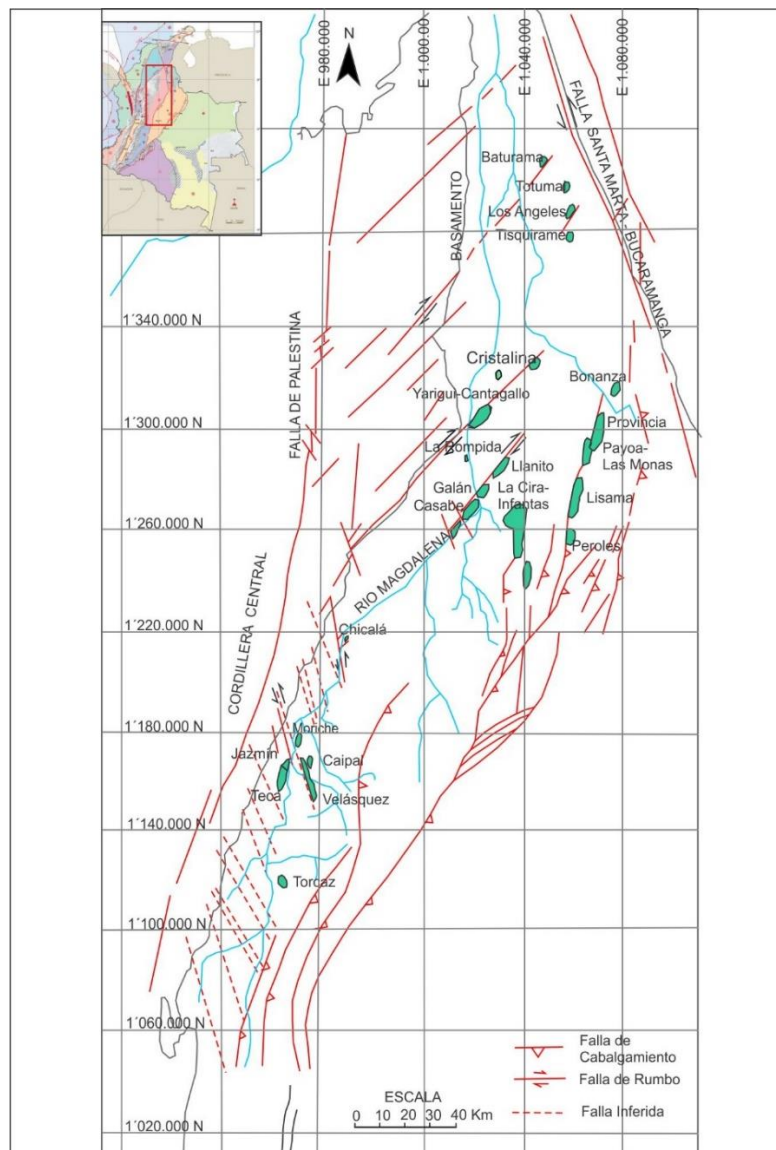
Desde el Paleoceno Tardío hasta el Oligoceno, la sedimentación estuvo controlada por los pulsos de levantamiento de la Cordillera Central, dando lugar a acumulaciones en ambientes de depósito de carácter fluvial, y permitieron el desarrollo de *facies* clásticas arenosas en el costado occidental de la cuenca (Córdoba *et al.*, 2000). Como producto de los eventos de levantamiento y erosión, se depositaron la formación La Paz del Eoceno Medio y la formación Esmeraldas del Eoceno tardío – Oligoceno temprano (Córdoba *et al.*, 2000), y formaciones Mugrosa y Colorado cuya área fuente se ha asignado a la Cordillera Central (Caballero *et al.*, 2010). En general, a finales del Cretáceo y comienzos del Terciario se produjo una regresión marina, por lo cual la megasecuencia terminó en el Paleoceno con la depositación de sedimentos de tipo transicional a continental (García, S., 2012).

Desde el Oligoceno Medio hasta el presente, tiene lugar la inversión y levantamiento de la Cordillera Oriental (Colletta *et al.*, 1990; Cooper *et al.*, 1995; Mora *et al.*, 2006 en Caballero *et al.*, 2010), generando depósitos sintectónicos de *facies* aluviales que van desde ríos meándricos hasta abanicos aluviales (Morales, L., 1958 en Caballero *et al.*, 2010), lo que se ve reflejado en la migración de *facies* arenosas hacia el oriente de la cuenca (Suarez, M., 1996 en Córdoba *et al.*, 2000). Las etapas finales del desarrollo de la cuenca se caracterizan por el depósito de sedimentos aluviales grueso granulares y algunos volcanoclásticos correspondientes a la formación Real (Mioceno medio a superior) y formación Mesa (Plioceno) (según Morales, L., 1958; Gómez *et al.*, 2005 en Caballero *et al.*, 2010). Desde el Paleoceno temprano hasta el Eoceno Tardío, se dio la evolución de la cuenca de tipo *foreland* a tipo *hinterland* (Moreno *et al.*, 2011).

### 4.3 GEOLOGÍA ESTRUCTURAL

La cuenca del Valle Medio del Magdalena es una depresión tectónica asimétrica con dos márgenes diferentes, afectada por diferentes estilos estructurales. (Ver Figura 2).

**Figura 2.** Principales rasgos estructurales de la cuenca Valle Medio del Magdalena.



Fuente. Modificado de García, S., 2012.

Los estilos estructurales fueron desarrollados durante dos episodios tectónicos mayores, el primero de edad Paleoceno tardío- Eoceno temprano y el segundo Mioceno medio-Plioceno. El primero relacionado al levantamiento de la Cordillera Central y el segundo al levantamiento de la Cordillera Oriental (Suárez *et al.*, 2000).

Los estilos estructurales que caracterizan al Valle Medio del Magdalena pueden agruparse en tres zonas diferenciadas (Suárez *et al.*, 2000; Córdoba *et al.*, 2000).

#### **4.3.1 Borde Noroccidental-Zona transpresiva**

Se caracteriza por fallas transpresionales regionales con tren nororiental y vergencia principalmente oriental, y en algunos sectores vergencia occidental. Las estructuras en flor o en media flor, son características de este estilo. Se observa un tren regional de fallas compresivas con rumbo noreste que representan satélites del Sistema de Fallas de Palestina.

La influencia de estas fallas no se extendió con grandes saltos dentro de la cuenca, ya que su mayor efecto fue en el borde occidental. No obstante, en algunos sectores más lejanos a la Cordillera Central se evidencia esta tectónica, pero con menor intensidad, donde se tienen campos de petróleo (Buturama y Totumal) relacionados con estructuras menores producidas por este evento (Suárez *et al.*, 2000). La zona más afectada corresponde al sector de Cantagallo y La Rompida, donde se tiene una área altamente afectada por trenes intensos de fallamiento dada su cercanía al sistema de Fallas de Palestina; esta tectónica fue producto del levantamiento de la Cordillera Central que levantó y deformó la cuenca produciendo la Discordancia del Eoceno medio (Suárez, 1996 en Suárez *et al.*, 2000). En general, la zona occidental presenta fallas inversas y cabalgamientos con vergencia principal hacia el oriente con una fuerte componente transpresiva (Córdoba *et al.*, 2000).

Se destacan un sistema de fallas de orientación suroccidente-nororiente, con movimiento lateral derecho, y entre las cuales se encuentran las fallas de Cocorná, Casabe y Yariguí-Cantagallo, entre otras, y un segundo sistema con orientación suroriente-noroccidente, con movimiento lateral izquierdo, entre las cuales cabe destacar la Falla Velásquez-Palagua (García, S., 2012).

#### **4.3.2 Parte Central-Zona deformada Compresiva a Transpresiva**

En la parte central y norte se observa la presencia de una zona deformada por debajo de la discordancia del Eoceno medio que separa dos depocentros estructurales subregionales. Esta zona deformada, representa principalmente una posible megaestructura en flor transpresiva que constituyó una incipiente cordillera a lo largo de la parte central de la cuenca, producida durante el levantamiento de la Cordillera Central.

A lo largo de esta zona deformada se han observado las estructuras del cretáceo más grandes hasta el momento. La edad de esta zona deformada es Paleoceno tardío-Eoceno temprano estando relacionada con el levantamiento de la Cordillera Central, cuyo efecto transpresivo regional genera esta zona deformada; posiblemente a través de inversión de fallas extensionales ancestrales (Suárez *et al.*, 2000). No obstante, esta zona central está poco deformada, con algunas fallas normales fosilizadas (Córdoba *et al.*, 2000).

#### **4.3.3 Franja Oriental-Zona de Cabalgamientos**

El estilo estructural dominante en la franja oriental de la cuenca es compresivo para la sección Cretácica, Paleógena y del Mioceno inferior, correspondiendo a un cinturón de cabalgamientos con tendencia NE-SW representadas predominantemente por sistemas de cabalgamientos con vergencia principal hacia el Occidente. Este estilo estructural se desarrolló principalmente durante el

levantamiento de la Cordillera Oriental. En profundidad se presentan estructuras de tipo *duplex* y en menor cantidad, estructuras de inversión heredadas de fallas jurásicas y cretácicas (Suárez *et al.*, 2000; Córdoba *et al.*, 2000). Los cabalgamientos más importantes son Las Fallas de Honda, Cambao, Bituima y La Salina (García, S., 2012).

Regionalmente el frente de fallas presenta relevos de sur a norte hasta truncar con el sistema de Fallas de Bucaramanga.

En general, el escenario exploratorio de esta franja permanece subvalorado pero es muy promisorio considerando la alta densidad de estructuras y el alto fracturamiento esperado en este tipo de ambiente con intensa deformación (Suárez *et al.*, 2000).

#### **4.4 ESTRATIGRAFÍA GENERAL**

La estratigrafía de la Cuenca del Valle Medio del Magdalena está constituida por una gran diversidad de rocas, cuyas edades varían entre el Paleozoico hasta el presente, las cuales reposan discordantemente sobre un complejo de rocas ígneas y metamórficas de edades Paleozoica y Precámbrica. Para efectos de exploración de hidrocarburos, las rocas del Jurásico y Triásico (conocidas como el Grupo Girón), son consideradas el basamento no económico, puesto que en ningún lugar de la cuenca se han encontrado dentro de ellas indicios de generación, migración o entrapamiento de hidrocarburos (García, S., 2012).

En general para la cuenca se pueden separar tres intervalos principales

- Sedimentitas Jurásicas y Cretácicas basales (Berriasiano) de origen fluvial (formaciones, Jordán, Girón, Tambor y Los Santos) (Córdoba *et al.*, 2000).

Descansa discordantemente sobre el basamento cristalino y aflora en el borde occidental de la cuenca, en las estribaciones de la Cordillera Central y en el

Macizo de Santander. Esta sucesión se encuentra afectada por plutones dioríticos a cuarzodioríticos del Jurásico Superior al Cretácico Inferior (Etayo *et al.*, 1983 en Suárez *et al.*, 2000).

- Sedimentitas Cretácico-Paleoceno, comprende de base a techo las formaciones Tambor, Los Santos, Cumbre, Rosablanca, Paja, Tablazo, Simití, La Luna, Umir y Lisama, afectadas por variaciones del nivel del mar y por causas tectónicas. Dentro de este ciclo deposicional de primer orden se incluye la formación Lisama, depositada en ambientes deltaicos. La megasecuencia se encuentra limitada en la parte inferior por la discordancia del Jurásico y en la parte superior por la discordancia del Eoceno medio (Córdoba *et al.*, 2000; Suárez *et al.*, 2000). Las unidades del Cretácico y el Paleoceno, conforman una megasecuencia constituida en la base por areniscas y lutitas depositadas en ambientes fluviales a transicionales; hacia la parte media por sedimentos marinos, tanto de aguas someras como profundas, predominantemente *shales* y calizas ricas en materia orgánica, especialmente dentro de la formación La Luna (principal roca generadora de la cuenca del Valle Medio); hacia el tope nuevamente se presentan sedimentitas depositadas en ambientes marinos someros y transicionales (García, S., 2012).

Al ser la formación la Luna la de mayor interés en la industria del petróleo se presenta una breve descripción a continuación.

- **Formación la Luna:** pertenece al grupo Sedimentitas Cretácico-Paleoceno; se depositó durante el período Turoniano - Santoniano, en paleobatimetrías que variaron de nerítico externo a batial. Consta de tres miembros denominados Salada, Pujamana y Galembo. De la integración bioestratigráfica, los miembros Salada y Pujamana se depositaron durante el Turoniano, y el Miembro Galembo durante el período Coniaciano – Santoniano (ANH, 2012).

- **Miembro Salada:** compuesto principalmente por calizas de color marrón a negro, muy denso con intercalaciones lutíticas y calcáreas, con abundantes trazas de pirita. Hacia el tope de la secuencia se compone de intervalos de lutitas duras, que varían de calcárea a muy calcárea (ANH, 2012).
- **Miembro Pujamana:** se sedimentó durante el período Turoniano, en paleobatimetrías nerítico externo. La litología corresponde a lutitas con coloraciones que van desde marrón a gris oscuro, muy fisibles, con concentraciones de material cristalino, posible gilsonita (posible asfalto natural), con abundantes nódulos (ANH, 2012).
- **Miembro Galembo:** esta sección se sedimentó durante el Coniaciano - Santoniano. En esta sección se evidencian calizas con coloraciones que van desde el marrón claro al oscuro, son duras, densas y cristalinas, en algunas secciones se muestran intercalaciones de pequeños lentes de areniscas y cuerpos lutíticos, muy calcáreos, de coloraciones negro oscuro, con frecuentes trazas de pirita y calcita rellenando fracturas (ANH, 2012).
- Sedimentitas Eoceno Tardío-Cuaternario son de ambientes netamente continentales (formaciones, La Paz, Esmeraldas, Mugrosa, Colorado, Real y Mesa). La geometría y estructura es lenticular a divergente (Córdoba *et al.*, 2000; Suárez *et al.*, 2000). Los sedimentos depositados durante el Eoceno y el Oligoceno están constituidos por areniscas y arcillolitas interestratificadas, las cuales se desarrollan en ambientes dominados por canales entrecruzados y meandriformes (García, S., 2012). Las rocas del Mioceno están constituidas por areniscas, arcillolitas y conglomerados depositados principalmente en ambientes de corrientes entrelazadas y en algunos sectores en ambientes de abanicos aluviales (García, S., 2012).

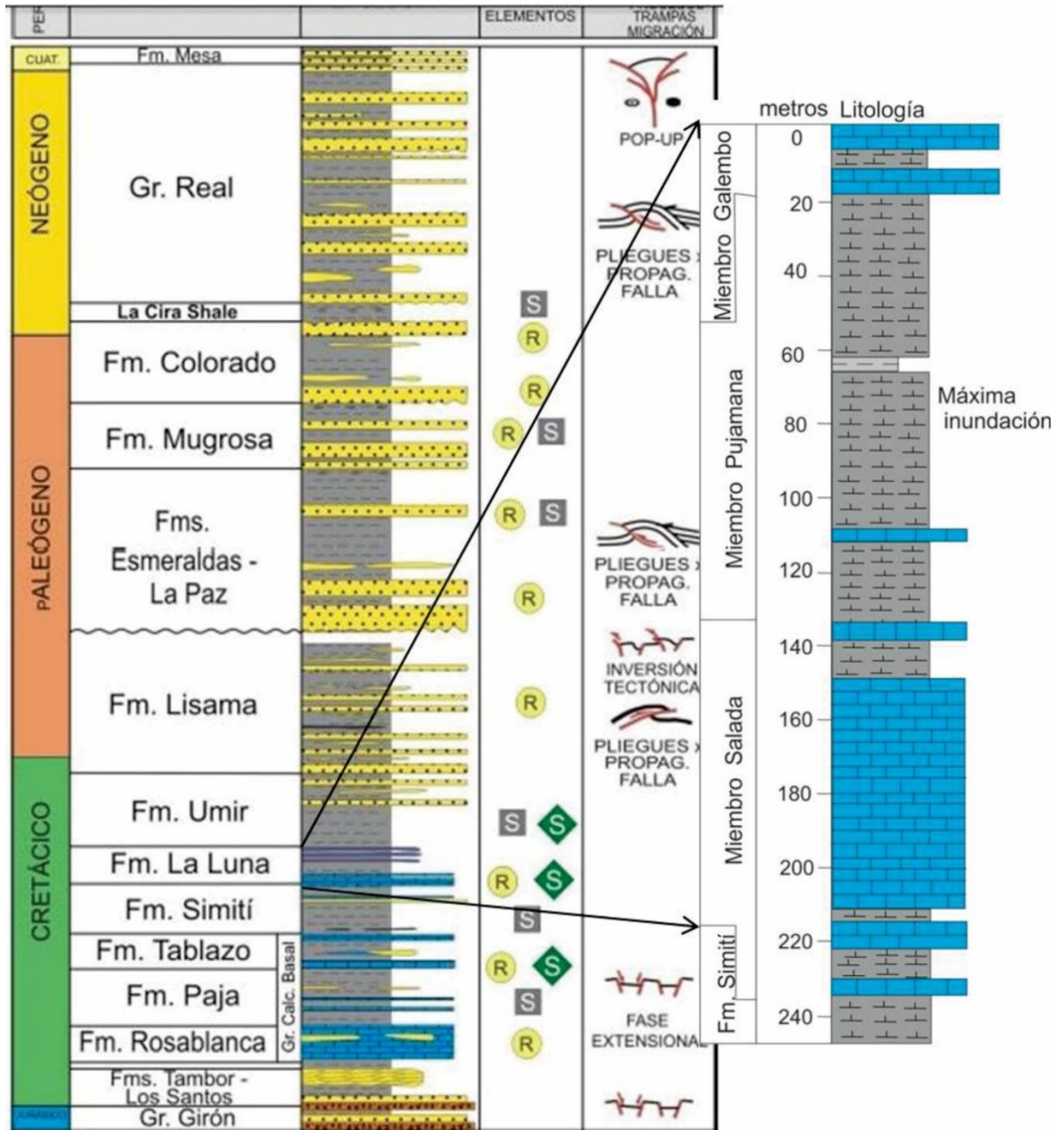
## 4.5 PROSPECTIVIDAD DE LA CUENCA

### 4.5.1 Rocas generadoras

En la cuenca del Valle Medio del Magdalena los principales generadores de hidrocarburos son los *shales*, calizas y arcillolitas ricas en materia orgánica, depositados en ambientes anóxicos marinos, pertenecientes a la formación La Luna (Suárez *et al.*, 2000; García, S., 2012; Córdoba *et al.*, 2000). Ésta unidad contiene intervalos con valores de TOC entre 3 y 4% en peso (Schamel, 1991 en Suárez *et al.*, 2000) y TOC: 1,0 – 6,0% (Bueno a excelente) (Mojica, J., 2009). Según petrografía de querógeno, valores de H/C y O/C, y análisis de biomarcadores indican la presencia dominante de un querógeno marino tipo II (Zumberge, 1984, en Schamel, 1991 en Suárez *et al.*, 2000; Córdoba *et al.*, 2000), con un índice de potencial de generación (SPI) de 16 ton. HC/m<sup>2</sup> (Demaison y Huizinga 1994 en Suárez *et al.*, 2000), lo que permite clasificar el sistema como supercargado.

Según la madurez de la formación La Luna, los isovalores promedios de reflectancia de vitrinita (% Ro), corresponden a ventana de aceite. (ANH, 2012). Se han postulado intervalos generadores secundarios dentro del Grupo Calcáreo Basal (Formaciones Rosablanca, Paja y Tablazo) y la formación Simití, con presencia dominante de querógeno tipo II (Córdoba *et al.*, 2000 y según Mora *et al.* 1996, Rangel *et al.* 1996 en Suárez *et al.*, 2000). Del mismo modo, los indicadores siliciclásticos sugieren una contribución de rocas silicilásticas posiblemente del Cretácico Inferior (formación Tablazo) y del Cretácico Superior (formación Umir). (Rangel, A., *et al.*, 2003).

**Figura 3.** Columna estratigráfica de la cuenca del Valle Medio del Magdalena, con formaciones reservorio (R), formaciones sello (S) y procesos de trampas migración.



Fuente. Modificado de Mojica, J., 2009.

#### 4.5.2 Rocas reservorio

Los almacenadores más importantes en la parte norte de la cuenca en la sección post-Eoceno son las arenitas fluviales amalgamadas de la formación La Paz con porosidades y permeabilidades promedio de 16% y 400 mD (Suarez, 1996 en Suarez, 1997). Postulan como almacenadores secundarios las Formaciones Esmeraldas, Mugrosa y Colorado en la parte oriental y en la parte occidental (Suárez *et al.*, 2000).

Sin embargo, otros autores postulan que asociadas a la secuencia Terciaria, han sido probadas como rocas almacenadoras las formaciones: Colorado, Mugrosa, Esmeraldas y la Paz; y en la secuencia cretácica han sido probadas las formaciones La Luna, Rosablanca y Tablazo (Córdoba *et al.*, 2000; Mojica, J., 2009; García, S., 2012). (Ver Figura 3).

**Tabla 1.** Formaciones reservorio con porcentaje de porosidad.

FORMACIONES	POROSIDAD, % (Córdoba <i>et al.</i> , 2000;)	POROSIDAD, % (ANH, 2009)
Colorado	4-25	15-20
Mugrosa	4-25	15-20
Esmeraldas	4-25	15-20
La Paz	8-25	15-20
Lisama	4-25	-----
	Secuencia cretácica	
La Luna	1	Calizas fracturadas
Rosablanca	1-3	Calizas fracturadas
Tablazo	-----	Calizas fracturadas

### 4.5.3 Rocas sello

En la cuenca, los sellos verticales están constituidos por los múltiples niveles arcillosos que se hallan interestratificados con los diferentes reservorios. Estos niveles arcillosos intraformacionales son de las unidades terciarias y las unidades arcillosas del Cretáceo; siendo estas últimas las más efectivas dado su espesor y extensión regional (Córdoba *et al.*, 2000). En la parte occidental de la cuenca son muy importantes los sellos laterales proporcionados por las principales fallas (García, S., 2012).

Las formaciones Paja y Simití, son predominantemente pelíticas y representan los sellos regionales inter-almacenadores. Los niveles delgados de margas en las formaciones Rosablanca y Tablazo, representan sellos intraformacionales (Suárez *et al.*, 2000). Según Mojica, J., (2009) las rocas sello se pueden dividir en dos: Sellos de reservorios cenozoicos conformados por las Formaciones Colorado y Esmeraldas y sellos de reservorios Cretácicos conformados por las Formaciones Umir y Simití (Mojica, J., 2009). (Ver Figura 3).

### 4.5.4 Trampas

El principal mecanismo de entrapamiento probado en el área occidental de la cuenca del Valle Medio del Magdalena está constituido por cierres estructurales asociados al bloque hundido de las fallas y en la parte oriental por cierres tipo “*roll over*”, relacionados a estructuras de cabalgamiento, tanto en el bloque colgante como en el yacente (“*thrust y subthrust*”) (García, S., 2012; Suárez *et al.*, 2000; Mondragón *et al.*, 2009).

De forma más detallada las trampas estructurales presentan una mayor relevancia para la cuenca que las estratigráficas, dentro de las cuales se tienen los siguientes estilos:

- Anticlinal asociado a bloques transpresionales formados durante la tectónica pre-andina (campo Buturama).
- Pliegue asociado al sistema de fallas de rumbo de la Cordillera Central (campo Yariguí - Cantagallo).
- Anticlinal asociado a reactivación de fallas ancestrales en la plataforma durante la tectónica andina (campos Llanito y Casabe).
- Anticlinal asociado a cabalgamiento de la tectónica andina (campo La Cira - Infantas).
- Anticlinal asociado a cabalgamiento de la tectónica andina en el sector del Piedemonte occidental de la Cordillera Oriental (campos Provincia-Payoa, Bonanza, Lisama, Peroles, San Luis, Puli y El Segundo).
- Monoclinal fallado (campos Palagua -Velásquez, Cocorna - Teca y Baul).

Las trampas estratigráficas pueden ser:

- Canales fluviales sellados por lodolitas de llanura de inundación pertenecientes al Grupo Honda en el sur de la cuenca, unidad equivalente facial y temporalmente al Grupo Real (campos Toqui - Toqui y Totare).
- Canal distributivo sellado por lodolitas de llanura deltaica perteneciente a la Fm. Lisama (campo Lebrija). Y una serie de trampas por probar (Córdoba *et al.*, 2000).

## 5 TÉCNICAS INSTRUMENTALES

### 5.1 HIDROPIRÓLISIS

La hidropirólisis es una simulación experimental de la transformación térmica de la materia orgánica en una muestra de roca generadora termalmente inmadura. Los productos obtenidos son roca pirolizada, aceite y gas; estas simulaciones han sido realizadas bajo ciertas condiciones isotérmicas, bajo presión confinada (sellado), en contenedores fabricados de diversos materiales (sílice, oro y acero) y en un tiempo determinado. La hidropirólisis confinada ha llamado fuertemente la atención, ya que simula, con una mayor precisión, las condiciones del subsuelo bajo las que se llevan a cabo los procesos de diagénesis y catagénesis de las rocas generadoras (Yin *et al.*, 1993).

En 1979, Lewan y colaboradores reportaron que un aceite pirolizado cuya composición era similar al petróleo “natural”, fue generado y expulsado desde un *shale* inmaduro de la formación *Woodford* (Devónico superior - Missisipiano inferior, Oklahoma, EE. UU.) usando hidropirólisis, con temperaturas subcríticas, entre 250 y 360°C.

Según Lewan, M.D., 1985, La hidropirólisis proporciona un medio de adquisición de información relativa a las etapas, la cinética y los índices de generación de petróleo que serían difíciles de obtener a partir de un estudio de solo el sistema natural. Las tres fases colectadas del reactor después de la hidropirólisis incluyen; crudo expulsado, bitumen y querógeno. El crudo expulsado se produce en el reactor como una capa líquida pirolizada flotando en la superficie del agua y como una película líquida pirolizada absorbida en la roca.

Las etapas de la generación de petróleo son:

1. Generación pre-crudo: es caracterizada por la falta de aceite expulsado y ningún cambio significativo en la cantidad de querógeno o bitumen.
2. Generación incipiente de aceite: la descomposición térmica del querógeno durante la generación incipiente de aceite resulta en la generación de bitumen y cantidades menores de aceite expulsado.
3. Generación primaria de crudo: las cantidades de querógeno muestran solo una ligera disminución a través de la generación primaria de crudo, mientras que la descomposición térmica de bitumen resulta en la generación primaria de crudo expulsado.
4. Generación post-crudo: la descomposición térmica de crudo expulsado denota el inicio de la generación post-crudo, el bitumen y el crudo expulsado durante esta última etapa genera gas y pirobitumen. El carácter insoluble de este último hace que sea difícil de aislar del querógeno y por lo tanto se observa un ligero incremento aparente de la cantidad de querógeno en la etapa de generación post-crudo.

El Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), suministró los datos del análisis de dos muestras de crudos y dos de bitumen obtenidos por hidropirólisis a partir de muestras de roca inmadura de la formación La Luna.

La metodología utilizada para la obtención de muestras de hidropirólisis, se resume a continuación de acuerdo a lo descrito en Blanco y Orejuela, (2004).

Para el método de hidropirólisis se realiza la preparación de muestras de roca, que se someten a secado y homogenización, para posteriormente ser trituradas y separadas en tamices de diferente diámetro. Según las dimensiones del reactor y sus especificaciones de llenado, se toma la misma cantidad de muestra para cada corrida.

**Figura 4.** Reactor de hidropirólisis



Censor de presión

Válvula de control de gases

Termocupla

Fuente. Blanco y Orejuela, 2004.

El volumen de agua destilada que se usa en cada experimento es determinado por la ecuación de carga de agua MAWL (*Maximum Allowable a water Loading*) ofrecida por el fabricante:

$$\mathbf{MAWL = 0.9 * V_r / V_{mult}}$$

(Tomado de *OPERATING INSTRUCTIONS, PARR*)

Donde:

$V_r$  (Volumen del reactor)= 1L

$V_{mult}$  (volumen multiplicador), depende de la temperatura.

Se ubica un portamuestras en forma de canastilla metálica, realizado en una malla fina, que mantiene a la muestra de roca fuera de contacto con las paredes y fondo del reactor, para evitar que se adhiera parte de la muestra debido a las altas temperaturas.

Para el sello que se ubica sobre el reactor el fabricante recomienda usar empaques elaborados en *grafoil*, la carga que se aplica en el sello inicia con una precarga de 20lbs/pie<sup>2</sup> seguido de 40lbs/pie<sup>2</sup> (recomendado por el fabricante). Como atmosfera inerte se empleó helio, introducido al reactor hasta alcanzar una presión de 20PSI.

El proceso de hidropirólisis se da en un sistema cerrado de atmosfera inerte, en presencia de agua. La roca generadora se encuentra en contacto directo con el agua, a condiciones de presión que van de 50 a 2500 PSI y temperaturas entre 260-350 °C durante 72 horas continuas.

El monitoreo de gases se lleva a cabo por medio de una válvula de muestreo ubicada en la parte superior del reactor, estos son analizados por cromatografía de gases empleando los detectores FID y de conductividad térmica TCD. Al finalizar cada prueba se realiza la recuperación de crudos producidos, una fracción se encuentra como una capa en contacto con el agua y es recuperada empleando un embudo de decantación y solventes orgánicos (hexano y diclorometano); otra fracción se presenta impregnando la roca, por lo que el residuo sólido es lavado con diclorometano hasta lograr que el solvente se observe incoloro. Después de la recuperación del crudo impregnado en la roca, esta es secada en un horno a 60 °C durante 24 horas y posteriormente pesada. Para la recuperación del bitumen en las rocas, se emplea extracción *soxhlet* con solventes orgánicos (diclorometano).

## 5.2 FRACCIONAMIENTO SARA

Previo al análisis de biomarcadores en muestras de roca o crudo, se debe realizar la extracción del material orgánico (si la muestra es de roca), y el fraccionamiento del crudo para obtener las fracciones que contienen las familias de compuestos de interés para el estudio; las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. En este caso las muestras son de crudo y la separación se realiza por medio del fraccionamiento SARA.

Este fraccionamiento consiste en la obtención de cuatro fracciones agrupadas por familias de compuestos; saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), a partir de una muestra de crudo. El primer paso es precipitar los asfaltenos según la norma ASTM-D6560. Los asfaltenos son la fracción del crudo que es insoluble en alcanos lineales de cadena corta (*n*-pentano o *n*-heptano), pero son solubles en tolueno o benceno y otros solventes. Los asfaltenos, son constituidos principalmente por anillos aromáticos, ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos. Su composición elemental (C, H, N, S y O) es muy variada y depende del tipo de crudo. El procedimiento básicamente consiste en, llevar a reflujo el crudo disuelto en *n*-pentano o *n*-heptano, posterior al reposo los asfaltenos precipitan; finalmente, se separan por gravedad. (Ver Sección 6.3.2.1)

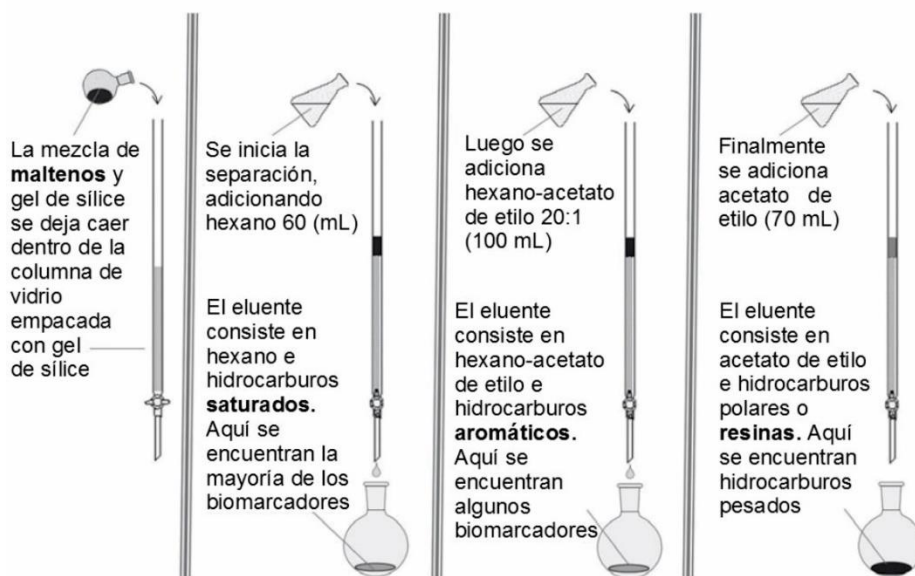
Al filtrado resultante de la precipitación de asfaltenos, se le conoce como maltenos; que sería la fracción del crudo que es soluble en alcanos lineales de cadena corta (*n*-pentano o *n*-heptano). En ésta se encuentran las tres familias de compuestos restantes por separar, saturados, aromáticos y resinas. Las resinas, poseen una estructura y composición química bastante similar a los asfaltenos, pero, de menor peso molecular, entre 500 y 1000 u.m.a. Por otro lado, la fracción saturada, de composición elemental (C,H), está constituida por *n*-alcanos, siendo éstos los más abundantes. Además, posee isoparafinas, *e.i.*, pristano y fitano, cicloalcanos, *i.e.*, terpanos y esteranos, entre otros. Y la fracción aromática, está

constituida por compuesto aromático, *i.e.*, alquilbencenos, esteroides mono y triaromáticos, además de otros. Para la separación de las tres fracciones a partir de los maltenos, se usa la cromatografía líquida de elución en columna abierta, con base en la norma ASTM-D2007. El fundamento de las técnicas cromatográficas se basa en un equilibrio de fases, en la que el soluto o analito se distribuye entre la fase estacionaria y la fase móvil. El procedimiento (Ver Sección 6.3.2.2) consiste básicamente en la separación de los componentes en una columna empacada con gel de sílice como adsorbente (fase estacionaria) y la elución con solvente (fase móvil o eluyente). Las diferentes fracciones se eluyen aumentando la polaridad de la fase móvil, como se muestra en la Figura 5.

Los tamices moleculares cumplen la función de separar compuestos de mezclas complejas a partir de sus características de forma y tamaño. El uso de tamices moleculares como la zeolita ZSM-5 y Linde 5A en la fracción de saturados, sirve para remover los alcanos lineales y poder “limpiar” el cromatograma, obtener un perfil cromatográfico de hidrocarburos ramificados y cíclicos. Es decir, los biomarcadores que son los compuestos de interés, están en concentraciones muy bajas, a nivel traza (ppb), mientras que los alcanos lineales están en mayor concentración.

Los tamices moleculares también se utilizan para concentrar otros compuestos en el petróleo. Como, por ejemplo, la zeolita 10X y 13X se usa para concentrar  $17\alpha$ -hopanos, esteranos, terpanos tricíclicos y diahopanos. La zeolita US-Y para concentrar  $17\alpha$ -diahopanos, lupanos, oleanano y  $18\alpha$ -norneohopanos. La zeolita mordenitase usa para concentrar isoprenoides y esteranos.

**Figura 5.** Cromatografía líquida de elución en columna. Para obtener fracciones de compuestos saturados, aromáticos y resinas.



Fuente. Stashenko *et al.*, 2014.

### 5.3 CROMATOGRAFÍA DE GASES

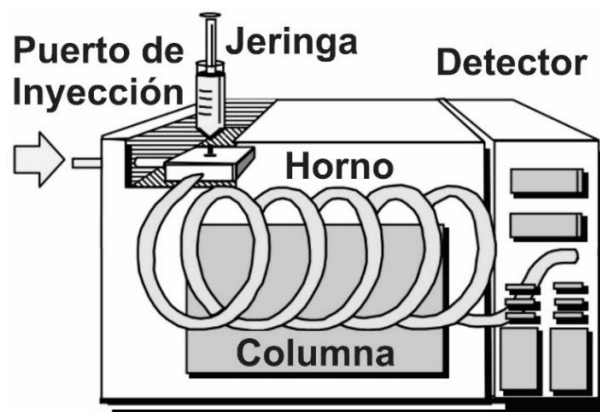
La cromatografía de gases (GC), es un método físico de separación, los analitos o componentes de una mezcla a separar se distribuyen entre dos fases, una fase inmóvil (fase estacionaria), y una fase móvil, que en este caso es gaseosa. Esta distribución se da por repetidos procesos de sorción-desorción durante el movimiento de los analitos arrastrados por la fase móvil a través de la fase estacionaria (elución). Cada componente de la mezcla tiene una distribución distinta, lo que se le conoce como constante de distribución, y es lo que hace posible la separación.

Dependiendo del estado de agregación de la fase estacionaria, se conocen dos modos de cromatografía de gases. Si la fase estacionaria es sólida, se le conoce como cromatografía gas-sólido (GSC), en la que la separación se da por la adsorción de los analitos en los sitios activos de la superficie adsorbente (e.g.

Sílice, Alúmina, tamiz molecular.). Si la fase estacionaria es líquida, entonces se le conoce como cromatografía gas-líquido (GLC), en este caso la separación se da por la repartición del analito entre las dos fases, en un proceso de absorción. (Stashenko, E. et al., 2010)

En la Figura 6, se muestra el esquema general de un cromatógrafo de gases y sus componentes principales. Cada uno de los componentes del sistema cromatográfico cumple una función de vital importancia, para que el análisis posea ciertas características, resolución, sensibilidad, y reproducibilidad. El inyector es responsable del ingreso de la muestra a la columna, sin que esta sea alterada y sin pérdidas. La columna es responsable de la separación de la mezcla, y por tanto, de la resolución. El detector de una respuesta sensible, cuantitativa y reproducible.

**Figura 6.** Esquema general de un cromatógrafo de gases.



Fuente. Peters K. E., Walters C. C., y Moldowan J. M., 2005.

Los detectores se pueden clasificar de acuerdo con la selectividad de la respuesta, como universales, aquellos que generan señal a todos los analitos que eluyen de la columna, y selectivos o específicos. Pueden ser destructivos o no. En la Tabla 2, se presenta un breve resumen de estas características en detectores usados en GC.

**Tabla 2.** Algunos detectores usados en cromatografía de gases y características.

<b>Sigla</b>	<b>Detector de:</b>	<b>Respuesta</b>	<b>Sensible a <math>\Delta[\ ]</math>, No destructivo</b>	<b>Sensibles a <math>\Delta m</math>, Destructivo</b>
<b>TCD</b>	conductividad térmica	Universal	X	
<b>IRD</b>	Infrarrojo	Universal	X	
<b>MSD (full scan)</b>	Selectivo de masas	Universal		X
<b>FID</b>	Ionización en llama	Cuasi-universal, detecta todas las moléculas con excepción de gases permanentes, agua y moléculas que no contengan CH <sub>2</sub>		X
<b>NPD</b>	Selectivo de nitrógeno y fósforo	Analitos que contengan nitrógeno o fósforo en su estructura		X
<b>FPD</b>	Fotométrico de llama	Analitos que contengan azufre o fósforo en su estructura		X
<b>AED</b>	Emisión atómica	Análisis elemental	X	
<b>ECD</b>	Captura de electrones	Grupos electronegativos (e.g. grupos nitro, halógenos, etc.)	X	
<b>MSD (SIM)</b>	Selectivo de masas	A una sustancia en particular. Respuesta selectiva, altamente específica.		X
<b>PID</b>	Fotoionización	Moléculas aromáticas o insaturados.	x	

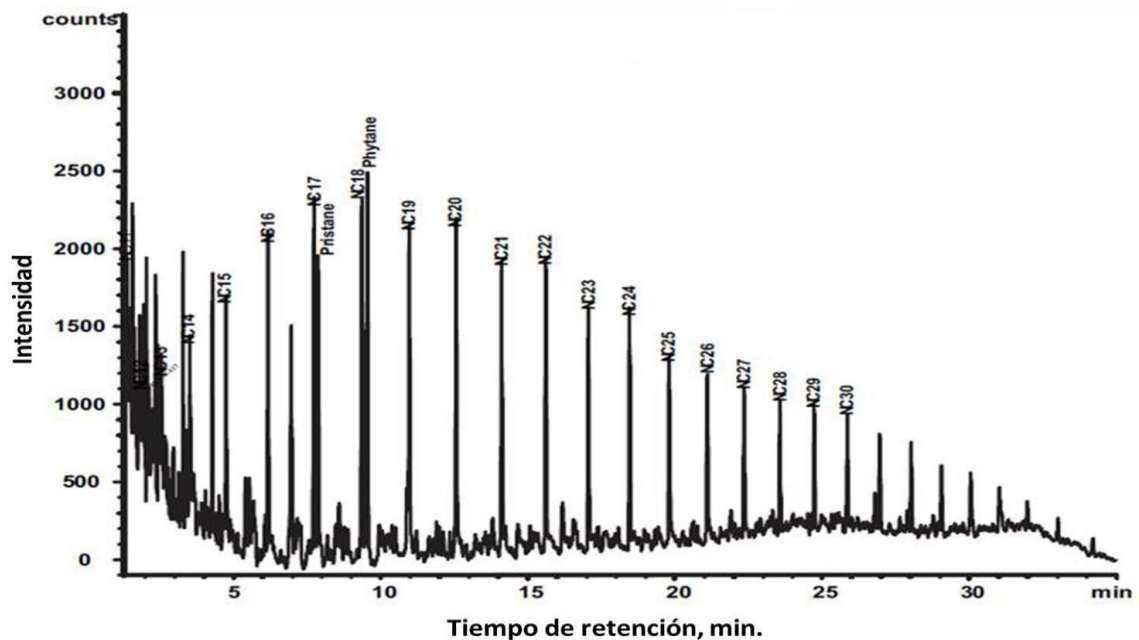
\* $\Delta m$ = cambio de masa;  $\Delta[\ ]$ = cambio de concentración.

Para el análisis de crudo total (*whole oil*) se usará en el sistema cromatográfico el detector de ionización en llama (FID) (Véanse Secciones 5.4 y 6.3.1). Y para el análisis de biomarcadores se usará el detector selectivo de masas, MSD, en modo SIM, monitoreo de ion seleccionado (Véanse Secciones 5.5 y 6.3.3).

#### 5.4 CRUDO TOTAL (*Whole oil*)

El análisis de crudo total, consiste en la inyección del crudo, previamente diluido en disulfuro de carbono, en un cromatógrafo de gases. El perfil cromatográfico obtenido (ver Figura 7), permite conocer el tipo de querógeno, el ambiente de deposición, la cantidad de hidrocarburos ligeros, hasta C<sub>45</sub>. Sin embargo, es necesario, que esta información sea complementada por análisis de biomarcadores mediante el uso de cromatografía en fase gaseosa y espectrometría de masas (GC-MS).

**Figura 7.** Cromatógrama de un crudo del pozo Cantagallo, obtenido por GC-FID.



Fuente. Aguilera *et al.*, 2010.

## 5.5 ANÁLISIS DE BIOMARCADORES

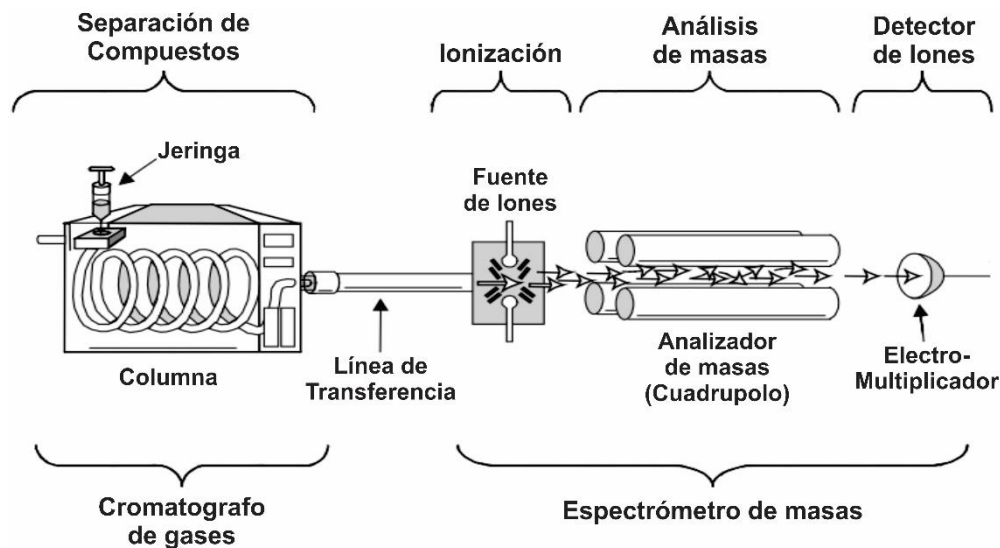
Se conocen como biomarcadores (también llamados “fósiles moleculares”) a aquellos compuestos que poseen una relación bastante estrecha con sus precursores biológicos, por tener una estructura molecular casi inalterada, o con pequeñas diferencias, que pueden ser explicadas por diferentes mecanismos químicos. Se clasifican por familias dependiendo de la estructura que poseen: n-alcenos, isoprenoides, sesquiterpenoides, diterpenoides, terpanos y esteranos. Cada familia de biomarcadores brinda información relevante al origen, ambiente en el cual se dio la formación del crudo, madurez y que, a su vez, proporcionan información sobre diversos procesos geológicos. Se encuentran en concentraciones a nivel traza (ppb,  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) en el crudo, que es una mezcla de alta complejidad, por lo que se requiere una técnica analítica altamente sensible, como lo es cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), en modo de adquisición SIM. Además de un tratamiento previo de separación al crudo antes de ser analizado. (Stashenko, E. *et al.*, 2012)

GC-MS, es una técnica de separación e identificación que combina dos poderosas herramientas, como lo son la cromatografía de gases, que es la encargada de separar los componentes de la mezcla; y la espectrometría de masas como detector para la identificación de los compuestos separados. El detector selectivo de masas, tiene la particularidad que puede ser universal o selectivo; puede ser altamente selectivo (de respuesta específica). Permite identificar, confirmar la identidad química y estructural, de los constituyentes de la mezcla analizada.

Existen diferentes analizadores de masas, con diferentes características, entre los cuales están, cuadrupolos, analizadores de tiempo de vuelo (TOF, *Time of Flight*), trampas de iones (IT, *Ion Trap*, por sus siglas en inglés), analizadores de resonancia ion-ciclotrónica con transformada de Fourier (FT-ICR, *Fourier Transform Ion-Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*, por sus siglas en inglés) y sistemas

tándem (e.g. TOF-TOF, triple cuadrupolo, QqQ) entre otros. (Stashenko, E. *et al.*, 2010). Para el caso específico del análisis de biomarcadores de este trabajo, se utilizó el detector selectivo de masas, con analizador cuadrupolar.

**Figura 8.** Esquema de un cromatografo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, con analizador cuadrupolar.



Fuente. Peters K. E., Walters C. C., y Moldowan J. M., 2005.

En espectrometría de masas, los analitos provenientes de la columna cromatográfica, ya separados, son ionizados, por medio de diversos procedimientos. La técnica comúnmente utilizada para ello, es el impacto de electrones (EI, *Electron Impact*, por sus siglas en inglés), esto ocurre en la cámara de ionización o fuente de iones (ver Figura 8). Consiste en el bombardeo con una corriente de electrones de alta energía (70 eV) sobre los analitos en fase gaseosa, estos pierden electrones y por exceso de energía interna se fragmentan en diferentes iones, radicales o moléculas neutras. Los iones son transportados hacia el analizador (cuadrupolo) por una diferencia de potencial que los direcciona y acelera. El cuadrupolo alterna corriente directa y alterna, con un valor de radiofrecuencia asociado, que dirige y enfoca los iones. Para un valor determinado de radiofrecuencia, un ion  $m/z$  específico atraviesa el espacio cuadrupolar y llega

al electromultiplicador. La base para la identificación en espectrometría de masas, es que cada compuesto es distinto, por tanto, se ionizará y fragmentará de determinada forma, lo que genera un patrón de fraccionamiento característico de cada molécula, una “huella química”, lo que se conoce como espectro de masas. La comparación de los espectros de masa obtenidos con las de compuestos de referencia permite la identificación.

Existen diferentes modos de adquisición para el análisis de biomarcadores en GC-MS. *Full Scan* GC-MS, hace un barrido en todo un rango ( $m/z$  60-600) cada tres segundos. Permite obtener tanto el espectro de masas para la elucidación de la estructura, como el cromatograma a partir de los iones, que generan una corriente iónica total (TIC)

En el monitoreo de ion seleccionado (SIM) o detección de ion múltiple (MID) o registro de ion seleccionado (SIR), filtra solo el ion o los iones que se seleccionen, por ejemplo,  $m/z$  217, 191, 253, etc., y se obtiene la “huella dactilar” para cada ion seleccionado, como hopanos, esteranos, triterpanos, entre otros. La fragmentometría de masas es muy usada en el análisis de mezclas en las que se tiene sospecha de la presencia de un compuesto en particular o grupo de compuestos de características similares, que generen un pico de fragmentación común muy intenso. Este modo de operación del detector de masas, es selectivo ya que permite extraer de la corriente iónica total (TIC) un ion en específico, y al disminuir la cantidad de iones analizados la relación señal/ruido (S/N) aumenta, aumentando así la sensibilidad, por mayor número de barridos en el analizador de masas.

## 6 METODOLOGÍA

### 6.1 FASE 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

Se realizó la revisión de material bibliográfico de interés, con el objetivo de poseer el conocimiento previo de la geología regional de la cuenca del Valle Medio del Magdalena; de los estudios y datos realizados con anterioridad en la zona de trabajo. Además obtener un conocimiento sobre las técnicas de análisis a utilizar; este material; se encuentra conformado por trabajos de grado, artículos, libros, informes técnicos, entre otros.

### 6.2 FASE 2: RECEPCIÓN DE MATERIAL A ANALIZAR

Esta etapa consistió en el suministro del material a analizar que corresponde a seis muestras de crudo de la cuenca del Valle Medio del Magdalena y el suministro de datos de dos muestras de crudo pirolizado de la formación La Luna y dos extractos del bitumen remanente de la hidropirólisis, por parte del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

### 6.3 FASE 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Comprende los diferentes análisis realizados a las muestras de crudo suministradas por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP); dichos análisis fueron:

#### 6.3.1 Crudo Total (*Whole Oil*).

El análisis de *whole oil* para la caracterización geoquímica de los crudos, con base en el perfil cromatográfico obtenido mediante GC-FID, permite comparar distintas

muestras de crudo, en este caso específico, se pueden observar las similitudes y diferencias con las muestras de crudo pirolizado.

Para cada una de las muestras, se pesó el crudo (ca. 30 mg) y se diluyó con disulfuro de carbono (700  $\mu\text{L}$ ). Finalmente, se inyectó al cromatógrafo de gases con detector FID (GC-FID-6890N Agilent *Technologies, Separation System Inc.*), se inyectó un volumen de 0.2  $\mu\text{L}$ , a una temperatura de 210 °C, en una Columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ , *Separation System Inc.* 2013031). La programación de temperatura fue: 45°C (1 minuto), velocidad de calentamiento de 10 °C/min, hasta 300 °C (20 minutos).

**Figura 9.** Agilent Technologies 6890. GC-FID.



Fuente. Toloza, S., 2009.

Los compuestos salen de la columna cromatográfica a diferentes tiempos y son medidos en un detector de ionización en llama (FID), esta respuesta del detector se traduce en un cromatograma, donde cada pico representa un compuesto y el área del mismo es proporcional a su concentración.

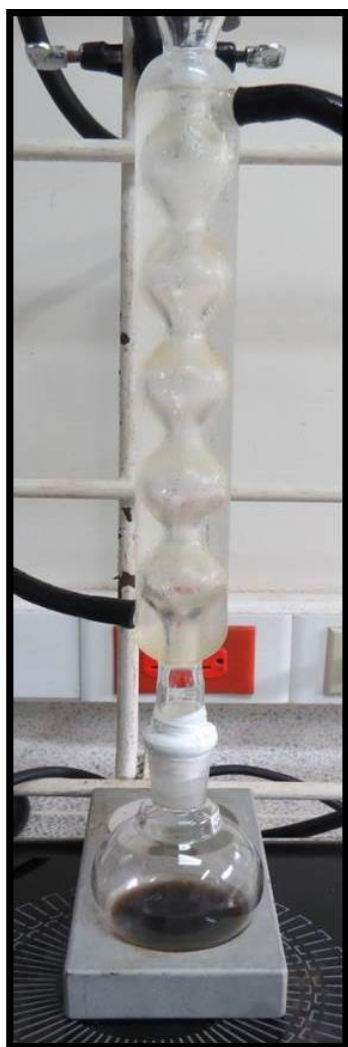
### 6.3.2 Fraccionamiento SARA

Fraccionamiento de crudo mediante el análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos): Se obtuvieron las composiciones porcentuales de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, siendo este otro punto de comparación con los pirolizados. Detalladamente, el fraccionamiento SARA se divide en separación de asfaltenos por precipitación con *n*-pentano y la separación por cromatografía líquida en columna abierta de los maltenos.

#### 6.3.2.1 Precipitación de asfaltenos

Se pesó el crudo (1 g), se mezcló con *n*-pentano (30 mL) y se dejó en reposo (15 min). Se calentó a reflujo con *n*-pentano por 1 h, seguido de un tiempo de reposo (1.5 h). A continuación, se filtró en papel de filtro ( $\phi=0.20\ \mu\text{m}$ ), se lavó con *n*-pentano (25 mL). El precipitado obtenido mediante reflujo y filtración con *n*-pentano se empacó en un cartucho de celulosa y se introdujo en un cuerpo *Soxhlet*. El lavado se realizó con *n*-pentano (150 mL) hasta que el solvente fue incoloro para coleccionar los maltenos. Los asfaltenos se recolectaron al cambiar el solvente por diclorometano (150 mL). Por último, se eliminó el solvente presente en las soluciones, tanto de maltenos, como de asfaltenos y se determinó la masa. Este procedimiento se realizó por duplicado para cada una de las seis muestras.

**Figura 10.** Precipitación de asfaltenos. a) Reflujo con *n*-pentano, b) Filtración c) Extracción Soxhlet.



(a)



(b)



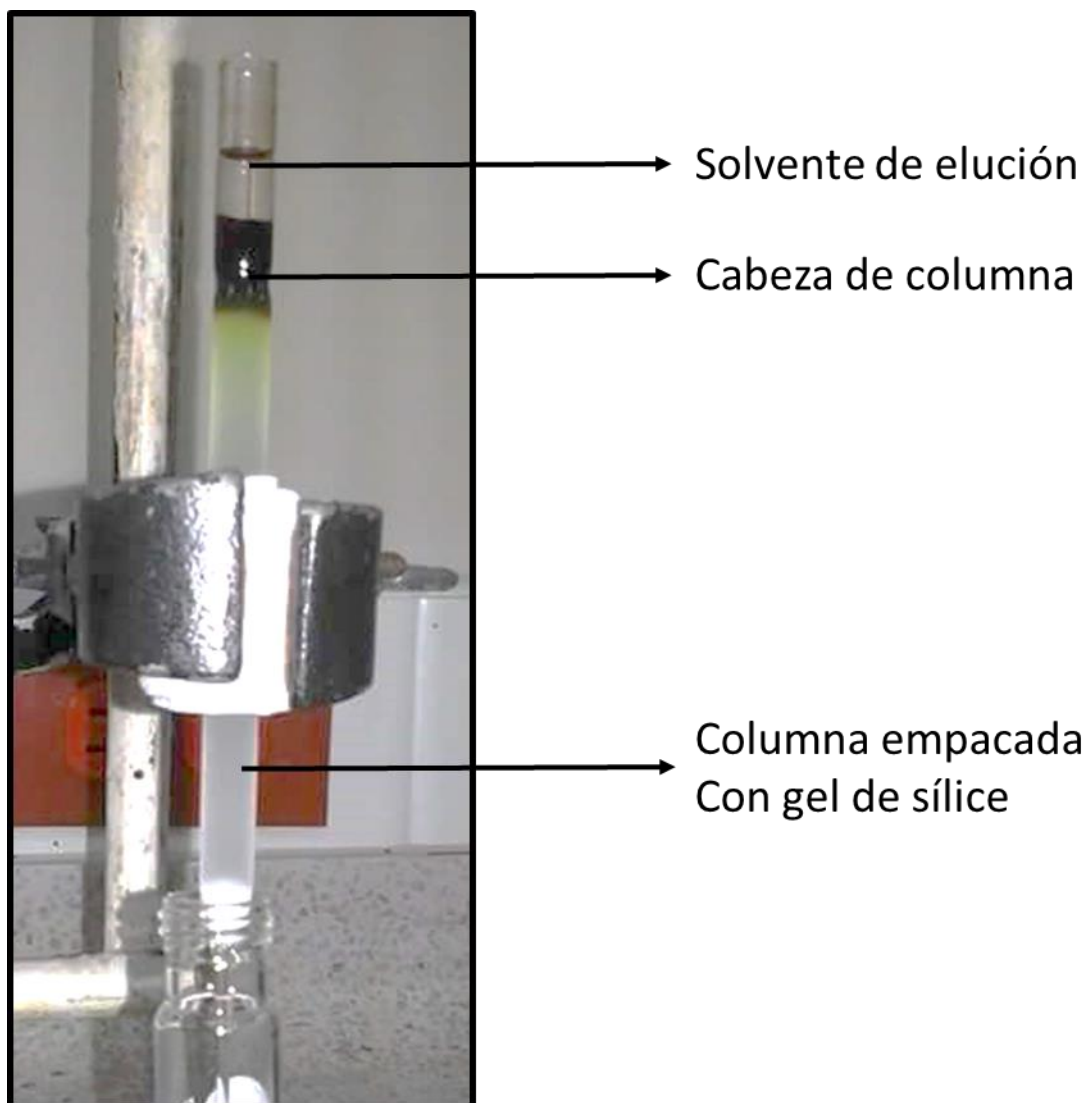
(c)

### 6.3.2.2 Fraccionamiento de maltenos

Para obtener las fracciones de saturados, aromáticos y resinas, se realizó el fraccionamiento por cromatografía líquida de elución en columna abierta de maltenos. Se realizó en columna usando una pipeta *Pasteur*. Se pesaron los maltenos (ca. 30 mg) y se disolvieron en *n*-hexano (0.5 mL) para facilitar su incorporación en la columna, que previamente había sido empacada con gel de

sílice activada. Los compuestos saturados se eluyeron con *n*-hexano (4 mL), los compuestos aromáticos con una mezcla de *n*-hexano:diclorometano 9:1 (4 mL) y en último lugar, las resinas se eluyeron con diclorometano (4 mL) y una mezcla de diclorometano:metanol 1:1 (3 mL). Finalmente, se rotaevaporó el solvente de las fracciones colectadas y se determinaron los porcentajes en peso de cada fracción.

**Figura 11.** Fraccionamiento de maltenos en pipeta *Pasteur*.



### 6.3.3 Análisis de biomarcadores

Análisis de biomarcadores pertenecientes a la fracción de saturados y aromática: mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).

#### 6.3.3.1 Biomarcadores Saturados

Para cada una de las fracciones, se pesaron y se diluyeron en *n*-hexano y se agregó el estándar interno (5 $\beta$ -colano). Finalmente, se inyectó al cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas en modo de adquisición SIM (GC-MS) (ver Figura 12), el cromatógrafo de gases es un *Agilent Technologies 7890A* equipado con un inyector *split/splitless 7683B* y un detector selectivo de masas *5975C Agilent Technologies*, con sistema de ionización por impacto de electrones. Se inyectó un volumen 1 $\mu$ L. La programación del horno fue: 60 °C (3 min) seguido de una rampa de calentamiento de 12 °C/min hasta 200 °C (10 min), luego 3 °C/min hasta 320 °C (35 min), en una columna capilar DB-1MS (60 m x 250  $\mu$ m x 0.25  $\mu$ m) con flujo constante de 1.6 mL/min y helio como gas de arrastre. La cuantificación relativa y el cálculo de las relaciones de los crudos se llevaron a cabo con base en las áreas y alturas de los picos en los cromatogramas de los iones monitoreados (*m/z*: 85, 177, 191, 217, 218, 259, entre otros).

#### 6.3.3.2 Biomarcadores Aromáticos

Cada una de las fracciones aromáticas, se pesó y se diluyó en tolueno y se agregó el estándar interno (OTP, *ortho-terphenyl*). Finalmente, se inyectó al cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas (GC-MS). Se usó un *Agilent Technologies 7890A* equipado con un inyector *split/splitless 7683B* y un detector selectivo de masas *Agilent Technologies 5975C*, con sistema de ionización por impacto de electrones. Se inyectó un volumen de 1 $\mu$ L. La programación de temperatura fue: 70 °C (3 min), a una velocidad de calentamiento 12 °C/min hasta 110 °C, luego 1.5 °C/min hasta 200 °C, seguido

de 3 °C/min hasta 320 °C (25 min), en una columna capilar DB-5MS (60 m x 250  $\mu\text{m}$  x 0.25  $\mu\text{m}$ ) con flujo constante de 1.0 mL/min y helio como gas de arrastre. La cuantificación relativa y el cálculo de las relaciones de los crudos se llevaron a cabo con base en las áreas y alturas de los picos en los cromatogramas de los iones monitoreados ( $m/z$ : 142, 156, 168, 170, 178, 184, 191, 192, 198, 206, 230, 231, 245, 253).

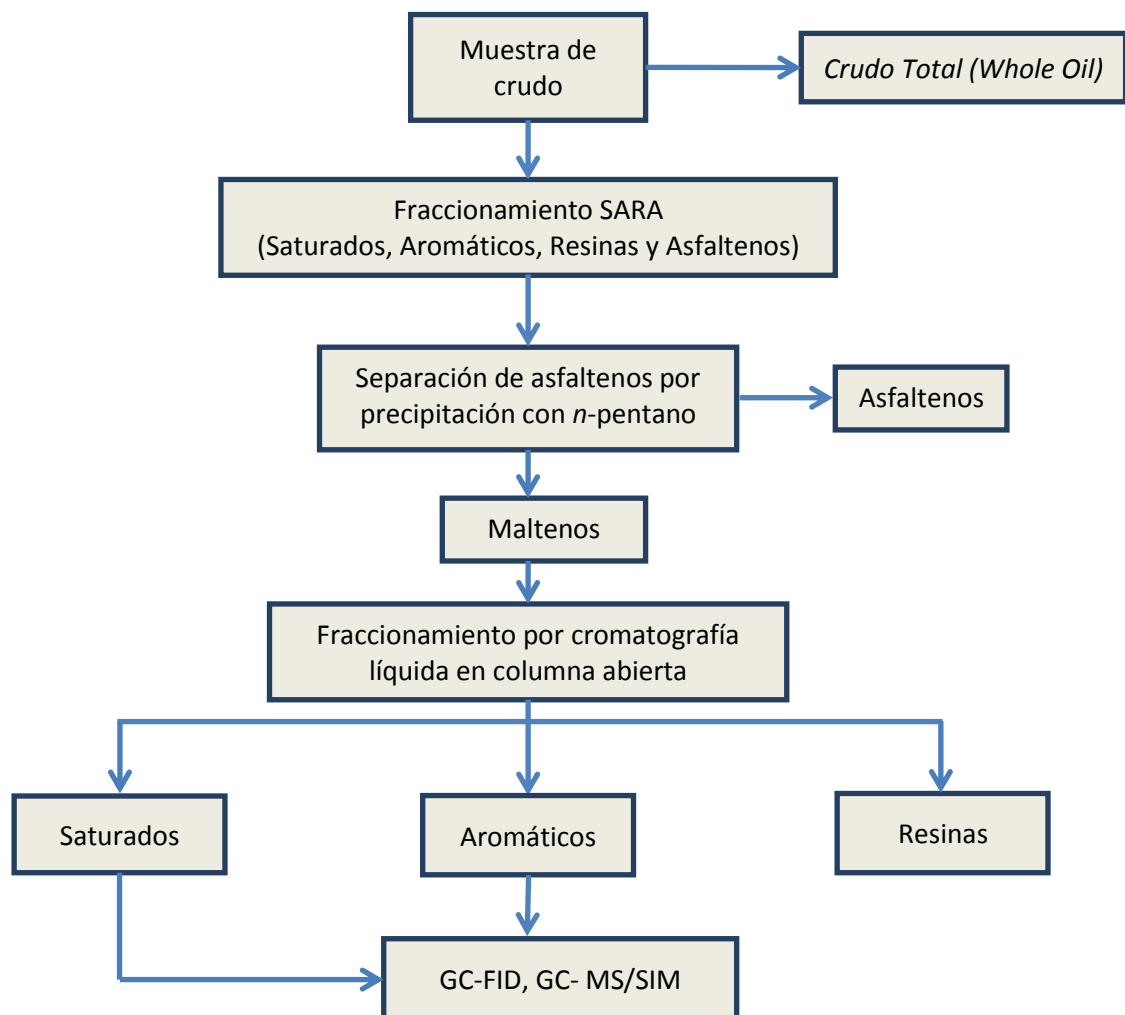
**Figura 12.** Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, con analizador cuadrupolar.



Fuente. Toloza, S., 2009.

### 6.3.3.3 Ruta analítica

Figura 13. Diagrama del procedimiento experimental.



## 6.4 FASE 4: ANÁLISIS, INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS Y ELABORACIÓN DEL INFORME FINAL

Consistió en analizar e interpretar cada uno de los resultados obtenidos en las fases anteriores. Se calcularon relaciones de biomarcadores mediante *software MSD chem data analysis*, para el análisis de datos de GC-MS, y se construyó el documento científico con la información que se compiló a lo largo del trabajo investigativo.

## 7 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

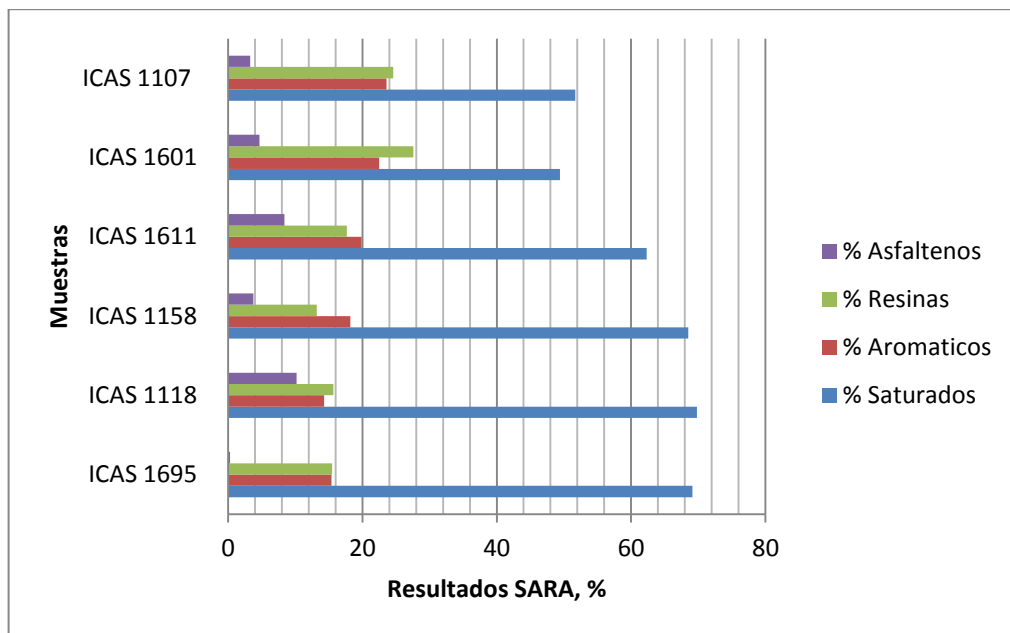
### 7.1 MUESTRAS DE CRUDO NATURAL.

Las muestras para la comparación corresponden a seis crudos pertenecientes a cuatro campos de la cuenca Valle Medio del Magdalena. Para iniciar la etapa de interpretación, se evaluaron los resultados obtenidos mediante el Fraccionamiento SARA, los cuales se muestran en la Tabla 3.

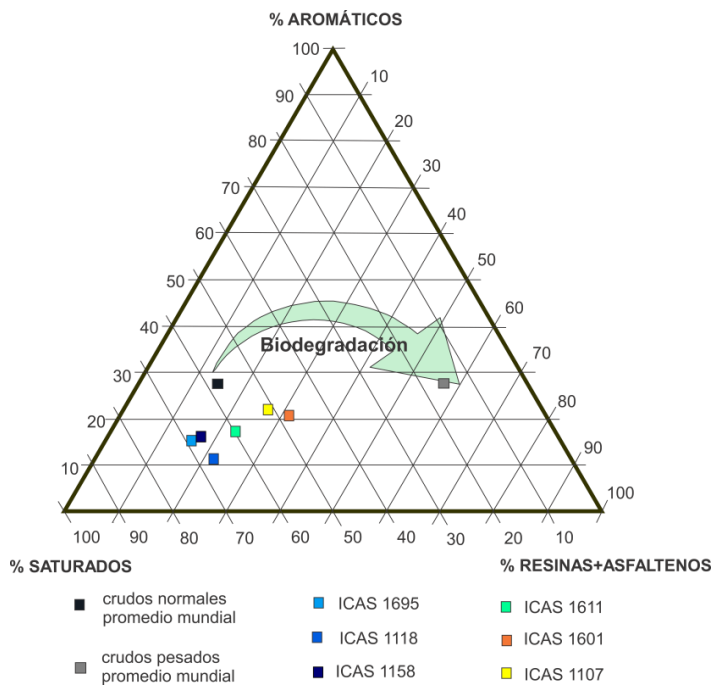
**Tabla 3.** Resultados de análisis SARA, porcentaje de las cuatro fracciones del crudo para las seis muestras analizadas.

<b>Código de Muestra</b>	<b>Saturados, % ± S</b>	<b>Aromáticos, % ± S</b>	<b>Resinas, % ± S</b>	<b>Asfaltenos, % ± S</b>
ICAS 1695	69 ± 6	15 ± 1	16 ± 5	0,32 ± 0,02
ICAS 1118	62 ± 2	13 ± 1	13,9 ± 0,4	11,3 ± 0,1
ICAS 1158	66 ± 2	17,5 ± 0,1	13 ± 2	4 ± 2
ICAS 1611	57 ± 2	18 ± 1	16 ± 4	8,9 ± 0,8
ICAS 1601	47 ± 2	22 ± 2	26 ± 4	4,8 ± 0,4
ICAS 1107	49,9 ± 0,1	22,8 ± 0,8	23,8 ± 0,9	3,5 ± 0,3

**Figura 14.** Diagrama de barras con los porcentajes de las fracciones obtenidas de las muestras de crudo analizadas.



**Figura 15.** Diagrama ternario de análisis SAR. Promedios mundiales.



Fuente. Modificado de Tissot y Welte, 1984.

En las seis muestras se observa que los saturados poseen el mayor porcentaje. Sin embargo, este porcentaje es menor en las muestras de ICAS 1107 e ICAS 1601, muestras que a la vez presentan un mayor porcentaje de resinas más asfaltenos, que indica un mayor grado de biodegradación para estas dos muestras. Esta conclusión se puede confirmar en la Figura 15, en la cual según el promedio mundial de Tissot y Welte, (1984), estas dos muestras presentan mayor biodegradación en comparación a las otras muestras analizadas en este estudio.

De acuerdo con el diagrama ternario construido a partir de la composición porcentual de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas más asfaltenos (Figura 15) y la Figura 14 y la Tabla 3, se considera que las muestras presentan una baja biodegradación debido a que se encuentran dentro del campo de crudos normales (< 40 % de compuestos NSO) según Tissot y Welte, 1984.

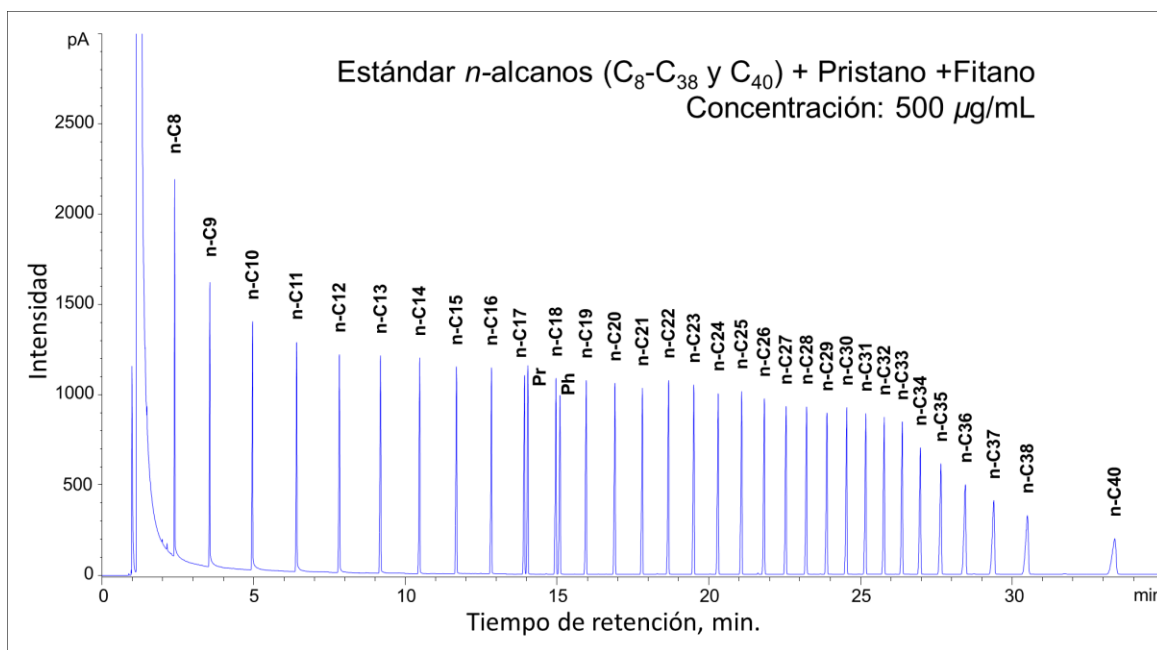
### **7.1.1 Interpretación Geológica**

#### **7.1.1.1 Biodegradación, ambiente de depositación, condiciones oxidantes y madurez.**

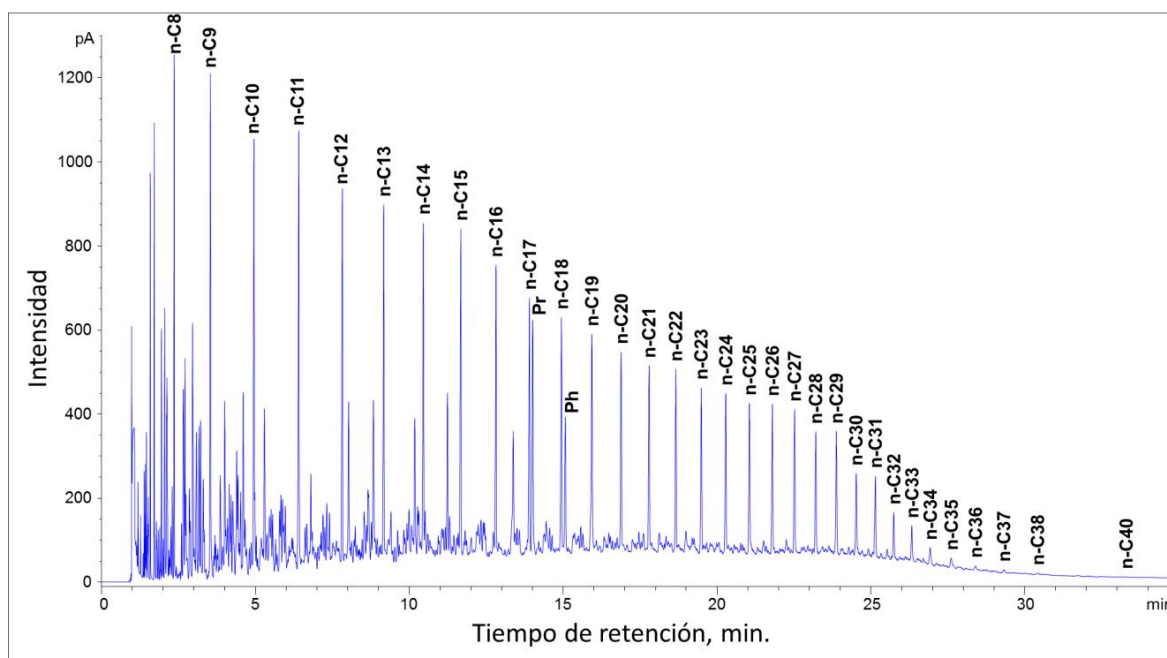
Se realizó *whole oil* a seis muestras de crudo (ICAS 1118, ICAS 1695, ICAS 1158, ICAS 1611, ICAS 1107 e ICAS 1601), pertenecientes a cuatro campos de la cuenca Valle Medio del Magdalena.

La técnica de crudo total (*whole oil*), proporcionó los perfiles cromatográficos de cada una de las muestras asignadas para el estudio. Estos perfiles proveen información importante para la estimación inicial de la litología, ambiente de depositación y biodegradación.

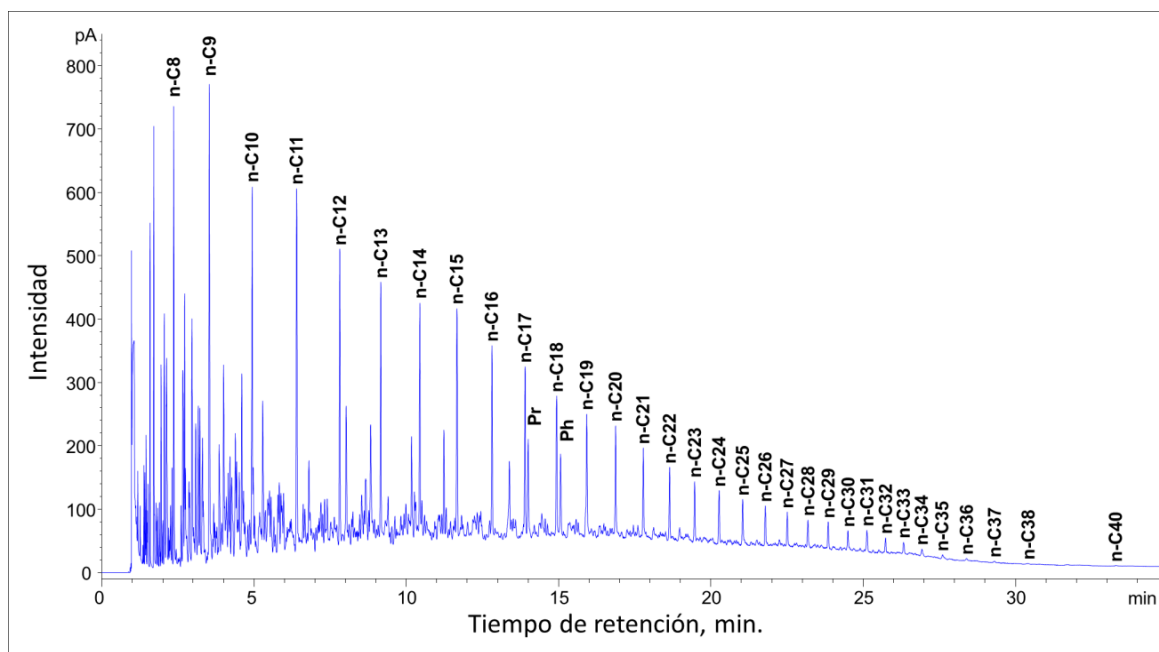
**Figura 16.** Perfil cromatográfico para un estándar de *n*-alcanos ( $C_8$ - $C_{38}$  y  $C_{40}$ ), pristano y fitano. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30m x 0.32mm x 0.25 $\mu$ m).



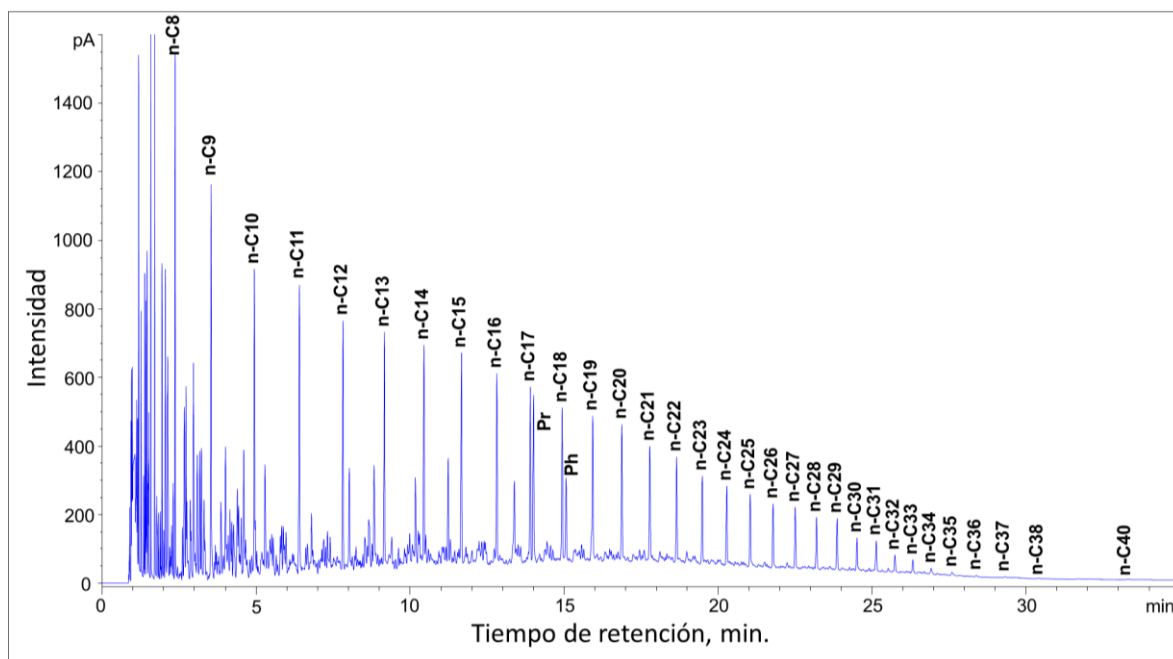
**Figura 17.** Perfil cromatográfico de la muestra de crudo ICAS 1695. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25  $\mu$ m).



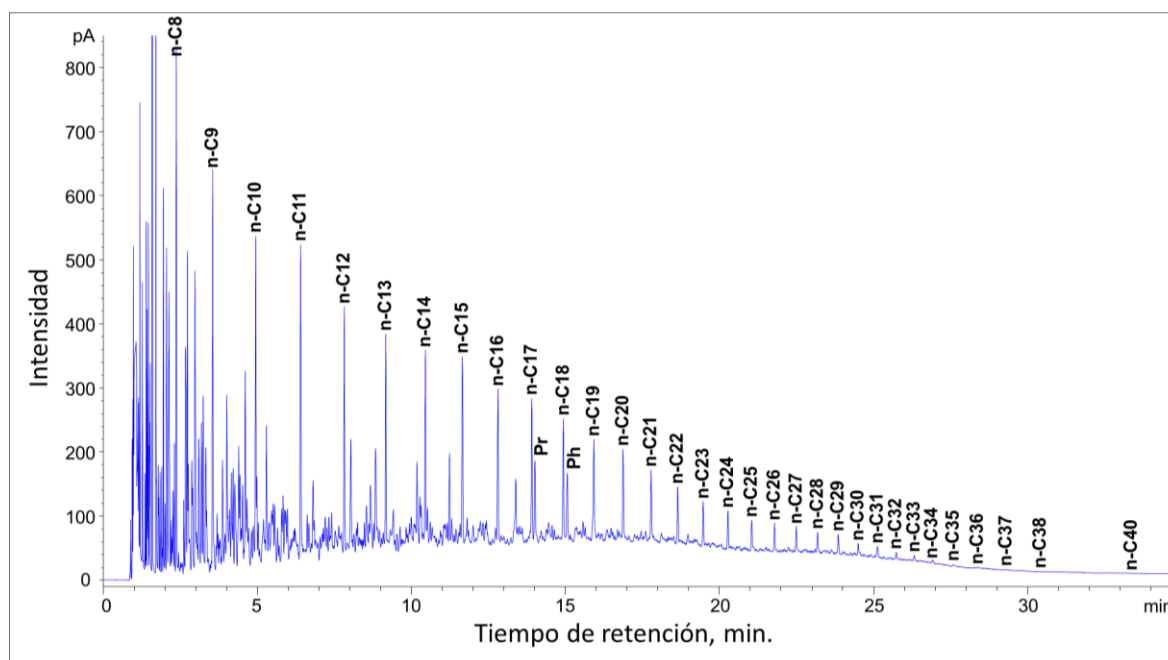
**Figura 18.** Perfil cromatográfico de la muestra de crudo ICAS 1118. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 19.** Perfil cromatográfico de la muestra de crudo ICAS 1158. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ).

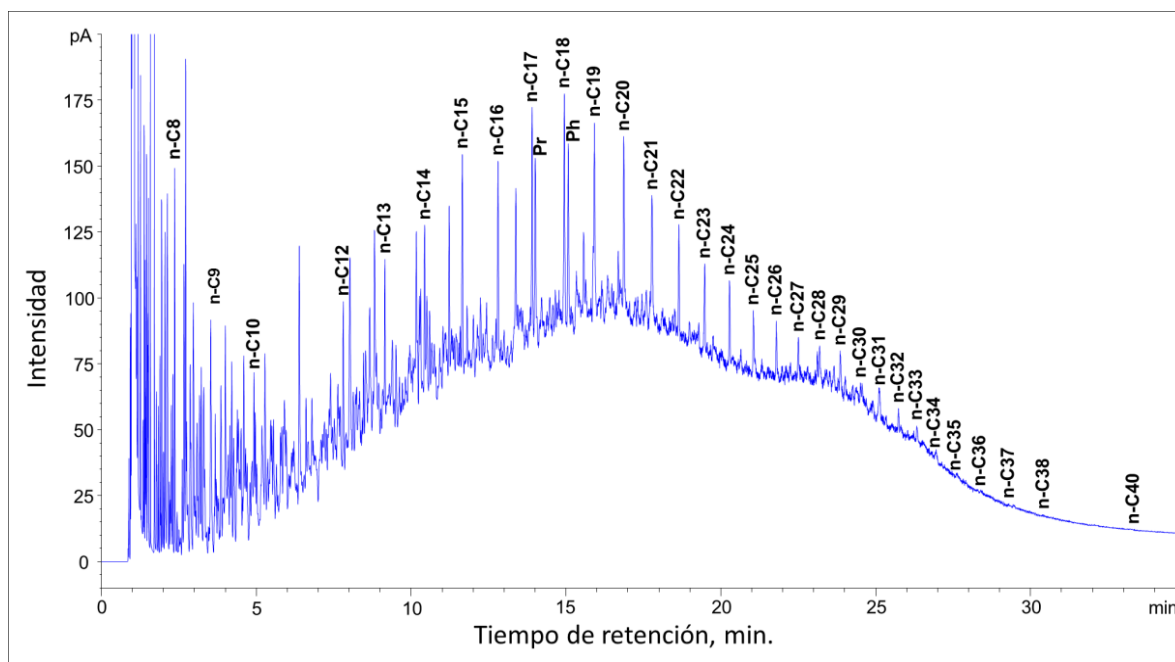


**Figura 20.** Perfil cromatográfico de la muestra de crudo ICAS 1611. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25  $\mu$ m).

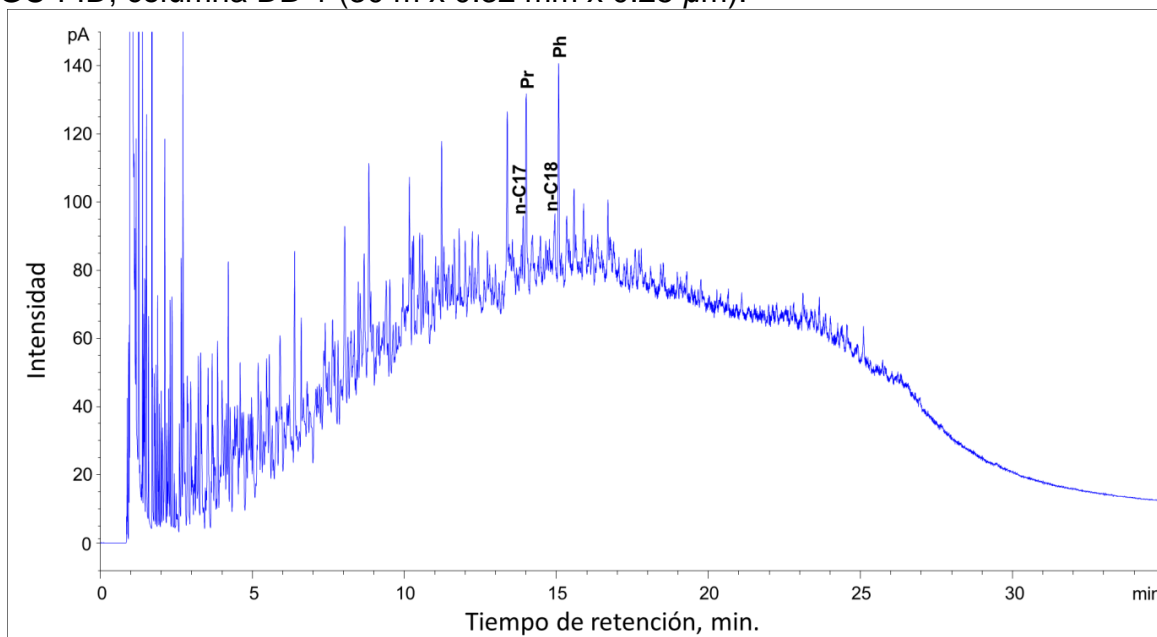


En las Figuras 17, 18, 19 y 20, se presentan los perfiles cromatográficos de las muestras de crudo ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS 1158 e ICAS 1611, en las cuales se puede observar una mayor abundancia en parafinas lineales de bajo peso molecular, lo cual indica que las muestras son de origen marino. Sin embargo, en la muestra ICAS 1118 se observa una ligera elevación en las parafinas lineales de alto peso molecular lo cual indica un aporte de materia orgánica de origen terrestre. De acuerdo con la clasificación del grado de biodegradación de Wenger *et al.*, (2002), los perfiles cromatográficos de las muestras se encuentran en crudos no biodegradados.

**Figura 21.** Perfil cromatográfico de la muestra de crudo ICAS 1107. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 22.** Perfil cromatográfico de la muestra de crudo ICAS 1601. Obtenido por GC-FID, columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ).



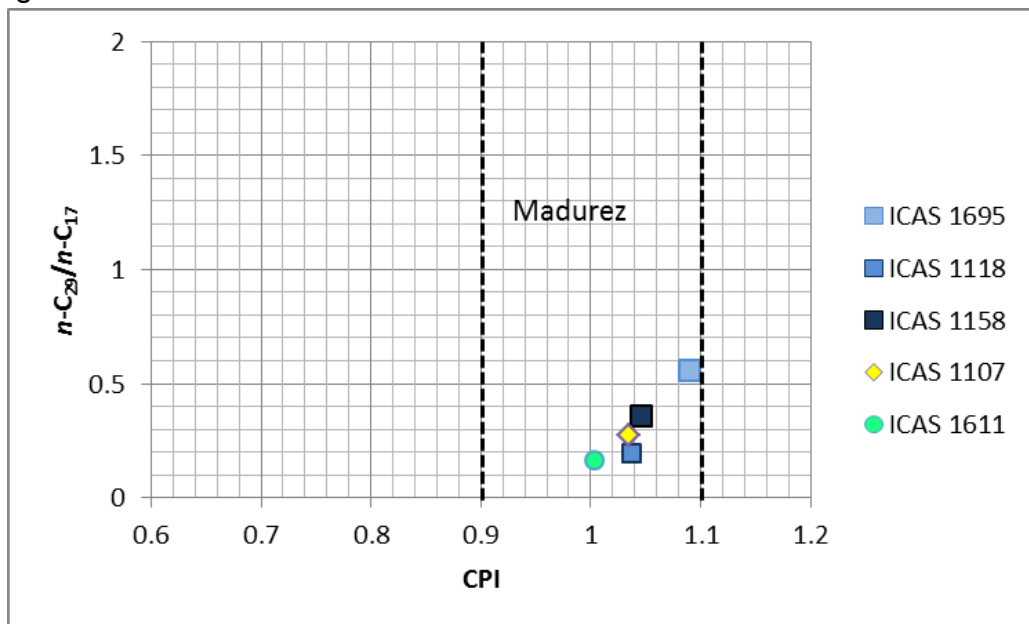
En los perfiles cromatográficos de las muestras de crudo ICAS 1107 e ICAS 1601 (Figura 21 y 22), se observa la elevación de la línea base y la menor predominancia de picos altos de *n*-parafinas, indicando que estos crudos presentan biodegradación. Según la clasificación del grado de biodegradación de Wenger *et al.*, (2002) la muestra Llanito-107 se encuentra en crudo leve a moderadamente biodegradado y la muestra Galán-1 se encuentra en crudo severamente biodegradado.

**Tabla 4.** Relaciones de crudo total con base en áreas de seis muestras de crudo (ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS1158, ICAS1611, ICAS1601, ICAS1107).

<b>Muestras</b>	CPI (1)	Pristano/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	Fitano/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>	Pristano/Fitano	<i>n</i> -C <sub>29</sub> / <i>n</i> - C <sub>17</sub>	TAR
<b>ICAS 1695</b>	1,09	1,10	0,61	1,90	0,58	0,60
<b>ICAS 1118</b>	1,03	0,72	0,63	1,22	0,20	0,40
<b>ICAS 1158</b>	1,05	1,18	0,60	2,09	0,37	0,49
<b>ICAS 1107</b>	1,04	1,10	0,76	1,19	0,28	0,49
<b>ICAS 1611</b>	1,00	0,76	0,59	1,29	0,17	0,36
<b>ICAS 1601</b>	_____	3,12	8,24	0,88	_____	_____

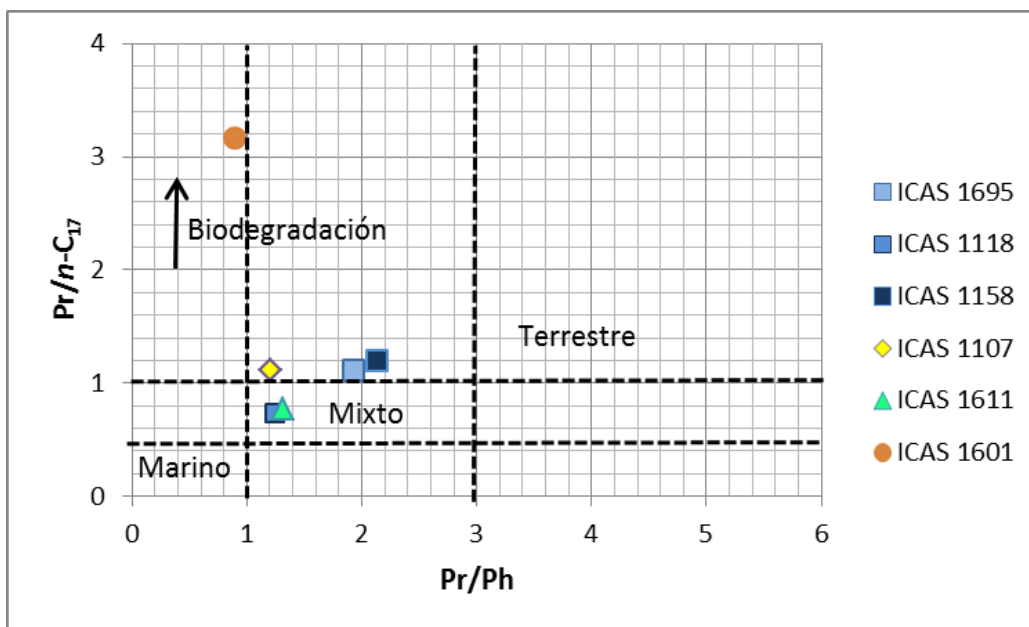
*CPI: Carbon Preference index. TAR: Terrigenous/Aquatic Ratio.*

**Figura 23.** Gráfica de  $n\text{-C}_{29}/n\text{-C}_{17}$  Vs CPI, para grado de madurez y/o biodegradación de las muestras.



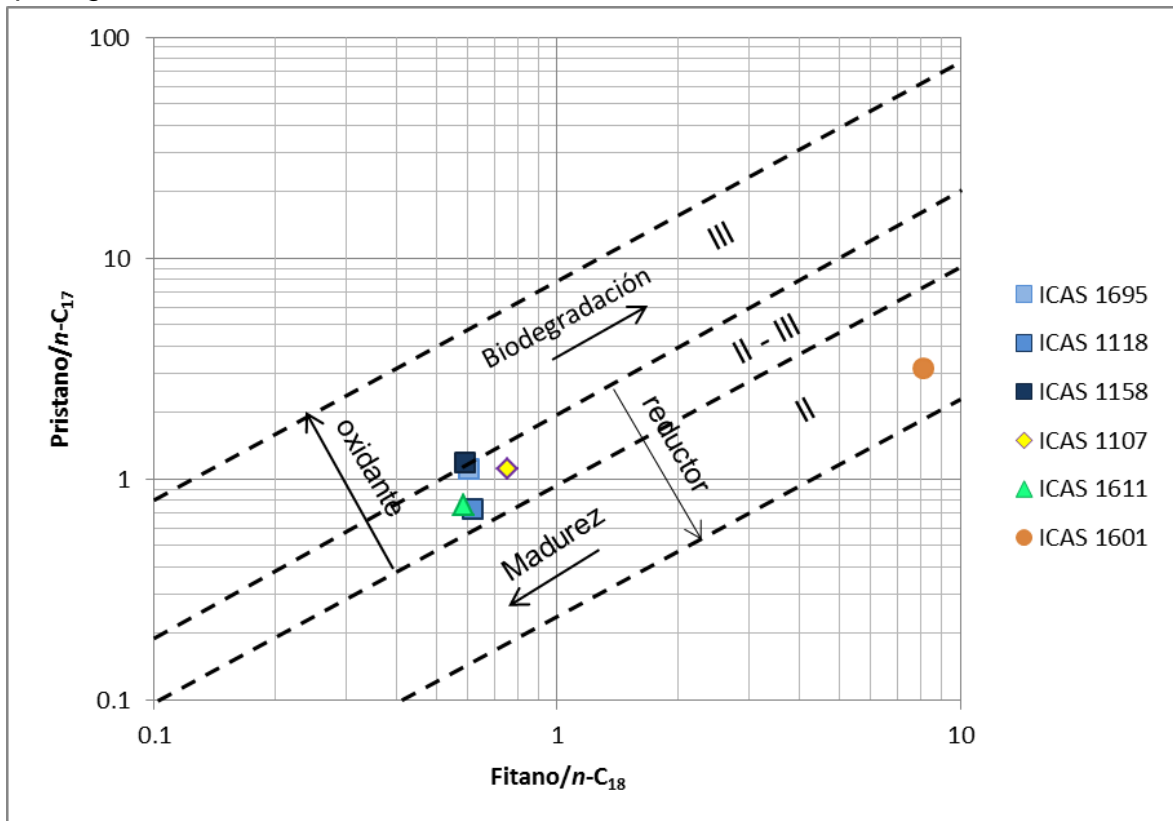
Fuente. Modificado de Peters y Moldowan., 2005.

**Figura 24.** Gráfica de  $\text{Pr}/n\text{-C}_{17}$  Vs  $\text{Pr}/\text{Ph}$ , para el origen del crudo de las diferentes muestras analizadas.



Fuente. Modificado de Peters y Moldowan., 2005.

**Figura 25.** Gráfico de las relaciones  $Pr/n-C_{17}$  Vs  $Ph/n-C_{18}$ , para tipos de querógeno, de cada una de las seis muestras de estudio.



Fuente. Modificado de Waples, 1985.

La relación pristano/ fitano en la mayoría de los casos es mayor de 1, pero menor de 2, con la excepción de ICAS 1158, tal como se observa en la Tabla 4. Los valores mostrados en las Figura 24 y 25, sugieren que el crudo se originó a partir de materia orgánica marina, en un ambiente marino posiblemente de plataforma con aporte de materia orgánica de ambiente transicional (querógeno tipo II-III mezcla).

Las Figura 23 y 25 y la Tabla 4, aportan información sobre el grado de madurez de las muestras de crudo. Según Peters y Moldowan, (1993), cuando el CPI es aproximadamente a uno corresponde a crudos maduros, por lo tanto se puede

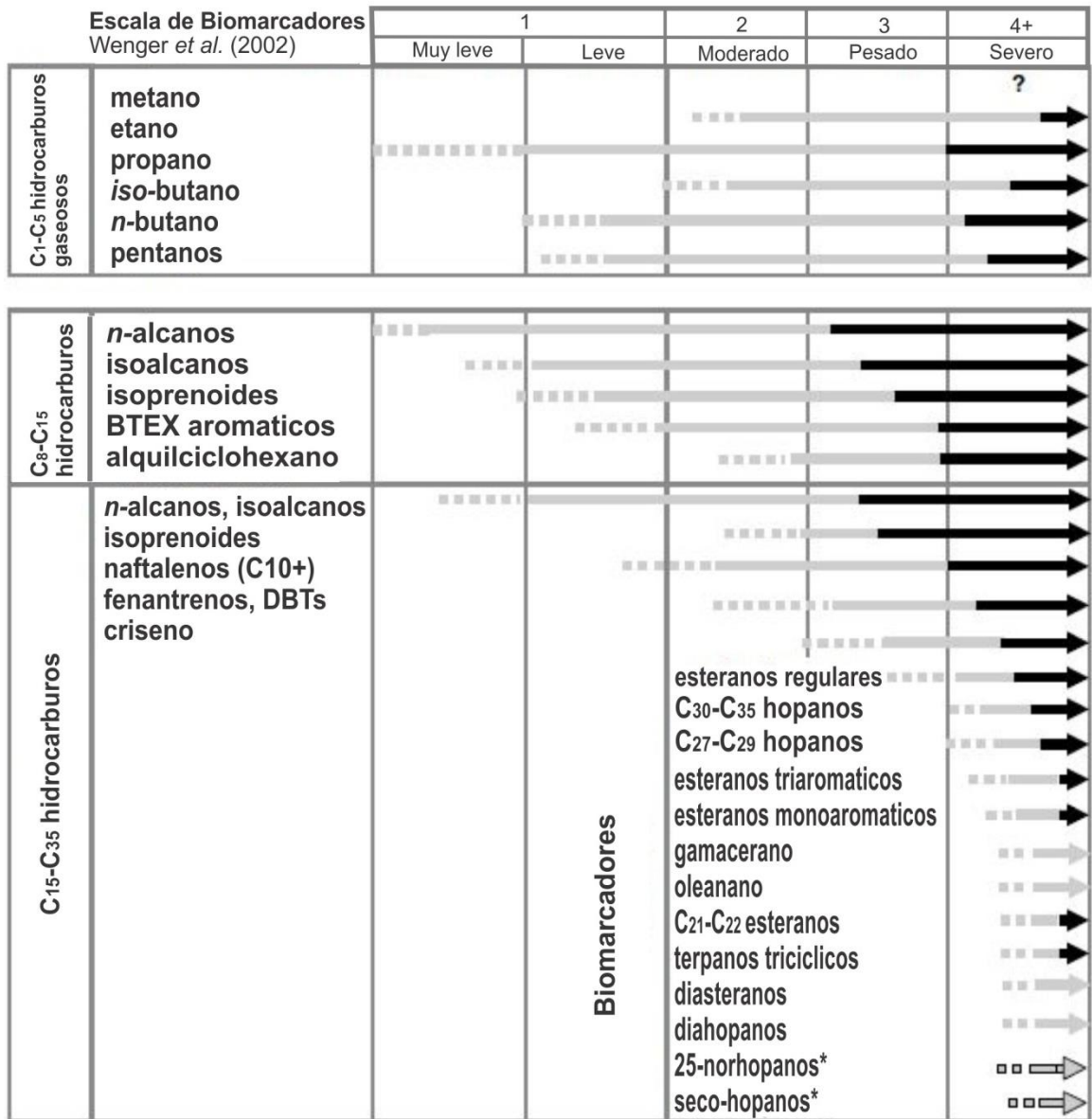
concluir que las muestras pertenecen a crudos maduros con la excepción de ICAS 1601 que presenta una alta biodegradación.

Los resultados obtenidos mediante el análisis *whole oil*, se confirmaron al evaluar las muestras mediante GC-MS. El análisis de biomarcadores fue llevado a cabo mediante el estudio de parámetros que fueron graficados con el fin de entender mejor la información geoquímica. Se consideró la hipótesis de que “la composición de la materia orgánica de la roca generadora es transmitida al aceite” (Peters y Moldowan, 1993).

En la Figura 26 se muestran los niveles de biodegradación según Wenger *et al.*, 2002, en donde las flechas indican las clases de compuestos que son alterados primero (líneas discontinuas), considerablemente empobrecido (gris solido) y completamente eliminados (negro). DBTS, dibenzotiofenos. 25-Norhopano es creado por biodegradación. En la Tabla 5, se muestra el grado de biodegradación de cada una de las muestras analizadas de acuerdo con lo establecido por (Wenger *et al.*, 2002).

De acuerdo con la Tabla 5, se puede establecer de forma general que las muestras de ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS 1158 e ICAS1611 presentan una biodegradación muy leve a nula, mientras que la muestra de ICAS 1107 presenta una biodegradación un poco mayor, y por último ICAS 1601 presenta la mayor biodegradación del grupo de muestras. La información mostrada en la Tabla 5, coincide con lo reflejado en las Figura 24 y 25 y en los perfiles cromatográficos obtenidos mediante la técnica de crudo total (*whole oil*).

**Figura 26.** Secuencia generalizada de eliminación de los grupos moleculares seleccionados al aumentar los niveles de biodegradación.

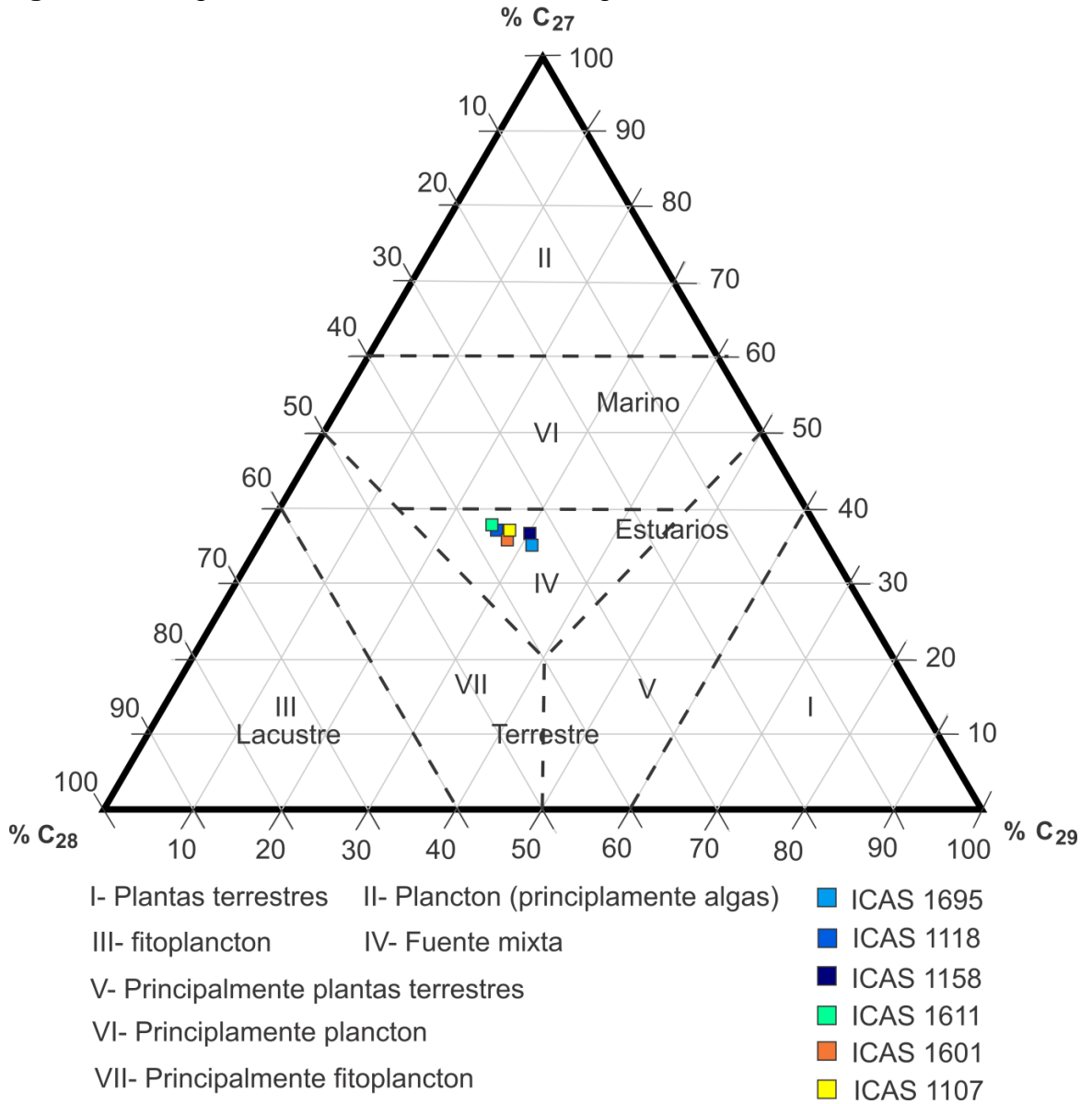


Fuente. Modificado de Wenger *et al.*, 2002.

**Tabla 5.** Grado de biodegradación de cada una de las muestras analizadas de acuerdo con lo establecido por Wenger *et al.*, 2002.

Escala de biomarcadores removidos		Muestras de crudo analizadas					
		ICAS 1695	ICAS 1118	ICAS 1158	ICAS 1611	ICAS 1601	ICAS 1107
<b>C<sub>15</sub>-C<sub>35</sub> Hidrocarburos</b>	<i>n</i> -alcanos	Muy leve a leve	Muy leve a leve	Muy leve a leve	Muy leve a leve	pesada	Moderado
	Isoprenoideos	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción
	Fenantrenos, DBTs	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción
<b>Biomarcadores</b>	Esteranos regulares	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción
	C <sub>30</sub> -C <sub>35</sub> Hopanos	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción
	C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub> Hopanos	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción
	Esteranos triaromáticos	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción
	Esteranos monoaromáticos	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción
	Gamacerano	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción
	Oleanano	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción
	C <sub>21</sub> -C <sub>22</sub> Esteranos	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción
	Terpanos tricíclicos	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción
	Diasteranos	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción
	Diahopanos	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción	Sin remoción
	25-Norhopano	Presente (traza)	Presente (traza)	Presente (traza)	Presente (traza)	Presente (abundante)	Presente (abundante)

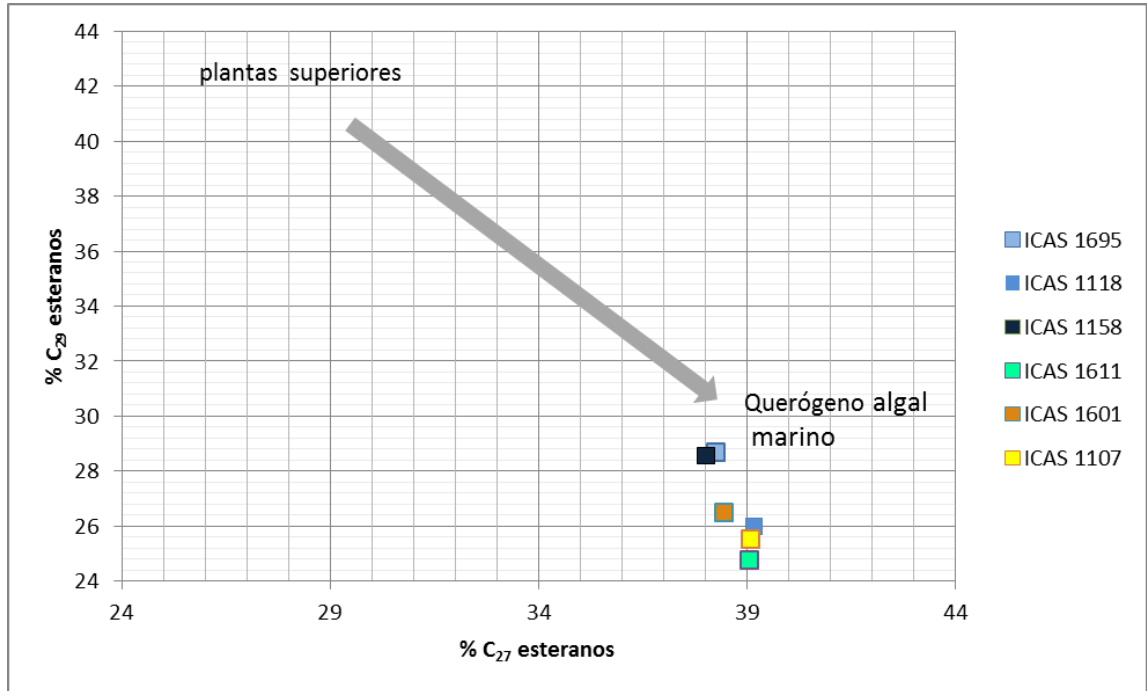
**Figura 27.** Diagrama ternario de esteranos regulares.



Fuente. Huang y Meinschein, 1979.

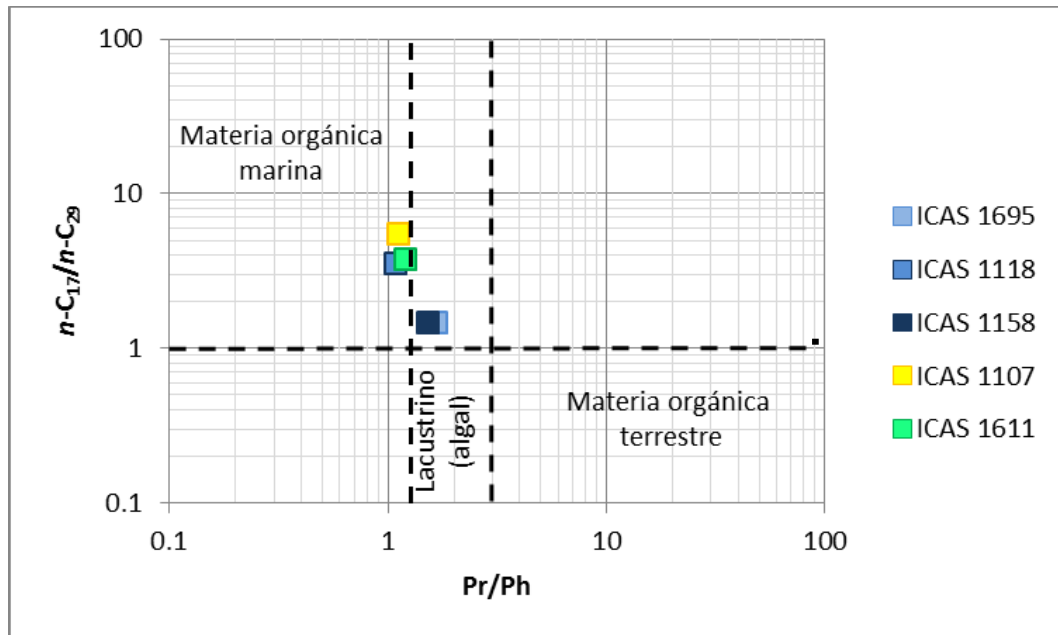
El diagrama ternario de porcentajes de esteranos regulares C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> y C<sub>29</sub>, permite establecer que las seis muestras de crudo provienen de una fuente mixta.

**Figura 28.** Gráfica % C<sub>29</sub> esteranos Vs % C<sub>27</sub> esteranos.



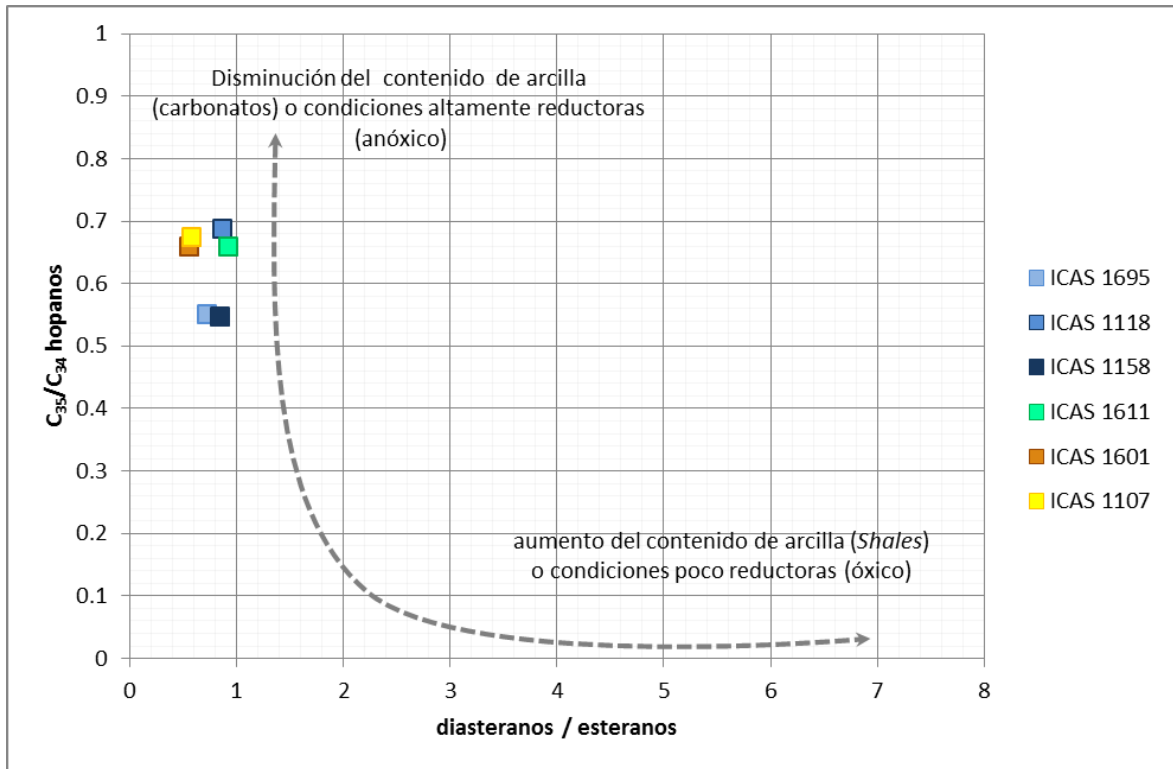
Fuente. Modificado de Peters y Moldowan, 2005.

**Figura 29.** Gráfica  $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{29}$  Vs Pr/Ph.



Fuente. Modificado de Peters y Moldowan, 2005.

**Figura 30.** Gráfica  $C_{35} / C_{34}$  hopanos Vs diasteranos / esteranos.

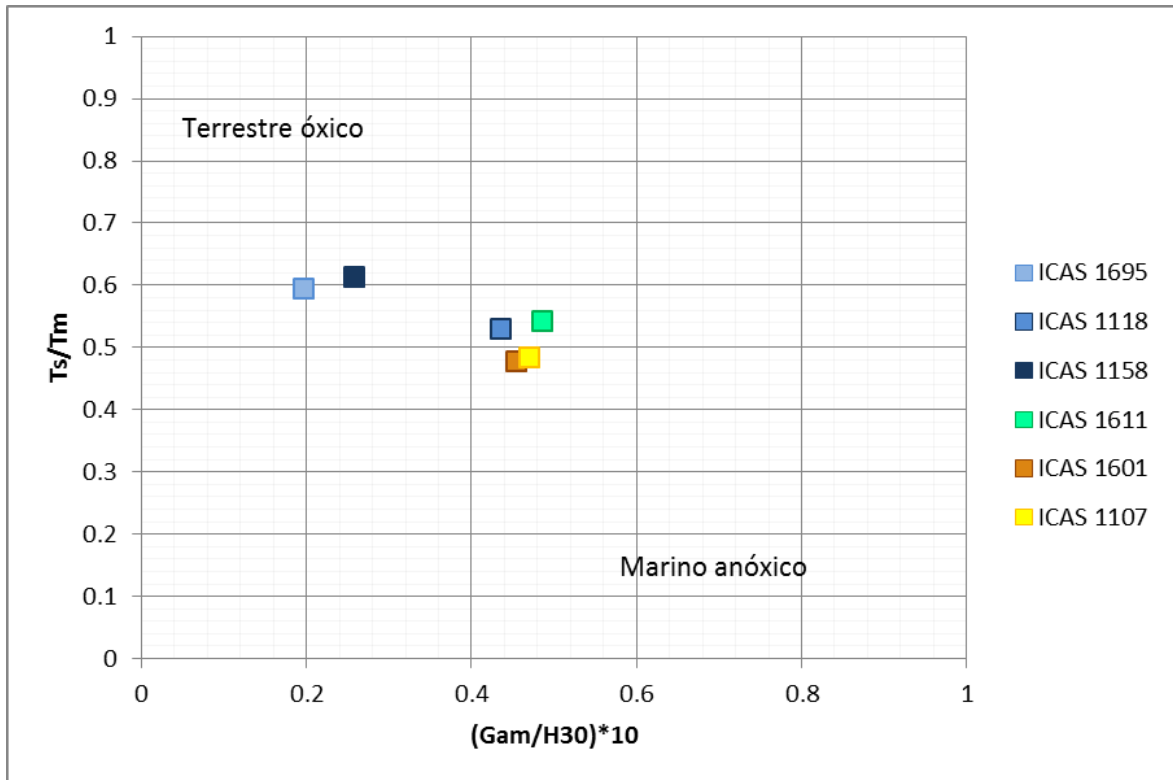


Fuente. Modificado de Peters y Moldowan, 2005.

La relación pristano/ fitano en la mayoría de los casos es mayor de 0,8, pero menor de 2, tal como se observa en el Anexo C. Esta relación sugiere que el crudo se originó a partir de materia orgánica marina (<2) a lacustre (1-3), según Peters y Moldowan., (2005).

Las Figuras 28 – 31 presentan relaciones entre diferentes biomarcadores que permiten ubicar las muestras analizadas según el origen de la materia orgánica y las condiciones de depositación. La grafica %  $C_{29}$  esteranos versus %  $C_{27}$  esteranos (Figura 28), ubica las seis muestras de crudo en querógeno algal marino. Dicho de otra manera, la abundancia relativa de esterano  $C_{27}$  según la literatura (Moldowan *et al.*, 1985 en Peter y Moldowan, 2005) establece que esta, comparada con la abundancia de los esteranos  $C_{28}$  y  $C_{29}$ , indica predominio de materia orgánica de origen marino.

**Figura 31.** Gráfica  $T_s/T_m$  Vs  $(\text{Gam}/\text{H30}) \cdot 10$ .

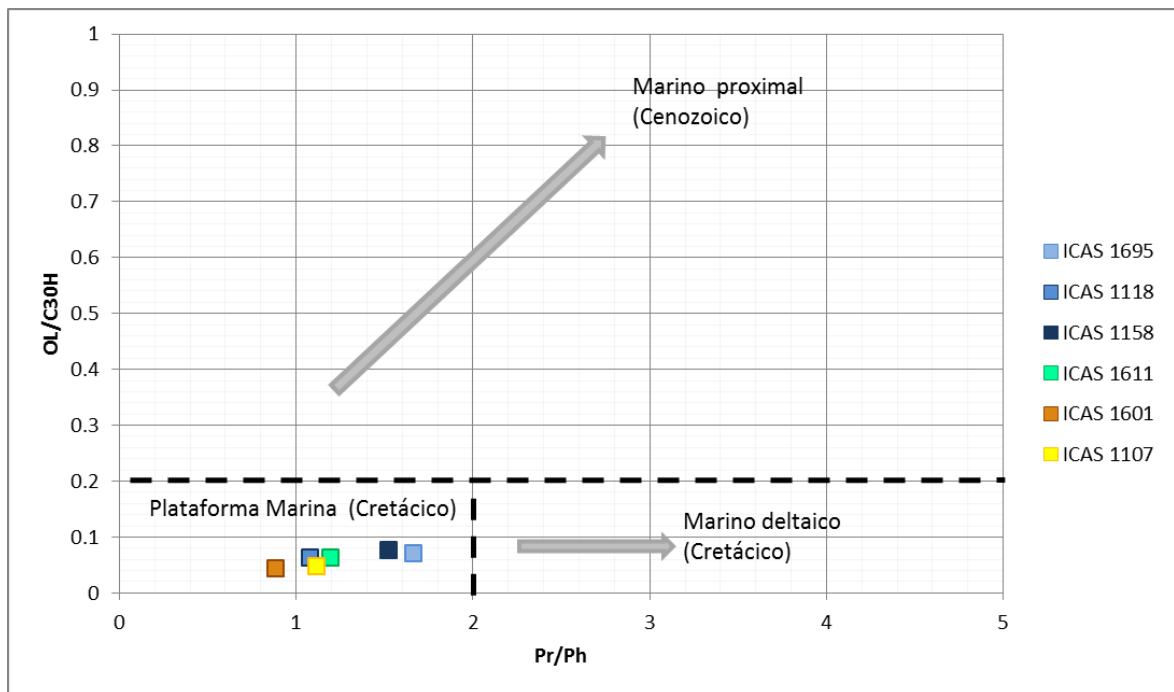


Fuente. Modificado de Peters y Moldowan., 2005.

Las Figuras 28 y 29 ubican las muestras en materia orgánica de origen marino algal. Sin embargo, las muestras ICAS 1695 e ICAS 1158 presentan aporte lacustre. Altos valores de hopanos  $C_{35}$  son interpretados como un indicador general de condiciones marinas altamente reductoras (Eh bajos) durante la depositación (Peter y Moldowan, 1991) y la mayoría de los crudos de roca generadora marina carbonatada muestran alta relación  $C_{35}/C_{34}$  hopanos ( $>0.8$ ) (Peter y Moldowan, 1991). La relación diasteranos/esteranos es comúnmente usada para distinguir crudo de roca generadora carbonata *versus* clástica (Mello *et al.*, 1988). Por ende, las muestras de crudo presentan un origen de materia orgánica mixto con mayor aporte marino carbonatado (poco contenido de arcilla), depositadas en condiciones marinas anóxicas a subóxicas, (ver Figura 30).

Las relaciones de biomarcadores mostradas en las Figura 30 y 31 coinciden y ubican las muestras de crudo en un origen de materia orgánica marina algal; depositadas en condiciones marinas anóxicas, con excepción de ICAS 1695 e ICAS 1158 cuyas relaciones presentan unas condiciones de depositación un poco menos reducidas en comparación con las demás muestras analizadas.

**Figura 32.** Gráfica oleanano / C<sub>30</sub> hopanos Vs pristano / fitano.

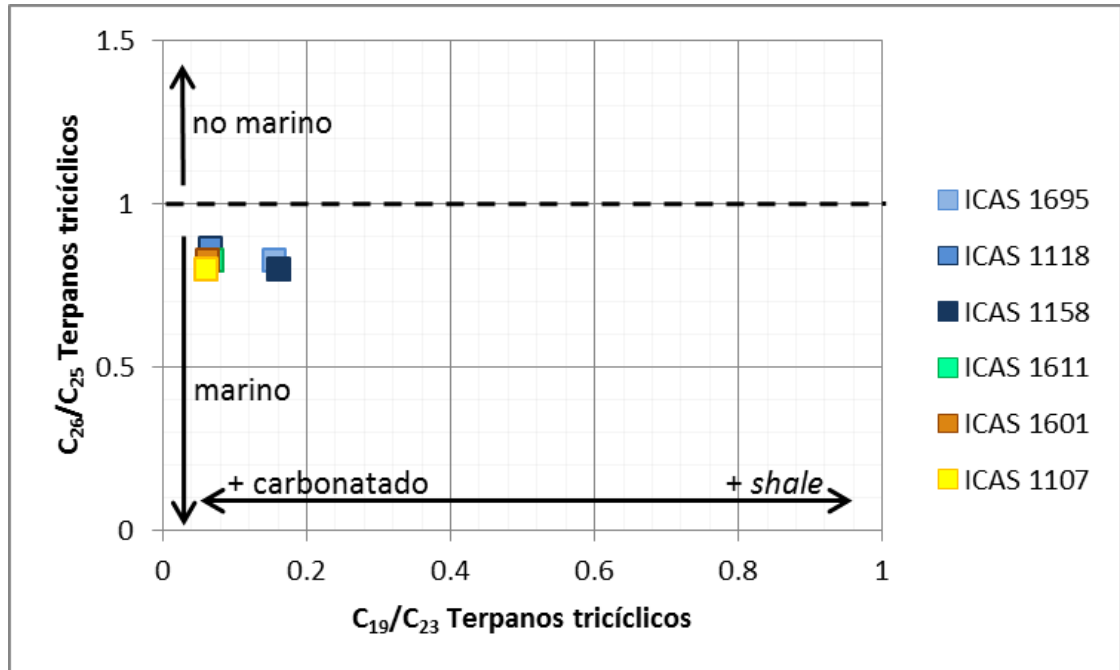


Fuente. Modificado de Peters y Moldowan, 2005.

La Figura 32 que relaciona oleanano/C<sub>30</sub> hopanos *versus* pristano/fitano indica que el crudo se originó en un ambiente marino posiblemente de plataforma. La relación oleanano/C<sub>30</sub> hopano en todas las muestras, es inferior a 0.2, límite mínimo establecido para determinar el aporte significativo de plantas superiores; particularmente angiospermas, plantas que aparecieron al final del Cretácico y fueron ampliamente distribuidas durante el Terciario. Ha sido también utilizado como un indicador edad de la roca generadora, con altos valores de oleanano para aceites generados en las rocas del Cenozoico, y valores bajos de oleanano

en aceites de rocas más antiguas (Peters y Moldowan, 1993). Los bajos valores de oleanano ubican los crudos analizados en crudos pre-Terciarios.

**Figura 33.** Gráfica  $C_{26}/C_{25}$  terpanos tricíclicos Vs  $C_{19}/C_{23}$  terpanos tricíclicos.

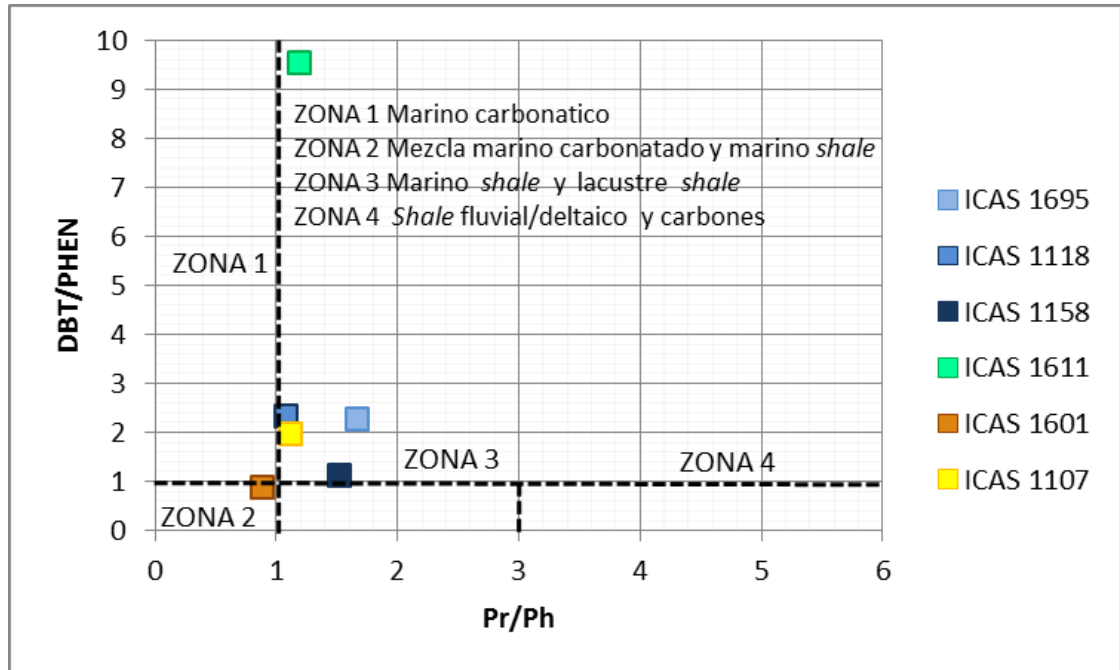


Fuente. Modificado de Peters y Moldowan., 2005.

Según Peters y Moldowan, 1993, los valores altos de la relación diasteranos/esteranos regulares, indican rocas generadora arcillosas y condiciones óxicas. Por lo tanto, los valores bajos de esta relación en las muestras analizadas indican que la roca generadora es de tipo carbonatado y de condiciones anóxicas. Esto es coherente con la relación de  $C_{35}/C_{34}$  hopanos relativamente alta. Sin embargo, los valores de  $C_{35}/C_{34}$  hopanos no son mayores que 0.8, lo que indica una posible mezcla (Figura 30). Mientras que la relación  $C_{26}/C_{25}$  terpanos tricíclicos, presenta valores menores que uno. Según Aquino Neto *et al.*, (1983), los crudos y extractos de rocas carbonatadas, tienen bajas concentraciones de terpanos tricíclicos ( $<C_{26}$ ) en comparación con los de otros ambientes, indicando materia orgánica de origen marino y los valores bajos de  $C_{19}/C_{23}$  terpanos tricíclicos ubican las muestras en un ambiente marino más

carbonatado que arcilloso, que coinciden con los datos anteriormente mostrados (Figura 33).

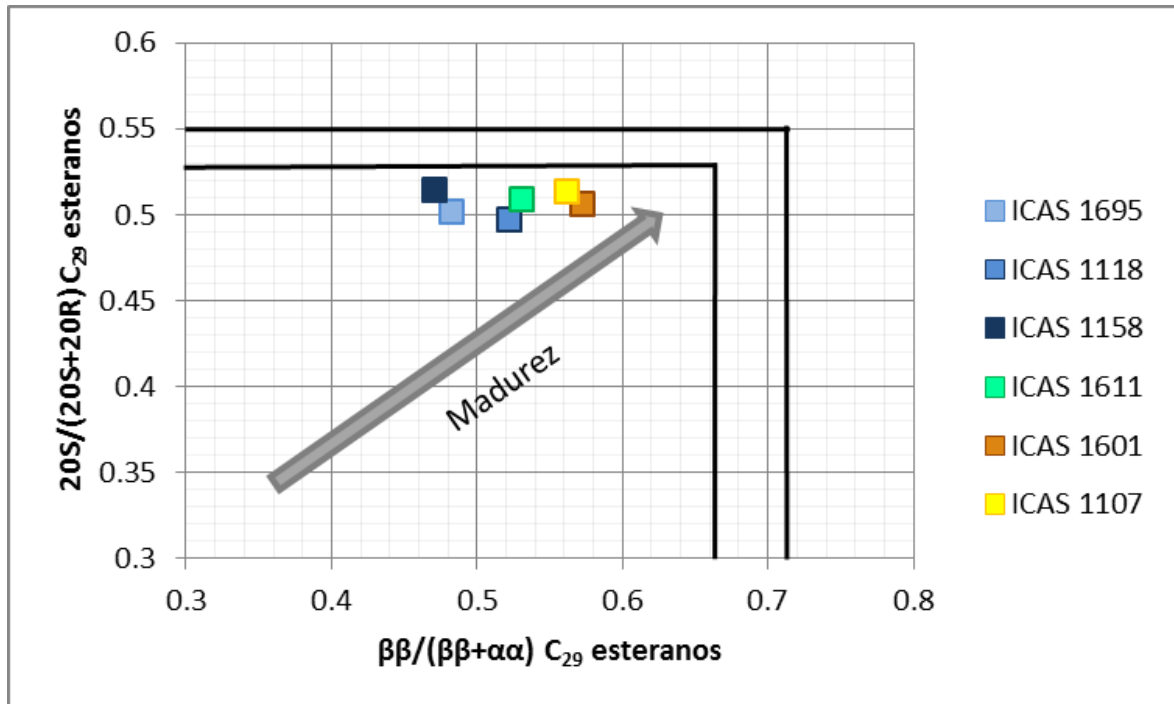
**Figura 34.** Gráfica DBT/PHEN Vs Pr/Ph.



Fuente. Modificado de Hughes *et al.*, 1995.

La correlación DBT/PHEN Vs Pr/Ph propuesta por Hughes *et al.*, (1995), ubica las muestras ICAS 1118, ICAS 1107 e ICAS 1611, principalmente en la zona 1 del diagrama de correlación entre estos dos parámetros, zona que indica un ambiente de depositación marino carbonático. Sin embargo, la muestra ICAS 1601, se encuentra ubicada en la zona 2, que indica un ambiente de depositación de mezcla; las muestras ICAS 1158 e ICAS 1695, se encuentran ubicadas más hacia la zona 3 mostrando un aporte de *shale* un poco mayor que las demás muestras del estudio. Esto coincide con información presentada en las Figura 32 y 33.

**Figura 35.** Gráfica  $20S/(20S+20R)$   $C_{29}$  esteranos Vs  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$   $C_{29}$  esteranos.

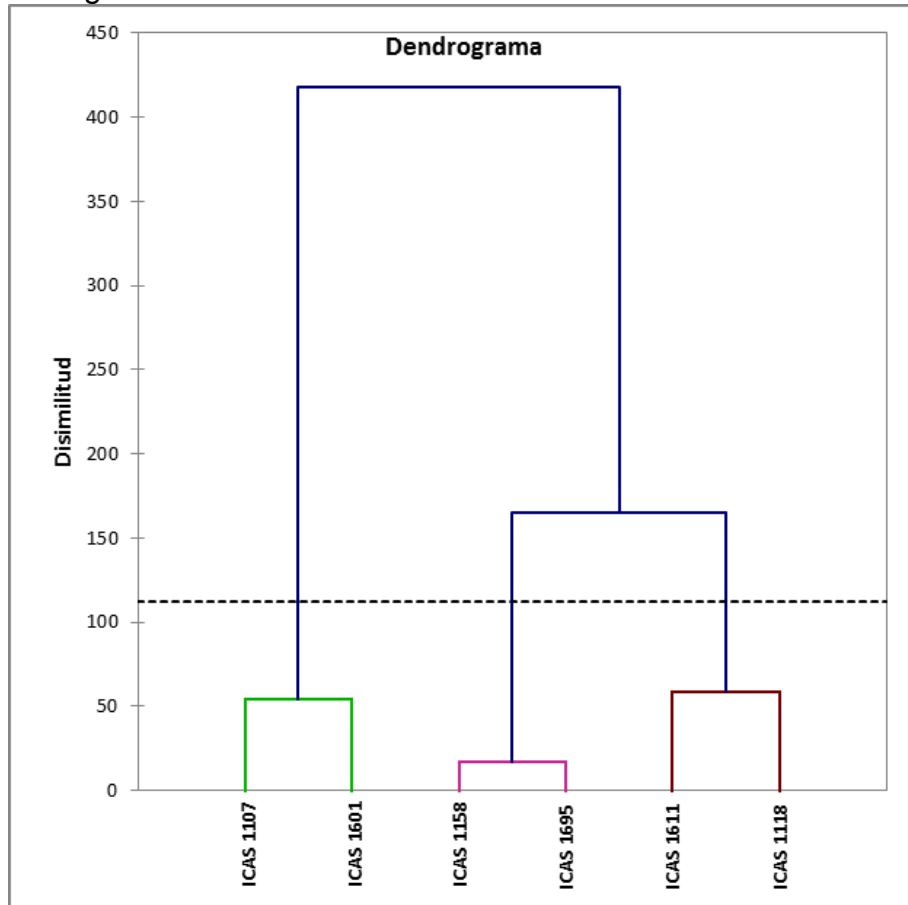


Fuente. Modificado de Seifert y Moldowan, 1986.

La isomerización en el C-20 en el  $C_{29}$   $5\alpha,14\alpha, 17\alpha$  (H)-esteranos causa que la relación  $20S/(20S+20R)$  se incremente de 0 a ~0.5 (0.52-0.55 = equilibrio) con el aumento de la madurez térmica (Seifert y Moldowan, 1986) y la isomerización en los átomos de carbono  $C_{14}$  y  $C_{17}$  de los esteranos regulares  $C_{29}$ (20S y 20R) causa un incremento en  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  desde valores cercanos a cero a ~0.7 (0.67-0.71 = equilibrio) con el incremento de la madurez (Seifert y Moldowan, 1986).

En la Figura 35, se puede observar que las muestras de crudo ICAS 1601 e ICAS 1107 presentan mayor madurez que las muestras ICAS 1611 e ICAS 1118, y éstas a su vez, valores más altos de madurez que las muestras ICAS 1695 e ICAS 1158. Sin embargo, los crudos analizados en este estudio, clasifican en crudos maduros, dicha conclusión se puede confirmar con lo observado en las Figura 22 y 24. Según Peters y Moldowan, 1993, cuando el CPI es aproximadamente menor o igual a 1, corresponde a crudos maduros.

**Figura 36.** Diagrama clúster de los datos de biomarcadores.



Los crudos analizados en este estudio, muestran una correlación con crudos de ambientes marinos de plataforma con aporte siliciclástico, pero con predominancia de aporte carbonático; depositado bajo condiciones anóxicas a subóxicas.

El diagrama clúster de las relaciones de biomarcadores (Anexos B y C) divide a las muestras de crudo analizadas en tres grupos. El grupo uno, conformado por las muestras ICAS 1107 e ICAS 1601, muestras que presentan el mayor grado de biodegradación de todo el conglomerado analizado. El grupo dos, se encuentra conformado por las muestras que presentan el mayor aporte siliciclástico de todo el grupo analizado (ICAS 1158 e ICAS 1695). El grupo tres, está integrado por las muestras ICAS 1611 e ICAS 1118, muestras que presentan el mayor aporte carbonático.

## **7.2 COMPARACIÓN DE MUESTRAS DE CRUDOS NATURALES Y MUESTRAS DE CRUDOS EXPULSADOS MEDIANTE HIDROPIRÓLISIS Y MUESTRAS DE EXTRACTOS DE BITUMEN DE LA ROCA SOMETIDA A HIDROPIRÓLISIS**

En este estudio se comparan diferentes parámetros que puedan permitir establecer las similitudes entre los crudos generados naturalmente y los crudos y bitúmenes obtenidos mediante hidropirólisis.

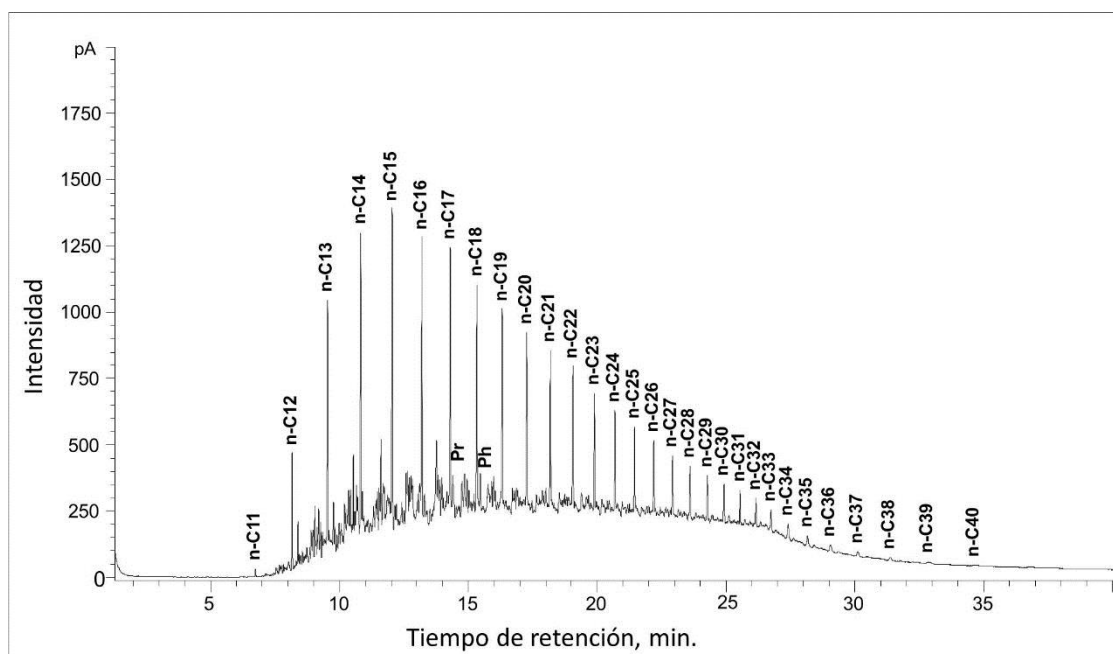
Las muestras para la comparación corresponden a seis crudos naturales de cuatro campos diferentes, pertenecientes a la cuenca Valle Medio del Magdalena, y dos muestras de crudo expulsado mediante hidropirólisis, el cual se produce en el reactor como una capa líquida pirolizada flotando en la superficie del agua, y dos muestras de extractos de bitumen que se produce en el reactor como una película pirolizada absorbida en la roca que posteriormente es extraída de la roca (Tabla 6). La roca sometida a hidropirólisis pertenece a la formación la Luna (roca parcialmente inmadura) y corresponde a una roca tipo *shale* calcáreo con bajo contenido de arcilla.

En la Tabla 6, se observan las muestras que corresponden a crudo naturales (ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS 1158, ICAS 1107, ICAS 1611 e ICAS 1601); crudos expulsados obtenidos por hidropirólisis (CE 1189 y CE 1216); y extractos de bitumen después de la hidropirólisis (EB 1200 y EB 1211), cada una con sus respectivas condiciones.

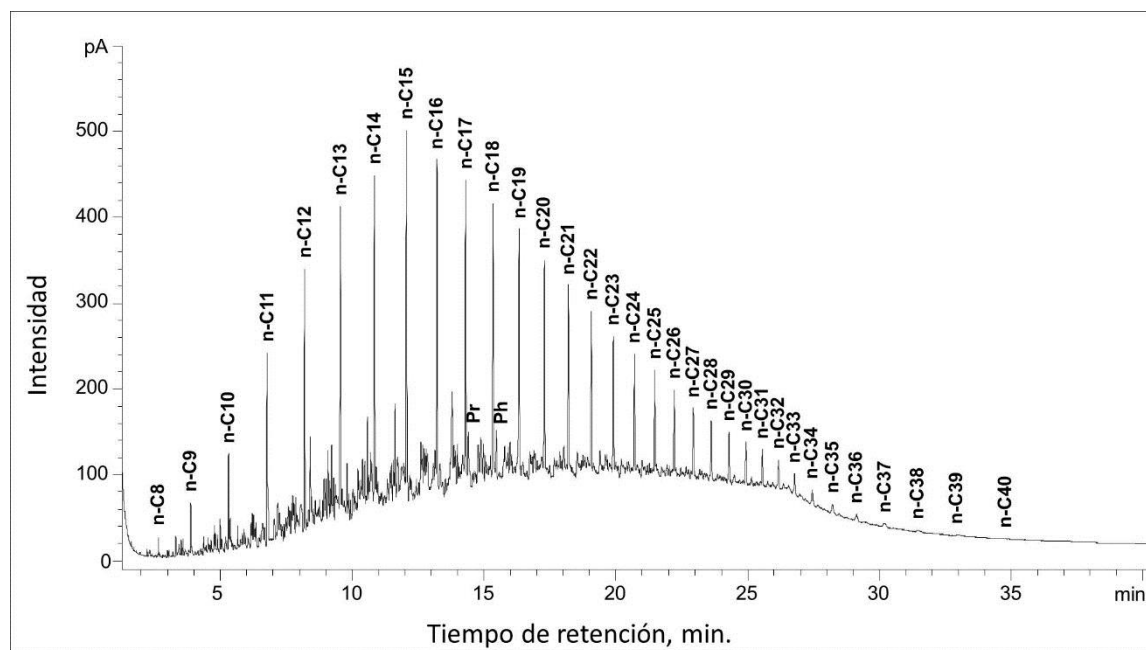
**Tabla 6.** Nomenclatura para el grupo de muestras analizadas y condiciones de hidropirólisis.

MUESTRA	CONDICIONES	
ICAS 1695	Campo 1	Crudos naturales
ICAS 1118		
ICAS 1158		
ICAS 1107		
ICAS 1611		
ICAS 1601	Campo 2	
	Campo 3	
	Campo 4	
CE 1189	345 °C, 72 horas	Crudo expulsado de
CE 1216	355 °C, 48 horas	hidropirólisis
EB 1200	330 °C, 72 horas	Extracto bitumen
EB 1211	345 °C, 48 horas	después de hidropirólisis

**Figura 37.** Perfil cromatográfico del crudo expulsado de hidropirólisis a 355 °C, por 48 h (CE 1216), obtenido por GC-FID. Columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25µm).

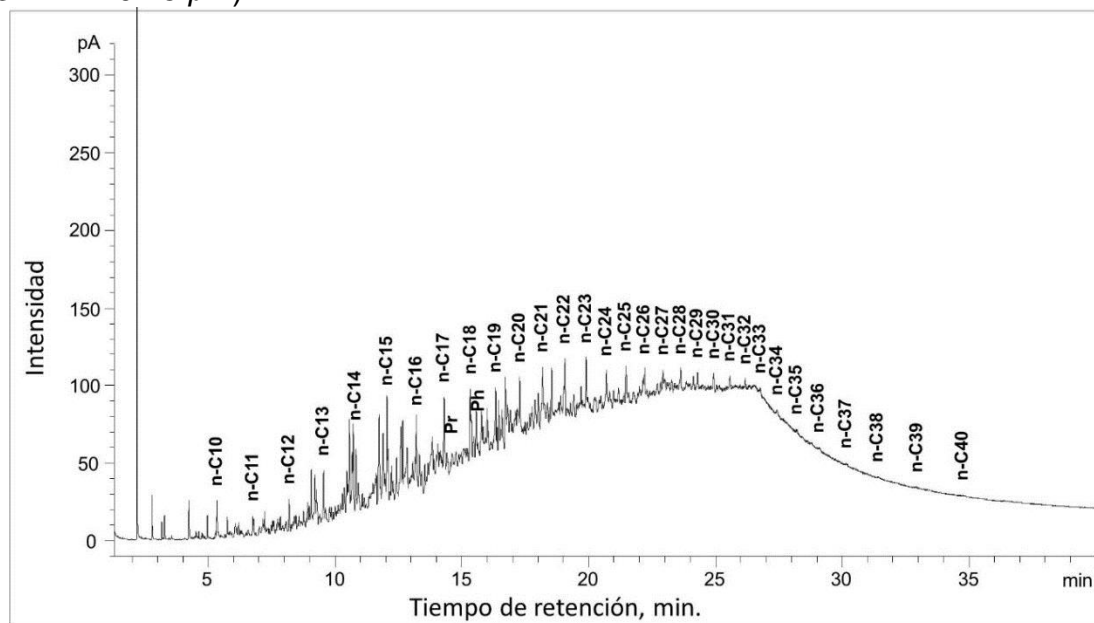


**Figura 38.** Perfil cromatográfico del crudo expulsado de hidropirólisis a 345 °C, por 72 h (CE 1189), obtenido por GC-FID. Columna DB-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25 μm).

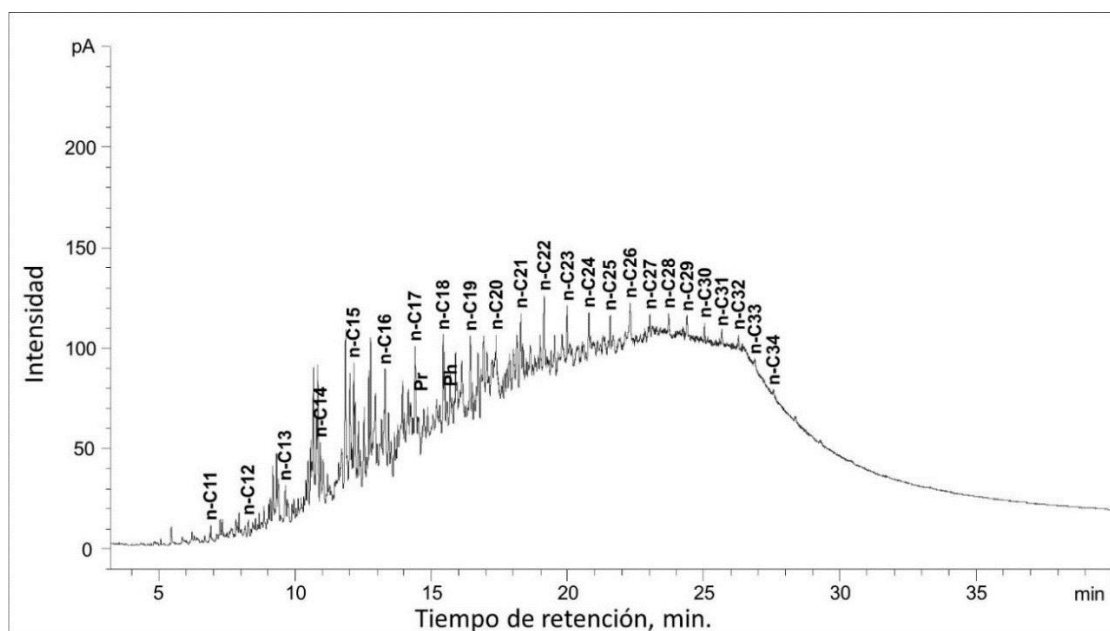


Las Figuras 37 y 38, corresponden a los perfiles cromatograficos de crudo generado con hidropirólisis; presentan una mayor abundancia en parafinas lineales de bajo peso molecular ( $n\text{-C}_{15}$  a  $n\text{-C}_{20}$ ), que indica que las muestras son de origen marino. Además, presentan similitud con los perfiles cromatograficos de las Figuras 17 – 20 que corresponden a crudos naturales. No obstante, el crudo expulsado que fue sometido a mayor temperatura (355 °C), por 48 horas como condiciones de hidropirólisis, presenta una mayor similitud con los crudos naturales. Sin embargo, las parafinas menores de  $n\text{-C}_{14}$  presentan una disminución en comparación con los crudos naturales.

**Figura 39.** Perfil cromatográfico del extracto de bitumen después de hidropirólisis a 330 °C, por 72 h (EB 1200), obtenido por GC-FID. Columna DB-1 (30m x 0.32mm x 0.25  $\mu$ m).



**Figura 40.** Perfil cromatográfico del extracto de bitumen después de hidropirólisis a 345 °C, por 48 h (EB 1211), obtenido por GC-FID. Columna DB-1 (30m x 0.32 mm x 0.25  $\mu$ m).

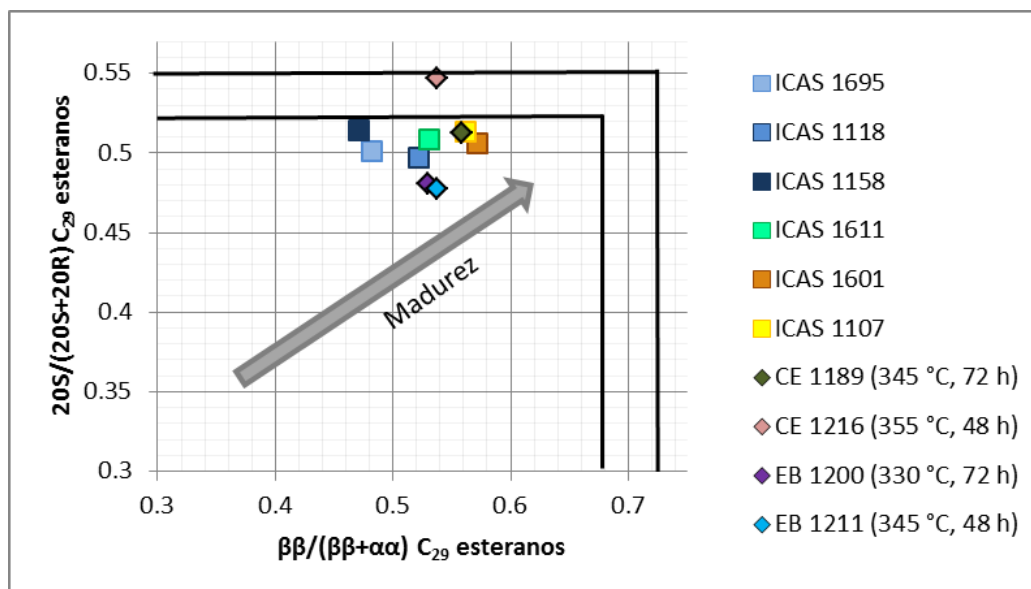


Los perfiles cromatograficos de las Figura 39 y 40 correspondientes al bitumen extraído de la roca generadora usando hidropirólisis, presentan poca similitud con los perfiles cromatograficos de las Figuras 17 - 20, que corresponden a crudos naturales, debido a la expulsión de los *n*-alcanos desde la roca a la fase aceite y/o como un efecto de craqueo del querógeno.

### 7.2.1 Madurez

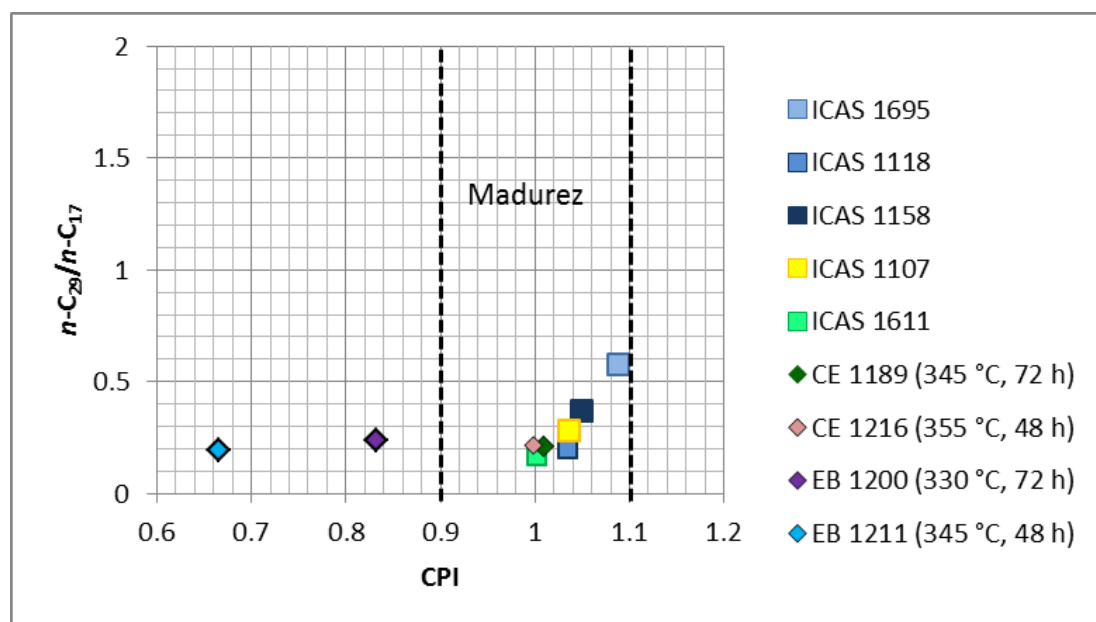
La evaluación de la madurez se realizó con base en la isomerización del carbono C-20 en C<sub>29</sub> 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ , 17 $\alpha$  (H)-esteranos lo cual causa que la relación 20S/(20S+20R) se incremente de 0 a ~0.5 (0.52-0.55 = equilibrio) con el aumento de la madurez térmica (Seifert y Moldowan, 1986) y la isomerización en los carbonos C-14 y C-17 de los C<sub>29</sub>(20S y 20R) esteranos regulares, que causa un incremento en la relación  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ , desde valores cercanos a cero a ~0.7 (0.67-0.71 = equilibrio) con el incremento de la madurez (Seifert y Moldowan, 1986).

**Figura 41.** Correlación de parámetros de madurez térmica con base en el cambio de isomería en los esteranos C<sub>29</sub>.



Fuente. Modificado de Seifert y Moldowan, 1986.

**Figura 42.** Gráfica de  $n\text{-C}_{29}/n\text{-C}_{17}$  Vs CPI, para grado de madurez y/o biodegradación de las muestras de crudos naturales y obtenidos por hidropirólisis.



Fuente. Modificado de Peters y Moldowan, 2005.

En la Figura 41 se puede observar que las muestras de crudo naturales (ICAS 1601, ICAS 1107, ICAS 1611, ICAS 1118, ICAS 1695 e ICAS 1158) y las muestras de crudo expulsado y bitumen de hidropirólisis presentan una madurez similar correspondiendo a crudos maduros. Sin embargo, se puede observar que la muestra CE 1216, correspondiente a un crudo expulsado a una temperatura de 355 °C y un tiempo de 48 horas como condiciones de hidropirólisis, presenta una mayor madurez respecto al grupo de muestras analizadas. Las muestras ICAS 1601, ICAS 1107, CE 1189, ICAS 1611 e ICAS 1118, presentan una menor madurez que CE 1216, y a su vez las muestras ICAS 1695, ICAS 1158, EB 1200 y EB 1211, corresponden al grupo de muestras con menor madurez.

En la comparación del grupo de muestras de pirolizados, se pueden observar tres comportamientos de madurez. La muestra CE 1216 presenta mayor madurez, seguida de CE 1189; dichas muestras corresponden a crudo expulsado mediante hidropirólisis; por último, las muestras EB 1200 y EB 1211 correspondientes al

bitumen extraído de la roca generado empleando hidropirólisis, presentan menor madurez

Según Peters y Moldowan (1993) cuando el CPI es aproximadamente igual a uno, corresponde a crudos maduros. Por lo tanto, las muestras CE 1189 y CE 1216 correspondientes a crudos expulsados mediante hidropirólisis, pertenecen a crudos maduros, contrario de lo observado en las muestras EB 1200 y EB 1211 correspondientes al bitumen extraído de la roca hidropirolizada; las cuales indican que están inmaduros. No obstante, la muestra de bitumen extraído de la roca hidropirolizada EB 1200 presenta una mayor cercanía a uno, en comparación con la muestra EB 1211 (ver Figura 42).

Los crudos naturales (ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS 1158, ICAS 1107, ICAS 1611 e ICAS 1601) y los crudos expulsados mediante hidropirólisis (CE 1189 y CE 1216), presentan similitud según el nivel de madurez, mientras que las muestras EB 1200 y EB 1211, correspondientes al bitumen extraído de la roca hidropirolizada, presentan una diferencia marcada con el grupo de crudos naturales (Ver Figura 41). Sin embargo, esta diferencia puede deberse a la expulsión de los *n*-alcanos desde la roca a la fase aceite y/o como un efecto del craqueo del querógeno o por la diferencia entre las condiciones de hidropirólisis.

**Tabla 7.** % R<sub>O</sub> equivalente para las muestras de hidropirólisis.

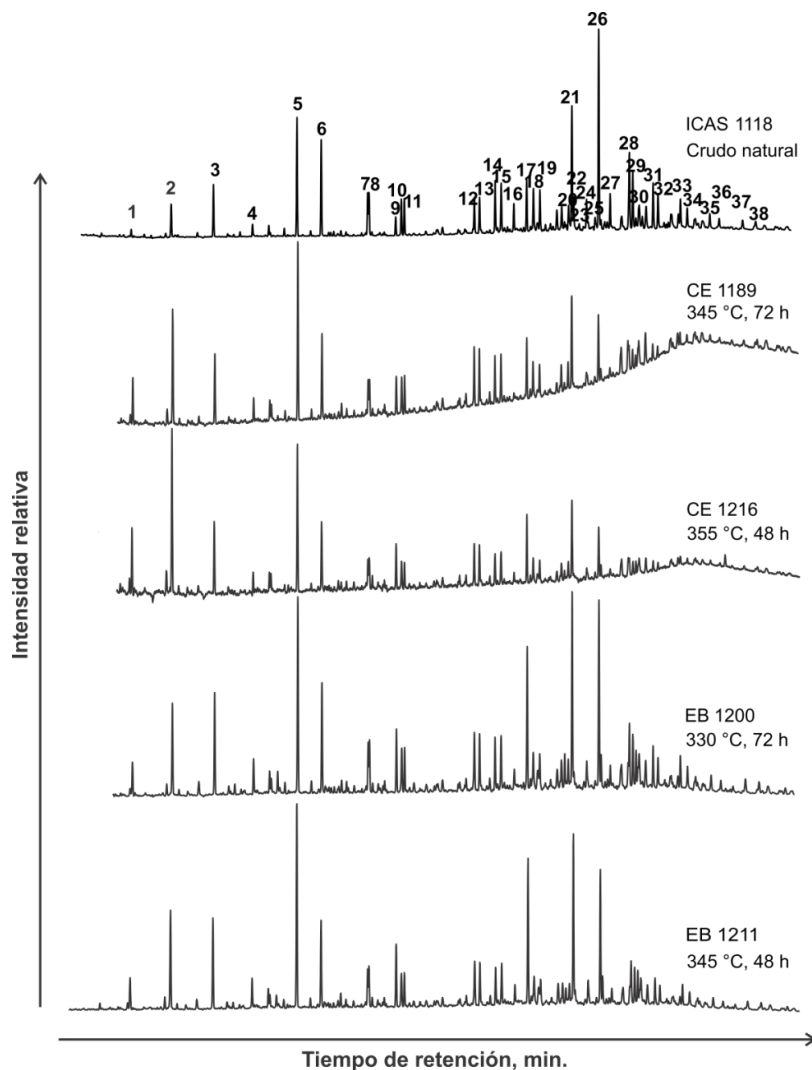
MUESTRAS	CONDICIONES	% R <sub>O</sub> equivalente
CE 1189	345 °C, 72 horas	1,004
CE 1216	355 °C, 48 horas	1,193
EB 1200	330 °C, 72 horas	0,768
EB 1211	345 °C, 48 horas	0,768

Las muestras de hidropirolizados presentan un comportamiento similar en cuanto al grado de madurez (ver Figuras 41, 42 y la Tabla 7). Se observa que las

muestras de crudo expulsado mediante hidropirólisis, presentan un mayor grado de madurez respecto a las muestras correspondientes al bitumen extraído de la roca hidropirrolizada, lo cual refleja que una mayor temperatura durante el proceso de hidropirólisis arroja como resultado un mayor grado de madurez.

### 7.2.2 Ambiente de depositación y condiciones oxidantes

**Figura 43.** Corriente iónica extraída (ion  $m/z$  191), de la fracción saturada, de muestras de crudo natural y productos obtenidos por hidropirólisis, pertenecientes a la formación La Luna.



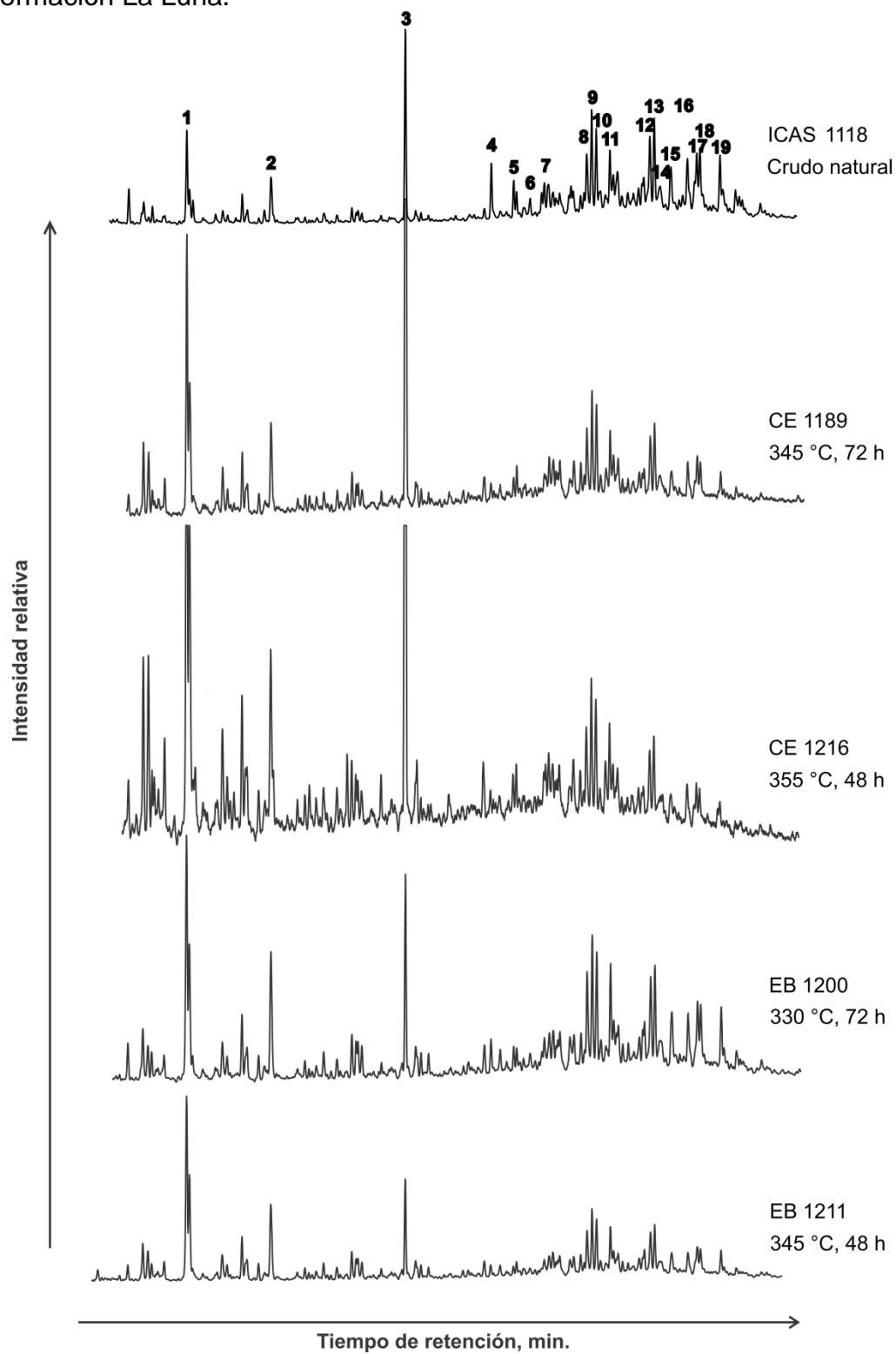
**Tabla 8.** Listado de los picos enumerados para la corriente iónica extraída ( $m/z$  191) en la Figura 43.

Pico	Compuesto	Pico	Compuesto
1	TR19	17	TM
2	TR20	18	TR30S
3	TR21	19	TR30R
4	TR22	20	NOR25H
5	TR23	21	H29
6	TR24	22	C29TS
7	TR25S	23	DH30
8	TR25R	24	M29
9	TET24	25	OL
10	TR26S	26	H30
11	TR26R	27	M30
12	TR28S	28	H31S
13	TR28R	29	H31R
14	TR29S	30	GAM
15	TR29R	31	H32S
16	TS	32	H32R

**Tabla 9.** Listado de los picos enumerados para la corriente iónica extraída ( $m/z$  217) en la Figura 44.

Pico	Compuesto	Pico	Compuesto
1	S21	11	S27aaaR
2	S22	12	S28aaaS
3	D27baS	13	S28abbR
4	D27baR	14	S28abbS
5	D27abS	15	S28aaaR
6	D27abR	16	S29aaaS
7	S27aaaS	17	S29abbR
8	BB_D29S	18	S29abbS
9	S27abbR	19	S29aaaR
10	S27abbS		

**Figura 44.** Corriente iónica extraída (ion  $m/z$  217), de la fracción saturada, de muestras de crudo natural y productos obtenidos por hidropirólisis, pertenecientes a la formación La Luna.



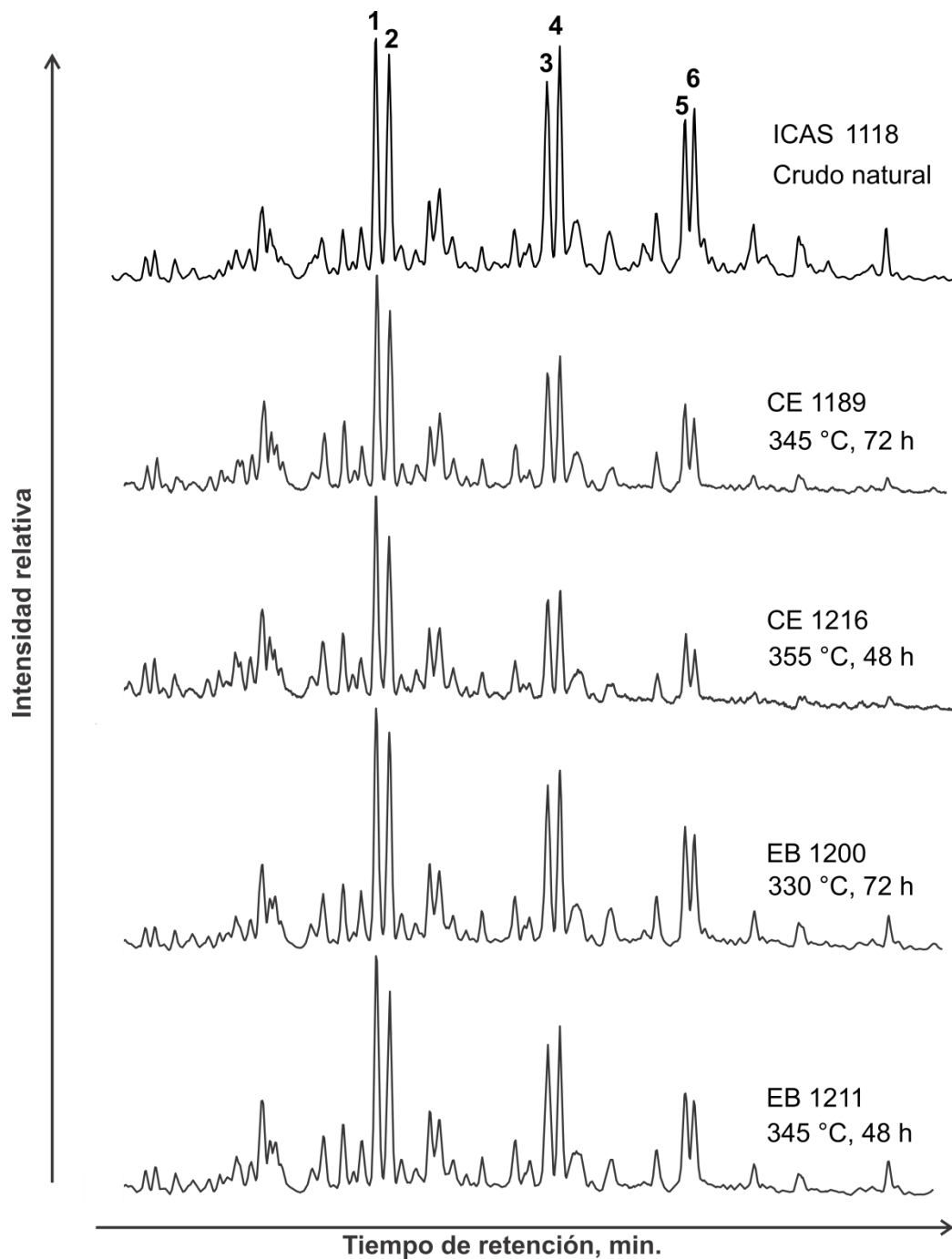
En las Figuras 43, 44 y 45, se observan fragmentogramas para bitúmenes y crudos expulsados a diferentes niveles de madurez térmica. Los picos identificados se enumeran en la parte inferior de la figura y sus distribuciones son similares a las de los crudos naturales. En este caso específico se compara con el crudo de un sistema natural ICAS 1118. La concentración de los picos cromatograficos aumenta con el aumento de la madurez térmica.

En la Figura 43 en los fragmentogramas para el ion  $m/z$  191, se observa una ligera elevación en la línea base para las muestras de crudo expulsado, lo cual puede ser debido a una mala preparación de la muestra o a problemas de sangrado de la columna cromatográfica en el equipo utilizado para el análisis.

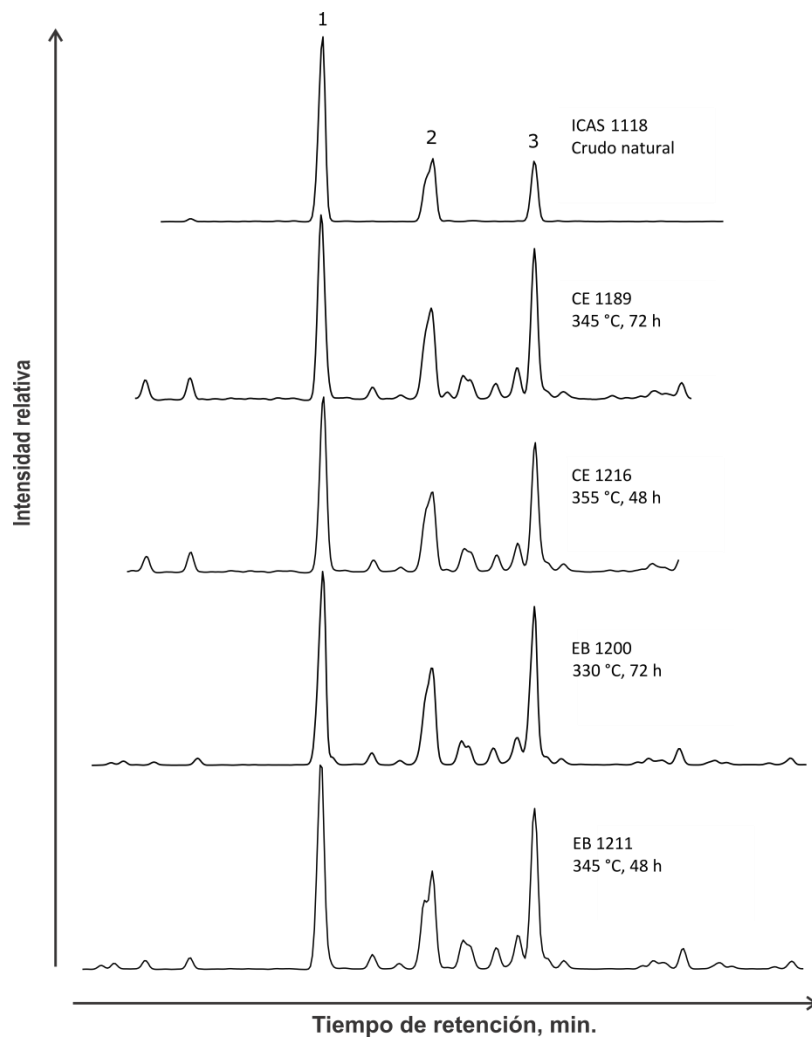
**Tabla 10.** Listado de los picos enumerados para la corriente iónica extraída ( $m/z$  218) en la Figura 45.

Pico	Compuesto
1	S27abbR8
2	S27abbS8
3	S28abbR8
4	S28abbS8
5	S29abbR8
6	S29abbS8

**Figura 45.** Corriente iónica extraída (ion  $m/z$  218), de la fracción saturada, de muestras de crudo natural y productos obtenidos por hidropirólisis, pertenecientes a la formación la luna.



**Figura 46.** Corriente iónica extraída (ion  $m/z$  198), de la fracción aromática, de muestras de crudo natural y productos obtenidos por hidropirólisis, pertenecientes a la formación la luna.

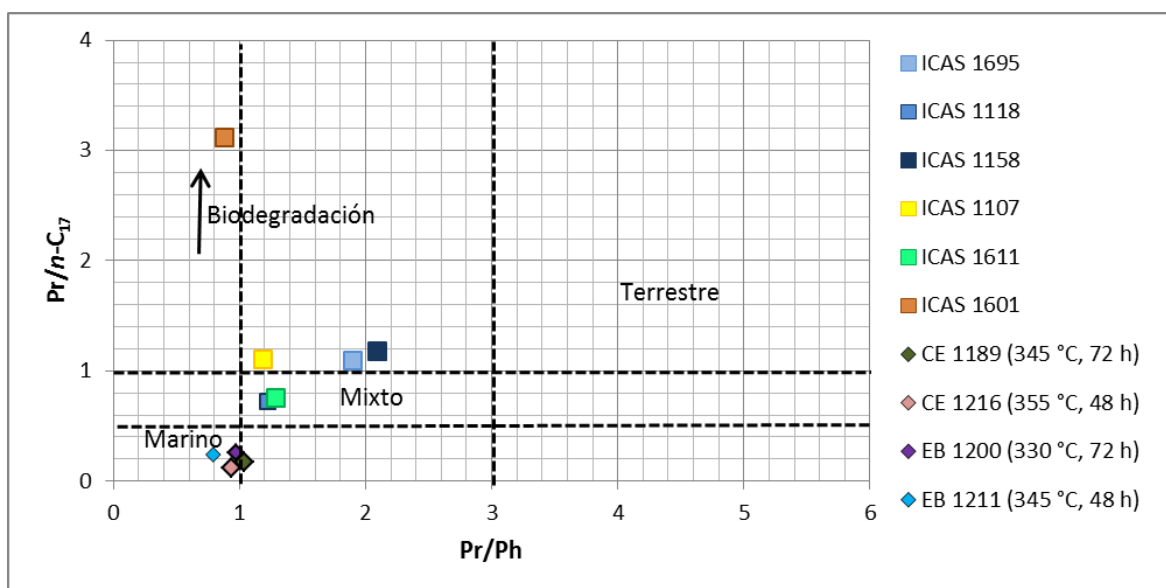


**Tabla 11.** Listado de los picos enumerados para la corriente iónica extraída ( $m/z$  198) en la Figura 46.

Pico	Compuesto
1	DBT4M
2	DBT23M
3	DBT1M

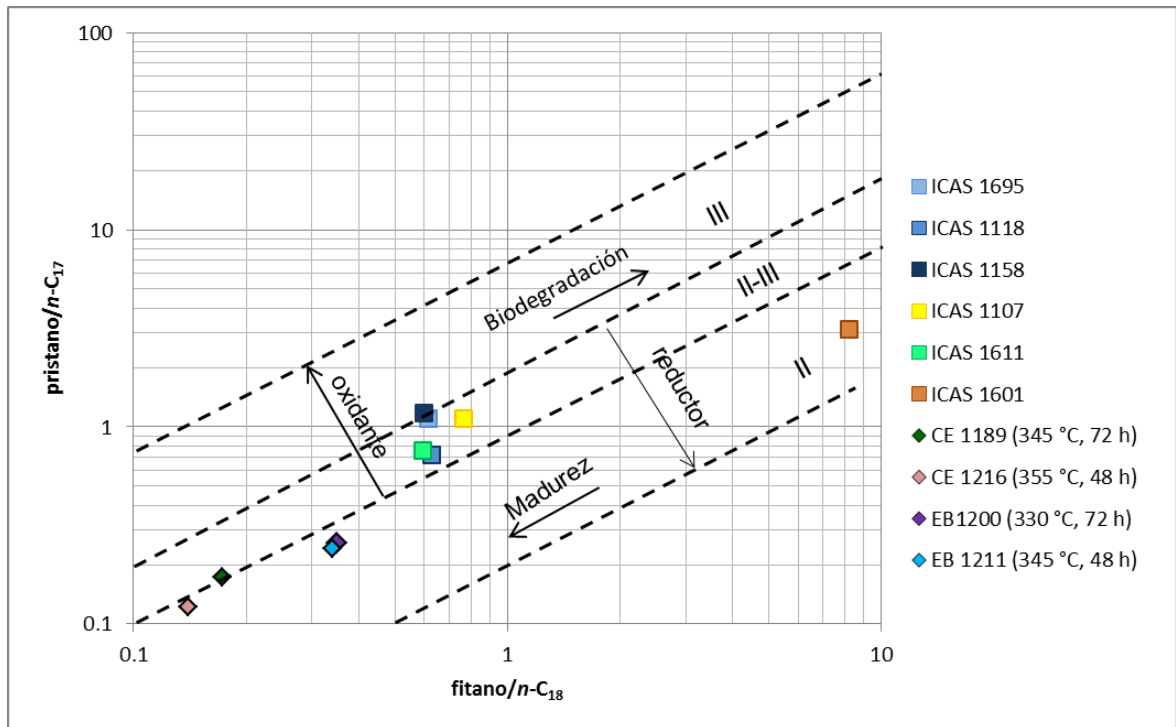
En la Figura 46, se muestra la comparación de fragmentogramas para el ion  $m/z$  198 de la fracción aromática, para las muestras de crudo natural, crudos expulsado mediante hidropirólisis y extracto de bitumen de roca hidropirolizada. Se puede observar que los fragmentogramas de las muestras hidropirolizadas son similares a los encontrados en el sistema natural. La intensidad de los diferentes picos aumenta en las muestras sometidas a hidropirólisis.

**Figura 47.** Gráfica de Pr/n-C17 Vs Pr/Ph, para el origen de las diferentes muestras analizadas.



Fuente. Modificado de Peters y Moldowan, 2005.

**Figura 48.** Gráfico de las relaciones pristano/ $n$ -C<sub>17</sub> Vs fitano/ $n$ -C<sub>18</sub>, para tipos de querógeno de cada una de las muestras analizadas.



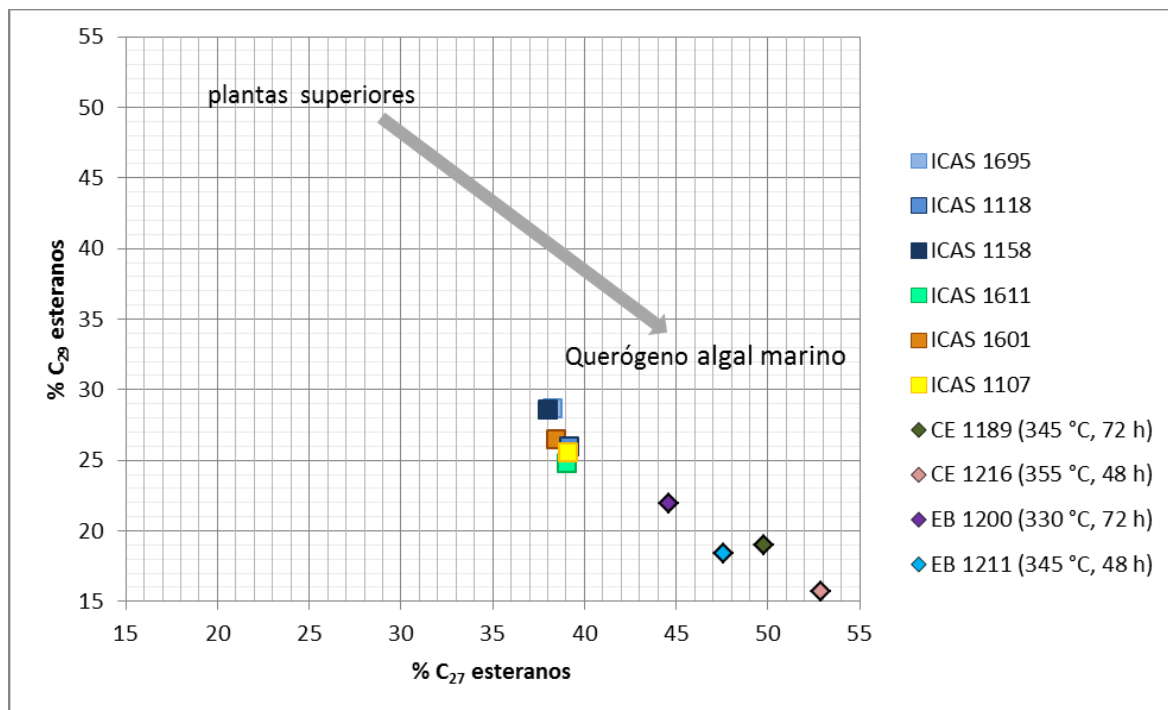
Fuente. Modificado de Waples, 1985.

La Figura 47 sugiere que las muestras de hidropirólisis presentan similitud en el comportamiento, con los crudos naturales (ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS 1158, ICAS 1107, ICAS 1611 e ICAS 1601), siendo ésta una posible relación útil para el análisis de los hidropirólisis. Sin embargo, es necesario considerar que estas relaciones pueden ser afectadas por la biodegradación y la madurez.

La Figura 48 muestra una ligera similitud entre las muestras de hidropirólisis con respecto a los crudos naturales. Por otro lado, el hecho que las relaciones sean específicas no solo para ambiente de depositación, sino que también lo son para biodegradación y madurez, pueden reflejar diferencias, como lo ocurrido entre las muestras analizadas, en donde las muestras de bitumen extraído de la roca hidropirólisis (EB 1200 y EB 1211) y los crudos expulsados mediante hidropirólisis (CE 1189 y CE 1216) presentan menor abundancia de pristano/ $n$ -C<sub>17</sub>

versus fitano/*n*-C<sub>18</sub>. Estos resultados pueden ser explicados por efectos de retención de los isoprenoides (pristano y fitano) en el bitumen, el cual disminuiría la concentración de estos en el crudo expulsado, aumentando la ocurrencia de los isoprenoides en los extractos de roca pirolizada.

**Figura 49.** Grafica % C<sub>29</sub> esteranos Vs % C<sub>27</sub> esteranos.

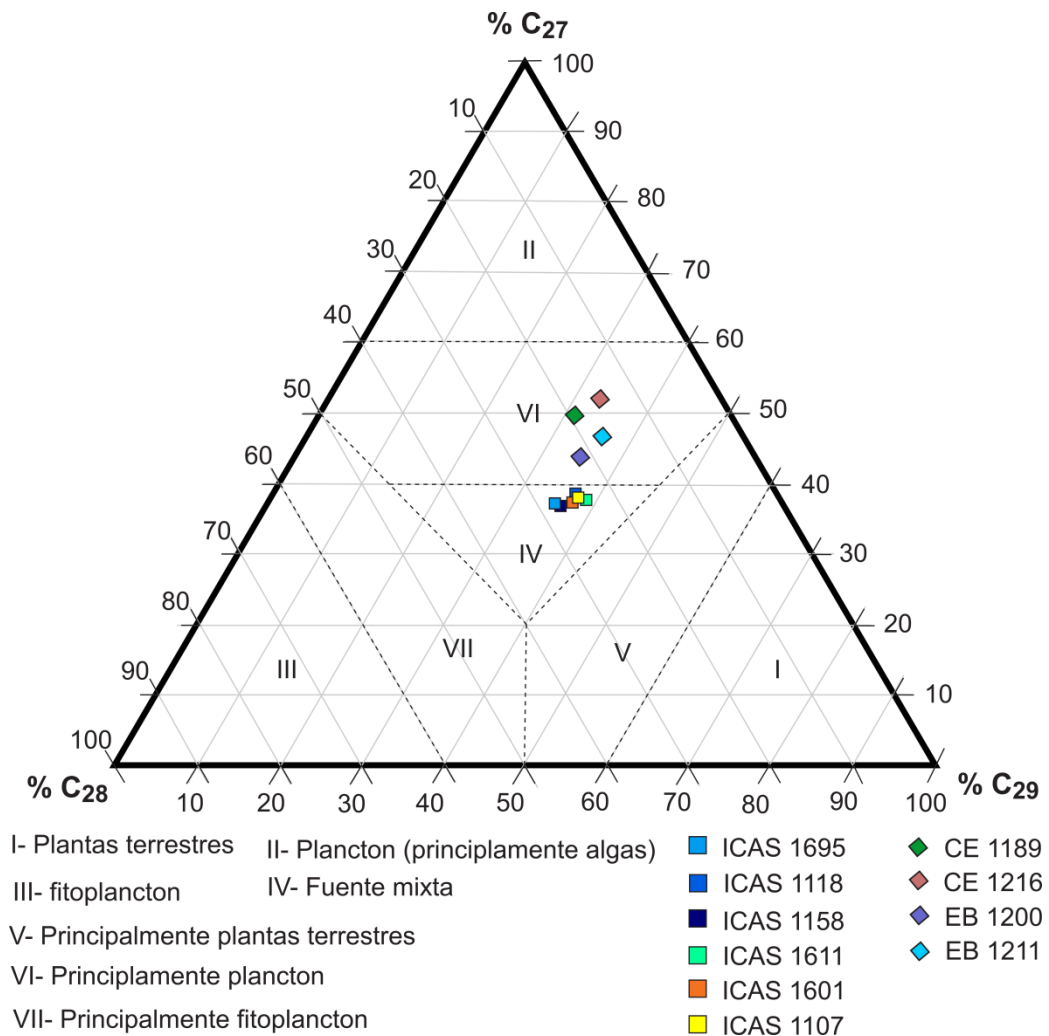


Fuente. Modificado de Peters y Moldowan, 2005.

En las Figuras 49 y 50, se observa que los crudos naturales presentan una tendencia hacia una abundancia menor de esteranos C<sub>27</sub>. Sin embargo, las muestras EB 1200 (330 °C, 72 h) y EB 1211 (345 °C, 48 h) correspondientes al bitumen extraído de la roca hidropirolizada presenta una mayor abundancia de esteranos C<sub>27</sub> y a su vez las muestras de crudo expulsados mediante hidropirólisis CE 1189 (345 °C, 72 h) y CE 1216 (330 °C, 72 h) presentan mayor abundancia. El hecho que las muestras obtenidas mediante hidropirólisis, presenten una mayor abundancia de esteranos C<sub>27</sub> aunque provengan de la misma formación, se puede deber a la coelución de diasteranos. Por otro lado, aunque en las muestras

obtenidas usando hidropirólisis se observa una dispersión (ver Figura 49), estas muestran un comportamiento similar que las ubica en condiciones marinas, lo cual es coherente con las interpretaciones geológicas que se le han dado a la formación La Luna (Lewan *et al.*, 1985).

**Figura 50.** Diagrama ternario de Esteranos regulares para las muestras analizadas.

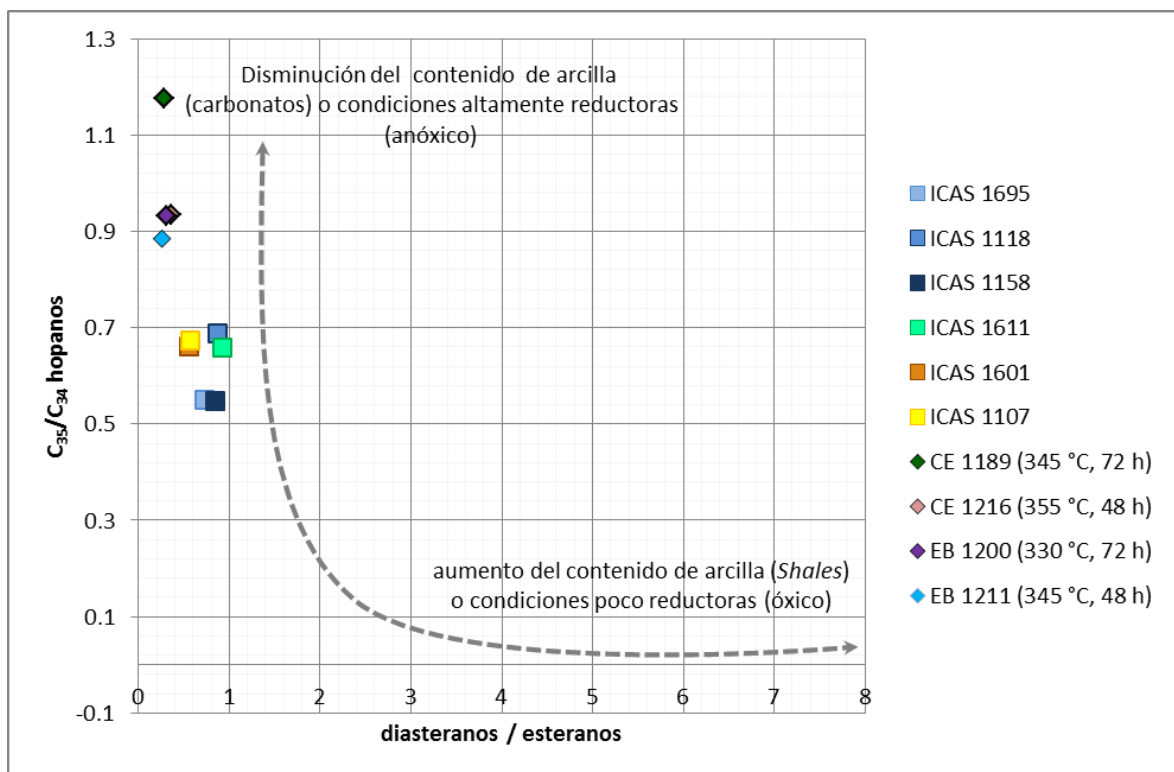


Fuente. Modificado de Peters y Moldowan, 2005.

En las Figuras 49, 50 y 51, se observa que, tanto las muestras obtenidas mediante hidropirólisis como las muestras de crudo natural, en general, exhiben un

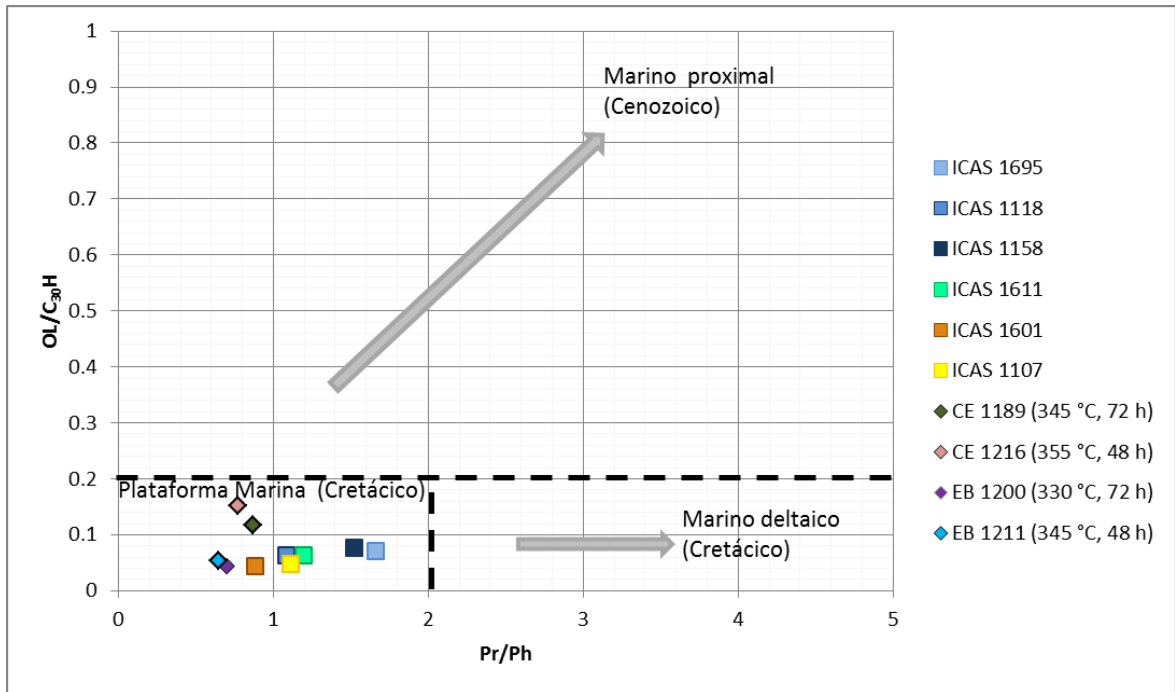
comportamiento similar. Los parámetros de biomarcadores sugieren un menor contenido de arcillas y condiciones más anóxicas. Sin embargo, esto puede ser debido a la influencia de la madurez térmica sobre las relaciones analizadas o a otras condiciones, por lo que es necesario analizar diferentes parámetros para tener una mayor certeza.

**Figura 51.** Gráfica  $C_{35}/C_{34}$  hopanos Vs diasteranos/esteranos para las muestras analizadas.



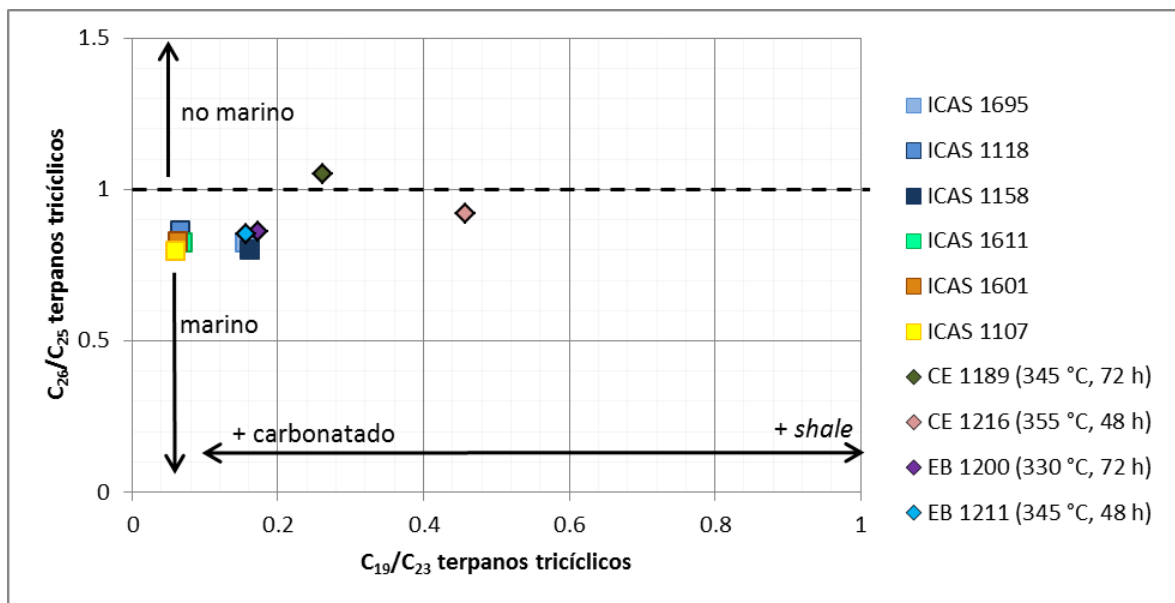
Fuente. Modificado de Peters y Moldowan, 2005.

**Figura 52.** Gráfica oleanano/C<sub>30</sub> hopanos Vs pristano/fitano.



Fuente. Modificado de Peters y Moldowan, 2005.

**Figura 53.** Gráfica C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> terpanos tricíclicos Vs C<sub>19</sub>/C<sub>23</sub> terpanos tricíclicos.

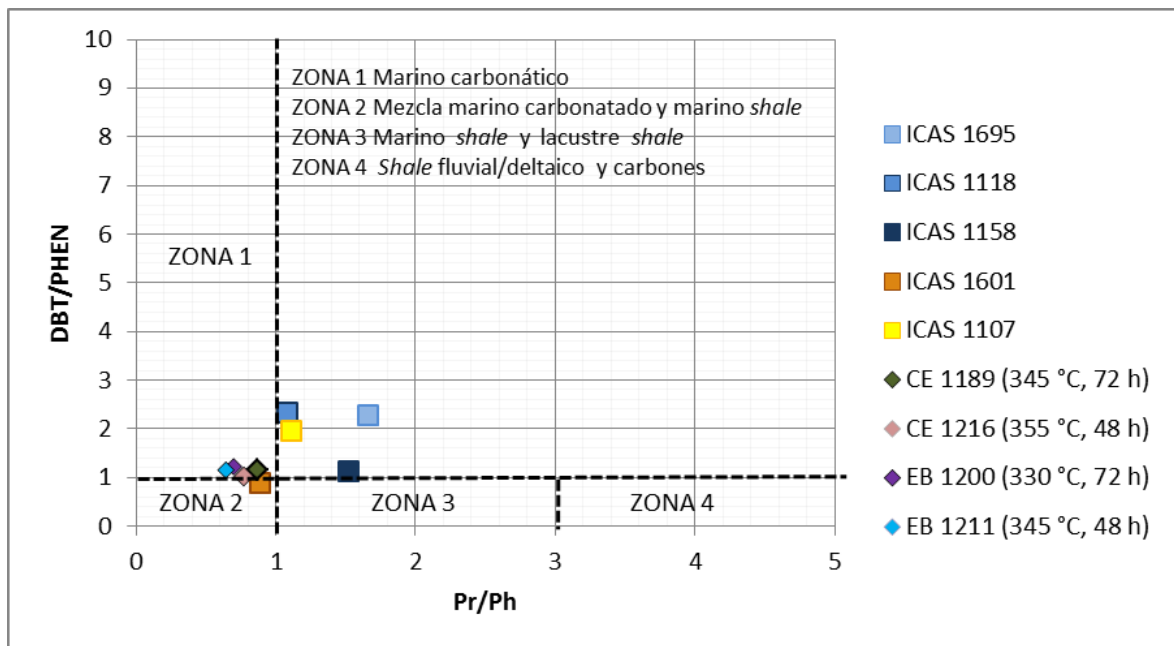


Fuente. Modificado de Peters y Moldowan, 2005.

En la Figura 52 se muestra la relación oleanano/C<sub>30</sub> hopanos *versus* pristano/fitano, indicando que tanto los crudos naturales como el grupo de muestras sometidas a hidropirólisis presentan una gran similitud. Estas relaciones tienen buen potencial para utilizarse en el análisis de ambiente de depositación para hidropirólizados.

La Figura 53 muestra relaciones de C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> terpanos tricíclicos *versus* C<sub>19</sub>/C<sub>23</sub> terpanos tricíclicos, donde se observa similitud entre los crudos naturales y las muestras de bitumen extraído de la roca hidropirólizada, mientras que por otro lado muestra una diferencia con los crudos expulsados mediante hidropirólisis. Sin embargo, es necesario usar con precaución éstas relaciones para esta comparación, debido a que los terpanos tricíclicos no son usados solo para ambiente, sino también para madurez.

**Figura 54.** Grafica DBT/PHEN Vs Pr/Ph.



Fuente. Modificado de Hughes *et al.*, 1995.

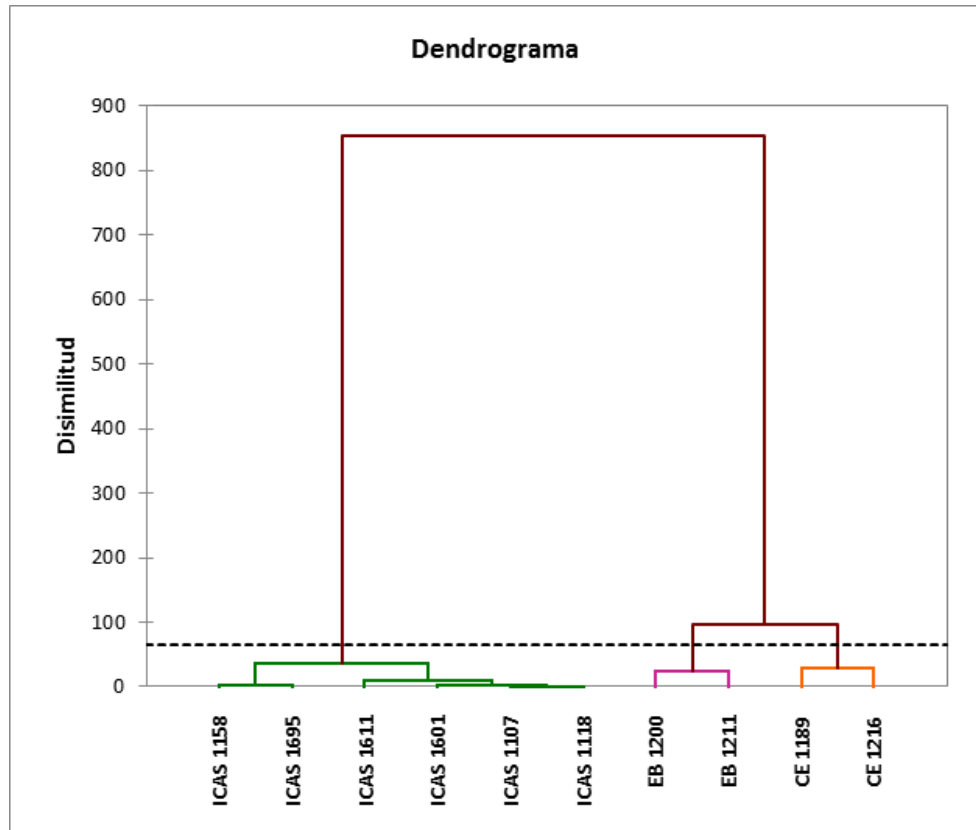
De acuerdo con la correlación DBT/PHEN *versus* Pr/Ph propuesta por Hughes, W. *et al.*, (1995), se puede observar una gran similitud en el comportamiento de las muestras de crudo natural, especialmente de ICAS 1601 con las muestras obtenidas como resultado de hidropirólisis.

El diagrama clúster de las relaciones de biomarcadores de las muestras de crudos expulsados y bitúmenes extraídos obtenidos mediante hidropirólisis, y crudos naturales (Ver Figura 55 y Anexo F), divide a las muestras de crudo analizadas en dos grupo principales.

El grupo uno, conformado por los crudos naturales, se encuentra dividido entre las muestras de crudo con mayor aporte carbonático; ICAS 1118, ICAS 1107, ICAS 1611 e ICAS 1601 y las muestras con mayor aporte siliciclástico de todo el grupo analizado, ICAS 1695, ICAS 1158.

El grupo dos, está integrado por las muestras obtenidas mediante hidropirólisis, los cuales a su vez se encuentran divididas entre: EB 1200 (330 °C, 72 h) y EB 1211 (345 °C, 48 h), correspondientes al bitumen extraído de la roca generadora usando hidropirólisis y las muestras de crudos expulsados de hidropirólisis, CE 1189 (345 °C, 72 h) y CE 1216 (355 °C, 48 h).

**Figura 55.** Diagrama clúster de las muestras de crudos expulsados y bitumen extraído obtenidos mediante hidropirólisis y crudos naturales (Anexo F).



La diferencia entre los dos grupos, refleja la complejidad de utilizar biomarcadores para el análisis de muestras de hidropirólisis. Sin embargo, con base en las anteriores gráficas se puede concluir que al utilizar los biomarcadores con precaución y analizando los diversos factores que pueden afectar a cada relación y apoyándose en diversas relaciones es posible utilizar biomarcadores para análisis geoquímico de hidropirólizados.

## 8 CONCLUSIONES

- Las muestras de crudo naturales analizadas (fraccionamiento SARA), presentan un mayor porcentaje de saturados y menor porcentaje de asfáltenos. En general, se considera que presentan una baja biodegradación debido a que las muestras se encuentra dentro del campo de crudos normales (< 40 % de compuestos NSO). Sin embargo, las muestras de ICAS 1107 e ICAS 16011, presentan un mayor grado de biodegradación de acuerdo al análisis de *whole oil* (abundancia de *n*-alcanos) y de biomarcadores (eliminación de los grupos moleculares al aumentar los niveles de biodegradación).
- Los resultados obtenidos en el análisis en general, de las seis muestras de crudos naturales, muestra que los crudos son homogéneos en cuanto a origen de la materia orgánica, ambiente y condiciones de depositación. Estas características son, materia orgánica marina algal depositadas en condiciones marinas anóxicas con aportes de materia orgánica terrestre, es decir, diferentes relaciones de biomarcadores saturados y aromáticos, ubican las muestras en un ambiente marino más carbonatado que arcilloso, específicamente, en un ambiente marino de plataforma.
- La comparación entre crudos naturales y muestras de hidropirólisis arrojan como resultado similitud entre las relaciones de algunos biomarcadores saturados y aromáticos, tales como: dibenzotiofeno/fenantreno, pristano/fitano, oleanano/C<sub>30</sub> hopanos, diasteranos y terpanos tricíclicos. Es importante tener en cuenta que, los esteroides monoaromáticos (MAS) y esteroides triaromaticos (TAS), entre otros biomarcadores, deben ser utilizados con precaución, debido a que algunos de ellos no son específicos para un solo parámetro, y se ven afectados por diversos factores, entre estos, las condiciones de hidropirólisis. Por otro lado, la información

arrojada por el análisis *whole oil* y el de biomarcadores, presentan características afines. Se observó mayor similitud entre las relaciones de biomarcadores y *whole oil* de muestras de crudos expulsados mediante hidropirólisis con los crudos naturales, diferente con lo observado en el extracto de bitumen después de hidropirólisis.

- Tanto en las muestras de crudo como en los hidropirólizados, se logró establecer que fueron depositados en condiciones marinas anóxicas, y materia orgánica principalmente marina algal con aporte terrestre, en un ambiente marino más carbonatado que arcilloso, específicamente, en un ambiente marino de plataforma.
- Los diferentes fragmentogramas para bitúmenes y crudos expulsados a diferentes niveles de temperatura muestran una distribución comparable con las de los crudos naturales.
- A través de los diferentes productos de hidropirólisis se ve reflejado que condiciones como temperatura y tiempo, afectan la madurez y la abundancia relativa de *n*-alcanos. Una mayor temperatura durante el proceso de hidropirólisis arroja como resultado un mayor grado de madurez y mayor abundancia relativa de *n*-alcanos.

## BIBLIOGRAFÍA

- AGENCIA NACIONAL DE HIDROCARBUROS. Cuenca Valle Medio del Magdalena integración geológica de la digitalización y análisis de núcleos, **2012**. ANH. p. 14-79.
- AGUILERA, R., SOTELO, V., BURGOS, C., ARCE, C., GOMEZ, C., MOJICA, J., CASTILLO, H., JIMENEZ, D., OSORNO, J. Organic Geochemistry Atlas of Colombia. *Earth Sciences Research Journal*, 14, **2010**. p. 105-117.
- AQUINO NETO, F. R., TRENDEL, J. M., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P. A. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, *et al.*, eds.), John Wiley y Sons, New York, **1983**. p. 659–676.
- BLANCO, V.O., OREJUELA, C.J., Hidropirólisis, cinética y caracterización de aceites originales de la formación Chipaque en el Piedemonte Llanero. Trabajo de Grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Geología. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, **2004**, p. 8-145.
- BLANCO, V., GARCÍA, D., BLANCO, Y., GALLO, M. Un sistema petrolífero de edad Terciaria en la cuenca Catatumbo - Colombia: Evidencias de una roca generadora desconocida en el Paleoceno. *ACGGP*, **2009**, p. 1-10.
- CABALLERO, V., PARRA, M., MORA, A., Levantamiento de la Cordillera Oriental de Colombia durante el Eoceno tardío – Oligoceno temprano:

proveniencia sedimentaria en el Sinclinal de Nuevo Mundo, cuenca Valle Medio del Magdalena. *Boletín de Geología*, 32(1), **2010**, p. 45-77

- COOPER, M. A., ADDISON, F. T., ÁLVAREZ, R., CORAL, M., GRAHAM, R. H., HAYWARD, S. H., MARTÍNEZ, J., NAAR, J., PEÑAS, R., PULHAM, A. J., Y TABORDA, A., Basin development and tectonic history of the Llanos Basin, Eastern Cordillera, and Middle Magdalena Valley, Colombia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 79 (10), **1995**, p. 1421-1443.
- CÓRDOBA, F., ROLON, L., BUCHELLI, F., SUAREZ, M., Provincia petrolífera del Valle Medio del Magdalena, Colombia. En *7th Simposio Bolivariano-Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas*. **2000**, p. 603-609.
- GARCÍA, S., Actualización geológica del campo Caipal, cuenca del Valle Medio del Magdalena. Trabajo de Grado. Práctica Unión Temporal IJP. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Geología, **2012**, p. 16-73.
- GÓMEZ, E., JORDAN, T. E., ALLMENDINGER, R. W., HEGARTY, K., KELLEY, S., Syntectonic Cenozoic sedimentation in the Northern Middle Magdalena Valley Basin of Colombia and implications for exhumation of the Northern Andes. *Geological Society of America Bulletin*, 17 (5-6), **2005**, p. 547-569.
- HAN, Z., XU, M., LI, Y., WEI, Y., WANG, C. Paleocene-Eocene potential source rocks in the Avengco Basin, Tibet: Organic geochemical characteristics and their implication for the paleoenvironment. *Journal of Asian Earth Sciences*, 93, **2014**, p. 60–73.

- HOLBA, A. G., DZOU, L. I. P., HICKEY, J. J., FRANK, S. G., MAY, S. J., LENNEY, T., Reservoir geochemistry of South Pass 61 Field, Gulf of Mexico: compositional heterogeneities reflecting filling history and biodegradation. XVII International Meeting on Organic Geochemistry (San Sebastian, Spain, September 1995): Part IV, Reservoir and Production Geochemistry, Huc, A.Y., Jarvie, D.M. (Eds). 24 (12), **1996**, p. 1179-1198.
- HUANG, W., MEINSHEIN, W. G. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 43, **1979**, p. 739–745.
- HUGHES, W. B., DZOU, L. I. P. Reservoir overprinting of crude oils. *Organic Geochemistry*, 23, **1995**, p. 905–14.
- LEWAN, M. D., BJØRØY, M., DOLCATER, D. L., Effects of thermal maturation on steroid hydrocarbons as determined by hydrous pyrolysis of Phosphoria Retort Shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50 (9), **1986**, p. 1977-1987.
- LEWAN, M. D., SPIRO, B., ILLICH, H., RAISWELL, R., MACKENZIE, A. S., DURAND, B., DE LEEUW, J. W. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation [and discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A. Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 315 (1531), **1985**, p. 123-134.
- LEWAN, M. D. Primary Oil Migration and Expulsion as Determined by Hydrous Pyrolysis. En *13th World Petroleum Congress. World Petroleum Congress*. **1991**; p. 1-9.
- LEWAN, M. D., RUBLE, T. E. Comparison of petroleum kinetics by isothermal hydrous and non isothermal open system pyrolysis. *Organic geochemistry*, 33, **2002**, p. 1457-1475.

- MAYOL, M. A. Caracterización Geoquímica De Los Aceites De La Cuenca De Chicontepec. Tesis de maestría. México, D.F.: Instituto Politécnico Nacional, **2005**, p. 2-103.
- MELLO, M. R., TELNAES, N., GAGLIANONE, P. C. Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments in Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry*, 13, **1988**, p. 31–46.
- MCCARTHY K., PALMOWSKI D, PETERS K., STANKIEWICZ A. La geoquímica básica para la evolución de las rocas generadoras. *Oil field Review. Schlumberger*, 23(2), **2011**, p. 36-47.
- MOJICA, J., ARÉVALO, O., CASTILLO, H. Cuencas Catatumbo, Cesar – Ranchería, Cordillera Oriental, Orientales, Valle Medio y Superior del Magdalena. ANH, **2009**, p. 37-44.
- MOJICA, J., FRANCO, R., Estructura y Evolución Tectónica del Valle Medio y Superior del Magdalena. *Geol. Colombiana* 17, **1990**, p. 41-64.
- MOLDOWAN, M., WALTERS, C., PETERS, K. The biomarker guide. Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history. Cambridge. Second edition, 2, **2005**, p. 475-983.
- MORA, C., PARRA, P., OTERO, M. Caño Limón: Una anomalía geoquímica que podría representar un sistema petrolífero no convencional en Colombia. Evidencias e implicaciones exploratorias. Gems Ltda., Bogotá-Colombia. **2006**, p. 1-9.

- MORENO, C., HORTON, B., CABALLERO, V., MORA, A., PARRA, M., SIERRA, J., Depositional and provenance record of the Paleogene transition from foreland to hinterland basin evolution during Andean orogenesis, northern Middle Magdalena Valley Basin, Colombia. *Journal of South American Earth Sciences*, 32, **2011**, p. 246-263.
- MONDRAGÓN, J., MAYORGA, M., RODRÍGUEZ, G., NAVARRO, J., MORETTI, I. Nuevas perspectivas exploratorias en el sector sur de la cuenca del Valle Medio del Magdalena (Colombia). Asociación Colombiana de Geólogos y Geofísicos del Petróleo (ACGGP), **2011**, p. 1-5.
- OSORNO, J., RANGEL, A., Geochemical assessment and petroleum systems in the Sinú-San Jacinto Basin, northwestern Colombia. *Marine and Petroleum Geology*, 65, **2015**, p. 217-231.
- PETERS, K. E., MOLDOWAN, J. M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, 17, **1991**, p. 47–61.
- PETERS K. E., WALTERS C. C., MOLDOWAN J. M. The Biomarker Guide. Cambridge University Press. 1, **2005**, p. 2-451.
- PHILIP, R. P. Fossil fuel biomarkers: applications and spectra. Elsevier, 23, **1985**, p. 1-294.
- PHILIP, R. P. Geochemistry in the Search for Oil. *Special Report in Chemical y Engineering News*, 64(6), **1986**, p. 28-43.
- RAMON, J. C., DZOU, L. I. Petroleum geochemistry of Middle Magdalena Valley, Colombia. *Organic Geochemistry*, 30, **1999**, p. 249-266.

- RAMON, J. C., DZOU, L. I., HUGHES, W. B., HOLBA, A. G., Evolution of the Cretaceous organic facies in Colombia: implications for oil composition. 2001. *Journal of South American Earth Sciences*, 14, **2001**, p. 31-50.
- RANGEL, A., PARRA, P., NIÑO, C., The La Luna formation: chemostratigraphy and organic facies in the Middle Magdalena Basin. *Organic Geochemistry*, 31, **2000**, p. 1267-1284.
- RANGEL, A., ESCALANTE, C., MORA, C. Evaluación Geoquímica Integrada de los Gases y Crudos Colombianos: Un Nuevo Enfoque para la Exploración de Hidrocarburos. VIII Simposio Bolivariano - Exploracion Petrolera en las Cuencas Subandinas. **2003**, p. 285-293.
- ROJAS, J. A. Estudio integrado geológico y geoquímico de la Formación Barco en su sección de referencia. Trabajo de Grado. Maracaibo: Universidad del Zulia. División de Postgrado. Facultad de Ingeniería, **2007**, 99 p.
- RUSSELL, C. A., SNAPE, C. E., MEREDITH, W., LOVE, G. D., CLARKE, E., MOFFATT, B. The potential of bound biomarker profiles released via catalytic hydrolysis to reconstruct basin charging history for oils. *Organic Geochemistry*, 35(11), **2004**, p. 1441-1459.
- SEIFERT, W. K., MOLDOWAN, J. M. Use of biological markers in petroleum exploration. In: *Methods in Geochemistry and Geophysics*. Elsevier, Amsterdam. 24, **1986**, p. 261-290.
- SPIGOLON, A. L., LEWAN, M. D., DE BARROS PENTEADO, H. L., COUTINHO, L. F. C., MENDONÇA FILHO, J. G. Evaluation of the

petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen. *Organic Geochemistry*, 83, **2015**, p. 27-53.

- STASHENKO E., MARTÍNEZ, J. GC-MS: La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa como herramienta de alta selectividad para caracterizar fósiles químicos en el petróleo. *Scientia Chromatographica*, 4(2), **2012**, p. 125-138.
- STASHENKO, E., MARTÍNEZ, J.R., CASTRILLÓN, J. Aplicación del método de dispersión de matriz en fase sólida al aislamiento de hidrocarburos de rocas bituminosas. *Boletín de Geología*, 36(1), **2014**, p. 29-35.
- SUAREZ, M., tectonoestratigrafía del terciario y potencial petrolífero de la formación la Paz, cuenca del Valle Medio del Magdalena (parte norte), Colombia. *Ecopetrol*, Bogotá, Colombia. Asociación Colombiana de Geólogos y Geofísicos del Petróleo (ACGGP), **1997**, p. 1-4.
- SUAREZ, M., SERRANO, M., MORALES, M., Estilos estructurales y potencial de entrapamiento de la sección cretácea, cuenca del Valle Medio del Magdalena, Colombia. *Empresa Colombiana de Petróleos*, Santafé de Bogotá, Colombia, **2000**, p. 356-364.
- TISSOT, B. P., WELTE, D. H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Second revised and enlarged edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, **1984**, p. 3-665.
- TOLOZA, S. J. Identificación de los factores geológicos que afectan las características geoquímicas de los crudos del campo escuela Colorado.

Proyecto de Grado de Geología. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander. Facultad de Fisicoquímica. Escuela de Geología **2009**, 91 p.

- YIN, P., SURDAM, R., BOESE, S., MACGOWAN, D., MIKNIS, F., Simulation of hydrocarbon source rock maturation for hydrous pyrolysis. *Wyoming geological association guidebook*, **1993**, p. 359-373.
- YUREWICZ, D. A., ADVOCATE, D. M., LO, H. B. HERNANDEZ, E. A. Source rocks and oil families, Southwest Maracaibo Basin (Catatumbo Subbasin), Colombia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin. AAPG Bulletin*, 82(7), **1998**, p. 1329–1352.
- WAPLES, D. Geochemistry in petroleum exploration. Resources Development Corporation, **1985**, 157 p.
- WAPLES, D., MACHIHARIA, T. Biomarkers for geologists. **1991**, 91 p.
- WENGER, L. M., DAVIS, C. L., ISAKSEN, G. H. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 5, **2002**, p. 375–83.

## ANEXOS

**Anexo A.** Porcentaje de asfaltenos y maltenos obtenidos como resultado de la precipitación de asfaltenos.

<b>Muestra</b>	<b>% Asfaltenos <math>\pm</math> S</b>	<b>% Maltenos <math>\pm</math> S</b>	<b>% Crudo recuperado <math>\pm</math> S</b>
ICAS 1695	0,31 $\pm$ 0,02	99,69 $\pm$ 0,02	84,5 $\pm$ 0,8
ICAS 1118	10,20 $\pm$ 0,1	89,79 $\pm$ 0,09	86 $\pm$ 5
ICAS 1158	3,8 $\pm$ 1,7	96 $\pm$ 2	87,6 $\pm$ 0,4
ICAS 1611	8,4 $\pm$ 0,8	91,6 $\pm$ 0,8	90 $\pm$ 5,2
ICAS 1601	4,7 $\pm$ 0,4	95,2 $\pm$ 0,4	93 $\pm$ 6
ICAS 1107	3,3 $\pm$ 0,3	96,6 $\pm$ 0,3	94 $\pm$ 2

**Anexo B.** Porcentaje de las cuatro fracciones de las seis muestras de crudos naturales.

<b>Código de Muestra</b>	<b>Saturados, % ± S</b>	<b>Aromáticos, % ± S</b>	<b>Resinas, % ± S</b>	<b>Asfaltenos, % ± S</b>
ICAS 1695	69 ± 6	15 ± 1	16 ± 5	0,32 ± 0,02
ICAS 1118	62 ± 2	13 ± 1	13,9 ± 0,4	11,3 ± 0,1
ICAS 1158	66 ± 2	17,5 ± 0,1	13 ± 2	4 ± 2
ICAS 1611	57 ± 2	18 ± 1	16 ± 4	8,9 ± 0,8
ICAS 1601	47 ± 2	22 ± 2	26 ± 4	4,8 ± 0,4
ICAS 1107	49,9 ± 0,1	22,8 ± 0,8	23,8 ± 0,9	3,5 ± 0,3

**Anexo C.** Relaciones de crudo total calculadas con las áreas de los picos cromatográficos de las muestras de crudo: (ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS 1158, ICAS 1611, ICAS 1601 e ICAS 1107).

<b>Muestras</b>	CPI (1)	pristano	fitano	pristano/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	fitano/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>	pristano/ fitano	<i>n</i> -C <sub>29</sub> / <i>n</i> -C <sub>17</sub>	<i>n</i> -C <sub>17</sub> / <i>n</i> -C <sub>29</sub>	TAR
<b>ICAS 1695</b>	1,09	1335,54	691,37	1,11	0,61	1,93	0,56	1,79	0,59
<b>ICAS 1118</b>	1,04	354,00	284,11	0,73	0,62	1,25	0,19	5,15	0,40
<b>ICAS 1158</b>	1,05	1151,23	540,62	1,20	0,59	2,13	0,36	2,78	0,49
<b>ICAS 1107</b>	1,03	182,59	150,91	1,12	0,75	1,21	0,27	3,66	0,48
<b>ICAS 1611</b>	1,00	302,93	231,31	0,77	0,58	1,31	0,16	6,07	0,36
<b>ICAS 1601</b>	___	125,14	139,32	3,16	8,12	0,90	_____	_____	_____

**Anexo D.** Relaciones de biomarcadores de seis muestras de crudo (ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS 1158, ICAS 1611, ICAS 1601 e ICAS 1107). Con base en las áreas de %C<sub>27</sub> y %C<sub>29</sub>, y en alturas para el resto de las relaciones

<b>Muestras</b>	CPI (1)	Pristano	Fitano	Pristano/ <i>n</i> -C17	Fitano/ <i>n</i> -C18	Pristano/ Fitano	<i>n</i> -C29/ <i>n</i> -C17	<i>n</i> -C17/ <i>n</i> -C29	tar
<b>ICAS 1695</b>	1,09	1335,54	691,37	1,11	0,61	1,93	0,56	1,79	0,59
<b>ICAS 1118</b>	1,04	354,00	284,11	0,73	0,62	1,25	0,19	5,15	0,40
<b>ICAS 1158</b>	1,05	1151,23	540,62	1,20	0,59	2,13	0,36	2,78	0,49
<b>ICAS 1107</b>	1,03	182,59	150,91	1,12	0,75	1,21	0,27	3,66	0,48
<b>ICAS 1611</b>	1,00	302,93	231,31	0,77	0,58	1,31	0,16	6,07	0,36
<b>ICAS 1601</b>	—	125,14	139,32	3,16	8,12	0,90	—	—	—

**Anexo E.** (Continuación). Relaciones de biomarcadores de seis muestras de crudo (ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS 1158, ICAS 1611, ICAS 1601 e ICAS 1107). Con base en alturas.

<b>Muestras</b>	Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	Ph/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>	Ts/ (Ts+Tm)	C <sub>29</sub> TS/ (C <sub>29</sub> +C <sub>29</sub> TS)	19/23 Tri	C <sub>29</sub> /C <sub>27</sub> esteranos	<i>n</i> -C <sub>17</sub> / <i>n</i> -C <sub>29</sub>	diasterano/ esterano C <sub>27</sub>
<b>ICAS 1158</b>	0,79	0,62	0,38	0,21	0,16	0,72	1,46	0,84
<b>ICAS 1107</b>	0,64	0,76	0,33	0,17	0,06	0,65	5,47	0,57
<b>ICAS 1601</b>	3,62	7,75	0,32	0,18	0,06	0,69	—	0,56
<b>ICAS 1611</b>	0,51	0,53	0,35	0,21	0,07	0,64	3,80	0,92
<b>ICAS 1118</b>	0,52	0,61	0,35	0,21	0,07	0,66	3,56	0,87
<b>ICAS 1695</b>	0,76	0,62	0,37	0,21	0,15	0,73	1,48	0,73

**Anexo F.** Relaciones de biomarcadores saturados y aromáticos para las muestras de crudo expulsado de hidropirólisis CE 1189 (345 °C, 72 h), CE 1216 (330 °C, 72 h), extractos de bitumen después de hidropirólisis EB 1200 (330°C, 72 h), EB 1211 (345 °C, 48 h) y crudos naturales de la cuenca Valle Medio del Magdalena (ICAS 1695, ICAS 1118, ICAS 1158, ICAS 1611, ICAS 1601 e ICAS 1107).

	Muestras	DBT/ Fenan- treno	Pr/Ph	%C <sub>27</sub> esteranos	%C <sub>29</sub> esteranos	%C <sub>28</sub> esteranos	C <sub>27</sub> /C <sub>29</sub> esteranos	diasteran o/ esteranos C <sub>27</sub>	Gam/H30 *10	C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub> hopanos	Ts/Tm	OL/H30	C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> hopanos	C <sub>26</sub> /C <sub>25</sub> terpanos tríclicos	C <sub>19</sub> /C <sub>23</sub> terpanos tríclicos
Crudos naturales	ICAS 1158	1,1	1,52	38,01	28,56	36,31	1,38	0,84	0,26	0,55	0,61	0,08	0,69	0,80	0,16
	ICAS 1107	2,0	1,11	39,09	25,53	37,70	1,54	0,57	0,47	0,67	0,48	0,05	0,62	0,80	0,06
	ICAS 1601	0,9	0,88	38,46	26,49	37,46	1,44	0,56	0,45	0,66	0,48	0,04	0,62	0,83	0,06
	ICAS 1611	9,5	1,19	39,06	24,79	38,44	1,56	0,92	0,49	0,66	0,54	0,06	0,67	0,83	0,07
	ICAS 1118	2,3	1,08	39,17	26,00	37,25	1,52	0,87	0,44	0,69	0,53	0,06	0,62	0,86	0,07
	ICAS 1695	2,3	1,66	38,27	28,67	35,41	1,37	0,73	0,20	0,55	0,60	0,07	0,58	0,83	0,15
Muestras hidropirólizadas	CE 1189	1,16	0,87	49,80	19,01	31,19	2,62	0,29	1,95	1,18	0,13	0,12	1,37	1,05	0,26
	EB 1200	1,02	0,77	52,89	15,73	33,86	3,11	0,36	2,48	0,94	0,17	0,15	1,52	0,92	0,46
	EB 1211	1,22	0,70	44,58	21,93	35,18	1,99	0,31	1,83	0,93	0,14	0,04	1,04	0,86	0,17
	CE 1216	1,15	0,64	47,60	18,40	36,75	2,54	0,26	2,35	0,89	0,14	0,05	1,26	0,85	0,16