

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA TRANSFORMACIÓN DEL KERÓGENO USANDO
EXPERIMENTOS DE HIDROPIRÓLISIS SOBRE MUESTRAS DE
AFLORAMIENTO DE LA FORMACIÓN CHIPAQUE (CORDILLERA ORIENTAL)**

MARÍA ALEJANDRA NARANJO CALDERÓN



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE GEOLOGIA
BUCARAMANGA**

2012

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA TRANSFORMACIÓN DEL KERÓGENO USANDO
EXPERIMENTOS DE HIDROPIRÓLISIS SOBRE MUESTRAS DE
AFLORAMIENTO DE LA FORMACIÓN CHIPAQUE (CORDILLERA ORIENTAL)**

MARÍA ALEJANDRA NARANJO CALDERÓN

Trabajo de grado para optar el título de Geóloga

**DIRECTOR
NELSON SÁNCHEZ
Geólogo**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE GEOLOGIA
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

A Dios todo poderoso, a María Auxiliadora, y a la Santísima Trinidad, que con su santa bendición, permitieron la realización de mi proyecto.

A mis papitos, Pedro Naranjo G y María Teresa Calderón, por ser los pilares más importantes de mi vida; por su amor, enseñanzas, dedicación, confianza y apoyo durante todos estos años.

A mi hermano Carlos Eduardo, a Albita, Doña Cris y mi sobrinito Juan Manuel, por su amor, ternura, comprensión y apoyo.

A mi angelito del cielo, mi hermanito divino Nelson Jair, a quien hubiera querido tener a mi lado por siempre.

A mi esposo Leowaldo Santos A, por su amor incondicional, en el que me soporto día a día para realizar mis sueños, y con el que comparto todas mis ilusiones; con quien no tengo argumentos lógicos, ni siquiera improvisados, para fundamentar este amor tan profundo que siento; que surgió misteriosamente de la nada, que no ha resuelto mágicamente nada, y que milagrosamente, de a poco, con poco y nada, ha mejorado lo peor de mi.

Los Amo, sin ustedes no soy nada ni nadie y sin Dios no existiría.

AGRADECIMIENTOS

Por un momento cada día, durante toda mi vida, reflexiono sobre todo lo que me rodea y me llena de gozo; en la vida, el amor, la felicidad, las bendiciones recibidas, en mis sueños y logros a través de cada una de mis etapas; y me doy cuenta, que todo esto se ha construido gracias a Dios, a María Auxiliadora, a la Santísima Trinidad, al trabajo y apoyo de todas las personas que me rodean y que tanto me quieren.

Por eso en esta oportunidad, quiero expresar mi más sincera gratitud a todas ellas, por su acompañamiento, respaldo, paciencia y confianza durante la realización de mi Proyecto:

A los papás más maravillosos de este mundo, Pedro Naranjo Garcés y María Teresa Calderón; a mi hermano Carlos Eduardo y los suyos; a uno de mis angelitos del cielo, mi hermanito Nelson; a mi esposo hermoso Leowaldo Santos; a su familia; a mis grandes amigos Sandra Rodríguez y Anderson Montañez; a Nelson Sánchez, Diego Torres, Adrián Delgado y todos los del grupo de Geoquímica del ICP, a los laboratorios de SEM y DRX; de igual forma al convenio UIS-ICP.

"Sé y comprendo, con cuánto amor debo esforzarme cada día para darles en correspondencia, tanto y mucho más, como he recibido". - Albert Einstein.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	20
JUSTIFICACION	22
OBJETIVOS	23
1. CINETICA DE UNA ROCA GENERADORA	24
1.1 GENERALIDADES	24
1.1.1 Cinética de la materia orgánica en función del tipo de kerógeno	24
1.1.2 Modelo Cinético de la generación del Petróleo.	27
1.2 PARAMETROS CINÉTICOS	28
1.2.1 Energía de activación	28
1.2.2 Factor de frecuencia	28
1.3 ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE SISTEMAS ISOTERMICOS (HIDROPIROLIS).	32
1.3.1 Método 1. Determinación De Los Parámetros Cinéticos Basado En Los Resultados De Dos Experimentos De Hidropirólisis (330 y 355°C por 72h).	33
1.3.2 Método 2. Determinación De Los Parámetros Cinéticos Basado En Dos Set de Experimentos De Hidropirólisis (Corridas de Temperaturas y Corridas de Tiempos).	34
2. GEOLOGIA	37
2.1. ESCENARIO GEOLOGICO REGIONAL	37
2.2 DESCRIPCIÓN ESTRATIGRÁFICA DE LA SECCIÓN DE GÜINA	39
2.2.1 Formación Conejo (Kscn)	39
2.2.2 Formación la Luna (Ksl)	40
2.3 MUESTRA Y LOCALIZACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	40

3. METODOLOGIA	49
3.1 EVALUACION DE LA ROCA FUENTE	50
3.1.1 Determinación de la cantidad de materia orgánica de la muestra GUINA HP-02 mediante el Contenido de Carbón Orgánico Total (TOC)	50
3.1.2 Determinación de la evolución térmica de la materia orgánica en la muestra GUINA-HP-02 mediante los parámetros T _{máx} , Reflectancia de la Vitrinita (R _o) e Índice de Alteración Termal (TAI)	51
3.1.3 Determinación de la calidad de la materia orgánica en la muestra GUINA-HP-02 mediante los parámetros geoquímicos mostrados a partir del análisis Rock-Eval	53
3.2 ANALISIS EXPERIMENTAL	56
3.2.1 Hidropirólisis	56
3.2.2 Caracterización morfológica y composicional de la roca pirolizada.	59
3.3. MODELAMIENTO 1D DE GENERACIÓN PARA LA FORMACIÓN CHIPAQUE.	62
4. RESULTADOS	63
4.1 ANALISIS PETROGRAFICO DE LAS ALÍCUOTAS DE LA MUESTRA GUINA-HP-02.	63
4.1.1 Análisis de Reflectancia de la Vitrinita (R _o)	64
4.1.2 Análisis Visual del kerógeno (AVK)	64
4.2 ANÁLISIS GEOQUÍMICOS DE LA MUESTRA DE ROCA GUINA HP-02.	65
4.2.1 Análisis TOC y Rock-Eval para la Roca Inicial GUINA-HP-02:	65
4.2.2 Análisis de TOC y Rock-Eval de las alícuotas seleccionadas para las corridas de Temperaturas y Tiempos	66
4.3 DETERMINACION DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE SISTEMAS ISOTERMICOS (HIDROPIROLIS).	79
4.3.1 Método 1. Determinación De Los Parámetros Cinéticos Basado En Los Resultados De Dos Experimentos De Hidropirólisis (330 y 355°C por 72h).	79

4.3.2 Método 2. Determinación De Los Parámetros Cinéticos Basado En Dos Set de Experimentos De Hidropirólisis (Corridas de Temperaturas y Corridas de Tiempos).	81
4.3.3 Método 3 Adicional. Determinación de los parámetros cinéticos a partir de dos experimentos de hidropirólisis (360°C y 330°C):	85
4.4 ANALISIS WHOLE OIL POR CROMATOGRAFIA DE GASES.	86
4.5 ANALISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) PARA LA MUESTRA GUINA-HP-02.	88
4.6 ANALISIS DE ESPECTROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM) PARA LA MUESTRA GUINA-HP-02.	91
4.7 MODELAMIENTO 1D DE GENERACIÓN PARA LA FORMACIÓN CHIPAQUE.	93
5. DISCUSION DE RESULTADOS	100
5.1 EVALUACIÓN DE LA CANTIDAD CALIDAD Y MADUREZ TERMAL DE LA MATARIA ORGÁNICA CONTENIDA EN LA MUESTRA GUINA-HP-02.	100
5.2 EVALUACIÓN DE LOS PARAMETROS CINÉTICOS (E_a kcal/mol y A_0 h ⁻¹) OBTENIDOS POR LOS DIFERENTES MÉTODOS.	103
5.3 MODELAMIENTO 1D DE GENERACIÓN PARA LA FORMACIÓN CHIPAQUE.	109
6. CONCLUSIONES	111
7. RECOMENDACIONES	115
BIBLIOGRAFIA	116
ANEXOS	123

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Equivalencia y correlación de la Formación Conejo, unidad de estudio en la Sección de GUINA en Belén Boyacá.	39
Tabla 2. Información estratigráfica de la Formación la Luna.	40
Tabla 3: Correlación estratigráfica de la Formación Chipaque	41
Tabla 4. Relación %TOC y cualificación del potencial generador.	51
Tabla 5. Determinación del grado de madurez térmica a partir del porcentaje de reflectancia de vitrinita (Ro), T _{máx} e Índice de alteración termal (TAI) para la muestra GUINA H yP-02.	53
Tabla 6. Rendimiento del potencial generador de hidrocarburos.	54
Tabla 7. Índice de Hidrógeno, el cual muestra el tipo de kerógeno y sus productos expulsados.	55
Tabla 8. Índice de producción para rocas generadoras de grado de madurez inicial a media.	55
Tabla 9. Valores del Índice de Alteración Térmica (TAI), correlacionado con el %Ro, para cada una de las alícuotas de roca seleccionadas para este análisis.	65
Tabla 10. Parámetros geoquímicos de la muestra GUINA-HP-02.	65
Tabla 11. Parámetros geoquímicos TOC y ROCK-EVAL, ANTES de los experimentos de hidropirólisis, realizados a cada una de las alícuotas seleccionadas para la corrida de temperaturas.	68
Tabla 12. Parámetros geoquímicos TOC y ROCK-EVAL, DESPUES de los experimentos de hidropirólisis, realizados a cada una de las alícuotas seleccionadas para la corrida de temperaturas.	69
Tabla 13. Parámetros geoquímicos TOC y ROCK-EVAL, ANTES de los experimentos de hidropirólisis, realizados a cada una de las alícuotas seleccionadas para la corrida de tiempos.	70

Tabla 14. Parámetros geoquímicos TOC y ROCK-EVAL, DESPUES de los experimentos de hidropirólisis, realizados a cada unadelas alícuotas seleccionadas para la corrida de tiempos.	71
Tabla 15. Comparación de los resultados de los dos enfoques utilizados para hallar la máxima cantidad de aceite expulsado por la roca fuente GUINA-HP-02.	80
Tabla 16. Resultados de los parámetros cinéticos a partir del método 1, el cual involucra dos enfoques diferentes para hallar la máxima cantidad de aceite expulsado.	80
Tabla 17. Condiciones empleadas en la corrida de Temperaturas durante los experimentos de hidropirólisis, cantidades de aceite inmisible, y fracción decimal de la reacción para la roca fuente de la Formación Chipaque en la sección de GUINA, Belén-Boyacá.	81
Tabla 18. Condiciones empleadas en la corrida de tiempos durante los experimentos de hidropirólisis, cantidades de aceite inmisible, fracción decimal de la reacción y $\ln(1/(1-x))$ para la roca fuente de la Formación Chipaque en la sección de GUINA en Belén-Boyacá.	83
Tabla 19: Valor de la constante K, $\ln K$ y $1/T$, para cada temperatura experimental de la Formación Chipaque, sección de Guina en Belén Boyacá.	84
Tabla 20: Valores de los parámetros cinéticos (E_a y A_o) para la Formación Chipaque, sección de Guina en Belén Boyacá.	85
Tabla 21. Resultados de los parámetros cinéticos hallados aplicando el Método 3 adicional.	86
Tabla 22. Muestra las relaciones de los componentes Pristano, Fitano, Pristano/Fitano, Pristano/C17, y Pristano/C18 encontrados en la roca GUINA-HP-02.	87
Tabla 23. Concentración Roca Total GUINA-HP-02	89
Tabla24. Concentración Fracción menor 2 micrasGUINA-HP-02	90
Tabla 25. Ejemplo de los datos de entrada hipotéticos establecidos para la simulación 1D en petromod.	94

Tabla 26. Comparación de los parámetros cinéticos hallados por los tres métodos.	104
Tabla 27. Parámetros TOC y Rock-Eval de la muestra GUINA-HP-02 de la Formación Chipaque, y de muestras representativas de rocas fuente de talla mundial.	106
Tabla 28. Ubicación del pico del interestratificado I/S en la muestra natural y porcentaje de capas expansivas (Powell et al., 1978).	108
Tabla 29. Observaciones generales establecidas en los modelos 1D de generación para cada una de las cinéticas establecidas por los tres métodos.	109

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Cinética de la materia orgánica en función del tipo de kerógeno.	26
Figura 2. Esquema general del proceso de transformación de la materia orgánica en hidrocarburos.	28
Figura 3. Esquema general de las condiciones de presión y temperatura empleadas por pirolisis de sistema abierto, hidropirólisis, y generación de aceite natural en las curvas de las fases vapor-liquido y puntos críticos para n-pentadecano y agua.	30
Figura 4: Cuenca de la Cordillera Oriental, localización y límites; NORTE: Rocas metamórficas e ígneas del Macizo de Santander (S.M.); SUR: Sistema de Fallas Algeciras-Garzón (S.G.F.S.); OESTE: Sistema de Fallas La Salina y Bituima (B.S.F.S.); ESTE: Sistema de Empuje Frontal de la Cordillera Oriental.	38
Figura 5: Columna estratigráfica de la Cuenca de la Cordillera Oriental, en donde se observa la correlación estratigráfica de la Formación Chipaque con la Formación Gacheta.	42
Figura 6: Mapa de Localización de la zona de estudio.	43
Figura 7. Afloramiento tipo Sección de Guina, Belén Boyacá. a. Sentido Susacón-Belén (Azimut 310°) b. Sentido Belén-Susacón (Azimut 78°).	44
Figura 8: Columna estratigráfica de la Sección de Güina. La fotografía adjunta, muestra la zona de donde fue tomada la muestra de estudio GUINA-HP-02 (Azimut 38°). Columna	45
Figura 9. Se observa el Afloramiento tipo de la sección de Güina con la ubicación de la muestra GUINA-HP-02, en cada una de las 4 fotografías. a) Fotografía panorámica del afloramiento (Azimut 334°); b) Fotografía en donde se evidencia el alto grado de plegamiento y meteorización de la zona (Azimut 58°) c) Fotografía en donde se observa el sitio exacto de donde se	

extrajo la muestra GUINA-HP-02, la cual estaba intercalada con una arcillolita de color amarillo (Azimut 20°) d) Fotografía que muestra al detalle la muestra de estudio, la cual en la parte inferior del recuadro rojo, se puede notar un leve color verdoso debido a las impresiones de azufre en el lugar (Azimut 20°).	48
Figura 10: Metodología generalizada empleada en la realización del proyecto.	50
Figura 11: Procedimiento analítico de la generación del petróleo, utilizando el reactor PARR del Laboratorio de Geoquímica Orgánica del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).	57
Figura 12. Índice de Hidrógeno HI (mgHC/gCOT) vs Índice de Oxígeno (mgCO ₂ /gCOT) para la muestra GUINA-HP-02	67
Figura 13. Índice de Hidrógeno HI (mgHC/gCOT) vs EI T _{máx} para la muestra GUINA-HP-02.	67
Figura 14: Parámetros geoquímicos de las alícuotas de la muestra GUINA-HP-02 antes y después de ser sometidas a estrés térmico. A. Variación del TOC (%wt) inicial en las diferentes alícuotas con respecto a la temperatura; B. Variación del HI (mgS ₂ /TOC) en función de la madurez termal. C. Variación del OI (mgS ₂ /TOC) en función de la temperatura.	74
Figura 15: Parámetros geoquímicos de las alícuotas de la muestra GUINA-HP-02 antes y después de ser sometidas a estrés térmico. A. Variación de S ₁ (mg HC/g de roca inicial) vs la temperatura. B. Variación S ₂ (mg HC/g de roca inicial) vs temperatura. C. Variación PI(S ₁ /S ₁ +S ₂) vs la temperatura. D Variación T _{máx} vs la temperatura experimental.	75
Figura 16. Parámetro TOC de las alícuotas de la muestra GUINA-HP-02 antes y después de haber sido sometidas a estrés térmico. A. Variación del TOC (%wt) para las alícuotas sometidas a estrés térmico por 36 horas. B. Variación del TOC (%wt) para las alícuotas sometidas a estrés térmico por 96 horas para un experimento de 310°C y por 72 horas para los demás. C. Variación del TOC (%wt) para las alícuotas sometidas a estrés térmico por 120 horas.	77
Figura 17. Parámetro S ₂ (mg HC/g de roca inicial) de las alícuotas de la muestra GUINA-HP-02 antes y después de haber sido sometidas a estrés térmico. A.	

Variación del S2 (mg HC/g de roca inicial) para las alícuotas sometidas a estrés térmico por 36 horas. B. Variación del S2 (mg HC/g de roca inicial) para las alícuotas sometidas a estrés térmico por 96 horas para un experimento de 310°C y por 72 horas para los demás. C. Variación del S2 (mg HC/g de roca inicial) para las alícuotas sometidas a estrés térmico por 120 horas.	78
Figura 18. Curva de aceite inmisible generado durante experimentos de hidropirólisis, para alícuotas de la Formación Chipaque en la sección de GUINA en Belén-Boyacá, a diferentes temperaturas y tiempos fijos de 72 horas. La máxima generación de aceite para esta roca fuente ocurrió a 360°C por 72 horas.	82
Figura 19: Gráfica de la función de velocidad de primer orden vs el Tiempo a determinadas temperaturas de la Formación Chipaque, sección de Guina en Belén Boyacá.	84
Figura 20: Gráfica del $\ln k$ vs $1/T$ para el aceite inmisible generado por la hidropirólisis en muestras de la Formación Chipaque, sección de Guina en Belén Boyacá.	85
Figura 21. Muestra la relación Pristano/Fitano y Pristano/C17 en la roca GUINA-HP-02.	87
Figura 22. Composición Roca Total GUINA-HP-02	89
Figura 23. Composición Fracción menor 2 micras GUINA-HP-02	90
Figura 24. Condiciones límite establecidas por default a cada unidad.	94
Figura 25. Perfiles de generación (a), expulsión (b) y tasa de transformación (c) para la cinética de Guina M1-1.	96
Figura 26. Perfiles de generación (a), expulsión (b) y tasa de transformación (c) para la cinética de Guina M1-2.	97
Figura 27. Perfiles de generación (a), expulsión (b) y tasa de transformación (c) para la cinética de Guina M2.	98
Figura 28. Perfiles de generación (a), expulsión (b) y tasa de transformación (c) para la cinética de Guina M3.	99

Figura 29. Difractograma de la roca inicial GUINA-HP-02. Expone un aumento del desplazamiento de los minerales hinchables (Esmectita), con un rango de amplitud en amstrong que varía de 11,1 a 12,7 Å.

107

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO 1. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS PETROGRÁFICOS.	123
ANEXO 2. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	132
ANEXO 3. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS OBTENIDOS A PARTIR DE ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).	133

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO CINÉTICO DE LA TRANSFORMACIÓN DEL KERÓGENO USANDO EXPERIMENTOS DE HIDROPIRÓLISIS SOBRE MUESTRAS DE AFLORAMIENTO DE LA FORMACIÓN CHIPAQUE (CORDILLERA ORIENTAL).

AUTOR: NARANJO CALDERÓN, María Alejandra **

PALABRAS CLAVE: Cinética, Hidropirólisis, Fm Chipaque, Güina, SEM, DRX, Petrografía Orgánica

La determinación de la cinética de generación del petróleo para la simulación de sistemas petrolíferos, es un factor crítico para evaluar el sincronismo del sistema. Experimentalmente los parámetros cinéticos en este estudio, fueron determinados mediante la técnica de hidropirólisis, utilizando alícuotas de roca fuente marina inmadura (Kerógeno tipo II) de la Formación Chipaque, la cual aflora en el páramo de Güina, Belén-Boyacá, en la cuenca de la Cordillera Oriental. Para este estudio se acordaron tres métodos de obtención: **Método1**. Experimentos de hidropirólisis llevados a 330 y 355°C por 72h, el cual emplea dos enfoques diferentes para determinar la máxima cantidad de aceite expulsado; **Método2**. Dos set de experimentos de hidropirólisis (corridas de temperaturas y corridas de tiempos); **Método3**. Experimentos de hidropirólisis a 330 y 360°C por 72h. Los resultados de este estudio comparativo, muestran para el Método1-Enfoque1, una energía de activación de 55,04kcal/mol y un factor de frecuencia de $4,6501E+17h^{-1}$; para el Método1-Enfoque2 una energía de activación de 42,56kcal/mol y un factor de frecuencia de $3,8903E+13h^{-1}$; para el Método2 una energía de activación de 30,43kcal/mol y un factor de frecuencia de $6,58E+08h^{-1}$, y finalmente el Método3 una energía de activación de 45,5kcal/mol y un factor de frecuencia de $5,0092E+14h^{-1}$. La comparación de estos parámetros cinéticos en un sistema petrolífero hipotético, permitió establecer una variación en el sincronismo del sistema, evidenciando una etapa de generación y expulsión que duró 25Ma para la cinética del Método1 y Método3, y 35Ma para la cinética del Método2. Las diferencias establecidas en la temporalidad de la generación son atribuidas a las diferencias entre los parámetros cinéticos; los resultados de los Métodos 1 y 3 se encuentran dentro de los rangos estándares para este tipo de kerógeno, mientras que los del Método2 son más bajos, posiblemente debido a propiedades particulares de la roca analizada en este proyecto.

* Trabajo de Grado

** Facultad de ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Geología. Director: Geólogo, Nelson Sánchez Rueda

ABSTRACT

TITLE: KINETIC STUDY OF THE TRANSFORMATION OF KEROGEN USING HYDROUS-PYROLYSIS EXPERIMENTS ON OUTCROP SAMPLES CHIPAQUE FORMATION (EASTERN CORDILLERAN)

AUTHORS: NARANJO CALDERÓN, María Alejandra **

KEY WORDS: Kinetic, Hidrous-pyrolysis, Chipaque Formation, Güina, SEM, DRX, Organic Petrographic.

The determination of the kinetics of oil generation for the simulation of petroleum systems, is critical to properly evaluate the timing of the system. Experimentally, the kinetic parameters in this study were determined by hidrous-pyrolysis technique, using aliquots of immature marine source rock (type II kerogen), Chipaque Formation, which outcrops in section Guina, Belen-Boyacá, in the basin of the Eastern Cordilleran. For this study agreed on three methods of obtaining kinetic parameters: Method1. Experiments carried hidrous-pyrolysis 330 and 355 ° C for 72h, which employs two different approaches to determine the maximum expelled-oil yield; Method2. Two set of experiments hidrous-pyrolysis (temperatures runs and the time runs), additional Method3. Hidrous-pyrolysis experiments at 330 and 360°C for 72h. The results of this comparative study, show for Method1-Enfoque1, an activation energy of 55.04 kcal / mol and a frequency factor of 4.6501 E +17 h⁻¹; for Method1-Enfoque2 an activation energy of 42,56 kcal/mol and a frequency factor of 3.8903 E +13 h⁻¹; for Method2 an activation energy of 30.43 kcal / mol and a frequency factor of 6.58 E +08 h⁻¹, and finally Method3 an activation energy of 45.5 kcal / mol and a frequency factor of 5.0092 E +14 h⁻¹. Comparison of these kinetic parameters in a hypothetical petroleum system, enabled a change in the timing of the system, showing a generation and expulsion phase lasting 25 million years to the kinetics of Method1-Focus1 and 2, Method3 and 35 million years to the kinetics of Method2. Established differences in timing of the generation are attributed to differences between the kinetic parameters and the results of methods 1 and 3 are within standard ranges for this type of kerogen, while the Method2 are lower, possibly due to particular properties of the rock analyzed in this project.

* Proyecto of Grade

** Faculty of physicochemical Sciences. Geology School. Directress: Geologist, Nelson Sánchez Rueda (

INTRODUCCION

La importancia de la determinación de los parámetros cinéticos en la transformación de la materia orgánica en petróleo, presenta un gran impacto sobre los resultados de los procesos de modelado de cuenca, en donde el comportamiento de los tipos de kerógeno es clave para la cuantificación de los volúmenes de líquido y el cambio en profundidad de las ventanas de generación. Por ejemplo la cinética de descomposición del kerógeno tipo II (Materia orgánica principal de la Formación Chipaque), debido a su distribución de las energías de activación, empieza a transformarse más temprano y su historia de generación es más larga comparada con la del kerógeno tipo I, cuya distribución de energías unimodal resulta en una historia de generación prácticamente instantánea; mientras que los altos valores de energías de activación del kerógeno tipo III conducen a una historia de generación más tardía (Goncalves et, al. 2001).

Existen dos métodos diferentes de obtención de los parámetros cinéticos, los cuales difieren no solo en sus condiciones experimentales, sino también en la reacción de sus productos y derivación de sus parámetros cinéticos (Lewan y Ruble 2.002), estos métodos son: 1) Hidropirólisis, sistema cerrado isotérmico y 2) Pirólisis anhidra, sistema abierto no isotérmico (Rock-Eval y Analizador SR).

Para la determinación de los parámetros cinéticos en este estudio, se implementará la técnica de hidropirólisis, la cual mediante la evolución térmica de la materia orgánica contenida en una roca generadora (Fm Chipaque), permite la simulación de la generación y expulsión de los hidrocarburos por medio de la interacción agua/roca a una temperatura y tiempo establecidos.

Esta técnica ha sido implementada por Lewan y otros en (1979), con el fin de determinar las características originales tanto de los aceites generados, como de la roca generadora atribuidas a nivel de maduración térmica en el momento de la expulsión, para así de esta manera conocer y comprender mejor los procesos de generación y expulsión del petróleo en una cuenca sedimentaria (Franco, 2007).

JUSTIFICACION

Teniendo en cuenta que el proceso de transformación del kerógeno a petróleo es bastante complejo, difícil de describir o simular, ya que se pueden obtener diversos tipos de aceites crudos en función de la geoquímica de la roca (lo cual afecta su valor comercial), y que además la velocidad de reacción impacta en la temporalidad del sistema, volúmenes y productos, así como la estrategia de producción; es necesario tomar en consideración estos y varios aspectos más en el modelo de simulación de generación de hidrocarburos, realizando un análisis completo, mediante modelos matemáticos y empíricos que permitan determinar el potencial generador del sistema petrolífero, disminuyendo así el riesgo exploratorio y contribuyendo al incremento de las reservas.

OBJETIVOS

GENERAL

- Establecer los parámetros cinéticos en la formación Chipaque, con el fin de determinar la velocidad de reacción en el proceso de transformación de la materia orgánica en petróleo y su impacto en los sistemas petrolíferos.

ESPECIFICOS

- Documentar el método de obtención de los parámetros cinéticos en un manual de laboratorio de acuerdo a los estándares del ICP.
- Obtener los parámetros cinéticos a partir de la utilización de técnicas analíticas tales como hidropirólisis, empleando muestras de roca de la formación Chipaque.
- Establecer y monitorear los cambios que sufre la roca en los diferentes estados de madurez termal, mediante el uso de otras técnicas analíticas tales como SEM, DRX, y petrografía orgánica.
- Realizar la comparación de los resultados obtenidos a través de los métodos mediante la construcción de modelos 1D de generación, con el fin de conocer sus diferencias o similitudes experimentales y la derivación de sus parámetros cinéticos.

1. CINETICA DE UNA ROCA GENERADORA

1.1 GENERALIDADES

La cinética de generación de petróleo a partir de una roca fuente, es cuantificada mediante la medición de la velocidad de descomposición del kerógeno bajo el incremento de estrés térmico (Kenneth et al. 2006)

La magnitud de las constantes cinéticas de transformación de la materia orgánica tiene un impacto muy importante sobre los resultados de los procesos de modelado de una cuenca. Los volúmenes de líquido y las ventanas de generación pueden cambiar significativamente en función de las constantes cinéticas, en donde estas diferencias de comportamiento son claramente demostrados por los diferentes tipos de kerógeno.

La cinética de la descomposición termal del kerógeno es típicamente expresada como una distribución de las Energías de Activación (E_a) con un único Factor de Frecuencia (A_o), los cuales son función de la composición química y de los tipos de enlaces presentes en las moléculas de cada tipo de kerógeno; aunque hay otros métodos que expresan la cinética usando un factor de frecuencia (A_o) por cada energía de activación (E_a) (Dieckmann, 2005; Kenneth et al., 2006).

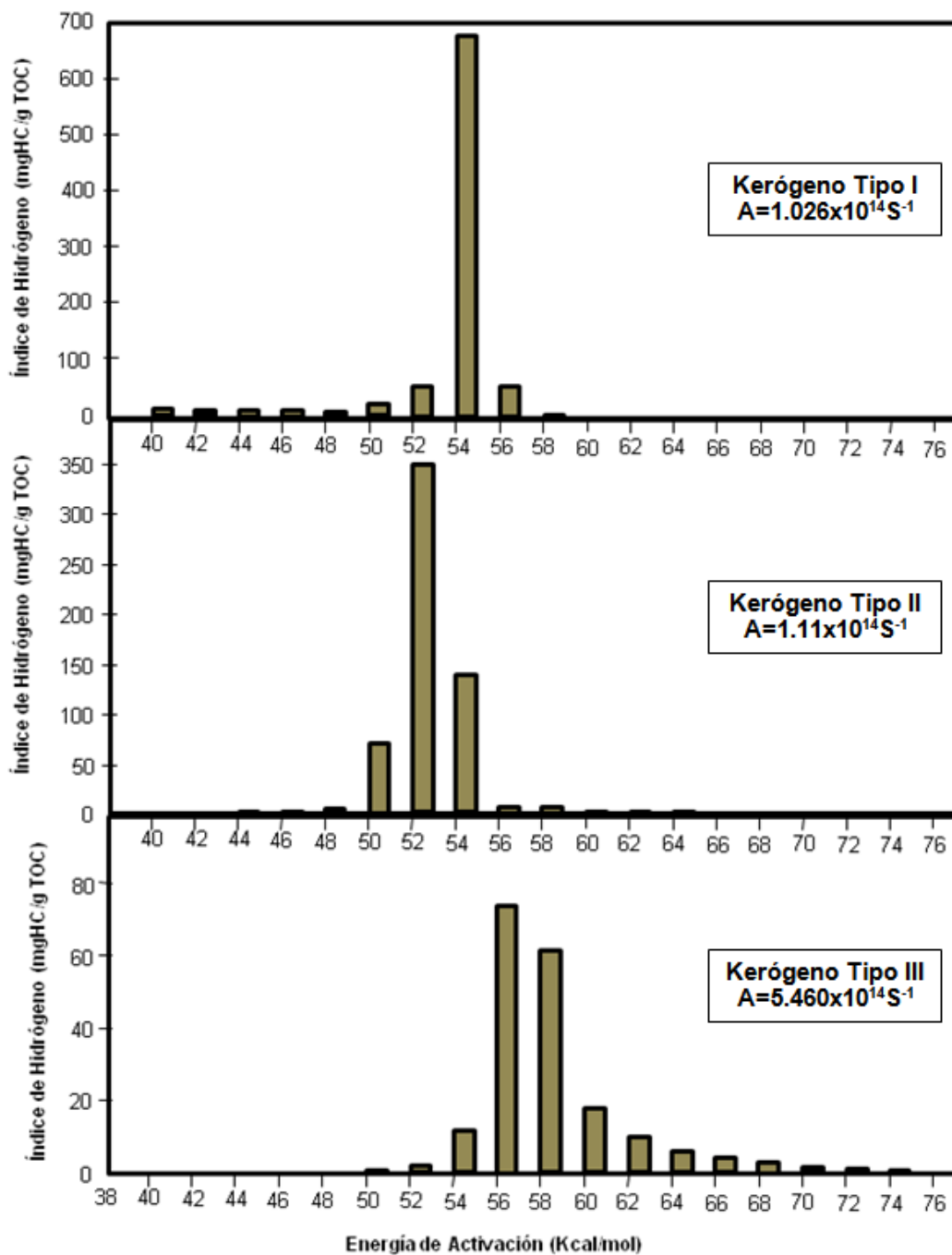
1.1.1 Cinética de la materia orgánica en función del tipo de kerógeno. El kerógeno está conformado por una parte volátil (reactiva) y otra involátil (inerte o no reactiva); en donde la parte reactiva, se piensa que es una verdadera medida de la posible producción de petróleo por unidad de carbono de una roca fuente dada; y la parte inerte es disipadora de hidrógeno (Welte et al. 1997). A

continuación se describirá el comportamiento cinético de los diferentes tipos de kerógenos:

- Kerógeno Tipo I (Figura 1); La transformación de la fracción de kerógeno a petróleo es muy alta, presentando una distribución de energías de activación con valores altos (54kcal/mol para un valor de A de $1.026 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1}$) los cuales tienen un carácter unimodal en donde se refleja la homogeneidad de los tipos de enlaces químicos, fundamentalmente C-C, y por tanto el resultado es la formación tardía de los hidrocarburos, en donde el carácter alifático es marcado.
- Kerógeno Tipo II (Figura 1); La cantidad de kerógeno que puede ser transformado en aceite es menor, presentando una energía de activación más amplia, (variando entre 44 y 60kcal/mol para un valor de A de $1,11 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$) debido a que contiene una mayor cantidad de heteroátomos (N, O, S, etc.) y por ende una mayor cantidad de tipos de enlaces. Para éste tipo de kerógeno, la principal energía de activación es aquella a la cual se relaciona la mayor parte del potencial generador con un valor de 52 kcal/mol el cual es inferior a la del kerógeno tipo I. Como resultado se obtendrán hidrocarburos de carácter cíclico más marcado ya que las energías de activación serán más bajas que en las del caso anterior.
- Kerógeno Tipo III (Figura 1); La cantidad de kerógeno que será transformado en aceite es pequeño y contiene diversos tipos de enlaces con predominio de aquellos con mayor estabilidad térmica, en el que resulta una distribución amplia pero con valores de energías de activación más elevados (entre 50 y 74 kcal/mol, con un valor de A de $5,460 \cdot 10^{16} \text{s}^{-1}$). Sus energías de activación bajas son importantes; lo cual significa que la degradación del kerógeno es rápida, y por ende en este estado es donde se forman muchos de los componentes heteroatómicos lábiles (CO_2 , H_2O). Como resultado se generan hidrocarburos

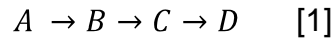
con carácter de fósiles geoquímicos, debido a que habrán pocos cambios en su esqueleto de carbono.

Figura 1: Cinética de la materia orgánica en función del tipo de kerógeno.



Fuente: Tomado de Goncalves et al. 2001.

1.1.2 Modelo Cinético de la generación del Petróleo. Los modelos cinéticos de la transformación del kerógeno a petróleo, emplea los conceptos básicos de la cinética química de las reacciones de primer orden, en donde un único reactivo (A) como el kerógeno, genera los productos (B,C, D etc.) como el bitumen, crudo y gas respectivamente (Lewan, 1993; Ruble, 2001).



En general las constantes cinéticas de reacción dependen fuertemente de la temperatura, en donde sus variaciones pueden ser expresadas de acuerdo con la ecuación de la ley de Arrhenius.

$$k = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [2]$$

Donde:

K= Constante cinética – dependiente de la temperatura (1/M.a).

A₀= Factor de frecuencia (1/M.a).

E_a=Energía de activación (kJ/mol).

R= Constante universal de los gases

T= Temperatura en grados kelvin (K).

La ley de Arrhenius identifica un factor A₀ el cual recibe el nombre de factor de frecuencia, mientras que el otro parámetro de la ecuación E_a se denomina energía de activación; los cuales son dependientes de la temperatura.

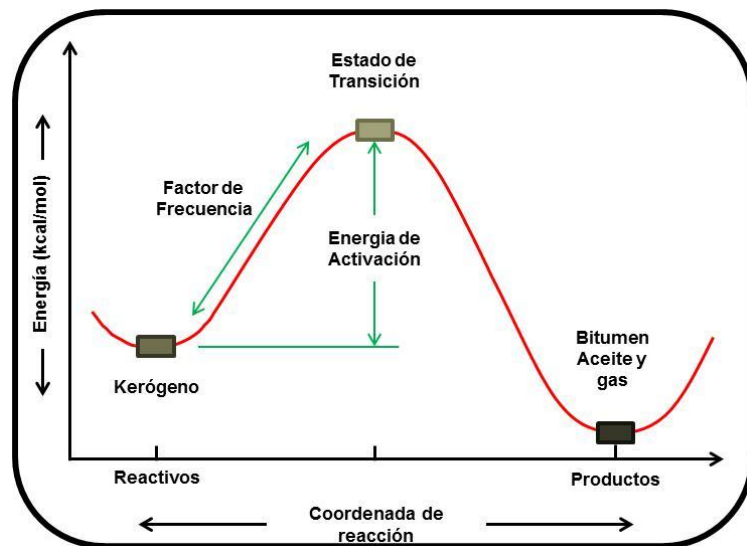
De este modo para una reacción con energía de activación positiva, la velocidad de una reacción aumenta con la temperatura mientras que para una reacción con energía de activación negativa la velocidad disminuye al aumentar la T.

1.2 PARAMETROS CINÉTICOS

1.2.1 Energía de activación (Figura 2): La energía de activación es la barrera energética que la reacción debe superar para proceder, se expresa en Kcal /mol. Las distribuciones de energía de activación son usadas en modelamientos de madurez para calcular el grado de transformación del kerógeno en aceite y gas.

1.2.2 Factor de frecuencia (Figura 2): Representa la frecuencia a la que se generan choques entre las moléculas mientras se crea una reacción. Es usada en modelamiento de sistemas petrolíferos.

Figura 2. Esquema general del proceso de transformación de la materia orgánica en hidrocarburos.



Fuente: Modificado de Levenspiel O. (1987).

La cinética de la transformación de la materia orgánica, y los procesos relacionados con la generación del petróleo, reflejan la estructura de la materia orgánica, composición y procesos syn-sedimentarios y post-diagenéticos. La transformación de la materia orgánica durante el enterramiento de la roca fuente de petróleo en el desarrollo de una cuenca sedimentaria a través del tiempo

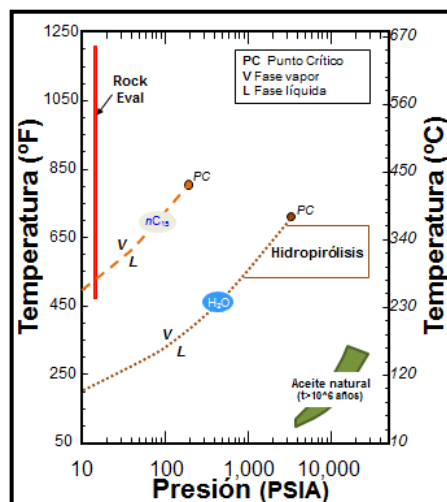
geológico se basa en la cinética química. Por ende, la estimación de los parámetros cinéticos es un factor crítico en la determinación del momento, extensión y localización de la generación del petróleo, proporcionando extrapolaciones razonables en el sistema natural (Lewan y Ruble 2002; Wieclaw 2010).

Para la obtención de las medidas cinéticas de la descomposición termal del kerógeno, se emplean varias técnicas comunes de laboratorio, **(1)** Estimación de los parámetros cinéticos a partir de las correlaciones empíricas reportadas por Lewan y Ruble, (2002) (Aproximaciones indirectas). En 1998, Lewan mostró que el incremento de la concentración de iniciadores (radicales sulfuro) permite el rompimiento de enlaces C-C a una madurez termal más baja acelerando las reacciones de los radicales libres. Este mejoramiento, explica la excelente correlación negativa entre las energías de activación para la generación de aceite inmisible expulsado y la fracción molar de azufre orgánico en el kerógeno. Esta relación, es un medio indirecto en la determinación de los parámetros cinéticos por hidropirólisis cuando solo una cantidad limitada de roca fuente inmadura es disponible. **(2)** Parámetros cinéticos estimados a partir de la pirólisis programada de sistema abierto. Para ello se usan los equipos Rock-Eval 6 y el analizador SR, que miden la cinética no isotérmica, a altas temperaturas (650°C) y a diferentes tasas de calentamiento (1, 2, 5, 10, 15 y 25°C/min). Las curvas de los hidrocarburos generados durante la pirólisis para cada tasa de calentamiento, son procesadas en el software kinetics05. La energía de activación es calculada mediante regresiones no lineales, asumiendo que las curvas generadas para cada rango de temperatura provienen de reacciones químicas paralelas de primer orden, con un factor de frecuencia común. **(3)** Cinética composicional, la cual describe la descomposición de la materia orgánica en gas seco, gas húmedo, hidrocarburos livianos y pesados, así como la formación de coke. Con estos datos es posible tener información específica sobre las diferentes clases de hidrocarburos generados a partir de cada unidad de roca fuente a través de toda la

cuenca. **(4)** Estimación de los parámetros cinéticos a partir de la Pirolisis Programada en Sistema Cerrado (Hidropirólisis), la cual mide la cinética isotérmica en presencia de agua a temperaturas entre 290 y 365°C durante 72 horas, en donde los parámetros cinéticos son derivados a partir del aceite expulsado, aplicando modelos matemáticos basados en un estudio realizado por Lewan (1985).

Las condiciones de pirolisis de sistema abierto y cerrado, son significativamente diferentes con respecto a la temperatura, presión y tiempo como se muestra en la **Figura 3**, comparadas con las condiciones bajo las cuales ocurre la generación de aceite natural; las condiciones de pirolisis de sistema abierto son más desviadas, con bajas presiones atmosféricas y a altas temperaturas. El aceite y el agua ocurren como vapor bajo estas condiciones, lo cual podría existir localmente en la subsuperficie, en donde las intrusiones ígneas hacen contacto con la roca fuente a profundidades más someras. (Lewan y Ruble, 2002).

Figura 3. Esquema general de las condiciones de presión y temperatura empleadas por pirolisis de sistema abierto, hidropirólisis, y generación de aceite natural en las curvas de las fases vapor-liquido y puntos críticos para n-pentadecano y agua.



Fuente: Tomado de Ruble y Lewan, 2002.

Por el contrario, el agua en los experimentos de hidropirólisis ocurre típicamente en ambas fases (líquido y vapor), a menos que los reguladores de presión se empleen para mantener solo una fase líquida. Es importante estimar la cantidad de agua necesaria para asegurar que la muestra esté completamente sumergida en la fase líquida durante la hidropirólisis (Lewan, 1993).

El volumen del agua líquida en el reactor a la temperatura experimental, depende de la cantidad de expansión termal de la fase líquida y de la cantidad de agua necesaria para generar la presión de vapor requerida en el espacio de gas restante en el reactor.

Para determinar la cantidad de agua que debe adicionarse al reactor al inicio del experimento, se realiza un balance de masa de este compuesto a la temperatura del experimento obteniéndose la siguiente ecuación:

$$M_w^o = \frac{V_w^l}{\gamma_w^l} + \frac{V_w^v}{\gamma_w^v} \quad [3]$$

En donde V_w^l es el volumen del agua líquida, γ_w^l es el volumen específico del agua líquida, γ_w^v es el volumen específico del vapor y V_w^v es el volumen del vapor. Las anteriores variables son evaluadas a la temperatura del experimento. El volumen del agua en fase vapor a la temperatura del experimento puede determinarse mediante la siguiente expresión:

$$V_w^v = V_r - V_w^l - V_m \quad [4]$$

En donde V_r es el volumen del reactor y V_m es el volumen de la muestra de roca. Reemplazando la ecuación 4 en 3 se obtiene:

$$M_w^o = \frac{V_w^l(\gamma_w^v - \gamma_w^l)}{\gamma_w^l \gamma_w^v} + \frac{V_r - V_m}{\gamma_w^v} \quad [5]$$

Finalmente para determinar la masa de agua inicial usando la ecuación 5, se fija una relación constante del 67%, la cual corresponde al volumen ocupado por el agua líquida a la temperatura del experimento con respecto al volumen total del reactor. Esta condición fue aplicada para todas las corridas. Los volúmenes específicos del agua en fase líquida y vapor a la temperatura del experimento se determinan usando la tabla ASME Steam (ASME, 1979). El volumen de la muestra V_m se calcula conociendo la densidad y el peso de la muestra.

Así de esta manera se asegura que la muestra de roca se encuentre totalmente sumergida antes, durante y después de los experimentos de hidropirólisis; lo cual permite que el aceite generado sea expulsado de la roca hacia la superficie del agua de manera similar como ocurre en la naturaleza.

1.3 ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE SISTEMAS ISOTERMICOS (HIDROPIROLIS).

La presencia del agua en el estudio de la velocidad de descomposición de la materia orgánica a petróleo mediante métodos experimentales es de gran importancia, pues simula con mayor exactitud las condiciones naturales a las cuales es sometida la roca fuente durante el enterramiento en una cuenca sedimentaria.

El experimento que más se aproxima a estas condiciones ideales es el método de Hidropirólisis que ha sido originalmente definido por Lewan y otros en (1979), quienes reportaron que a partir del calentamiento de una roca rica en materia orgánica sumergida en agua líquida, se genera y se expulsa un aceite inmiscible suspendido sobre la superficie del agua por encima de la roca sumergida. Físicamente, químicamente e isotópicamente este aceite expulsado es similar a los aceites crudos naturales. Estas condiciones representan mejor la subsidencia

de las cuencas sedimentarias en las cuales los poros y fracturas en las rocas sedimentarias son usualmente llenados con agua.

A continuación se describirán los dos métodos de obtención de los parámetros cinéticos utilizados en la realización de este proyecto de grado, los cuales involucran experimentos de hidropirólisis a diferentes tasas de calentamiento:

1.3.1 Método 1. Determinación De Los Parámetros Cinéticos Basado En Los Resultados De Dos Experimentos De Hidropirólisis (330 y 355°C por 72h).

La estimación de los parámetros cinéticos por este método involucra la realización de dos experimentos y el uso de una correlación empírica establecida por Lewan y Ruble (2002). El procedimiento es el siguiente:

- a. Se realiza un primer experimento fijado a 330°C, con el fin de determinar la constante de velocidad a esta temperatura (i.e., $K_{330^{\circ}\text{C}}$).
- b. Posteriormente se efectúa un segundo experimento fijado a 355°C, para la determinación de la máxima cantidad de aceite expulsado de una roca fuente con el fin de calcular la fracción de la reacción (X) a 330°C por 72 h. Asumiendo que este da el máximo de aceite expulsado.
- c. Se estima la máxima cantidad de aceite expulsado en los experimentos de hidropirólisis, a partir del índice de hidrógeno (HI) dado por el Rock-Eval para kerógenos tipo II y IIS inmaduros establecida por Lewan et al (2006), igualmente para determinar el máximo de aceite expulsado, y con éste la fracción de la reacción (X) a 330°C por 72 horas. A continuación se presenta la ecuación:

$$\text{HP}_{\text{maxoil}} = \frac{\text{HI}}{2.028} \quad [6]$$

Los dos enfoques anteriores dan diferentes máximos de aceite expulsado. En donde el valor más alto del máximo rendimiento se obtiene a partir de la ecuación (6) según (Wieclaw et al 2010, Lewan, 2006; Lewan y Ruble 2002).

- d. Posteriormente se calcula la fracción de reacción (X), expresada como el rendimiento de aceite expulsado a 330°C después de 72 h dividida por el máximo rendimiento de aceite expulsado de una roca fuente en experimentos de hidropirólisis, en donde se emplea los dos enfoques anteriores.

Con el cálculo de la fracción de aceite expulsado (X), se estima la constante de velocidad a 330°C ($K_{330^{\circ}\text{C}}$), asumiendo una velocidad de reacción de primer orden expresada en la siguiente ecuación:

$$k_T = \frac{\ln \frac{1}{1-X}}{t} \quad [7]$$

En donde T es 330°C, X es la fracción de aceite expulsado y t es 72 horas.

Teniendo la constante de reacción a 330°C ($K_{330^{\circ}\text{C}}$), se halla el logaritmo natural de la misma para determinar la relación entre ésta y los parámetros cinéticos (Energías de Activación y Factores de Frecuencia) haciendo uso de las correlaciones reportadas por Lewan y Ruble (2.002), las cuales permiten estimar de manera indirecta la E_a y A_0 en base a una constante de reacción (ecuaciones 8 y 9).

$$E_a = -12.0705 * \ln K_{330^{\circ}} - 8.4903 \quad [8]$$

$$\ln A_0 = -9.074 \ln K_{330^{\circ}} - 7.086 \quad [9]$$

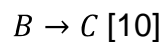
1.3.2 Método 2. Determinación De Los Parámetros Cinéticos Basado En Dos Set de Experimentos De Hidropirólisis (Corridas de Temperaturas y Corridas de Tiempos). La simulación de la catagénesis de la materia orgánica por hidropirólisis envuelve extensos periodos de reacción y velocidades de reacción lenta de procesos geológicos que son reemplazados en el laboratorio por experimentos de tiempos cortos a altas temperaturas. Estudios previos sugieren

que aunque la alteración termal de la materia orgánica puede proceder a través de una serie de reacciones químicas complejas paralelas o consecutivas, todos los procesos de generación de aceite inmisible en hidropirólisis pueden ser descritos por una simple reacción cinética de pseudo-primer orden (Lewan 1985; Ruble 2001) controlada por la iniciación de radicales libres (Lewan, 1998; Ruble, 2001).

Los parámetros cinéticos químicos calculados por este método para experimentos de pirólisis a altas temperaturas pueden ser extrapolados a un sistema geológico de bajas temperaturas usando la ecuación de Arrhenius (Ecuación 2):

Durante el experimento de hidropirólisis, se puede distinguir cuatro fases orgánicas: **(1)** Pre-generación de aceite (kerógeno), **(2)** Generación de aceite incipiente (Bitumen extraíble), **(3)** Generación primaria de aceite (Aceite inmisible), y **(4)** Post-generación de aceite (Gases Hidrocarburos). La interrelación entre estas cuatro fases puede ser descrita en términos de tres reacciones irreversibles consecutivas de pseudo-primer orden (Ecuación 1):

En 1985 Lewan estimó los parámetros cinéticos por este método, con muestras de la formación Phosphoria y Woodford Shale, considerando la conversión de bitumen a aceite como una simple reacción de pseudo- primer orden:



La ecuación de velocidad modificada usada para el análisis de los datos de hidropirólisis es:

$$kt = Ln \frac{1}{1-x} \text{ [11]}$$

En donde X es la fracción de aceite expulsado generado a una temperatura T específica.

La constante de velocidad (K) a una temperatura dada puede ser calculada como la pendiente de la gráfica del $\ln [1/(1-x)]$ vs el tiempo. Si al graficar la ecuación 7 se determina que los datos pueden representarse mediante una regresión lineal, se concluye que la cinética de generación de aceite se describe mediante una reacción de primer orden.

Una vez determinados los valores de cada constante (K) para un mínimo de tres temperaturas, se grafica el $\ln (k)$ vs. $1/T$ (K^{-1}). Esta relación lineal define la energía de activación (E_a) a partir de la pendiente y el factor de frecuencia (A_0) a partir de la intercepción de la ecuación de Arrhenius.

La hidropirólisis ha demostrado ser una herramienta exitosa para el estudio de la generación del petróleo en la roca fuente, ya que es un buen método para predecir la composición original in situ del petróleo derivado de precursores orgánicos, porque las aproximaciones de sus propiedades físico-químicas son cada vez más precisas y con éstas se apoya el modelado de cuencas o del sistema petrolífero.

2. GEOLOGIA

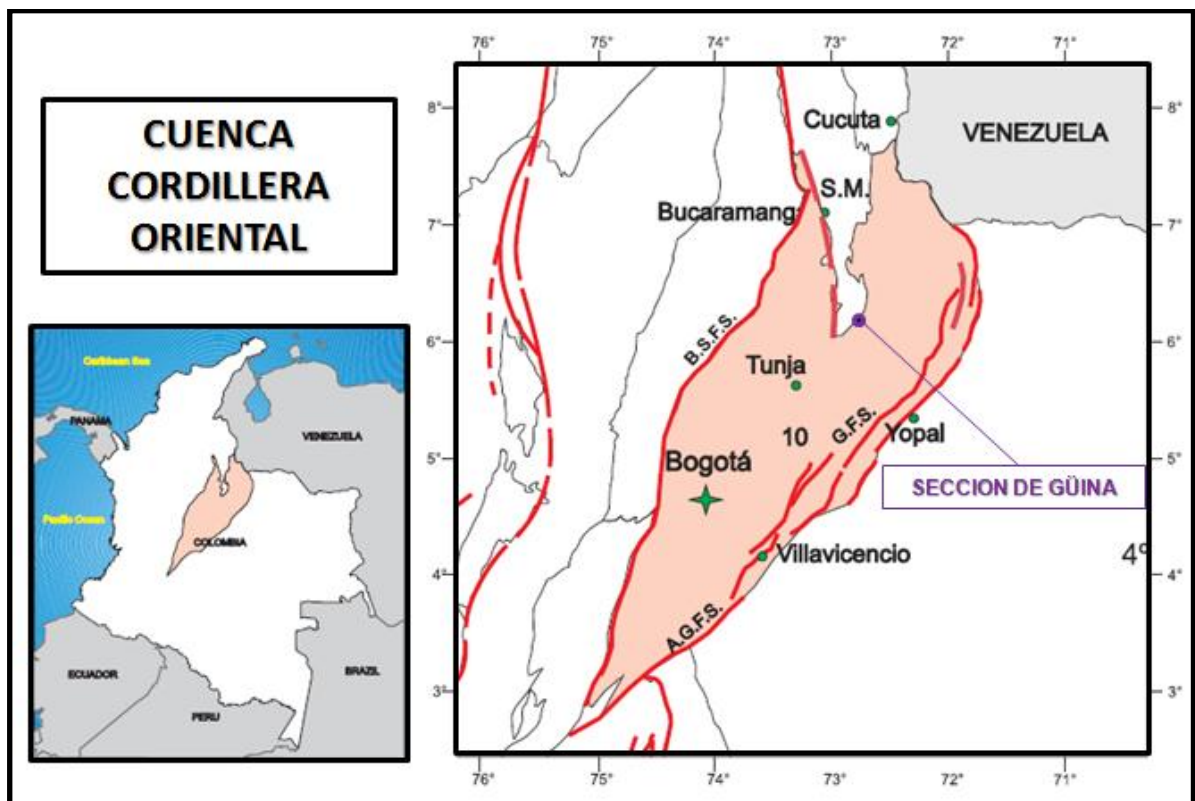
2.1. ESCENARIO GEOLOGICO REGIONAL

El sistema montañoso de la cordillera oriental de Colombia está limitado por importantes fallas inversas que localmente envuelven las rocas metamórficas y cristalinas del basamento con edades del Precámbrico al Paleozoico inferior, así como rocas sedimentarias del Paleozoico superior al Cenozoico y secuencias volcánicas (Cortés et al 2006), las cuales conforman hoy en día la cuenca de la cordillera oriental de Colombia creada durante la fase final de deformación comprendida entre el Plioceno y Pleistoceno (Dengo y Covey, 1993).

Un pequeño segmento de estas rocas sedimentarias características de ambientes de aguas poco profundas, depositadas durante la fase de extensión que probablemente fue reforzada por la apertura de los océanos Paleocaribe y Atlántico durante el Cretácico Inferior (Pindell y Dewey, 1982; Pindell, 1985; Jaillard et al, 1990; Cortés et al 2006), y parte de la espesa secuencia de rocas sedimentarias marinas depositadas durante la fase de subsidencia termal que inició durante el Cretácico superior (Cooper et al 1995; Sarmiento 2001; Ingeominas 2005; Cortés et al 2006), se manifiestan hoy en día en el área de estudio ubicada dentro de esta cuenca, al nororiente del departamento de Boyacá en el flanco oriental de la cordillera oriental, específicamente en la sección de Güina, las cuales están siendo afectadas por la Falla de Boyacá (También llamada Falla de Onzaga), que tiene un trazo desde Onzaga hasta el occidente de Paipa, y cabalga rocas del Jurásico sobre sedimentarias cretácicas y paleógenas (Vargas et al., 1987, Ulloa et al., 1998, Renzoni & Rosas, 1983; INGEOMINAS, 2005).

La cuenca está limitada al este por la cuenca foreland de los Llanos Orientales, límite conocido también como el sistema de empuje frontal de la Cordillera Oriental (Sistema de fallas de Guaicaramo), al oeste por las cuencas Valle superior e inferior del Magdalena, en donde estructuralmente limita con el sistema de fallas de la Salina y Bituima, al sureste limita con el sistema de fallas strike-slip dextral de Algeciras-Garzón, al noroeste con las rocas metamórficas e ígneas del macizo de Santander, y al noreste con la falla de Bucaramanga-Santa Marta. (Figura 4)

Figura 4: Cuenca de la Cordillera Oriental, localización y límites; NORTE: Rocas metamórficas e ígneas del Macizo de Santander (S.M.); SUR: Sistema de Fallas Algeciras-Garzón (S.G.F.S.); OESTE: Sistema de Fallas La Salina y Bituima (B.S.F.S.); ESTE: Sistema de Empuje Frontal de la Cordillera Oriental.



Fuente: Tomado de ANH, 2007.

2.2 DESCRIPCIÓN ESTRATIGRÁFICA DE LA SECCIÓN DE GÜINA

A 2 kilómetros de la vereda la Capilla, por la vía que conduce de Belén a Susacón, (Margen izquierdo), se localiza la sección de Güina, conformada por dos unidades del Cretácico Superior, La Formación Conejo (Kscn) y la Formación la Luna (Ksl), descritas a continuación.

2.2.1 Formación Conejo (Kscn): Debido a que ésta Formación es equivalente a la Formación Chipaque del Cretácico Superior en la cuenca de la Cordillera Oriental (**Tabla 3**) (Renzoni, 1981; y Ulloa y Rodríguez, 1991), y a la Formación Gacheta en la cuenca de los llanos orientales (**Figura 5**), a continuación se presenta en la **tabla 1** un paralelo de tales formaciones.

Tabla 1. Equivalencia y correlación de la Formación Conejo, unidad de estudio en la Sección de GUINA en Belén Boyacá.

	FORMACION CONEJO	FORMACION CHIPAQUE/GACHETA
LITOLOGIA	En la zona de la sección de Güina esta Formación consta de arcillolitas grises interestratificadas con arenas de grano fino muy limpias, en la base; una secuencia potente (112 metros) de arcillolitas y lodolitas carbonosas con algunos niveles fosilíferos, se presentan impresiones de amonitas y bivalvos. Suprayaciendo a la Formación Conejo se encuentra la Formación La Luna, de la cual aflora únicamente la base.(Pacheco et al, 2010)	Esta unidad está conformada principalmente por sucesiones muy gruesas de limolitas y arcillolitas oscuras, ambas con laminación interna plana a ondulada continua paralela y ricas en materia orgánica; con intercalaciones de estratos medianos y gruesos de arenitas (cuarzoarenitas granodecrecientes y sin gradación, bien seleccionadas con cemento silíceo de regular a mala porosidad) (Blanco, 2,004).
EDAD	Según Renzoni (1981) la posición estratigráfica de la Formación, corresponde al Cretácico Superior (Coniaciano-Santoniano), según Etayo (1979), Martínez, (1990) pertenece al Coniaciano temprano.	Según la paleontología de las diversas secciones estudiadas en el transcurso del tiempo, los autores (Royo y Gómez, (1939, 1940); Hubach (1957b, p.47) y Ujueta (1961, p.36); FABRE,1983; Guerrero y Sarmiento (1996)) coinciden con la edad de la Formación Chipaque comprendida en un rango que va desde el Cenomaniano al Santoniano.
AMBIENTE	Su ambiente de sedimentación es de tipo marino de plataforma media (Fuquen y Osorno 2005).	La litología representa un ambiente de plataforma marina con baja energía y condiciones anóxicas. (Sánchez, Ramírez, Ortega y González, 2002, Blanco, 2.004).
CORRELACION	Estas formaciones se correlacionan con la Formación Gacheta en el área del Piedemonte Llanero (Vergara y Rodríguez, 1995). Ver Tabla 3 y Figura 5.	

Fuente: Autora del Proyecto

2.2.2 Formación la Luna (Ksl): Descrita por A. Garner (en Julivert et al., 1968) y el nombre procede de la quebrada La Luna, localizada al NW de Perijá, Zulia (Venezuela). A continuación se presenta un breve resumen de esta formación:

Tabla 2. Información estratigráfica de la Formación la Luna.

FORMACION LA LUNA	
LITOLOGIA	En la zona de Güina esta formación consta de una interstratificación cíclica de liditas y arcillolitas de color gris, sobre esta secuencia se encuentran niveles delgados (máximo 30 centímetros) de areniscas fosfáticas interstratificados con niveles delgados de chert (Pachecho et al. 2010)
EDAD	Formación precedente de la Concesión Barco según Notesteinet al. (1944), citan sólo <i>Inoceramus labiatus</i> Schl., presentando la formación la Luna con una edad del Turoniano, incluyendo parte del Cenomaniano y Coniaciano. Morales et al. (1958) asignan a la Formación La Luna una edad del Turoniano al Santoniano (?) en el Valle Medio del Magdalena, aunque no se conocen faunas del Santoniano.
AMBIENTE	Su ambiente se ha relacionado a uno de plataforma marina de aguas relativamente poco profundas en la base, con poca ventilación en el fondo.

Fuente: Autora del Proyecto

2.3 MUESTRA Y LOCALIZACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

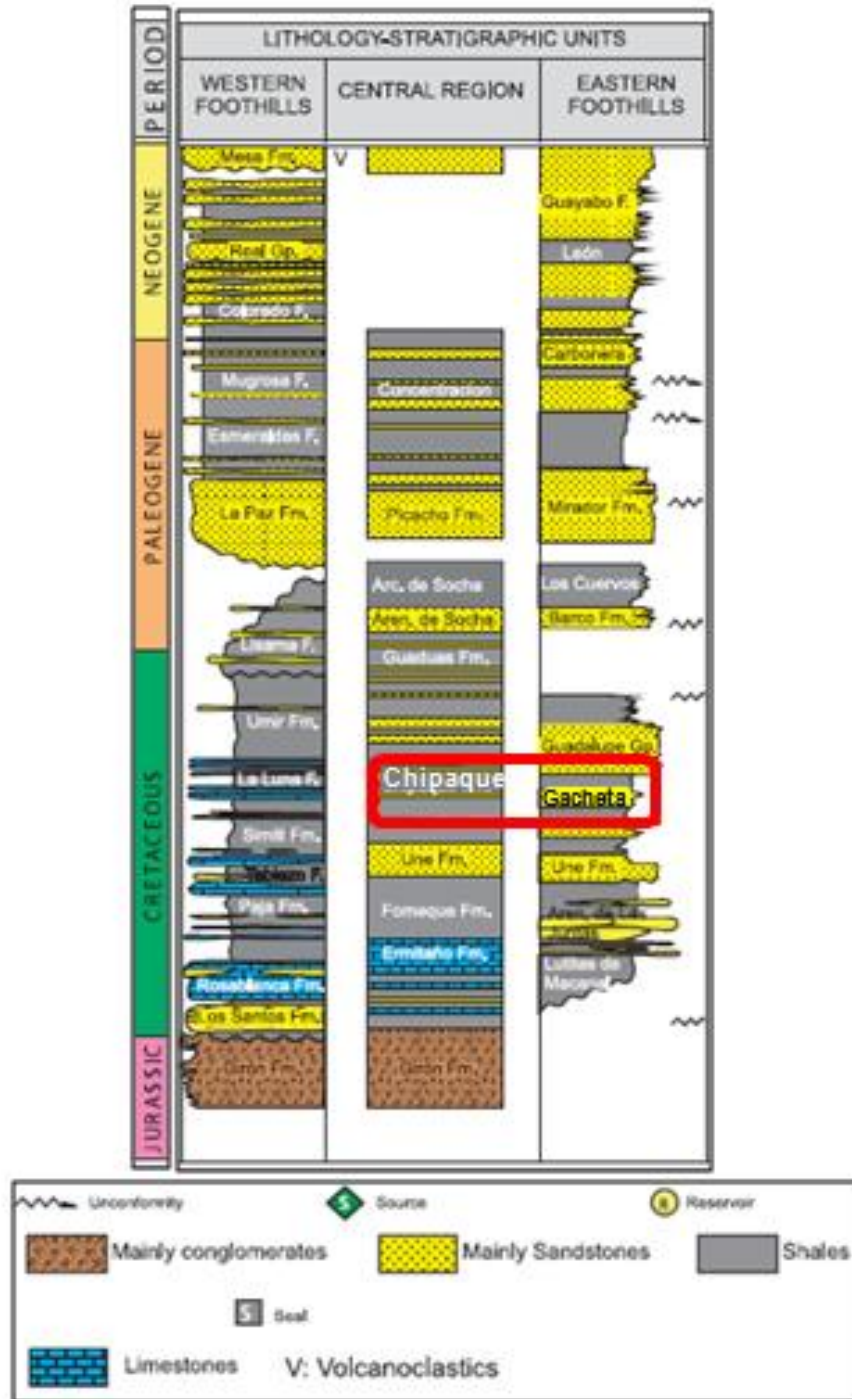
La roca analizada en esta tesis hace parte de la Formación Conejo, localizada en el Páramo de Güina, en la ruta que comunica el municipio de Belén con Susacón, al noroccidente del departamento de Boyacá, sobre las estribaciones de la cordillera oriental.

Tabla 3: Correlación estratigráfica de la Formación Chipaque

		TABLA 1 – NOMENCLATURA Y CORRELACIÓN ESTRATIGRÁFICA DE LAS UNIDADES PRESENTES EN BOYACÁ								
		1. CUENCA VALLE MEDIO DEL MAGDALENA		2. CUENCA CORDILLERA ORIENTAL				3. SIERRA NEVADA DEL COCUI	4. CUENCA DEL PIEDEMONTE	
EDAD		1.1 BLOQUE VALLE MEDIO DEL MAGDALENA	1.2 BLOQUE OTANCHE	1.1 BLOQUE CHIQUINQUIRA-ARCABUCO	1.1 BLOQUE TUNJA-DUITAMA	1.1 BLOQUE TOTA-PAZ DE RIO	1.1 BLOQUE MACIZO DE FLORESTA	3.1 BLOQUE COCUI-CUBARA-MARGUA	4.1 BLOQUE SAN LUIS DE GACENO	
CENOZOICO	CUATERNARIO	Aluvial de Pendientes Terrazas Fluvioglaciar Coluviones		Aluvial Abanicos Derrubios	Aluvial Terrazas Morrenas Glaciares Coluviones	Aluvial Terrazas Morrenas-Glaciares Coluviones	Aluvial de Pendientes Abanicos Derrubios de pendientes	Aluvial Fluvioglaciar Glaciar Morrenas Coluviones	Aluvial de pendientes Terrazas Coluviones	
	NEOGENO	Formación Mesa Formación Limones Formación San Antonio Formación Cambres		Formación Regadera	Formación Tilitá	Formación Concentración	Formación Picacho	Formación Necesidad	Formación Corneja	
MESOZOICO	PALEOGENO	Ti 1 Ti 2		Formación Juan de Río Seco	Formación Bogotá	Formación Bogotá	Formación Arcillas de Socha	Formación Carbonera	Formación Leñ	
		Formación Córdoba		Grupo Guadalupe	Grupo Guadalupe	Formación Guaduas	Formación Guaduas	Formación Mirador	Formación Arenisca del Limbo	
	CRETÁCICO	SUPERIOR	Grupo Olini		Fm Conejo	Fm Chipaque	Fm Chipaque	Formación Areniscas de Socha	Formación Los Cuervos	Formación Palmichal
			Formación Guaguatán		Formación La Frontera	Formación Simijaca	Formación Uñe	Formación Uñe	Formación Barco	Formación La Luna
		Formación Puerto Romero		Formación Simití	Formación Simití	Formación Uñe	Formación Uñe	Formación Fámeque	Formación Capacho	Formación Tibú-Mercedes
		Unidad Litestratigráfica de La Palma		Formación Paja	Formación Tibasosa	Formación Tibasosa	Formación Tibasosa	Formación Arenisca de Las Juntas	Formación Río Negro	Formación Río Negro
		Formación Ritoque		Formación Rosa Blanca	Formación Girón	Formación Girón	Formación Girón	Formación Arenisca de Las Juntas	Formación Río Negro	Formación Río Negro
		Formación Cumbre		Formación Medios	Formación Girón	Formación Girón	Formación Girón	Formación Arenisca de Las Juntas	Formación Río Negro	Formación Río Negro
		Formación Arcabuco		Formación Rusia	Formación Girón	Formación Girón	Formación Girón	Formación Arenisca de Las Juntas	Formación Río Negro	Formación Río Negro
		Formación Montebel		Formación Palermo	Formación Girón	Formación Girón	Formación Girón	Formación Arenisca de Las Juntas	Formación Río Negro	Formación Río Negro
PALEOZOICO	SUPERIOR						Formación Calizas del Guavio	Formación Bata	Formación Floresta	
	INFERIOR						Formación Calizas del Guavio	Formación Bata	Formación Floresta	
PRECAMBRIICO	PROTEROZOICO						Grupo Farallones	Batolito de Otenga Paleozóico de Río Nevado	Formación Stigaró	
							Batolito de Otenga Paleozóico de Río Nevado	Formación Cuche	Formación Floresta	
							Batolito de Otenga Paleozóico de Río Nevado	Formación Tibet	Formación Tibet	
							Batolito de Otenga Paleozóico de Río Nevado	Cataclástitos de Soapaga	Cataclástitos de Soapaga	
							Batolito de Otenga Paleozóico de Río Nevado	Cuerpo arenosa de Santa Rosalía	Cuerpo arenosa de Santa Rosalía	
							Batolito de Otenga Paleozóico de Río Nevado	Filitas de Chuscales	Filitas de Chuscales	
							Batolito de Otenga Paleozóico de Río Nevado	Filitas de Otenga	Filitas de Otenga	
							Batolito de Otenga Paleozóico de Río Nevado	Filitas de Busbanza	Filitas de Busbanza	

Fuente: Tomado de INGEOMINAS 2000.

Figura 5: Columna estratigráfica de la Cuenca de la Cordillera Oriental, en donde se observa la correlación estratigráfica de la Formación Chipaque con la Formación Gacheta.



Fuente: Tomado de ANH, 2007.

Figura 7. Afloramiento tipo Sección de Guina, Belén Boyacá. a. Sentido Susacón-Belén (Azimut 310°) b. Sentido Belén-Susacón (Azimut 78°).



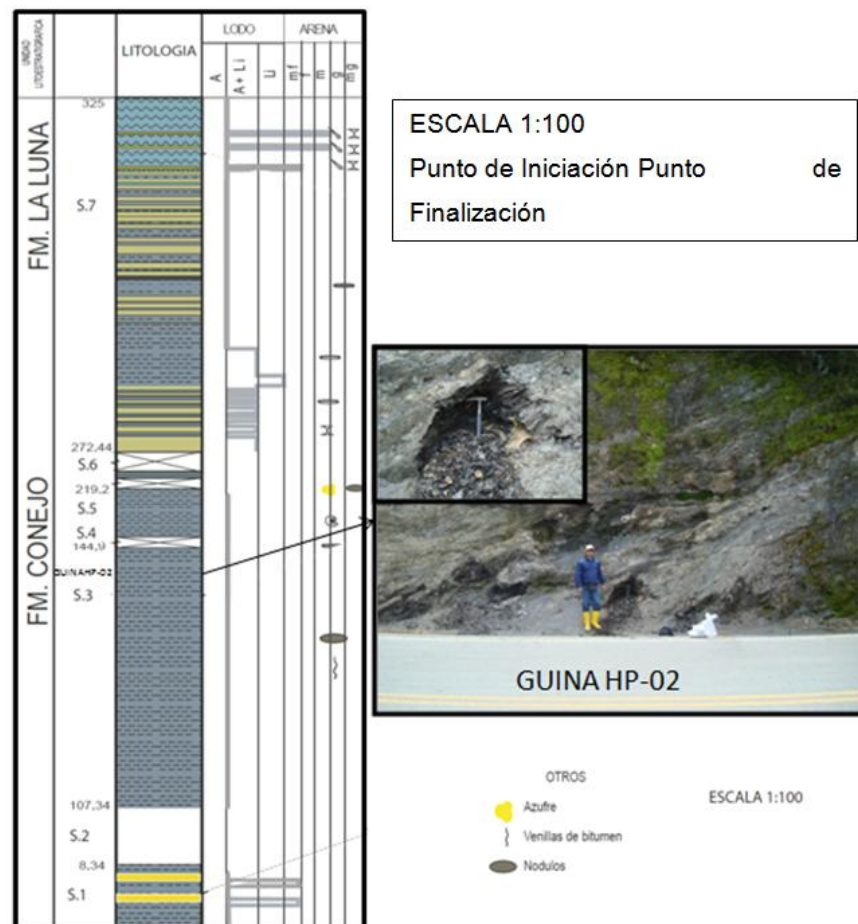
Fuente: Autora del Proyecto Fotos tomadas en Septiembre de 2011.

El afloramiento total, del cual hace parte la Sección de Güina tiene un espesor aproximado de 326 metros con cubiertos y espesor aflorante de aproximadamente 100 metros según Pacheco et al, (2010),y 390 m con cubiertos según Blanco y Orejuela (2004). Como se observa en la **Figura 8**, se encuentra dividido en 7 segmentos descritos brevemente a continuación Pacheco et al, (2010):

El **segmento 1**, presenta intercalaciones de arcillolita de color gris fisil con algunos niveles de areniscas limpias de grano fino de color blanco; el **segmento 2**, es un cubierto de 99 m; el **segmento 3**, está compuesto principalmente de arcillolitas de color marrón, café y negras con laminación en su mayoría plano paralela y ondulosa en algunos sectores, físiles. A las capas de color café se encuentran asociadas venillas rellenas con hidrocarburos pesados, en su mayoría cortando la estratificación. En algunas capas se encontraron restos de azufre. El **segmento 4**, es un cubierto de 74 m; el **segmento 5**, tiene Shale de color gris que contiene azufre en una de sus capas superiores y presenta un ligero olor a hidrocarburos. El

Segmento 6, es un cubierto de 53m; y por último el **segmento 7**, Interestratificaciones cíclicas de liditas y arcillolitas grises hacia la base, una serie de capas muy gruesas de arcillolitas grises con contenido fósil, capas gruesas de arcillolita de color negro con olor a hidrocarburos. Hacia la parte media se encuentra una interestratificación cíclica de liditas con arcillolitas grises, unas de estas con contenido fósil, y chert de tonalidades. Hacia el tope se encuentran unas capas delgadas de areniscas fosfáticas intercaladas con chert gris azulado, cuyos contactos son ondulados.

Figura 8: Columna estratigráfica de la Sección de Güina. La fotografía adjunta, muestra la zona de donde fue tomada la muestra de estudio GUINA-HP-02 (Azimut 38°). Columna



Fuente: Tomada y modificada de Pacheco et al, 2010; Fotografía tomada en septiembre de 2011.

El afloramiento se localizó inicialmente teniendo en cuenta la ubicación referenciada en Pacheco et al, (2010), en donde señala que el mismo se encuentra por la vía (margen izquierdo) que comunica el municipio de Belén con Susacón; de la misma manera con el material fotográfico extraído del mismo documento. Posteriormente, con las coordenadas geográficas suministradas (**Ver columna estratigráfica**), se confirmó la autenticidad del afloramiento total de la sección de Güina y así mismo del afloramiento tipo de donde fue extraída la muestra de estudio.

Se realizó un muestreo en el afloramiento tipo de la sección de Guina (**Figura 7**), tomando 14 muestras representativas de las diferentes litologías allí presentes, teniendo en cuenta a escala macroscópica las características de roca generadora (Arcillolitas oscuras), las cuales fueron sometidas a análisis geoquímicos, con el fin de seleccionar una muestra particular, que cumpliera con los criterios geoquímicos distintivos de una roca generadora de hidrocarburos.

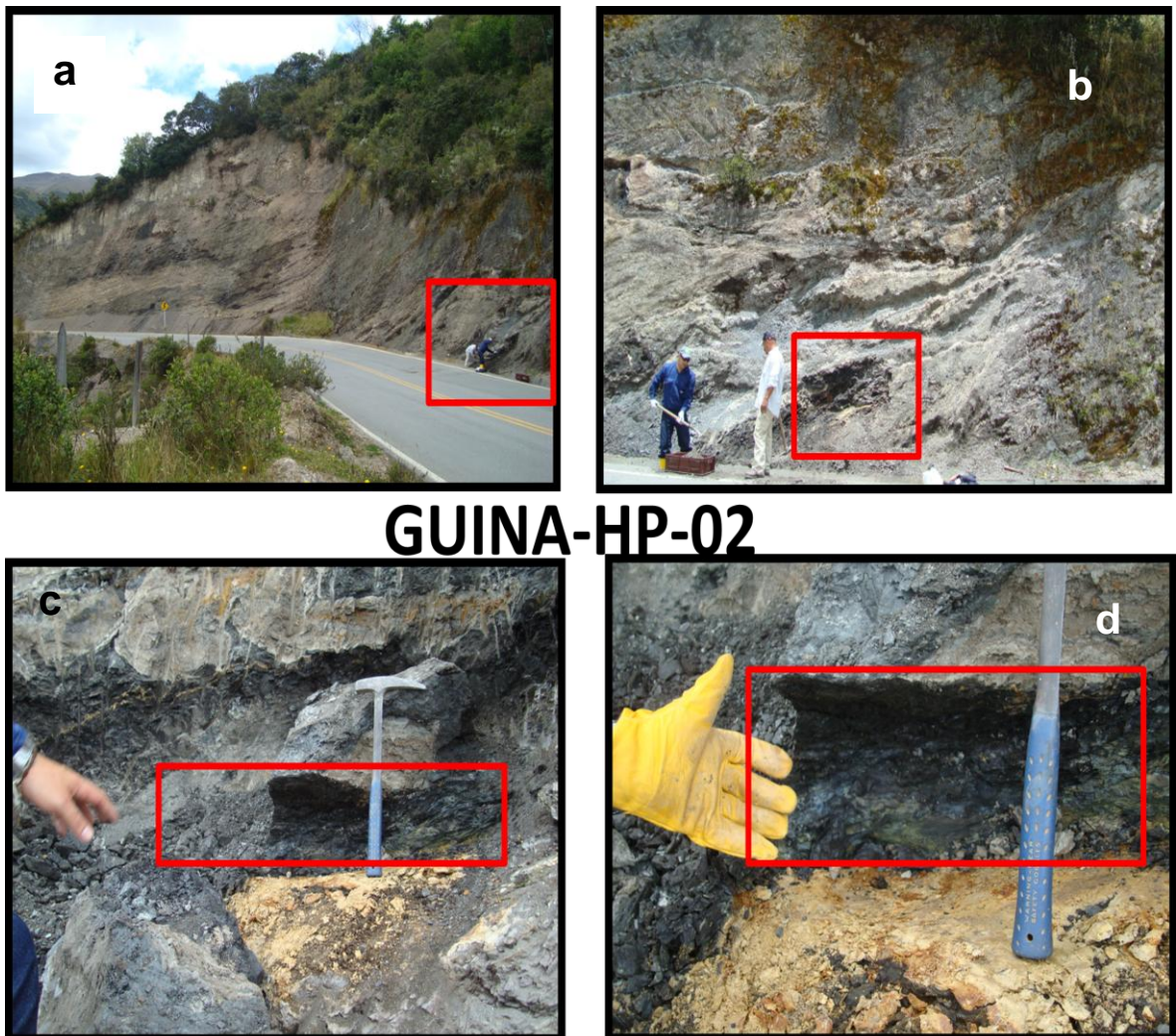
La muestra objeto de estudio fue seleccionada teniendo en cuenta los parámetros geoquímicos de roca madre potencial reportados en Blanco y Orejuela (2004) los cuales señalan una muestra de roca termalmente inmadura con las siguientes características: $TOC > 3\%$, $HI \geq 300 \text{ mg HC / g TOC}$ y $T_{max} < 435^{\circ}\text{C}$, la cual se encuentra en el estado de pre generación de aceite según Lewan(1987).

Fue llamada GUINA-HP-02 y se clasificó a escala microscópica y macroscópica como una arcillolita fisil de color gris oscuro, que presenta laminación ondulosa difusa, con planos de estratificación no observables con claridad por el alto grado de plegamiento que presenta la zona de donde fue extraída la misma (**Figura 9**). La muestra corresponde a la denominada GU2 M33 muestreada en el año 2010 por Pacheco et al, a la cual en su momento se le realizaron los análisis geoquímicos pertinentes, que además fueron utilizados como base en esta tesis para seleccionar la muestra. Así de esta manera se pudo contrastar los análisis

geoquímicos de la muestra GUINA-HP-02 con los reportados por Pacheco et al, (2010).

A escala nanométrica se catalogó como una Argillaceous Claystone de acuerdo a la clasificación de Lewan (1978).

Figura 9. Se observa el Afloramiento tipo de la sección de Güina con la ubicación de la muestra GUINA-HP-02, en cada una de las 4 fotografías. a) Fotografía panorámica del afloramiento (Azimut 334°); b) Fotografía en donde se evidencia el alto grado de plegamiento y meteorización de la zona (Azimut 58°) c) Fotografía en donde se observa el sitio exacto de donde se extrajo la muestra GUINA-HP-02, la cual estaba intercalada con una arcillolita de color amarillo (Azimut 20°) d) Fotografía que muestra al detalle la muestra de estudio, la cual en la parte inferior del recuadro rojo, se puede notar un leve color verdoso debido a las impresiones de azufre en el lugar (Azimut 20°).



Fuente: Autora del Proyecto

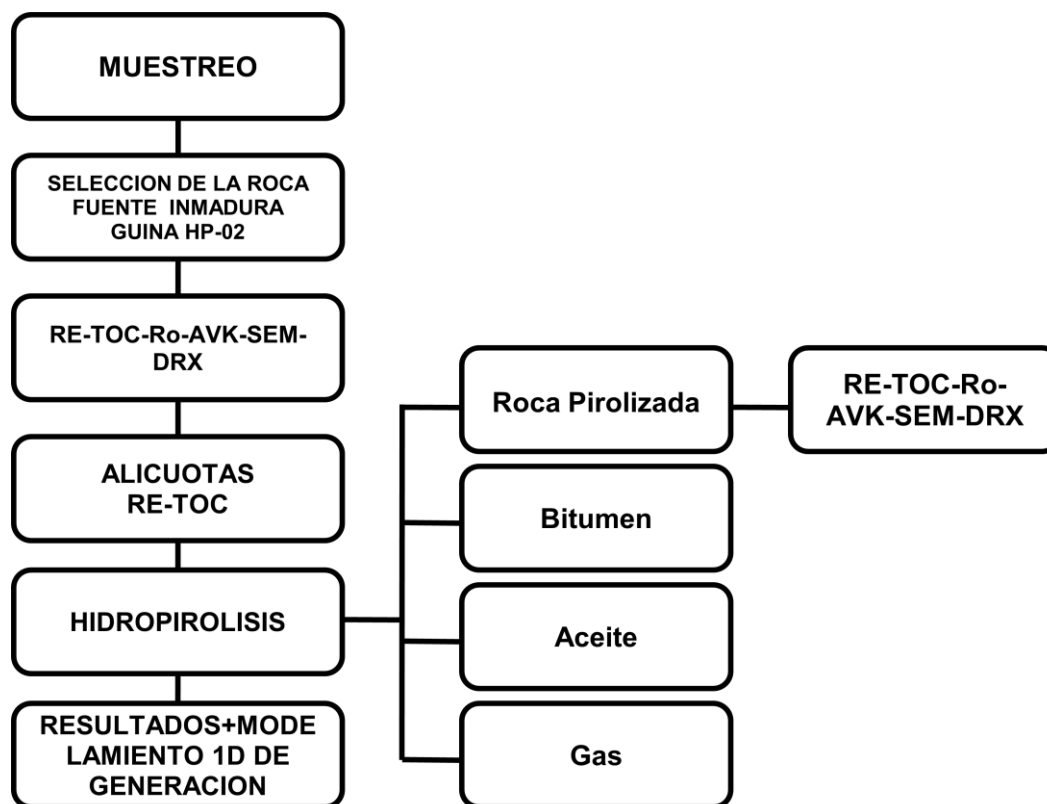
3. METODOLOGIA

Para la realización de este proyecto, se llevó a cabo la recolección de una muestra de roca generadora inmadura de petróleo de la Formación Chipaque, Sección de Güina en el municipio de Belén-Boyacá (Capítulo II, sección 2.3). La muestra fue triturada a un tamaño de grano entre 0,5 a 2 cm, homogenizada y cuarteada para ser usada en la simulación artificial de la generación del petróleo a través de experimentos de hidropirólisis, con el fin de determinar los parámetros cinéticos de la Formación Chipaque, los cuales fueron hallados según el procedimiento de Lewan (1979).

Se seleccionaron 24 alícuotas de la roca homogenizada, para ejecutar los diferentes experimentos de hidropirólisis. A estas muestras se les realizaron análisis geoquímicos antes y después de ser sometidas a estrés térmico, con el fin de monitorear los cambios que sufre la materia orgánica en sus diferentes estados de madurez. De este total, se eligieron 5 alícuotas de roca con el fin de complementar este seguimiento, mediante análisis adicionales de petrografía orgánica, SEM y DRX. La primera es la roca original, y las cuatro siguientes son muestras pirolizadas que han sido sometidas a 4 estados diferentes de estrés térmico, las cuales fueron clasificadas teniendo en cuenta la etapa de generación y expulsión de los hidrocarburos durante los experimentos de hidropirólisis en la corrida de temperaturas; estas son: **1) GUINA-HP-02 a 310°C/72h**, se encuentra en estado de Generación de aceite incipiente. **2) GUINA-HP-02 a 330°C/72h**, estado de Generación primaria de aceite. **3) GUINA-HP-02 a 360°C/72h**, pico de generación. **4) GUINA-HP-02 a 365°C/72h**, estado de catagénesis tardía (finalizando el pico de generación).

A continuación se observa la metodología generalizada empleada (**Figura 10**):

Figura 10: Metodología generalizada empleada en la realización del proyecto.



Fuente: Autora del Proyecto

3.1 EVALUACION DE LA ROCA FUENTE

La muestra de estudio GUINA-HP-02 fue seleccionada y clasificada como una roca fuente potencial generadora de hidrocarburos, a partir de la evaluación de los parámetros de cantidad, calidad y madurez termal de la materia orgánica como se presenta a continuación.

3.1.1 Determinación de la cantidad de materia orgánica de la muestra GUINA HP-02 mediante el Contenido de Carbón Orgánico Total (TOC): La determinación del TOC, es un factor importante en la muestra, pues permite establecer la cantidad de carbón orgánico total en la roca, incluidos el kerógeno y

el bitumen. Para el respectivo análisis se empleó el equipo LECO C-230, del laboratorio de Geoquímica del Instituto Colombiano del Petróleo. Se necesitaron 2g de roca pulverizada la cual fue previamente lavada con HCL durante 24 horas para la destrucción de su fase carbonatada; seguidamente fue lavada con agua destilada para la eliminación de los cloretos y secada a 40°C por 8 horas. Posteriormente fueron introducidas al equipo LECO, en donde se quemaron a una atmósfera con oxígeno a temperaturas de 1.350°C. Posteriormente la muestra fue sacada y pesada nuevamente para la determinación del residuo insoluble que seguidamente fue quemado en el analizador.

Empleando los valores mostrados en la **tabla 4**, se estableció para la muestra GUINA-HP-02 un valor excelente de TOC (>4 %wt).

Tabla 4. Relación %TOC y cualificación del potencial generador.

POTENCIAL GENERADOR	COT (% wt)
Pobre	0 - 0,5
Aceptable	0,5-1
Bueno	1-2
Muy Bueno	2-4
Excelente	>4

Fuente: López, 1998

3.1.2 Determinación de la evolución térmica de la materia orgánica en la muestra GUINA-HP-02 mediante los parámetros T_{máx}, Reflectancia de la Vitrinita (R_o) e Índice de Alteración Termal (TAI): La roca fue evaluada mediante el parámetro T_{máx}, obtenido a partir de la Pirólisis Rock-Eval (Ver sección 3.1.3), la reflectancia de la vitrinita (R_o), la cual es una medida de la intensidad de la luz que se refleja sobre una superficie pulida de este maceral (Vitrinita) y el Índice de alteración termal, que es medido sobre la totalidad de la

materia orgánica recuperada en la muestra. Estos análisis se realizaron en secciones pulidas de las 5 alícuotas de roca seleccionadas.

Para la reflectancia de la vitrinita (R_o) se utilizó un microscopio petrográfico modelo DMRXP marca LEICA, el cual cuenta con un dispositivo para medición de reflectancia; fotómetro MPV-SP dispuesto con monocromador, del Instituto Colombiano del Petróleo.

Este parámetro juega un papel básico en este proceso; sin embargo en el caso de la muestra GUINA-HP-02, debido a que no hubo suficiente recuperación de este tipo de maceral (Vitrinita), no fue posible realizar esta medida. Por tal razón, los valores del Índice de alteración termal en estas alícuotas, se correlacionaron con este parámetro medido, empleando un set de muestras de referencia estandarizado por ROBERTSON GROUP PLC., propiedad del laboratorio de Petrografía Orgánica-ICP.

El índice de alteración termal (TAI), se estimó, mediante el análisis visual del kerógeno (AVK), el cual permite la identificación visual de los componentes orgánicos, en donde los tres grupos principales de kerógeno son identificados: Materia orgánica leñosa, materia orgánica amorfa y materia orgánica liptínica (Durand 1980). Este análisis se realizó utilizando microscopía de luz reflejada y transmitida en secciones delgadas con montaje de materia orgánica aislada tanto de la muestra original como de las 4 muestras pirolizadas mencionadas anteriormente, haciendo uso de un microscopio biológico marca ZEISS modelo Axiophot, del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

Los valores los parámetros $T_{máx}$, R_o y TAI empleados para estimar el grado de madurez térmica de la materia orgánica se muestran en la **tablas 5**.

Tabla 5. Determinación del grado de madurez térmica a partir del porcentaje de reflectancia de vitrinita (Ro), Tmáx e Índice de alteración termal (TAI) para la muestra GUINA H yP-02.

GRADO DE MADUREZ	Ro (%)	Tmáx (°C)	TAI
Inmadura	0.2 – 0.6	< 435	1,5-2,6
Madurez Temprana	0.6 – 0.65	435 – 445	2,6-2,7
Pico de Madurez	0.65 – 0.9	445 – 450	2,7-2,9
Madurez Tardía	0.9 – 1.35	450 – 470	2,9-3,3
Sobremadura	> 1.35	> 470	>3,3

Fuente: Blanco y Orejuela, 2004

3.1.3 Determinación de la calidad de la materia orgánica en la muestra GUINA-HP-02 mediante los parámetros geoquímicos mostrados a partir del análisis Rock-Eval: Este análisis permite evaluar diferentes tipos de materia orgánica, grado de evolución térmico y potencial generador de petróleo utilizando una pequeña muestra de roca pulverizada. Para ello se utilizó el equipo Rock-Eval 6 Turbo I del laboratorio de Geoquímica del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Se necesitaron 65,5 mg de muestra de roca pulverizada, previamente sometida a extracción soxhlet durante 24 horas para la remoción del bitumen. La muestra fue introducida en un horno por 5 minutos a 250°C en presencia de nitrógeno y helio para remover los componentes orgánicos volátiles (componentes S₁). Seguidamente, la muestra desvolatilizada fue entonces calentada hasta alcanzar los 650°C a tres o más tasas de calentamiento (e.g. 1, 2, 5, 10, 15, y 25°C/min); es aquí en donde se generaron los componentes orgánicos (Componentes S₂), los cuales fueron vaporizados y barridos por un gas cargado de He a un detector de ionización de llama (FID).

Luego un duplicado de la muestra fue sometido a una combustión con oxígeno, en donde se formó el CO₂ a partir del cracking del kerógeno. La trampa se calentó y

el CO₂ fue liberado y detectado sobre un detector de conductividad térmica (TCD) durante el enfriamiento del horno de pirólisis; es en este proceso en donde se cuantificaron los hidrocarburos S₃. Se determinó también la temperatura máxima (T_{máx}) de la evolución de los hidrocarburos debido a la pirólisis.

Los parámetros anteriores (S₁, S₂ y S₃) se usaron luego para calcular otros parámetros de la siguiente manera:

- a. Rendimiento del potencial S₁ y S₂, expresados en mg HC/g de roca inicial.
- b. Índice de Hidrógeno: **HI = (S₂/COT)x100, mgHC/gCOT.**
- c. Índice de Oxígeno: **IO = (S₃/COT)x100, mg CO₂/gCOT.**
- d. Potencial Total: **PT: S₁+S₂.**
- e. Índice de Producción: **IP=S₁/(S₁+S₂).**

Así de esta manera los valores de estos parámetros fueron establecidos e interpretados como se presentan en las **tablas 6-8**:

Tabla 6. Rendimiento del potencial generador de hidrocarburos.

POTENCIAL GENERADOR	S ₁ (mg HC/gr ROCA)	S ₂ (mg HC/gr ROCA)
Pobre	0 - 0,5	0 - 2,5
aceptable	0,5-1	2,5-5
Bueno	1-2	5-10
Muy Bueno	2-4	10-20
Excelente	>4	>20

Fuente: Tomado de Esparza y Pineda 1999.

Tabla 7. Índice de Hidrógeno, el cual muestra el tipo de kerógeno y sus productos expulsados.

TIPO DE KERÓGENO	Productos Expulsados	IH (mg HC/gr COT)
I	Aceite	> 600
II	Aceite	300 – 600
II / III	Aceite y Gas	200 - 300
III	Gas	50 - 200
IV	Ninguno	< 50

Fuente: Tomado de Esparza y Pineda 1999.

Tabla 8. Índice de producción para rocas generadoras de grado de madurez inicial a media.

POTENCIAL GENERADOR	IP
Con Impregnación de petróleo	> 0.1
Sin Impregnación de petróleo	< 0.1

Fuente: Tomado de ROBERTSON RESEARCH (US) INC. 1990

Dependiendo del tipo de kerógeno, los valores de HI van disminuyendo con el aumento de la temperatura. Por tal motivo, se utilizaron los Diagramas de Van krevelen (HI vs OI e HI vs T_{máx}) para determinar el tipo de kerógeno contenido en la muestra GUINA HP-02 y correlacionarlo con los datos de petrografía orgánica.

3.2 ANALISIS EXPERIMENTAL

3.2.1 Hidropirólisis: Es una técnica analítica, en donde una muestra de roca es pirolizada en contacto con agua líquida. Definida originalmente por Lewan y otros (1979).

Para la estimación de los parámetros cinéticos se emplearon dos métodos experimentales los cuales fueron descritos en el Capítulo I, sección 1.3. El reactor de Hidropirólisis usado para simular la generación de aceite a partir de una roca generadora es un PARR, modelo 4653, Serial VQSO 21253 (**Figura 11**), del Laboratorio de Geoquímica del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

- a. El Primer método, involucra dos experimentos de hidropirólisis a 330°C y 355°C por 72h.
- b. El segundo método comprende dos set de experimentos:
 - Corrida de Temperaturas: Consiste de una serie de 8 a 10 experimentos aproximadamente, en donde la temperatura puede variar desde 290 hasta 365°C y el tiempo permanece constante (72 horas). Los resultados a partir de estos experimentos son usados para determinar el carácter de la curva de aceite inmiscible, la producción máxima de aceite inmiscible, las relaciones de transformación (fracción de reacción) y las temperaturas apropiadas a usar en las corridas de tiempo.
 - Corrida de tiempos: Son experimentos isotérmicos llevados a varios tiempos entre 36 y 120 horas (Dependiendo de la situación se puede extender hasta 576 h, Lewan et al 2.002). Se deben seleccionar mínimo tres temperaturas(310, 330, 340, 350 °C) verificando que estas no superen la condición térmica del máximo de generación de aceite. Los resultados para estos experimentos son usados para evaluar el máximo rendimiento de aceite inmiscible y determinar las constantes de velocidad para cada temperatura en la serie de tiempos experimentales.

Todos los experimentos fueron llevados a cabo con alícuotas de 250g de la muestra de roca generadora **GUINA HP-02** de la Formación Chipaque, la cual fue previamente, triturada y homogenizada a un tamaño de grano de 0,5 a 2cm, y finalmente cuarteada para seleccionar cada una de las alícuotas de roca.

El procedimiento analítico para la simulación de la generación del petróleo mediante experimentos de hidropirólisis, se describe en la **figura 11**:

Figura 11: Procedimiento analítico de la generación del petróleo, utilizando el reactor PARR del Laboratorio de Geoquímica Orgánica del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).



Fuente: Autora del Proyecto

Al final de cada corrida, el reactor es enfriado y los productos generados de la reacción de Hidropirólisis son recuperados y cuantificados realizando los siguientes pasos:

- Muestras de Gas:** La presión de los gases es medida usando un manómetro, dos muestras de gas son tomadas cuando la temperatura alcanza los 40°C, y el gas restante es ventilado.

b. Aceite Recuperado: El reactor se destapa hasta que éste haya alcanzado la temperatura ambiente. Luego el aceite inmisible expulsado flotante sobre la superficie del agua es recuperado vertiéndolo junto con el agua en un embudo de decantación. El aceite inmisible restante en las paredes del reactor y termopozo, es recuperado haciendo un lavado con diclorometano (DCM) y luego vaciándolo igualmente en un embudo de decantación. Posteriormente a cada embudo se adiciona diclorometano para aumentar la eficiencia de separación de las fases polares (agua) y no polares (aceite/DM). El aceite obtenido se concentra en un TurboVap II a 40°C para evaporar el solvente (DCM) retenido después de la decantación. Finalmente el aceite recuperado es cuantificado. Adicionalmente, se tomó un extracto de muestra para ser analizado por la técnica de Whole Oil (WO) Cromatografía de gases, con el fin de determinar diferentes componentes y mirar sus relaciones para establecer principalmente el ambiente de depositación. Este análisis no se estableció dentro del alcance de este proyecto, sin embargo se realizó con el fin de complementar los análisis de petrografía orgánica. Los parámetros según Hunt (1995; en Romero 1998) son:

- **Relación Pristano/Fitano (ROBERTSON RESEARCH (US) INC. 1990)**

- > 1.5: Materia orgánica de origen terrestre.

- 1.0 - 1.5: Materia orgánica marina depositada en ambiente solo parcialmente reductor. Materia orgánica derivada de algas lacustres.

- < 1.0: Materia orgánica de origen marino depositada en ambiente fuertemente reductor.

- **Relación Pristano /C17 (Esparza y Martínez 1999)**

- <0.5: Ambiente de depositación marina.

- >0.6 Ambiente de depositación terrestre.

- c. Agua recuperada: El agua es obtenida después del proceso de decantación mencionado en el paso anterior, en donde posteriormente es cuantificada.
- d. Roca Pirolizada: La roca recuperada, es secada al aire en una campana de extracción hasta que el peso de la misma se mantiene constante. Posteriormente se cuantifica y se realizan los análisis de RE y TOC para el total de alícuotas, Petrografía Orgánica, SEM y DRX, para las 4 alícuotas seleccionadas además de la roca original.
- e. Bitumen Recuperado: La roca pirolizada es pulverizada y llevada al extractor ASE (Accelerated Solvent Extractor) para realizar la extracción del bitumen.

3.2.2 Caracterización morfológica y composicional de la roca pirolizada. La caracterización de la muestra pirolizada GUINA-HP-02, se realizó con base a las 4 alícuotas mencionadas al inicio de este capítulo.

Estas muestras fueron sometidas además de análisis geoquímicos y petrográficos como el TOC %wt, Rock-Eval, Ro% y AVK (Ver sección 3.1 de este capítulo), además de otros análisis descritos a continuación:

- **Microscopía de barrido electrónico (SEM):** Este análisis permite caracterizar las muestras de roca, identificando cualquier cambio morfológico, composicional y mineralógico a cualquier intervalo de profundidad. Este estudio se realizó con el microscopio electrónico Leo 1450VP equipado con sistema de rayos X por energía dispersa OXFORD INCA, operado en el modo alto vacío, ubicado en el laboratorio de microscopia electrónica de barrido del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). La caracterización se basa inicialmente en el tamaño de grano promedio, la composición mineralógica y en conceptos generales de rocas sedimentarias. Se consideran también cuando son aplicables los conceptos de Arcilla laminar, Arcilla estructural y Arcilla dispersa que pueden apoyar la interpretación del comportamiento petrofísico. Y algunos de los criterios de O'Brien y Slatt (1990)¹ para los cuales la base de

información la constituyen imágenes de microscopía electrónica de Barrido, tomadas a diferentes ampliaciones. Se realizaron también análisis de composición elemental sobre áreas representativas de la muestra en general, sobre minerales diferenciales por su morfología y sobre características de interés de acuerdo con el objetivo del estudio. Este estudio se llevo a cabo con el fin de monitorear la transformación de la materia orgánica en los diferentes estados de madurez térmica a los cuales fue sometida la muestra GUINA-HP-02 respectivamente.

- **Difracción de Rayos X (DRX):** La difracción de Rayos X es la técnica analítica más precisa para identificación de minerales y/o compuestos cristalinos pues se basa en la dispersión de rayos X generada por la red cristalina en direcciones y ángulos específicos para cada sistema cristalino. Ésta técnica permite conocer la composición en términos de fases cristalinas sin incluir material amorfo, tomando como 100% el total de las fases detectadas.

Este análisis se realizó bajo la modalidad Fracción arcilla, la cual permite analizar la fracción menor de 2 micras que caracteriza principalmente los filosilicatos que se concentran principalmente en partículas con éste tamaño.

La separación de la fracción menor de 2 micras o fracción arcilla se realizó por centrifugado que permite la separación por tamaños de partículas y se fundamenta en la Ley de Stokes. Inicialmente las muestras pasan por un proceso de disgregación y dispersión con ultrasonido, se eliminan cementantes y la materia orgánica lo cual permite obtener la arcilla más representativa del contenido total en la muestra.

La metodología seguida consta de la corrida de tres difractogramas para identificar los grupos principales de arcillas presentes:

N = Normal, la arcilla suspendida en agua se deja secar para permitir reforzar las reflexiones basales (00l) de las arcillas y obtener un espectro de DRX orientado.

C = Etilen Glicolada, moléculas orgánicas ocupan las posiciones interlaminares de las Esmectitas o arcillas expandibles para aumentar las distancias basales.

F = Calentamiento de la muestra a 550° C, Destruye la estructura cristalina de las Caolinitas. Permite la diferenciación del grupo Caolinitas-Cloritas y algunos interestratificados.

Antes y después de cada tratamiento se realiza un análisis de la muestra y finalmente se superponen todos los difractogramas para definir la composición real, haciendo énfasis en los compuestos mayoritarios, es decir los que conforman alrededor del 95 % de la muestra arcillosa.

En el anexo 2 se presentan los difractogramas típicos de la roca total y la fracción arcilla que ilustran los resultados característicos sobre las muestras analizadas. En ellos se presentan las cuatro corridas de rutina que corresponden a la muestra original o bulk (color negro), fracción menor de 2 micras o normal (color verde), fracción menor de 2 micras después del proceso de solvatación con etilenglicol (color azul) y fracción menor de 2 micras después del proceso de calcinación a 550°C (color rojo).

Para el análisis mineralógico mencionado, los difractogramas fueron obtenidos en un Difractómetro de Rayos-X marca Siemens modelo D500, equipado con lámpara de Cu y monocromador de grafito, en el laboratorio de Difracción de Rayos X, del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

3.3. MODELAMIENTO 1D DE GENERACIÓN PARA LA FORMACIÓN CHIPAQUE.

El modelo 1D de generación, se elaboró utilizando el programa Petromod de la compañía Schlumberger. Este software es un simulador de cuencas, el cual permite describir historias termales, madurez de la roca fuente, generación y migración del petróleo a través del tiempo, basado en la interpretación de datos geoquímicos y geológicos (Khazal T, et al, 2010). Este programa permitió reconstruir la historia de generación, expulsión y tasa de transformación de la cuenca, empleando como datos de entrada, los parámetros cinéticos de la Formación Chipaque y otros datos más tales como unidades, espesor, edad de depositación, composición etc. (Sánchez, 2008).

4. RESULTADOS

Los resultados que se presentan en este capítulo, hacen parte de los análisis petrográficos , geoquímicos, de hidropirólisis, morfológicos y composicionales de las alícuotas de rocas seleccionadas (Ver capítulo III), las cuales fueron estudiadas con el fin de determinar los parámetros cinéticos de la Formación Chipaque, además de monitorear los cambios que sufre la materia orgánica y mineral a través de los diferentes estados de madurez térmica. Las diferentes técnicas utilizadas en este estudio para tal fin fueron: **1)** Petrografía orgánica, se divide en dos, reflectancia de la vitrinita (Ro) y análisis visual del kerógeno (AVK). **2)** Geoquímica de la roca, involucra el análisis del contenido de carbón orgánico total (TOC) y la técnica Rock-Eval. **3)** Hidropirólisis, es una técnica que permite simular la generación del petróleo en presencia de agua. **4)** Análisis morfológicos y composicionales, constan de los estudios de difracción de rayos x (DRX), espectroscopia de barrido electrónico (SEM) y whole oil (WO).

4.1 ANALISIS PETROGRAFICO DE LAS ALÍCUOTAS DE LA MUESTRA GUINA-HP-02.

Los análisis petrográficos de la muestra GUINA-HP-02, se realizaron con base a las alícuota seleccionadas, sometidas a diferentes estados de estrés térmico (Roca inicial, 310°C,330°C,360°C y 365°C), las cuales han sido clasificadas teniendo en cuenta la etapa de generación y expulsión de los hidrocarburos durante los experimentos de hidropirólisis en la corrida de temperaturas. En el **Anexo 1**, se presentan las fotografías y diagramas de cada una de las alícuotas seleccionadas para estos análisis. Los resultados más relevantes se presentan a continuación:

4.1.1 Análisis de Reflectancia de la Vitrinita (Ro): La recuperación de la materia orgánica en las diferentes alícuotas fue muy pobre. No se identificaron vitrinitas; las partículas presentes corresponden a inertinitas y fragmentos de foraminíferos. No hay registro de lecturas para tales muestras, por tanto la madurez térmica de la roca utilizando este parámetro se determinó a partir de la correlación con el índice de alteración térmica (TAI) .

4.1.2 Análisis Visual del kerógeno (AVK): A continuación se presenta los resultados de los análisis visuales de todas las alícuotas estudiadas:

La recuperación de materia orgánica en todas las alícuotas de roca seleccionadas para este tipo de análisis, es de moderada a buena y está dominada por MOA y fragmentos de partículas sin definir. Las escasas liptinitas presentes en la muestra corresponden a algas marinas (dinoflagelados) amorfizadas y por asociación se presume que las partículas precursoras de las cuales se origina la MOA corresponden a partículas de origen marino, que paleoambientalmente son indicadoras de plataforma. No se identificaron esporomorfos, por tanto no fue posible obtener un valor de SCI* (Spore Colour Index). La MO en general exhibe una coloración naranja a naranja oscuro, con valores de TAI (Thermal Alteration Index) que varían según la temperatura a la que fue sometida cada una de las alícuotas seleccionadas. En la **Tabla 9**, se presentan los valores del TAI leídos en cada una de la alícuotas de roca correlacionado con el %Ro, *Medido empleando el set de muestras de referencia estandarizado por ROBERTSON GROUP PLC., propiedad del laboratorio de Petrografía Orgánica-ICP.

Tabla 9. Valores del Índice de Alteración Térmica (TAI), correlacionado con el %Ro, para cada una de las alícuotas de roca seleccionadas para este análisis.

GUINA-HP-02		GUINA-HP-02- 310°C*72h		GUINA-HP-02- 330°C*72h		GUINA-HP-02- 360°C*72h	
TAI	% Ro*	TAI	% Ro*	TAI	% Ro*	TAI	% Ro*
2.5-2.7	0.49-0.73	2.6-2.7	0.60-0.73	3.0-3.1	1.00-1.09	3.0-3.1	1.09-1.33

Fuente: Autora del Proyecto

4.2 ANÁLISIS GEOQUÍMICOS DE LA MUESTRA DE ROCA GUINA HP-02.

Los análisis geoquímicos de la muestra de estudio GUINA-HP-02, se evaluaron mediante los parámetros TOC y Rock-Eval. A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de la muestra inicial y las diferentes alícuotas de roca seleccionadas para realizar cada uno de los experimentos de hidropirólisis.

4.2.1 Análisis TOC y Rock-Eval para la Roca Inicial GUINA-HP-02: En la **tabla 10**, se presenta un resumen de los valores obtenidos de TOC y Rock-Eval para la muestra de estudio:

Tabla 10. Parámetros geoquímicos de la muestra GUINA-HP-02.

GUINA-HP-02									
Tipo de Kerogeno	TOC ^a (wt%)	g TOC ^a de roca inicial	S1 ^b	S2 ^b	S3 ^b	Tmáx (°C)	HI ^b	OI ^b	PI(S1/S1+S2)
II	5,01	12,54	0,19	18,21	2,01	432	363	40	0,010

a Carbón Orgánico Total

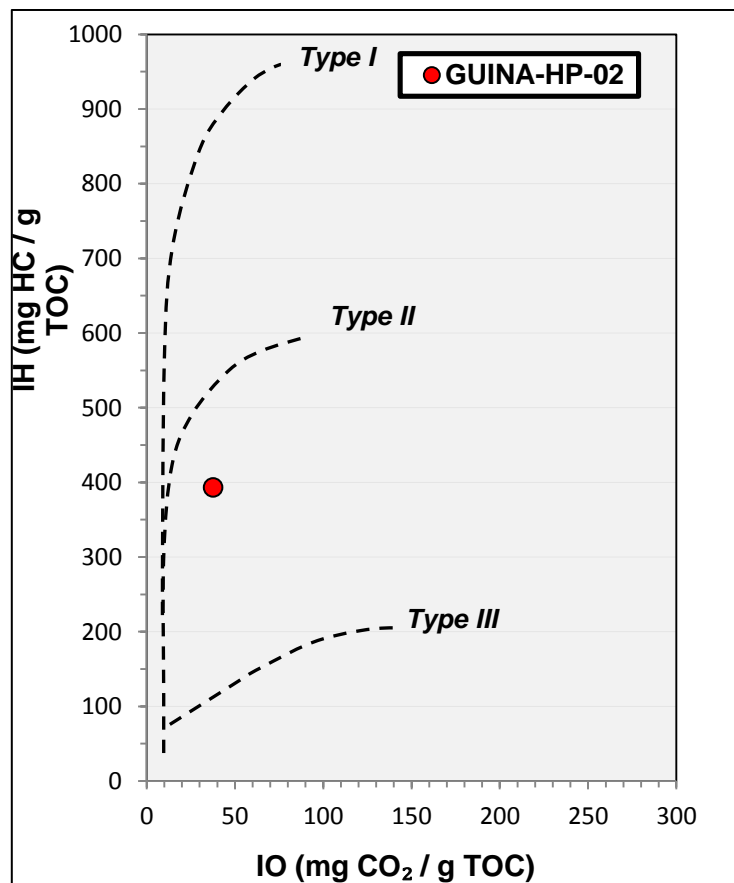
b Análisis Rock-Eval con S1 y S2 =mg HC/g de roca inicial, S3 = mg CO2/g de roca inicial, HI = mgS2/TOC, OI = (mgS3/TOC)

Fuente: Autora del Proyecto

El tipo de kerógeno contenido en la muestra de estudio fue evaluado mediante la relación de los valores Índice de Hidrógeno HI (mgHC/gCOT) vs Índice de Oxígeno (mgCO₂/gCOT) y HI(mgHC/gCOT) vs EI T_{máx}, en un diagrama similar al propuesto por Van Kreveler (1961) como se observa en las **figuras 12 y 13**, en donde respectivamente el kerógeno marca una tendencia hacia el Tipo II.

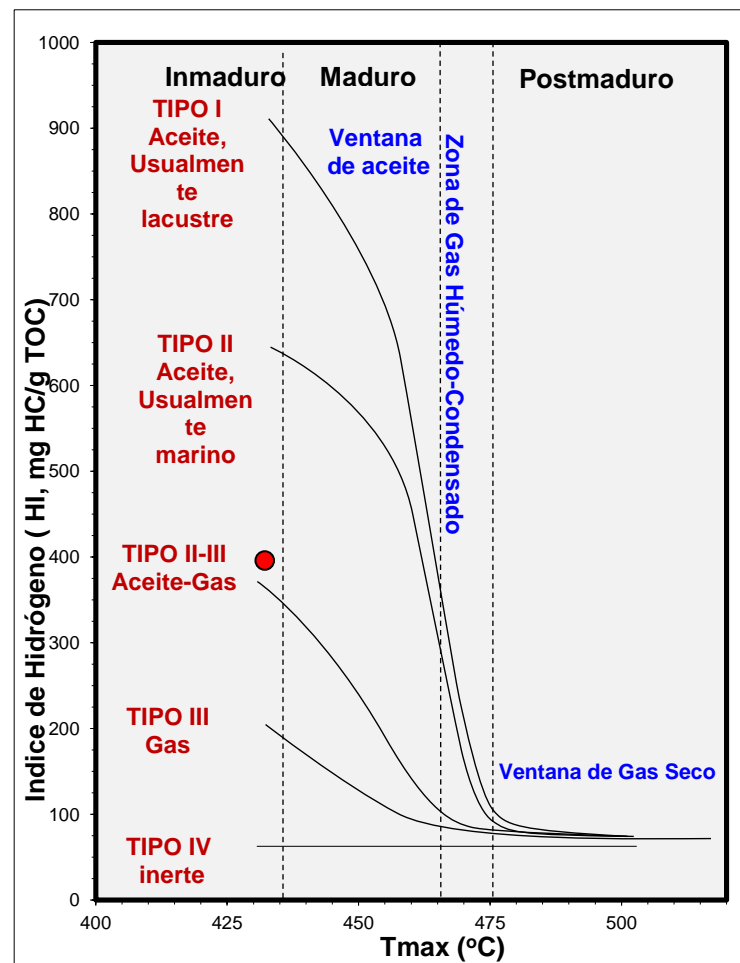
4.2.2 Análisis de TOC y Rock-Eval de las alícuotas seleccionadas para las corridas de Temperaturas y Tiempos: Los resultados de los análisis de TOC y Rock-Eval realizados antes y después a cada una de las alícuotas de roca, utilizadas en los diferentes experimentos de hidropirólisis, se presentan en las **tablas 11-14**. Cada una de las alícuotas fue seleccionada teniendo en cuenta los rangos de los parámetros de cantidad, calidad y madurez térmica de la materia orgánica, los cuales permiten establecer un buen prospecto de la roca fuente para ser evaluada por los diferentes análisis utilizados en este estudio.

Figura 12. Índice de Hidrógeno HI (mgHC/gCOT) vs Índice de Oxígeno (mgCO₂/gCOT) para la muestra GUINA-HP-02



Fuente: Autora del Proyecto

Figura 13. Índice de Hidrógeno HI (mgHC/gCOT) vs El T_{máx} para la muestra GUINA-HP-02.



Fuente: Autora del Proyecto

Tabla 11. Parámetros geoquímicos TOC y ROCK-EVAL, ANTES de los experimentos de hidropirólisis, realizados a cada una de las alícuotas seleccionadas para la corrida de temperaturas.

Condiciones del experimento	290°C/72h	300°C/72h	310°C/72h	320°C/72h	330°C/72h	340°C/72h	350°C/72h	355°C/72h	360°C/72h	365°C/72h
TOC (wt% roca)	5,0197	5,379	4,796	4,781	5,001	5,316	5,273	5,248	5,089	4,835
(g TOC de roca inicial)	12,55	13,45	11,99	11,95	12,50	13,29	13,18	13,12	12,72	12,09
Análisis Rock-Eval										
Antes de HP										
S1 (mg HC/g de roca inicial)	0,16	0,16	0,2	0,16	0,16	0,19	0,15	0,2	0,18	0,2
S2 (mg HC/g de roca inicial)	17,15	19,95	19,8	17,18	17,85	20,53	21,96	22,22	22,31	20,54
S3 (mg CO ₂ /g de roca inicial)	1,95	1,72	1,52	2,41	2,11	2,07	1,73	2	1,83	1,74
T _{máx} (°C)	432	434	432	432	431	431	433	432	433	432
HI (mgS ₂ /TOC)	342	371	413	359	357	386	416	423	438	425
OI(mgS ₃ /TOC)	38,85	31,98	31,69	50,41	42,19	38,94	32,71	38,11	35,96	35,99
PI(S ₁ /S ₁ +S ₂)	0,009	0,008	0,010	0,009	0,009	0,009	0,007	0,009	0,008	0,010

Fuente: Autora del Proyecto

Tabla 12. Parámetros geoquímicos TOC y ROCK-EVAL, DESPUES de los experimentos de hidropirólisis, realizados a cada unadelas alícuotas seleccionadas para la corrida de temperaturas.

Condiciones del experimento	290°C/72h	300°C/72h	310°C/72h	320°C/72h	330°C/72h	340°C/72h	350°C/72h	355°C/72h	360°C/72h	365°C/72h
TOC (wt% roca)	5,0181	5,1195	4,5816	4,5694	4,6135	4,3093	4,2723	4,3119	4,0982	4,1319
(g TOC de roca inicial)	12,55	12,80	11,45	11,42	11,53	10,77	10,68	10,78	10,25	10,33
Análisis Rock-Eval										
Antes de HP										
S1 (mg HC/g de roca inicial)	0,19	0,27	0,21	0,59	0,74	0,8	0,95	0,8	1,06	1,1
S2 (mg HC/g de roca inicial)	19,55	16,28	11,86	15,38	9,31	6,9	5,47	3,41	3,98	3,37
S3 (mg CO2/g de roca inicial)	0,24	0,21	0,23	0,13	0,17	0,13	0,12	0,13	0,13	0,13
Tmáx (°C)	438	439	440	442	447	453	456	461	462	472
HI (mgS2/TOC)	390	318	259	337	202	160	128	79	97	82
OI(mgS3/TOC)	4,78	4,10	5,02	2,85	3,68	3,02	2,81	3,01	3,17	3,15
PI(S1/S1+S2)	0,010	0,016	0,017	0,037	0,074	0,104	0,148	0,190	0,210	0,246

Fuente: Autora del Proyecto

Tabla 13. Parámetros geoquímicos TOC y ROCK-EVAL, ANTES de los experimentos de hidropirólisis, realizados a cada una de las alícuotas seleccionadas para la corrida de tiempos.

Condiciones del experimento	310°C/36h	310°C/96h	310°C/120h	330°C/36h	330°C/72h	330°C/120h	340°C/36h	340°C/72h	340°C/120h	350°C/36h	350°C/72h	350°C/120h
TOC (wt% roca)	5,41	5,235	5,286	5,294	5,266	5,467	5,467	5,428	5,205	5,388	5,672	5,1823
(g TOC de roca inicial)	13,525	13,0875	13,215	13,235	13,165	13,6675	13,6675	13,57	13,0125	13,47	14,18	12,95575
Análisis Rock-Eval												
Antes de HP												
S1 (mg HC/g de roca inicial)	0,16	0,23	0,17	0,19	0,22	0,2	0,22	0,22	0,3	0,18	0,27	0,18
S2 (mg HC/g de roca inicial)	21,85	22,71	22,61	21,21	22,81	22,94	24,65	24,49	24,95	21,76	25,81	22,62
S3 (mg CO2/g de roca inicial)	1,92	1,63	1,8	2,11	2,12	1,75	1,97	2,30	1,3	1,82	1,62	1,77
Tmáx (°C)	431	432	432	431	433	434	433	433	435	434	433	433
HI (mgS2/TOC)	404	434	428	401	433	420	451	451	479	404	455	436
OI(mgS3/TOC)	35,49	31,14	34,05	39,86	40,26	32,01	36,03	42,37	24,98	33,78	28,56	34,15
PI(S1/S1+S2)	0,007	0,010	0,007	0,009	0,010	0,009	0,009	0,009	0,012	0,008	0,010	0,008

Fuente: Autora del Proyecto

Tabla 14. Parámetros geoquímicos TOC y ROCK-EVAL, DESPUES de los experimentos de hidropirólisis, realizados a cada unadelas alícuotas seleccionadas para la corrida de tiempos.

Condiciones del experimento	310°C/36h	310°C/96h	310°C/120h	330°C/36h	330°C/72h	330°C/120h	340°C/36h	340°C/72h	340°C/120h	350°C/36h	350°C/72h	350°C/120h
TOC (wt% roca)	4,8252	4,8381	4,9184	4,5151	4,5151	4,4236	4,2727	4,4408	4,2137	4,3129	4,3483	4,0952
(g TOC de roca inicial)	12,063	12,09525	12,296	11,28775	11,28775	11,059	10,68175	11,102	10,53425	10,78225	10,87075	10,238
Análisis Rock-Eval												
Después de HP												
S1 (mg HC/g de roca inicial)	0,22	0,66	0,39	0,525	0,72	0,62	0,89	0,87	1,12	0,995	0,96	1,07
S2 (mg HC/g de roca inicial)	16,36	16,82	15,43	16,125	10,75	7,31	9,45	7,45	6,44	6,945	4,3	4,21
S3 (mg CO2/g de roca inicial)	0,15	0,15	0,12	0,135	0,17	0,19	0,18	0,18	0,15	0,165	0,17	0,13
Tmáx (°C)	438	442	442	443	446	451	447	453	454	451	458	462
HI (mgS2/TOC)	339	348	314	357	238	165	221	168	153	161	99	103
OI(mgS3/TOC)	3,11	3,10	2,44	2,99	3,77	4,30	4,21	4,05	3,56	3,83	3,91	3,17
PI(S1/S1+S2)	0,013	0,038	0,025	0,032	0,063	0,078	0,086	0,105	0,148	0,125	0,183	0,203

Fuente: Autora del Proyecto

Los rangos de estos parámetros son: para el TOC entre 4,7 y 5,6 %, el S1 de 0,1 a 0,2 mg HC/g de roca inicial; el S2 de 17,15 a 25,8 mg de HC/g roca inicial, el HI de 342 a 479 mgS2/TOC, y el T_{máx} de 431 a 434 °C.

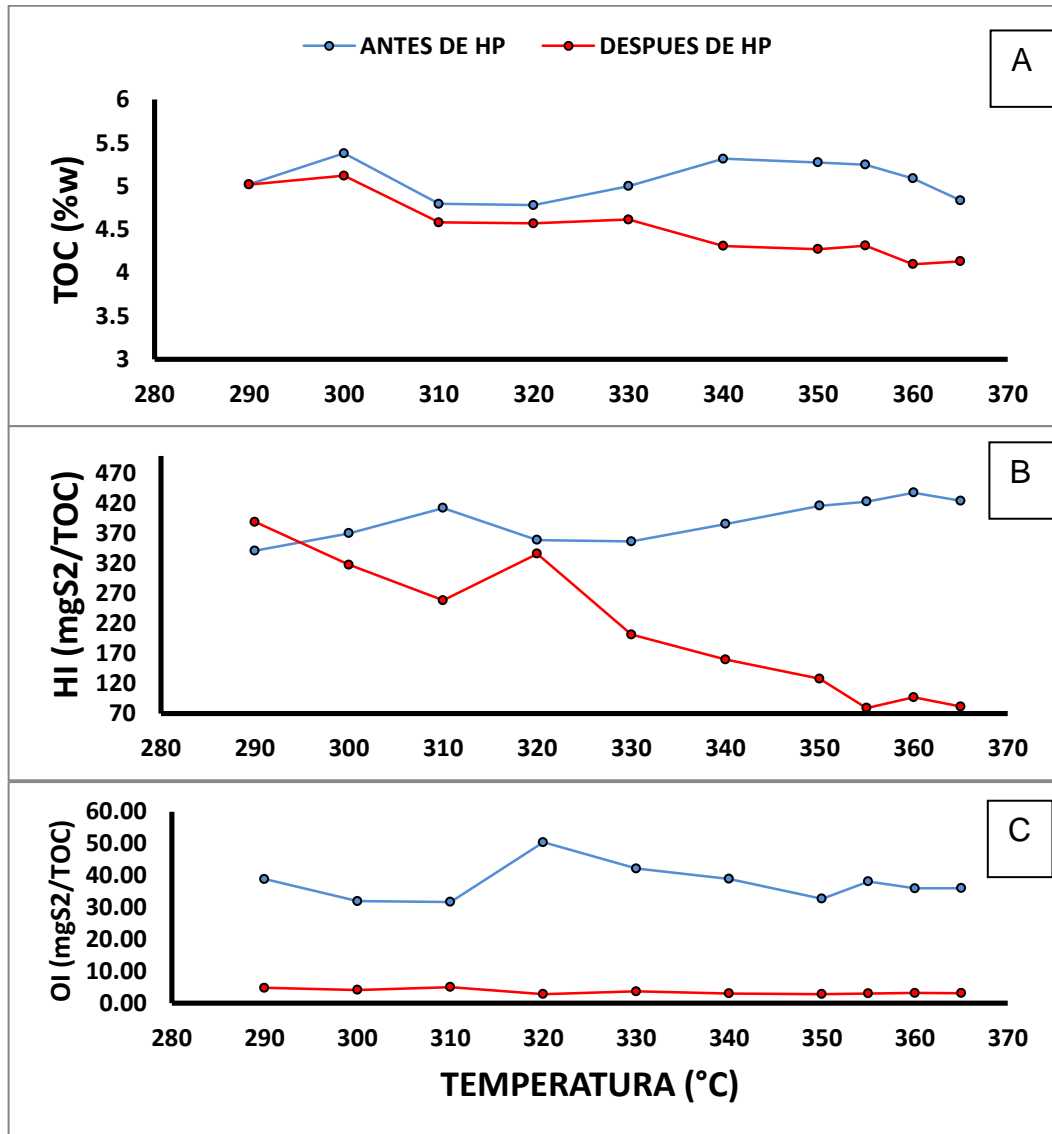
- **Corrida de Temperaturas:** La muestra seleccionada GUINA HP-02, es rica en TOC (>4%) e inmadura con respecto a la formación de petróleo T_{máx} (<435°C). Los datos de los parámetros Rock-Eval y TOC antes y después de los experimentos de hidropirólisis para las alícuotas de la roca empleadas en la corrida de temperaturas se muestran en las **tablas 11 y 12**. A continuación, se presentan los análisis de los resultados gráficos de las diferentes alícuotas:

En la **Figura 14, A)** se puede apreciar que durante los experimentos de hidropirólisis, el TOC original en todas las alícuotas fue reducido notablemente con el incremento de la temperatura, especialmente a condiciones de 360°C, en donde la pérdida fue del 24,011%, es decir que el TOC transformado a esta temperatura fue de 3,0548 g. El mínimo porcentaje en pérdida se dio a condiciones de 290°C, la cual marca un 4,1106%. A pesar de que el TOC se está perdiendo a medida que se aumenta el estrés térmico, el TOC restante mantiene un alto potencial (>4%). **B)**, muestra una disminución en el HI a medida que aumenta el estrés térmico. A excepción de dos alícuotas, la de 290°C y 320°C, que subestiman los demás valores, generando unos puntos anómalos debido al valor establecido por el S₂, en donde el potencial generador en estas alícuotas es más alto con respecto a las demás condiciones. Estos puntos anómalos no se tendrán en cuenta para el análisis y discusión de los resultados. **C)**, muestra que el índice de oxígeno se reduce notablemente en todos los experimentos con respecto a las alícuotas iniciales, en donde la pérdida está entre un 84,851 y 94,789%.

La **Figura 15**, muestra una tendencia creciente del componente S₁(**A**) de la roca con respecto a la madurez térmica, a expensas de la tendencia decreciente del componente S₂ (**B**), en donde se confirma que con el aumento de la temperatura

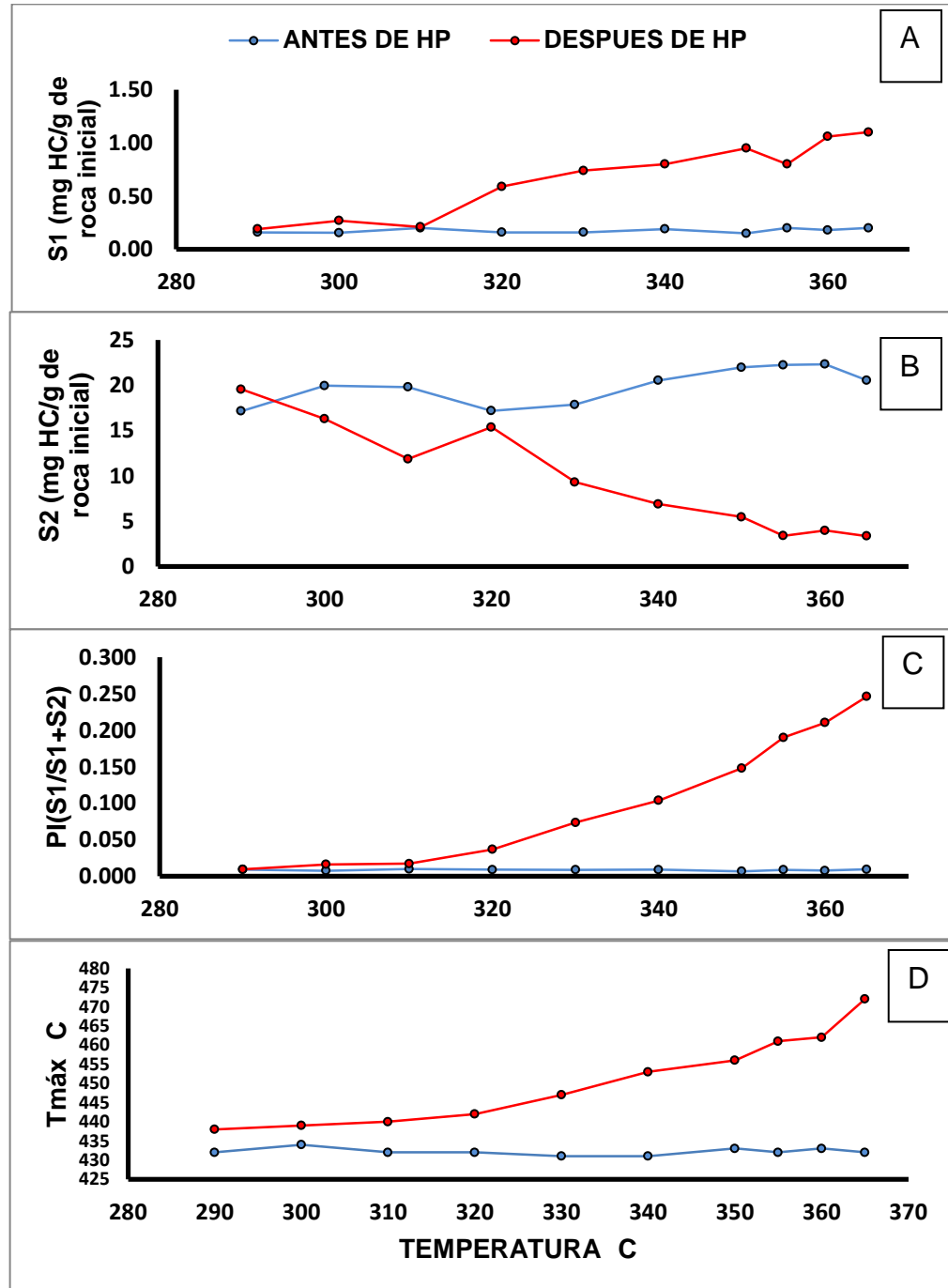
se propicia un craqueamiento térmico de la materia orgánica, dando como resultado la generación de hidrocarburos; esto se ve también reflejado en los valores del índice de producción (**C**). El $T_{\text{máx}}$ correspondiente a la máxima producción del pirolizado, y aumenta en función del grado evolutivo de la materia orgánica (**D**).

Figura 14: Parámetros geoquímicos de las alícuotas de la muestra GUINA-HP-02 antes y después de ser sometidas a estrés térmico. A. Variación del TOC (%wt) inicial en las diferentes alícuotas con respecto a la temperatura; B. Variación del HI (mgS2/TOC) en función de la madurez termal. C. Variación del OI (mgS2/TOC) en función de la temperatura.



Fuente: Autora del Proyecto

Figura 15: Parámetros geoquímicos de las alícuotas de la muestra GUINA-HP-02 antes y después de ser sometidas a estrés térmico. A. Variación de S1 (mg HC/g de roca inicial) vs la temperatura. B. Variación S2 (mg HC/g de roca inicial) vs temperatura. C. Variación PI(S1/S1+S2) vs la temperatura. D. Variación Tmáx vs la temperatura experimental.



Fuente: Autora del Proyecto

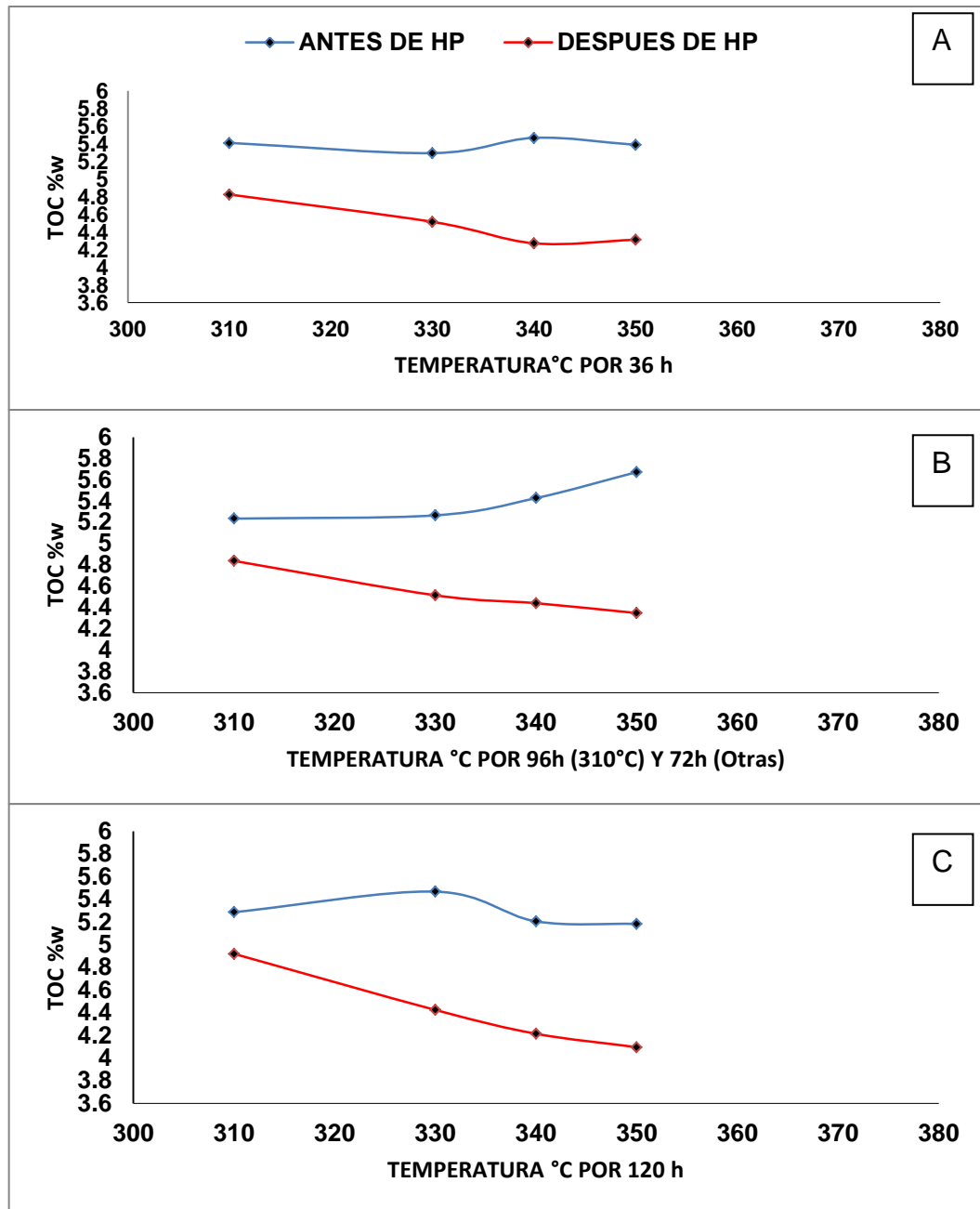
- **Corrida de Tiempos:** Los datos de los parámetros Rock-Eval y TOC antes y después de los experimentos de hidropirólisis para las alícuotas de la roca empleadas en los experimentos de corrida de tiempos se muestran en las **Tablas 13 y 14** respectivamente. A continuación, se presentan los análisis de los resultados gráficos de las diferentes alícuotas.

La **Figura 16**, muestra una tendencia creciente en la transformación de la materia orgánica (TOC) a medida que es sometida a diferentes estados de madurez térmica; en cada una de las gráficas (A,B y C) esto se ve reflejado en el porcentaje de pérdida de TOC, en donde a 96 y 72 horas la pérdida más notable se observa a 350°C con un valor del 27,109%; a 120 horas igualmente la mayor cantidad de pérdida de TOC es vista a 350°C; a excepción del tiempo de 36 horas en donde el porcentaje de pérdida de TOC es de 25,003% a 340°C. Nuevamente se manifiesta en el TOC restante un potencial bueno, a pesar de que éste disminuye con el aumento de la temperatura.

La **Figura 17**, muestra la decadencia del potencial genético S2 con el incremento del estrés térmico en cada uno de los experimentos de esta corrida, confirmando la transformación de la materia orgánica en hidrocarburos mediante el craqueo del kerógeno.

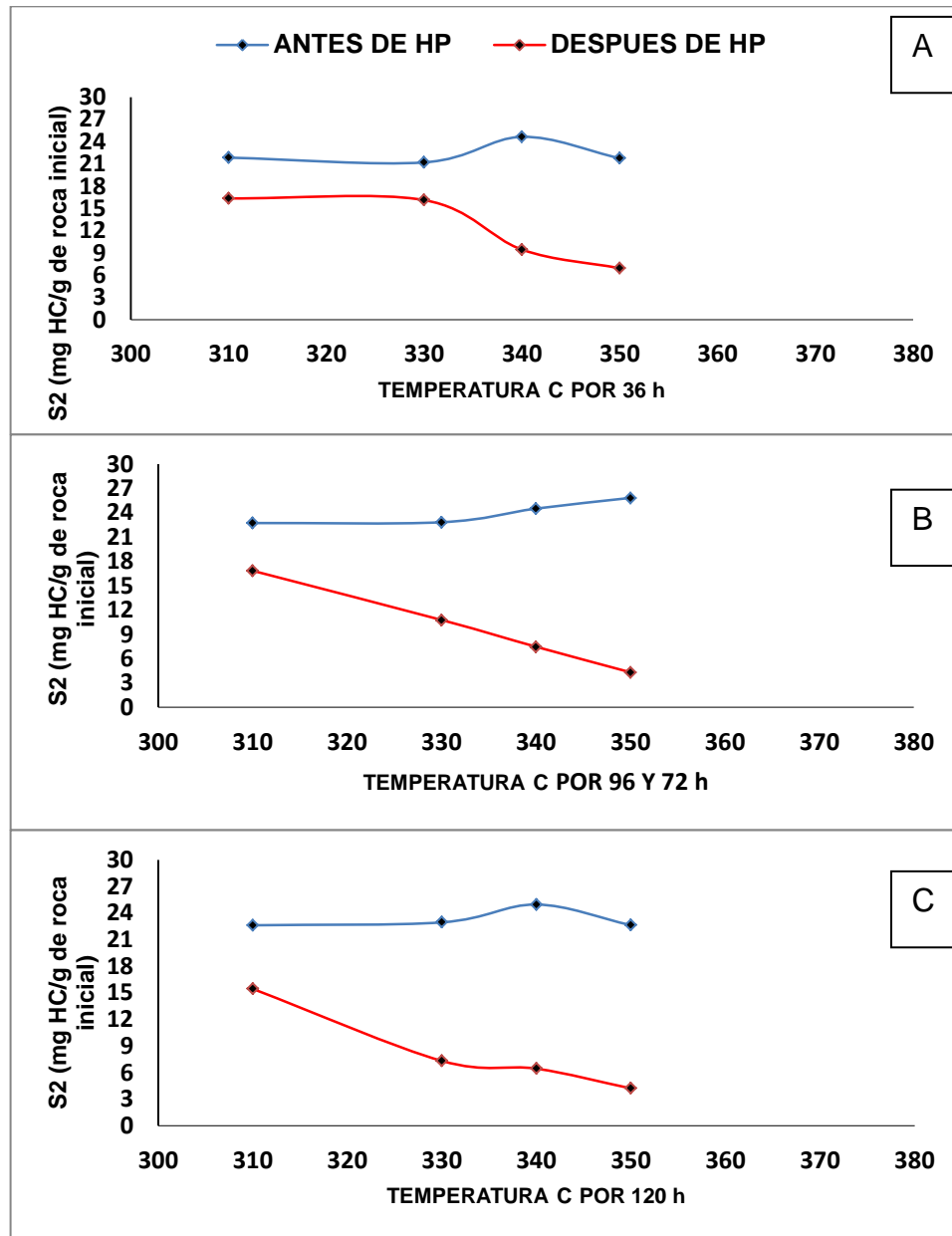
El Índice de hidrógeno y el Índice de oxígeno, muestran la tendencia decreciente vista anteriormente en las figuras 14 B y C, respectivamente.

Figura 16. Parámetro TOC de las alícuotas de la muestra GUINA-HP-02 antes y después de haber sido sometidas a estrés térmico. A. Variación del TOC (%wt) para las alícuotas sometidas a estrés térmico por 36 horas. B. Variación del TOC (%wt) para las alícuotas sometidas a estrés térmico por 96 horas para un experimento de 310°C y por 72 horas para los demás. C. Variación del TOC (%wt) para las alícuotas sometidas a estrés térmico por 120 horas.



Fuente: Autora del Proyecto

Figura 17. Parámetro S2 (mg HC/g de roca inicial) de las alícuotas de la muestra GUINA-HP-02 antes y después de haber sido sometidas a estrés térmico. A. Variación del S2 (mg HC/g de roca inicial) para las alícuotas sometidas a estrés térmico por 36 horas. B. Variación del S2 (mg HC/g de roca inicial) para las alícuotas sometidas a estrés térmico por 96 horas para un experimento de 310°C y por 72 horas para los demás. C. Variación del S2 (mg HC/g de roca inicial) para las alícuotas sometidas a estrés térmico por 120 horas.



Fuente: Autora del Proyecto

4.3 DETERMINACION DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE SISTEMAS ISOTERMICOS (HIDROPIROLIS).

Los parámetros cinéticos de la Formación Chipaque, se hallaron a partir de dos métodos (Capítulo I, sección 1.3), los cuales involucran una serie de experimentos de hidropirólisis a diferentes tasas de calentamiento. A continuación se presentan los resultados obtenidos por cada uno de estos métodos:

4.3.1 Método 1. Determinación De Los Parámetros Cinéticos Basado En Los Resultados De Dos Experimentos De Hidropirólisis (330 y 355°C por 72h).

Para hallar los parámetros cinéticos por este método, se requiere del conocimiento de la máxima cantidad de aceite expulsado por la roca, que puede ser estimada a partir de dos enfoques diferentes:

Enfoque 1: Utilizando la ecuación 6, (Sección 1.3.1), se puede estimar el máximo rendimiento de aceite expulsado generado durante los experimentos de hidropirólisis (HP), a partir de su relación con el índice de hidrógeno (HI) del Rock-Eval para kerógenos inmaduros tipo II y IIS.

Enfoque2: Recurriendo a un experimento de HP a 355°C por 72 horas, asumiendo que este produce la máxima cantidad de aceite expulsado.

Estos dos enfoques muestran máximas cantidades de aceite expulsado diferentes como se observa en la **Tabla 15**:

Tabla 15. Comparación de los resultados de los dos enfoques utilizados para hallar la máxima cantidad de aceite expulsado por la roca fuente GUINA-HP-02.

MUESTRA	HI	Máxima cantidad [mgHC/gTOC]		Aceite expulsado A 330°C/72 h [mgHC/gTOC]
		HI vs HP*	355°C/72 h	
GUINA HP-02	357	176,0	84,28	54,7410518

Fuente: Autora del Proyecto

Usando el máximo rendimiento de aceite expulsado hallado por cada uno de los enfoques, la fracción de la reacción (X) es determinada para la Formación Chipaque a 330°C por 72h. Los resultados de esta fracción, fueron aplicados a la ecuación 7 para calcular la constante de reacción a 330°C ($K_{330^{\circ}\text{C}}$). A su vez, los valores de esta constante, fueron aplicados a las ecuaciones 8 y 9 para determinar la E_a y A_o (Ver detalle en el capítulo I, Sección 1.3.1). A continuación en la **Tabla 16**, se presentan los resultados de los parámetros cinéticos obtenidos, haciendo uso de los dos enfoques mencionados.

Tabla 16. Resultados de los parámetros cinéticos a partir del método 1, el cual involucra dos enfoques diferentes para hallar la máxima cantidad de aceite expulsado.

ENFOQUES	Máxima cantidad de aceite expulsado en la muestra GUINA-HP-02		$K_{330^{\circ}\text{C}}$ [1/h]	E_a ** [Kcal/mol]	A_o .*** h^{-1}
	[mgHC/gTOC]	X*			
Enfoque 1*	176,0003	0,3110282	0,00517437	55,0492588	4,6501E+17
Enfoque 2	84,2803878	0,6495112	0,01456148	42,56038	3,8903E+13

X- Fracción de la reacción; K-Constante de reacción;*-Calculada en base a la máxima cantidad de aceite expulsado determinada por la ecuación 6; **- Calculada usando la máxima cantidad determinada por la ecuación 8; ***-Calculada usando la ecuación 9.

Fuente: Autora del Proyecto

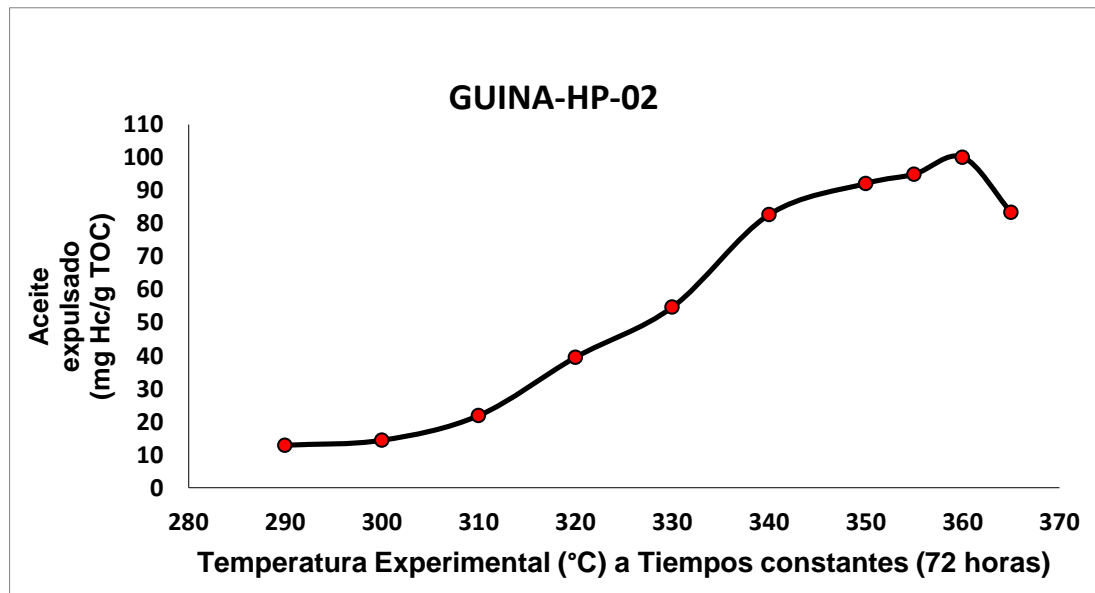
4.3.2 Método 2. Determinación De Los Parámetros Cinéticos Basado En Dos Set de Experimentos De Hidropirólisis (Corridas de Temperaturas y Corridas de Tiempos). La **figura 18**, muestra la curva de aceite inmiscible generado durante la corrida de temperaturas por 72 horas. Las cantidades de aceite inmiscible generado durante todos los experimentos, con sus respectivas condiciones se pueden observar en la **Tabla 17**. La máxima cantidad de aceite generado determinado durante estos experimentos, fue de 100,138 mg de HC/g de TOC a 360°C por 72 horas.

Tabla 17. Condiciones empleadas en la corrida de Temperaturas durante los experimentos de hidropirólisis, cantidades de aceite inmiscible, y fracción decimal de la reacción para la roca fuente de la Formación Chipaque en la sección de GUINA, Belén-Boyacá.

Tipo de experimento y numero de corrida	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Aceite expulsado (mg Hc/g TOC)	Fracción de la reacción (X)
Corrida de Temperaturas				
GUINA HP-02-III	290	72	12,910144	0,1289241
GUINA HP-02-IV	300	72	14,419037	0,143992306
GUINA HP-02-V	310	72	21,925771	0,218956537
GUINA HP-02-VII	320	72	39,556578	0,395022422
GUINA HP-02-I	330	72	54,741052	0,54665858
GUINA HP-02-VIII	340	72	82,776524	0,826628197
GUINA HP-02-IX	350	72	92,182818	0,920561934
GUINA HP-02-XIII	355	72	95,007622	0,94877117
GUINA HP-02-XII	360	72	100,13755	1
GUINA HP-02-XIV	365	72	83,40848	0,832939077

Fuente: Autora del Proyecto

Figura 18. Curva de aceite inmiscible generado durante experimentos de hidropirólisis, para alícuotas de la Formación Chipaque en la sección de GUINA en Belén-Boyacá, a diferentes temperaturas y tiempos fijos de 72 horas. La máxima generación de aceite para esta roca fuente ocurrió a 360°C por 72 horas.



Fuente: Autora del Proyecto

Con el aceite recuperado en cada experimento durante la corrida de tiempos, con el máximo aceite inmiscible generado durante la corrida de temperaturas, se halló la fracción de aceite expulsado generado (X) **Tabla 18**. Los valores de esta función son recalculados como una función de primer orden (Ecuación 7, sección 1.3.1), y graficados contra sus tiempos experimentales para determinar si una función de primer orden describe adecuadamente la constante de velocidad.

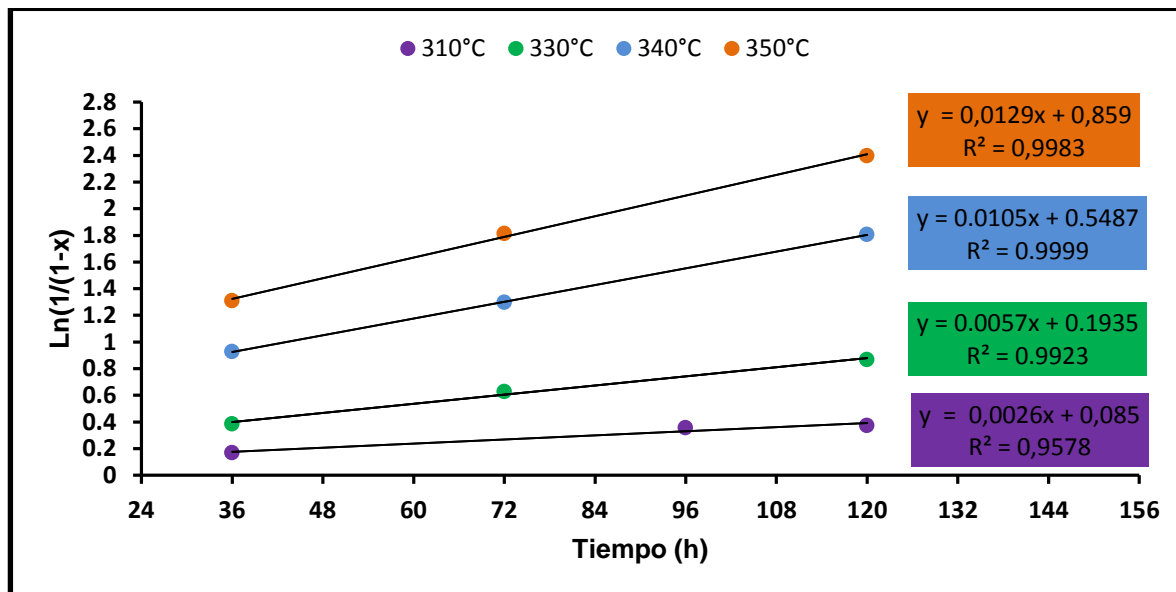
En la **Figura 19** la constante de velocidad (K) para cada temperatura fue calculada y efectivamente se confirma que los datos de la **Tabla 18**, describen adecuadamente una función de primer orden. El valor de estas constantes se muestran en la **Tabla 19**.

Tabla 18. Condiciones empleadas en la corrida de tiempos durante los experimentos de hidropirólisis, cantidades de aceite inmisible, fracción decimal de la reacción y $\ln(1/(1-x))$ para la roca fuente de la Formación Chipaque en la sección de GUINA en Belén-Boyacá.

Tipo de experimento y numero de corrida	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Aceite expulsado (mg Hc/g TOC)	Fracción de la reacción (X)	$\ln(1/(1-x))$
Corrida de Tiempos					
GUINA HP-02-X	310	36	15,61	0,16	0,17
GUINA HP-02-VI	310	120	31,15	0,31	0,37
GUINA HP-02-VIII	310	96	29,99	0,30	0,36
GUINA HP-02-XV	330	36	32,01	0,32	0,39
GUINA HP-02-XIX	330	72	46,75	0,47	0,63
GUINA HP-02-XXI	330	120	58,11	0,58	0,87
GUINA HP-02-XVIII	340	36	60,57	0,60	0,93
GUINA HP-02-XX	340	72	72,78	0,73	1,30
GUINA HP-02-XXIII	340	120	83,70	0,84	1,81
GUINA HP-02-XXV	350	36	73,11	0,73	1,31
GUINA HP-02-XXVI	350	72	83,83	0,84	1,82
GUINA HP-02-XXIV	350	120	91,04	0,91	2,40

Fuente: Autora del Proyecto

Figura 19: Gráfica de la función de velocidad de primer orden vs el Tiempo a determinadas temperaturas de la Formación Chipaque, sección de Guina en Belén Boyacá.



Fuente: Autora del Proyecto

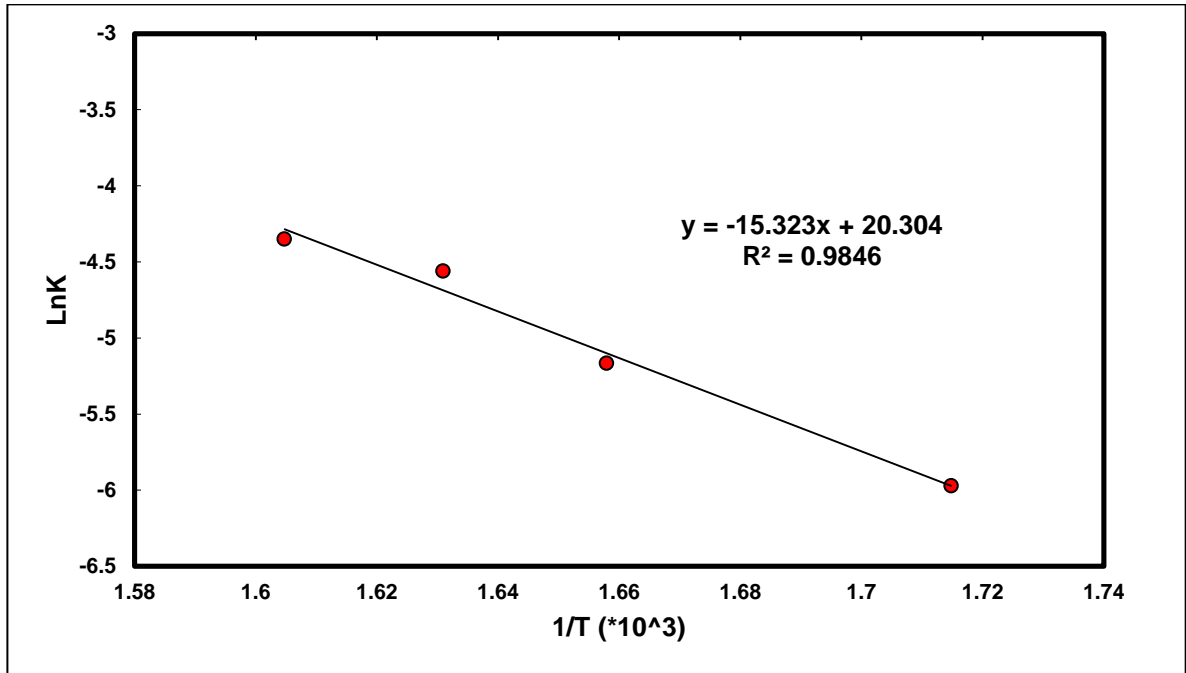
Tabla 19: Valor de la constante K, LnK y 1/T, para cada temperatura experimental de la Formación Chipaque, sección de Guina en Belén Boyacá.

Temperatura (°C)	Constante de reacción (K)	1/T	Ln(k)
310	2,55192E-03	0,001714825	-5,970908884
330	5,71033E-03	0,001657962	-5,16547772
340	1,04701E-02	0,001630922	-4,559235586
350	1,29229E-02	0,00160475	-4,348751038

Fuente: Autora del Proyecto

Con el valor de las constantes de reacción se calculó el Ln(k) y se graficó vs el recíproco de su temperatura (1/T), como se muestra en la **Figura 20**. La temperatura es dada en grados kelvin.

Figura 20: Gráfica del LnK vs 1/T para el aceite inmiscible generado por la hidropirólisis en muestras de la Formación Chipaque, sección de Guina en Belén Boyacá.



Fuente: Autora del Proyecto

A partir de la anterior gráfica, se determinó la pendiente (m) y el intercepto en y (b), para estimar los parámetros cinéticos; la energía de activación (Ea) y el factor de frecuencia (Ao), como se observa en la **tabla 20**.

Tabla 20: Valores de los parámetros cinéticos (Ea y Ao) para la Formación Chipaque, sección de Guina en Belén Boyacá.

Método 2	Ea (Kcal/mol)	30,43162004
	Ao (h⁻¹)	6,58E+08

Fuente: Autora del Proyecto

4.3.3 Método 3 Adicional. Determinación de los parámetros cinéticos a partir de dos experimentos de hidropirólisis (360°C y 330°C): Este método se

establece con base al Método 1-Enfoque 2 (Capítulo I, sección 1.3.1), recurriendo a dos experimentos de hidropirólisis, uno de 330°C*72 horas y otro de 360°C*72h, el cual se selecciona a partir de los resultados del Método 2, en donde a esta temperatura, se encontró la máxima cantidad de aceite inmisible expulsado y no a 355°C como se menciona en Wieclaw et al (2010). Los resultados se presentan a continuación en la **tabla 21**:

Tabla 21. Resultados de los parámetros cinéticos hallados aplicando el Método 3 adicional.

Método 3	Máxima de aceite expulsado a 360°C/72 h[mgHC/gTOC]	Aceite expulsado A 330°C/72 h [mgHC/gTOC]	X	K330°C [1/h]	Ea * [Kcal/mol]	Ao.** h ⁻¹]
GUINA HP-02	100,138	54,7410518	0,54	0,010	45,95	5,0092E+14

X- Fracción de la reacción; K-Constante de reacción;*- Calculada usando la máxima cantidad determinada por la ecuación 8; **-Calculada usando la ecuación 9.

Fuente: Autora del Proyecto

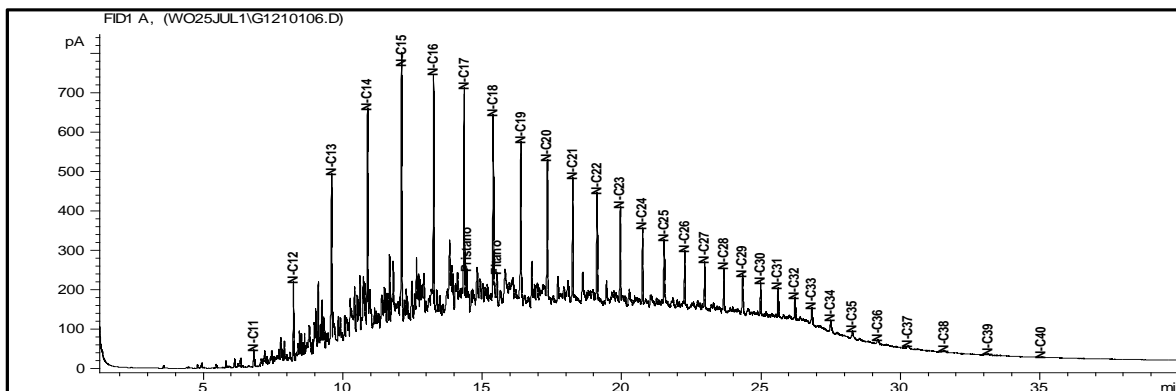
Finalmente los datos de los parámetros cinéticos, Energía de Activación (Ea) y Factor de Frecuencia (Ao), fueron empleados como datos de entrada en el modelado de la cuenca de la cordillera oriental de Colombia.

4.4 ANALISIS WHOLE OIL POR CROMATOGRAFIA DE GASES.

Este análisis no hace parte del alcance de este proyecto, sin embargo se llevó a cabo para reforzar los datos de petrografía orgánica, de donde se deduce el ambiente de depositación de la muestra de estudio.

Los datos de la cromatografía de gas, han sido interpretados a base de patrones de distribución de la relación Pristano/Fitano y Pristano/C17 como se muestra a continuación en la **Figura 21 y Tabla 22**:

Figura 21. Muestra la relación Pristano/Fitano y Pristano/C17 en la roca GUINA-HP-02.



Fuente: Autora del Proyecto

Tabla 22. Muestra las relaciones de los componentes Pristano, Fitano, Pristano/Fitano, Pristano/C17, y Pristano/C18 encontrados en la roca GUINA-HP-02.

WGC Relations	Area	Height	Area ppm	Height ppm
Pristane	130,979	70,690	4,686	5,276
Phytane	167,444	74,111	6,043	6,455
Pristane/Phytane	0,782	0,954	0,776	0,817
Pristane/nC ₁₇	0,127	0,135	0,123	0,122
Phytane/nC ₁₈	0,183	0,157	0,184	0,168

Fuente: Autora del Proyecto

4.5 ANALISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) PARA LA MUESTRA GUINA-HP-02.

Las alícuotas de la muestra GUINA-HP-02 seleccionadas teniendo en cuenta las diferentes etapas de generación y expulsión de los hidrocarburos durante los experimentos de hidropirólisis en la corrida de temperaturas, presentan como componentes principales Cuarzo y Minerales arcillosos. Los Minerales arcillosos se encuentran entre el 28% y 42% en peso, mientras el Cuarzo representa contenidos entre el 53% y 64% en peso aproximadamente (**Tabla 23, Figura 22**).

A nivel de la fracción menor de 2 micras, se caracterizaron los Minerales arcillosos, los cuales representan contenidos entre el 57% y 74% en peso de esta fracción. Básicamente estos minerales arcillosos representan contenidos similares, entre el 20% y 25% en peso. Sin embargo en la muestra **DESPUES HP 365°C/72 HORAS**, el interestratificado representa el mineral arcilloso mayoritario con contenidos del 31% en peso aproximadamente; mientras en la muestra **DESPUES HP 330°C/72 HORAS** el mineral predominante es la Illita con contenidos del 31% en peso aproximadamente (**Tabla 24, Figura23**).

Para resaltar, los difractogramas obtenidos de las rocas después de aplicar temperatura de 310°C a 365°C revelan a ángulos bajos, zona característica de los minerales arcillosos, bandas de muy baja intensidad en comparación con el difractograma obtenido de la roca inicial, posiblemente por pérdida de cristalinidad de los minerales presentes en esta zona, ángulos bajos, principalmente a nivel de Illitas e Interestratificados, lo cual es coherente con el leve incremento del material Interestratificados a medida que aumenta la temperatura. Este material Interestratificados corresponde básicamente a Illita alterada posiblemente por capas esmectíticas donde se estima que no superan el 20% dentro de este material. (**Anexo 2, Difractogramas N.1-5**).

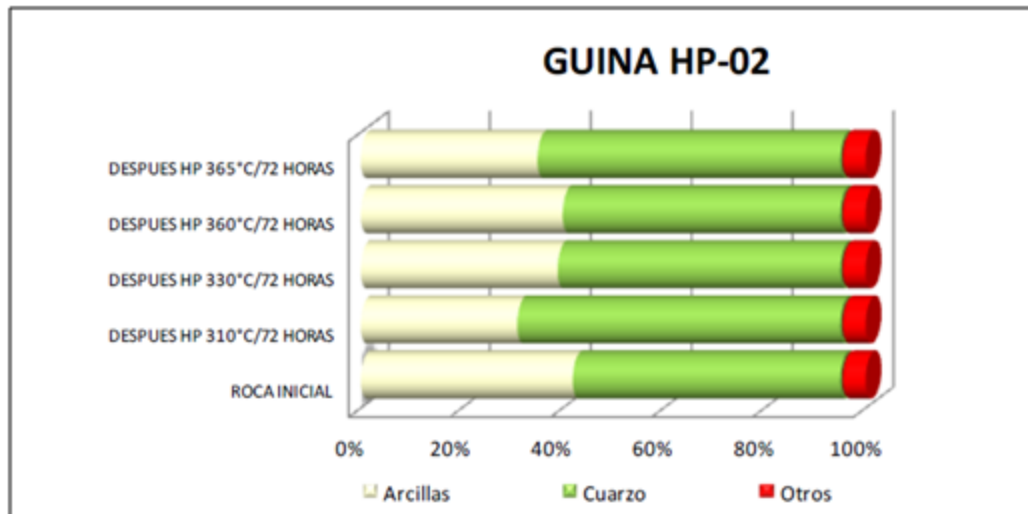
Adicionalmente se reveló la presencia de Cuarzo microcristalino, en contenidos que alcanzan el 43% en peso.

Tabla 23. Concentración Roca Total GUINA-HP-02

DESCRIPCIÓN	ARCILLAS	CUARZO	OTROS
	%Peso	%Peso	%Peso
ROCA INICIAL	42	53	<5
DESPUES HP 310°C/72 HORAS	31	64	<5
DESPUES HP 330°C/72 HORAS	39	56	<5
DESPUES HP 360°C/72 HORAS	40	55	<5
DESPUES HP 365°C/72 HORAS	35	60	<5

Fuente: Autora del Proyecto

Figura 22. Composición Roca Total GUINA-HP-02



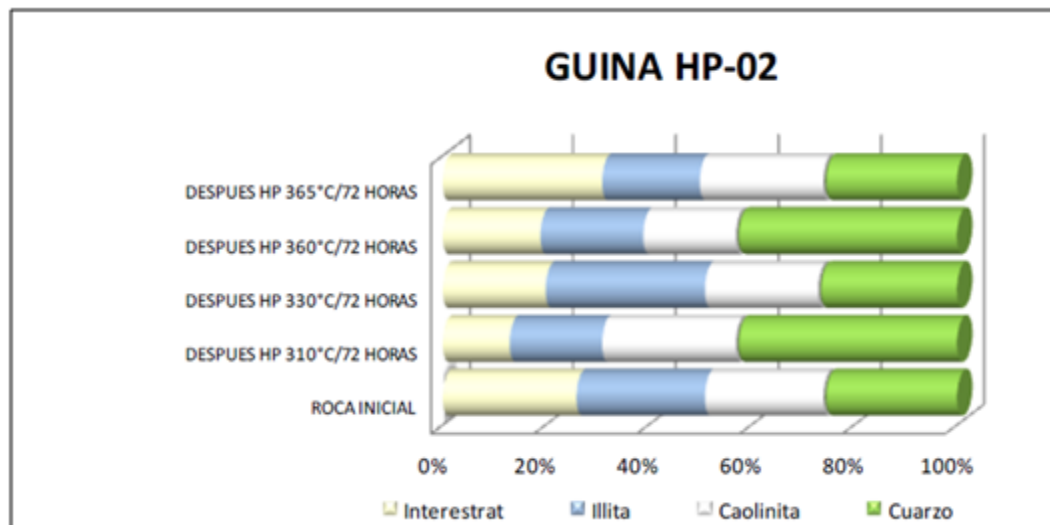
Fuente: Autora del Proyecto

Tabla24. Concentración Fracción menor 2 micrasGUINA-HP-02

DESCRIPCIÓN	ARCILLAS			CUARZO
	Interestratificado %Peso	Illita %Peso	Caolinita %Peso	%Peso
ROCA INICIAL	26	25	23	26
DESPUES HP 310°C/72 HORAS	13	18	26	43
DESPUES HP 330°C/72 HORAS	20	31	22	27
DESPUES HP 360°C/72 HORAS	19	20	18	43
DESPUES HP 365°C/72 HORAS	31	19	24	26

Fuente: Autora del Proyecto

Figura 23. Composición Fracción menor 2 micrasGUINA-HP-02



Fuente: Autora del Proyecto

4.6 ANALISIS DE ESPECTROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM) PARA LA MUESTRA GUINA-HP-02.

A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de los análisis de SEM realizados a cada una de las alícuotas de la muestra GUINA-HP-02 que fueron sometidas a diferentes estados de madurez térmica (Roca inicial, 310, 330, 360 y 365°C) (Ver capítulo III). Los resultados de los análisis se muestran en el **Anexo 3**, en donde se presentan las fotografías y espectros composicionales de cada una de las alícuotas.

GUINA-HP-02 Roca Inicial: Muestra con morfología no definida, en la cual se observan dos zonas una porosa y otra lisa. Ambas zonas presentan porosidad una en mayor proporción que la otra donde se diferencian por el tamaño de los poros; en la zona porosa presenta tamaños de poros que van entre 263,5nm-7,2µm; y en la zona lisa poros más pequeños, con anchos entre 220nm-1,3µm; es común la presencia de microfracturas con anchos aproximados a 450nm. Puntualmente se detallan poros rectangulares (con anchos aproximados de 6µm). Como arcillas se encuentra: Zonas con mineral arcilloso, con contenido de silicio, aluminio, potasio, hierro con morfología en láminas, muy similar a la illita; y Caolinita en láminas sueltas y librillos. Es frecuente la presencia de fragmentos de cuarzo y cuarzo microcristalino, Organoporos (en donde el material orgánico se encuentra depositado en forma de esponja) con poros de tamaño a escala nanométrica (aproximadamente 542nm), y zonas impregnadas de material orgánico. Adicional hay: Arcilla laminar, minerales con contenido de zinc, cobre; mineral con contenido de aluminio, silicio, oxígeno, fosforo.

GUINA-HP-02 DESPUES HP 310°C/72 HORAS: Muestra de apariencia laminar que no presentan un orden preferencial, con frecuente presencia de poros (412nm-17,72µm) y algunas microfracturas con anchos entre 230nm-5,3µm. De manera general en su composición presenta silicio, aluminio, carbono, potasio,

hierro, fósforo, azufre. Como mineral arcilloso se encuentra presente: caolinita (suelta y en librillos) y arcilla con morfología en láminas onduladas y contenido de silicio, aluminio, potasio, titanio, hierro. Organoporo (diámetro aproximado 36,1µm) en donde la materia orgánica se encuentra dispuesta en laminas compactas, con poros entre 941nm-1,5µm. Zonas impregnadas de material orgánico. Frecuente presencia de Cuarzo microcristalino. Adicionalmente se encontró: Material sin morfología definida, con contenido de silicio, aluminio, oxígeno, fósforo, azufre, hierro, calcio, titanio y Sulfuro de hierro.

GUINA-HP-02 DESPUES HP 330°C/72 HORAS: En la muestra se observa una textura con frecuentes burbujas (apariencia de colmena), poros con tamaños entre 420nm-74,3µm; y microfracturas con anchos entre 560nm-2,3µm. Como arcillas se encontraron: Caolinita (en láminas sueltas y librillos), Arcilla con morfología en láminas onduladas y contenido de silicio, aluminio, potasio, hierro (Posible illita). Organoporo (con el material orgánico depositado de manera compacta) sin poros detectables por esta técnica, Zonas impregnadas de material orgánico, Cuarzo microcristalino y Sulfuro de hierro.

GUINA-HP-02 DESPUES HP 360°C/72 HORAS: La muestra presenta una apariencia compacta y frecuentes poros (con anchos entre 571nm-72,5µm; y microfracturas con anchos entre 140nm-12,6µm. Como arcillas se encuentran: mineral arcilloso de aspecto laminar ondulado, con contenido de silicio, aluminio, potasio, hierro (posible illita); Caolinita como láminas sueltas y en librillos. Organoporos (ancho aproximado 32,6µm) el material orgánico depositado es compacto. Zonas impregnadas de material orgánico, Frecuente presencia de Cuarzo microcristalino, Material con contenido de silicio, zirconio, aluminio, oxígeno; y sulfuro de hierro como cristales.

GUINA-HP-02 DESPUES HP 365°C/72 HORAS: La muestra presenta una apariencia compacta con frecuente presencia de poros (con tamaños entre

871nm-141 μ m), en algunas zonas se encuentran poros y/o espacios rectangulares (con ancho aproximado de 25,7 μ m); y microfracturas (con anchos entre 789nm-5,4 μ m). Como arcillas se encuentra: caolinita (en láminas sueltas y librillos); material arcilloso con morfología de laminas onduladas y contenido de silicio, aluminio, potasio, hierro (posible illita), Organoporo en el cual el material orgánico se ve depositado de manera compacta, y Frecuente Cuarzo microcristalino. Adicional: Mineral con contenido de azufre, hierro, cobre; Partículas dispersas e inmersas en el mineral arcilloso, con contenido de aluminio, silicio, potasio, titanio, hierro; sulfuro de hierro.

4.7 MODELAMIENTO 1D DE GENERACIÓN PARA LA FORMACIÓN CHIPAQUE.

Los modelos 1D de generación fueron construidos con datos de entrada hipotéticos, fijos para cada una de las cinéticas determinadas a partir de los tres métodos mencionados anteriormente, con el fin de comparar el timing y volumen de la generación del petróleo en la Formación Chipaque. En la **tabla 25** se observan los datos de entrada establecidos para el desarrollo del modelo, en donde a las unidades estratigráficas denominadas como FM1-FM9 se les dieron valores de tope y base, espesor, edad de depositación, y litología. La unidad generadora en este modelo es la denominada FM8, a la cual fueron asignados los datos geoquímicos y cinéticos reales de la Formación Chipaque establecidos en este estudio.

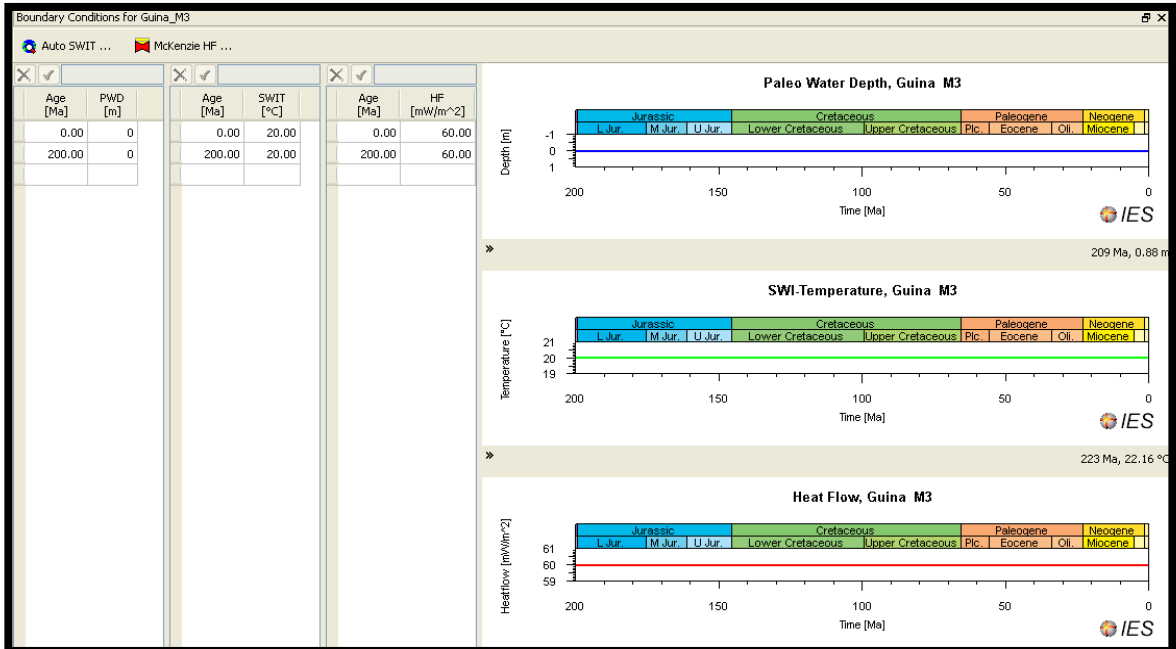
Tabla 25. Ejemplo de los datos de entrada hipotéticos establecidos para la simulación 1D en petromod.

Layer	Top [m]	Base [m]	Thick. [m]	Eroded [m]	Depo. from [Ma]	Depo. to [Ma]	Eroded from [Ma]	Eroded to [Ma]	Lithology	PSE	TOC [%]	Kinetic	HI [mgHC/gTOC]
FM1	0	2000	2000		5.00	0.00			Conglomerate (typical)				
FM2	2000	4000	2000		15.00	5.00			Shale (typical)				
FM3	4000	6000	2000		30.00	15.00			Sandstone (typical)				
FM4	6000	8000	2000		40.00	30.00			Shale (typical)				
FM5	8000	10000	2000		50.00	40.00			Sandstone (typical)				
FM6	10000	12000	2000		60.00	50.00			Shale (typical)				
FM7	12000	14000	2000		80.00	60.00			Sandstone (typical)				
FM8	14000	16000	2000		100.00	80.00			Shale (organic rich, typical)		5.00	Guina_M3	363.00
FM9	16000	17000	1000		150.00	100.00			Granite (150 Ma old)				
						150.00							

Fuente: Autora del Proyecto

Para la determinación del timing y volumen del petróleo, se necesita la calibración de las condiciones límite las cuales fueron asignadas usando los parámetros default del software; estas son: Paleowater Depth (PWD), Sediment Water Interface Temperature (SWIT) y Heat Flow History (HF) (**Ver Figura 24**).

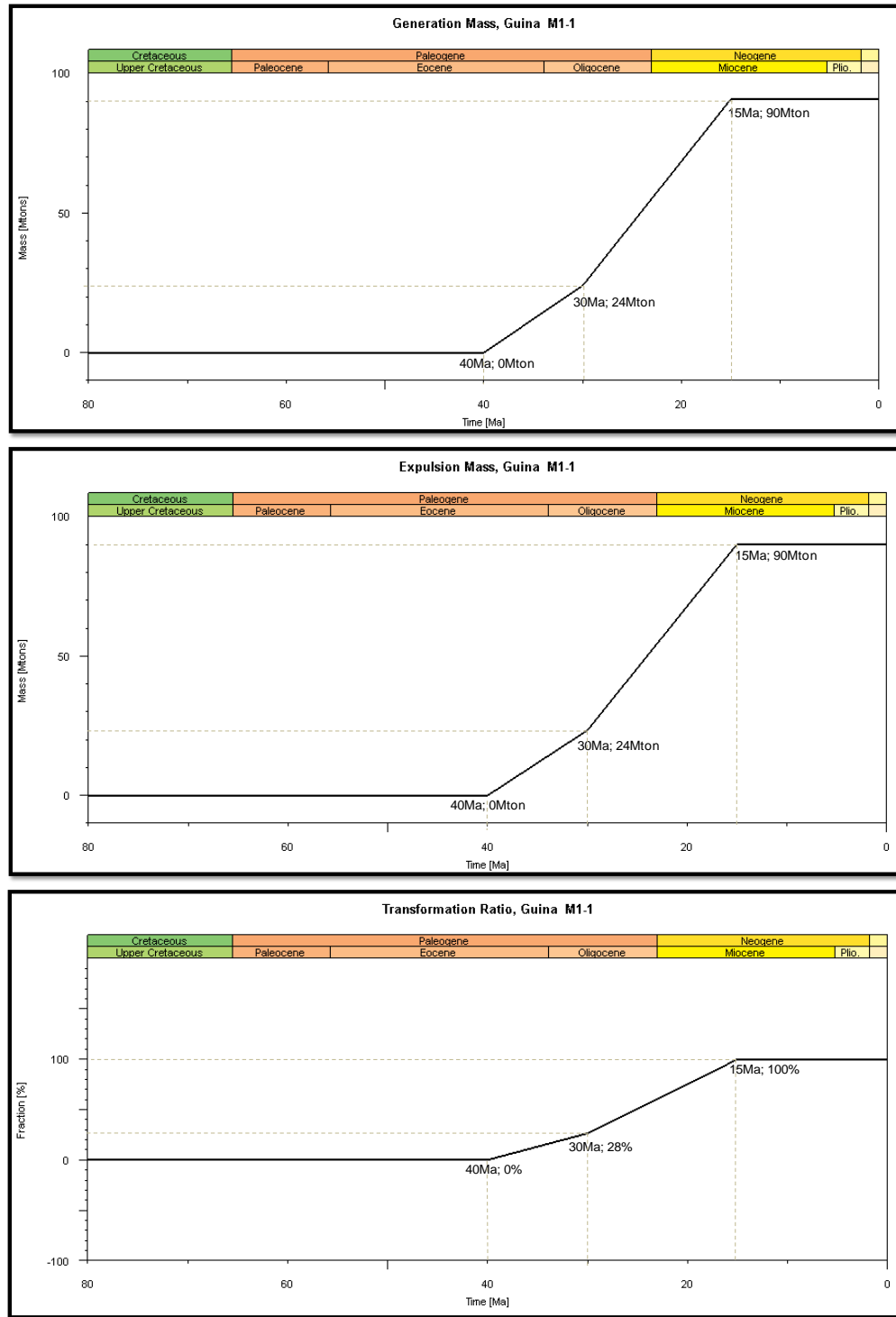
Figura 24. Condiciones límite establecidas por default a cada unidad.



Fuente: Autora del Proyecto

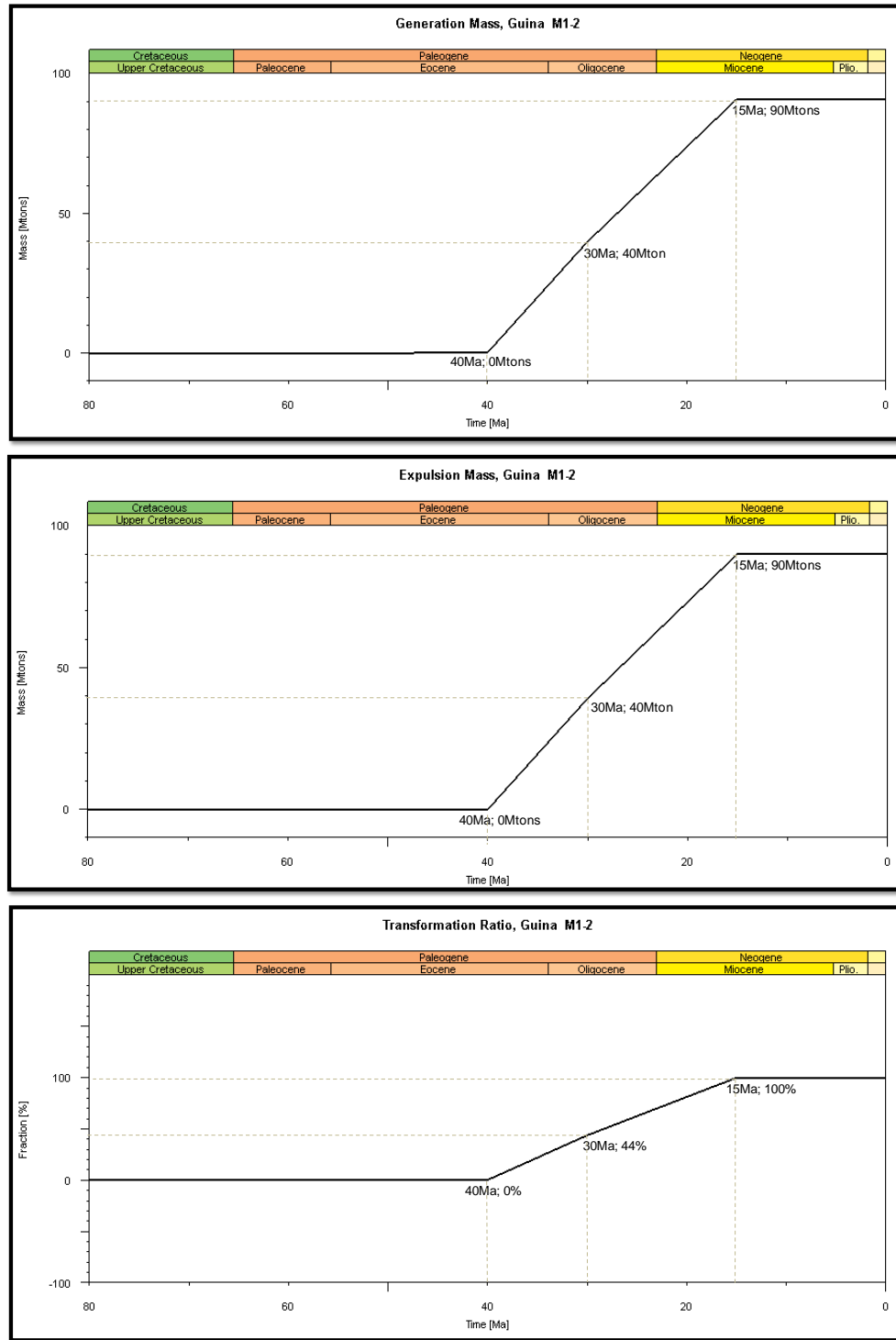
Los perfiles de generación, expulsión y tasa de transformación creados en el modelo 1D, se muestran a continuación para cada una de las cinéticas establecidas en este proyecto, las cuales fueron denominadas como: Guina M1-1 para la cinética generada a partir del Método1-enfoque1(**Figura 25**); Guina M1-2 para la cinética del método1-Enfoque2 (**Figura 26**); Guina M2 para la cinética del Método2 (**Figura 27**) y por último Guina M3 para la cinética del Método3 (**Figura 28**).

Figura 25. Perfiles de generación (a), expulsión (b) y tasa de transformación (c) para la cinética de Guina M1-1.



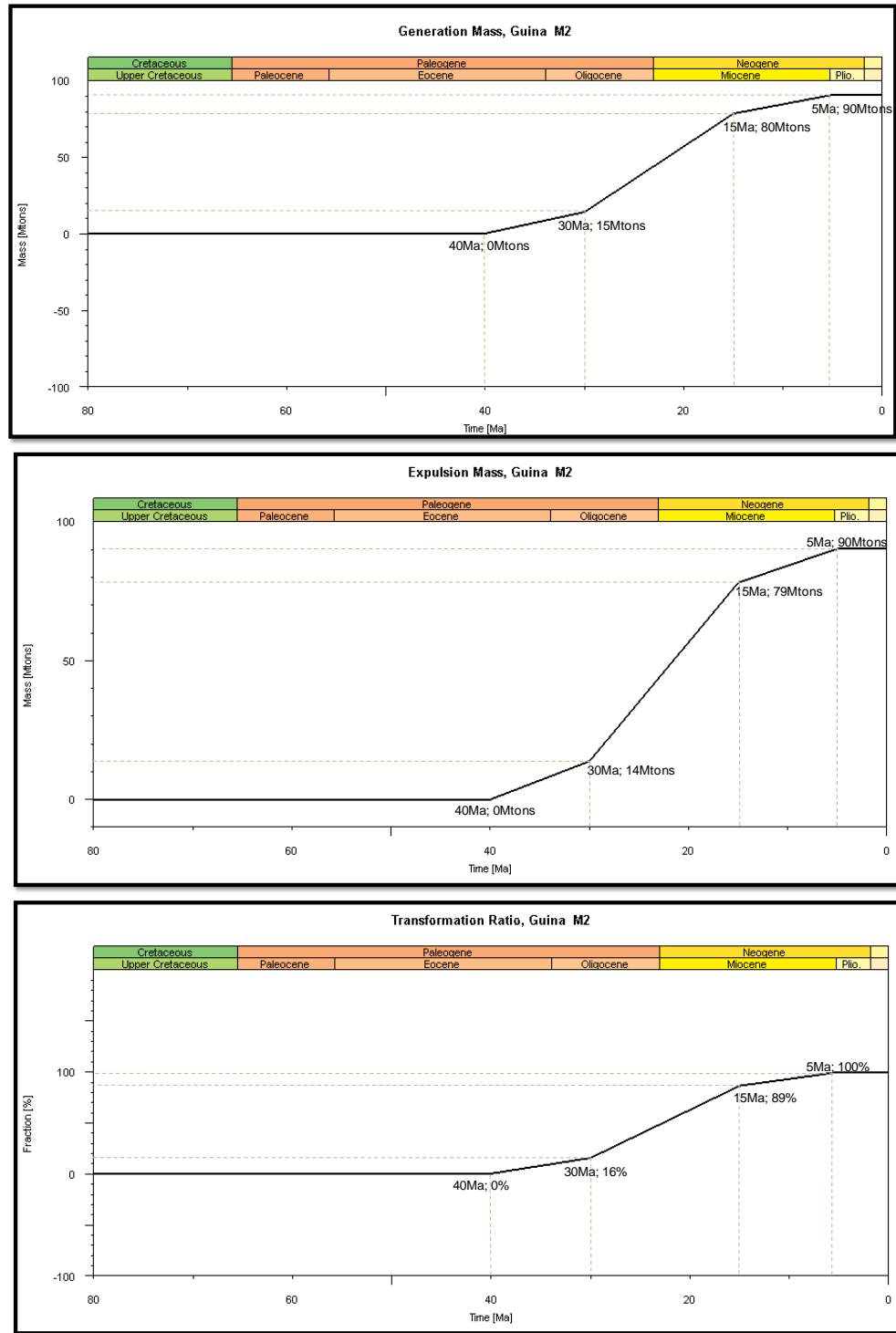
Fuente: Autora del Proyecto

Figura 26. Perfiles de generación (a), expulsión (b) y tasa de transformación (c) para la cinética de Guina M1-2.



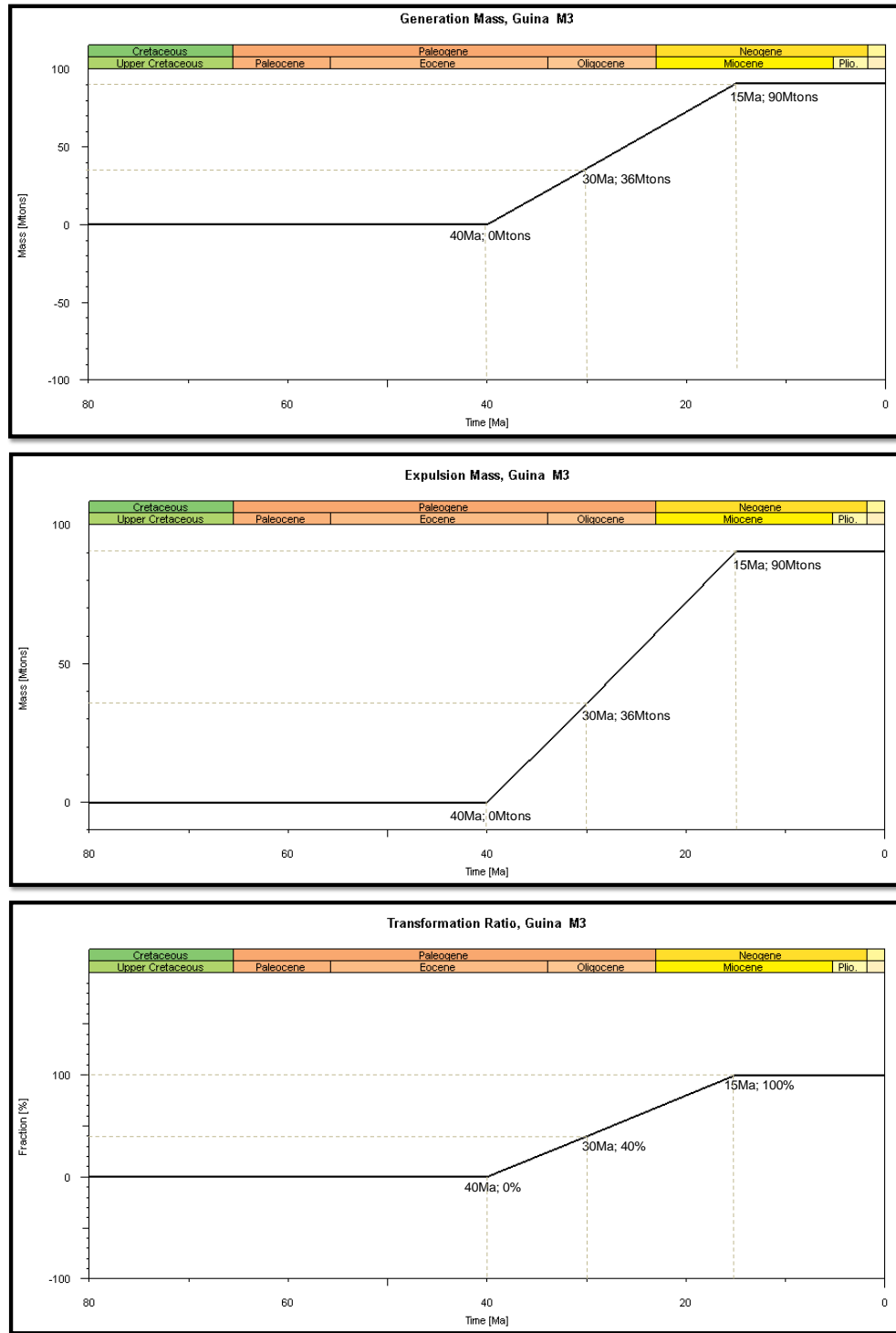
Fuente: Autora del Proyecto

Figura 27. Perfiles de generación (a), expulsión (b) y tasa de transformación (c) para la cinética de Guina M2.



Fuente: Autora del Proyecto

Figura 28. Perfiles de generación (a), expulsión (b) y tasa de transformación (c) para la cinética de Guina M3.



Fuente: Autora del Proyecto

5. DISCUSION DE RESULTADOS

La materia orgánica es muy sensible a la acción de la temperatura, provocando en ella una serie de transformaciones claves para determinar su grado de evolución (García et al, 1993). Los resultados de los diferentes análisis petrográficos, geoquímicos, morfológicos y composicionales, permitieron evaluar el comportamiento de la materia orgánica y mineral de la roca GUINA-HP-02, a través de los diferentes estados de madurez térmica a la que fue sometida.

Según el contenido de tektosilicatos (Cuarzo, cristobalita, tridimita, opalo, feldespatos y zeolitas) y filosilicatos (Minerales arcilla y micas) de la muestra GUINA-HP-02, esta es catalogada como **Argillaceous Claystone** de acuerdo a la clasificación de Lewan (1978).

5.1 EVALUACIÓN DE LA CANTIDAD CALIDAD Y MADUREZ TERMAL DE LA MATARIA ORGÁNICA CONTENIDA EN LA MUESTRA GUINA-HP-02.

Parámetros de cantidad calidad y madurez termal de la muestra inicial GUINA-HP-02:

Según el Diagrama Triangular FLVI (Leythaeuser et al. 1980.), el cual muestra el contenido de inertita (5%), liptinitas (95%), y vitrinitas (0%) (**Anexo 1**), el kerógeno contenido en la muestra es de tipo I. Sin embargo, los diagramas HI (mgHC/gCOT) vs Índice de Oxígeno (mgCO₂/gCOT), HI (mgHC/gCOT) vs EI T_{máx}, sugieren que la muestra GUINA-HP-02 contiene kerógeno tipo II, propenso a generar aceite y gas. Este tipo de materia orgánica es amorfa (MOA) y corresponde a partículas de plataforma, según lo indica la presencia de algas

marinas (Dinoflagelados); además, según Tyson (1995), la materia orgánica amorfa pertenece a kerógeno tipo II. El anterior análisis pudo ser correlacionado con los resultados de la cromatografía de gases (WO, Capítulo III, sección 3.2) en donde la relación Pristano/Fitano en la muestra es <1 (0,817ppm) y la relación Pristano/C17 es $<0,5$ (0,122 ppm); lo cual sugiere que la materia orgánica de la roca es de origen marina, depositada en un ambiente fuertemente reductor.

La madurez térmica de la materia orgánica, según los valores de alteración termal (TAI) entre 2,5 y 2,7 y los valores del $T_{\text{máx}}$ (<435), indican que la muestra GUINA-HP-02 se encuentra inmadura, o entrando a la etapa de madurez temprana (**tabla 5**, Capítulo III).

Parámetros de cantidad calidad y madurez termal de las diferentes alícuotas:

La cantidad de materia orgánica presente en la roca, es un parámetro importante en la generación del petróleo. Como se evidencia en las **Tablas 11-14 (Capítulo IV)**, a medida que aumenta la temperatura y el tiempo en los diferentes experimentos de hidropirólisis, el TOC disminuye, (entre 4,11% y 24%), alcanzando la conversión máxima de tan solo 24% a una temperatura de 360°C por 72 horas en la corrida de temperaturas, a la cual se estableció el máximo de expulsión de aceite y en la corrida de tiempos disminuye, entre 8,4 y 27,10% (Este porcentaje de transformación se realizó siguiendo el procedimiento presentado por Lewan y Roy(2011). Esta transformación no es significativa a pesar del rango amplio de temperaturas utilizadas en los experimentos (290°C a 365°C), alcanzando un valor máximo de $T_{\text{máx}}$ de 472°C en el experimento de 365°C el cual corresponde a un estado de sobremadurez termal según (**Tabla 5, Capítulo III**).

La tendencia del parámetro índice de hidrógeno (HI, mgS₂/TOC), permite reconocer que a pesar de que la transformación de la materia orgánica es baja, el

HI disminuye notablemente a medida que se incrementa el estrés térmico; esto sugiere que el potencial de generación de petróleo se está perdiendo de manera proporcional al aumento del estrés térmico, pasando de 318 a 82mgS₂/TOC en la corrida de temperaturas y de 348 a 99mgS₂/TOC en la corrida de tiempos.

Los hidrocarburos presentes representados en el parámetro S1 (mgHC/g de TOC) muestran una tendencia creciente después de que las alícuotas fueron sometidas a estrés térmico, variando entre 0.1 a 1.1 mg HC/g roca inicial en la corrida de temperaturas y entre 0,2 a 1.12 mg HC/g roca inicial en la corrida de tiempos; sin embargo esta tendencia no es significativa, comparada con la tendencia decreciente del componente S2, el cual muestra unavariación en su transformación a partir de los 330°C en los diferentes tiempos, y reduciéndose en gran medida, dejando en la roca un potencial que varía de muy bueno a aceptable a medida que se va incrementando el estrés térmico. Este parámetro varía entre 19,55 a 3,5 mg HC/g roca inicial en la corrida de temperaturas y entre 16,8 a 4,2 mg HC/g roca inicial en la corrida de tiempos (**Ver Tabla 6, sección 3.1.3**).

Lo mencionado anteriormente sugiere que una parte de la materia orgánica en la roca es de tipo no reactivo (Ver Capítulo I, sección 1.1), debido a que sigue quedando un porcentaje de materia orgánica muy bueno en la roca, sin embargo los parámetros S₁, S₂ y HI, indican que el potencial inicial que tenía la muestra fue transformándose en gran medida al alcanzar las temperaturas más altas.

La tendencia creciente del índice de madurez térmica T_{máx} (°C), permite enmarcar al conjunto de alícuotas de roca pirolizada en el área limítrofe, entre la zona inmadura y la de generación de petróleo, alrededor de la denominada “ventana de petróleo” comenzando en 50°C y finalizando en 150°C según Tissot y Welte (1984); en donde según los experimentos de hidropirólisis en este proyecto comienza en 290°C (T_{máx}, 438°C) y finaliza en 365°C (T_{máx}, 472°C). El oxígeno se redujo casi en su totalidad y sus valores se mantuvieron constantes durante los

diferentes estados de madurez térmica, evidenciando la independencia a la variación de la temperatura en los diferentes experimentos.

En cuanto a la variación morfológica de la materia orgánica y mineral analizada en las 5 muestras seleccionadas (Capítulo III), los análisis de SEM, muestran que la materia orgánica observada, varió en su morfología a través de los diferentes estados de madurez térmica (Roca inicial, 310, 330, 360 y 365°C) desde una apariencia inicial esponjosa y disgregada a laminar compacta, hasta tornarse completamente compacta contenida en los poros de la roca. La porosidad en las diferentes alícuotas de roca, manifiesta un incremento a medida que aumenta el estrés térmico, encontrándose poros en forma rectangular, lo cual indica que hubo cierta interconexión de los mismos; de donde se puede inferir que la muestra es permeable sectorialmente. Lo anterior, evidencia una transformación inconclusa de la materia orgánica, lo cual permite establecer que a pesar de la influencia de la caolinita como reductora de la porosidad, se sigue manteniendo una microporosidad efectiva debido a que existe cierta permeabilidad entre los poros.

5.2 EVALUACIÓN DE LOS PARAMETROS CINÉTICOS (E_a kcal/mol y A_0 h⁻¹) OBTENIDOS POR LOS DIFERENTES MÉTODOS.

Los resultados de los parámetros cinéticos hallados a partir de los tres métodos utilizados (Capítulo IV, Sección 4.3), muestran una gran diferencia en sus valores (**Tabla 26**).

Tabla 26. Comparación de los parámetros cinéticos hallados por los tres métodos.

Parámetros cinéticos	Método 1		Método 2	Método 3 adicional
	Enfoque 1	Enfoque 2		
Ea (Kcal/mol)	55,04	42,56	30,43	45,95
Ao (h ⁻¹)	4,6501E+17	3,8903E+13	6,58E+08	5,0092E+14

Fuente: Autora del Proyecto

Los resultados de los parámetros cinéticos obtenidos en este proyecto por el Método 1-Enfoque2 y Método 2(**Tabla 26**), no coinciden con el rango estándar establecido en la literatura para el kerógeno tipo II (Ea entre 44 y 60 kcal/mol con un valor de Ao de $1,11 \cdot 10^{15} \text{S}^{-1}$ - Goncalves et al 2001.), mientras que los parámetros cinéticos hallados por el Método 1-Enfoque1 y el método 3 si entran en este rango. Sin embargo cabe aclarar que:

- El método 1, requiere la determinación de un máximo de aceite expulsado a partir de dos enfoques diferentes (Capítulo I, sección 1.3), en donde el primer enfoque, utiliza la correlación basada en el índice de hidrógeno (HI) y en la máxima generación de aceite mediante la ecuación 6 (Sección 1.3.1), y el segundo enfoque utiliza solo un experimento a 355°C*72h, según el cual, a esta temperatura se produce la máxima cantidad de aceite expulsado. Esta hipótesis, es imprecisa, debido a que Lewan y Ruble(2002) reportaron la máxima cantidad de aceite expulsado en una misma roca fuente a 360° por 72 y 96 horas; Lewan et al, (2006) a 360°C y 365°C por 72 horas. Para este estudio esta condición también niega esta hipótesis, debido a que se reportó el máximo a condiciones de 360°C por 72 horas. Por tal motivo se probó el método 1- enfoque 2 cambiando el experimento de 355°C por el de 360°C y al que se le llamó Método 3. En consecuencia el método 1 enfoque2, debería hacerse con la temperatura a la cual se dé el máximo de expulsión para cada roca fuente específica.

El primer enfoque del método 1 es más preciso que el enfoque 2 debido a que no todas las rocas fuente generan un máximo de aceite expulsado a la temperatura de 355°C. El método 3 se considera aceptable debido a que este utiliza el máximo de aceite expulsado real para cada roca fuente específica; sin embargo a pesar de esto, el hecho de utilizar solo dos experimentos y una correlación entre el HI y el Máximo de aceite expulsado (Ecuación 6) podría afectar la precisión de los resultados en los parámetros cinéticos.

- El método 2 utiliza un completo set de experimentos con múltiples corridas de temperaturas y tiempos, lo cual mejora significativamente la confiabilidad de los resultados (Wieclaw et al, 2010), sin embargo en este proyecto los valores de los parámetros cinéticos por este método no coinciden con el rango estándar establecido en la literatura para el kerógeno tipo II (E_a entre 44 y 60 kcal/mol con un valor de A_0 de $1,11 \cdot 10^{15} \text{S}^{-1}$ - Goncalves et al 2001.); debido a que las constantes de reacción obtenidas para 340°C y 350°C (**Tabla 19, Capítulo IV**) y determinadas a partir de la **Figura 18 (Capítulo IV)**, arrojaron valores más bajos comparados con las constantes de reacción características de este tipo de kerógeno a estas mismas temperaturas.

Las regresiones lineales de la gráfica no mostraron un aumento significativo entre los valores correspondientes a las temperaturas de 340°C y 350°C con respecto a las de 310°C y 330°C como está indicado en la literatura, pero debe resaltarse que cada una de las regresiones lineales presenta un coeficiente de correlación (R^2) adecuado, lo que indica que la cinética de generación describe una reacción de primer orden. En consecuencia estos valores pudieron verse afectados por las siguientes razones:

- 1) Cada roca generadora tiene características geoquímicas propias. La muestra de la Formación Chipaque, presenta diferencias significativas en sus parámetros geoquímicos, comparada con las rocas fuente analizadas y

documentadas en la literatura (**Tabla 27**). Tal es el caso del índice de hidrógeno (HI, indicador del potencial de generación de hidrocarburos) el cual es del orden de 363 mg de HC/ g TOC en la muestra de estudio, mientras que en las demás muestras listadas en la **tabla 27**, éste parámetro varía entre 531 y 962 mg de HC/g TOC. Así de esta manera los parámetros cinéticos de cada roca fuente son característicos y pueden variar según sus parámetros geoquímicos.

Tabla 27. Parámetros TOC y Rock-Eval de la muestra GUINA-HP-02 de la Formación Chipaque, y de muestras representativas de rocas fuente de talla mundial.

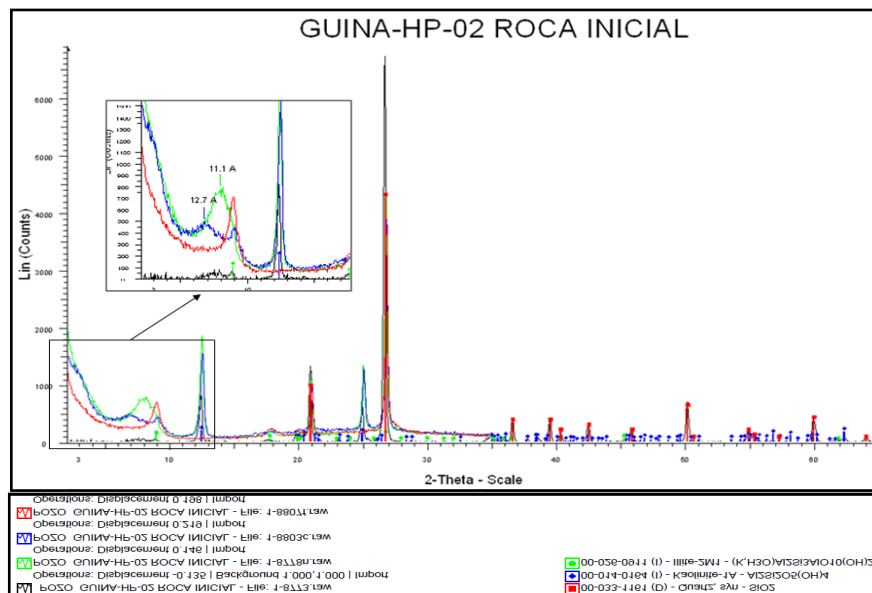
FUENTE	FORMACIÓN	TIPO DE KERÓGENO	TOC	HI	TMÁX	OI	Ea kcal/mol	Ao h ⁻¹
	Chipaque	II	5,01	363	432	40,04	30.4316	6.58E+8
Lewan and Ruble, 2002	Woodford	II	12,7	560	427	2	52.16	6.51E+16
Ruble, 2001	New Albany	II	14,34	604	425	17	59.63	1.36E+19
	Mahogany Shale	I?	15,23	962	438	27	68.7	1.650ma
Lewan et al,2006	Melinite	II	17,3	601	431	7	53.946	1.814E+17
Dieckmann, 2005	Green River	I	11	900	433	2	66,63	3.2002E+21

- 2) El contenido de azufre en la muestra es una variable que se debe tener en cuenta debido a que los kerógenos con altos contenidos de azufre orgánico tienen energías de activación más bajas que los kerógenos con bajos contenidos de azufre (Wieclaw et al, 2010). La muestra analizada mostró a través del análisis elemental estimado a partir del SEM, que contiene cierta cantidad de azufre total; sin embargo a través de esta técnica no se puede diferenciar entre el azufre inorgánico del orgánico; por tal razón es recomendable realizar un análisis elemental adicional, en donde se cuantifique la cantidad de azufre orgánico en la roca para así determinar si esta medida estaría afectando los parámetros cinéticos de la Formación Chipaque.

- 3) La cantidad de aceite inmiscible expulsado durante los experimentos de hidropirólisis a partir de rocas con contenidos de esmectita se reduce en un 80%, comparadas con las cantidades obtenidas a partir de rocas fuentes con ausencia de la misma, lo cual es atribuido a la retención del bitumen en los interestratificados de esmectita antes de la generación de aceite inmiscible, afectando la eficiencia de la expulsión del petróleo por la conversión de esmectita a illita previo a la generación del bitumen (Lewan, 1993).

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) junto con los análisis mineralógicos y composicionales del SEM en la muestra, indican que su composición mineral consiste de cuarzo (26%), illita (25), caolinita (23) e interestratificados (26%); dentro de esta fracción del 70-80% corresponde a esmectita no pura según el desplazamiento en amstrong que varía de 11,1 a 12,7 A°(Figura 29 y tabla 28).

Figura 29. Difractograma de la roca inicial GUINA-HP-02. Expone un aumento del desplazamiento de los minerales hinchables (Esmectita), con un rango de amplitud en amstrong que varía de 11,1 a 12,7 A°.



Fuente: Autora del Proyecto

Tabla 28. Ubicación del pico del interestratificado I/S en la muestra natural y porcentaje de capas expansivas (Powell et al., 1978).

POSICIÓN DEL PICO PORCENTAJE I/S(MUESTRA NATURAL)	PORCENTAJE DE CAPAS EXPANSIVAS
10,25 – 10,45 Å	20-30
10,45 – 10,90 Å	30-40
10,90 – 11,10 Å	40-50
11,40 – 11,80 Å	60-70
11,80 – 12,26 Å	70-80

Fuente: Autora del Proyecto

4) Durante el proceso de concentración del aceite (evaporación del solvente), el TurboVap II requiere el uso de calipers cuyo peso está entre 110 y 140 gramos. Debido a que el peso del aceite expulsado varía entre 0,15 y 1,27 gramos, lo indicado sería usar un caliper más pequeño para realizar la medición en una balanza que permita cuantificar el aceite tomando cifras antes y después del punto decimal. Sin embargo los calipers no pudieron ser modificados debido a que el diseño del TurboVap requiere que dichos recipientes tengan una altura mínima para realizar el proceso de evaporación. El laboratorio de Geoquímica del Instituto Colombiano del Petróleo, no tiene otro equipo que realice la misma función, por tanto este fue el más adecuado. La sensibilidad del método a las posibles pérdidas de aceite durante el proceso de recuperación, muestra que una pequeña variación de 0,1g en el valor del aceite recuperado puede producir una desviación significativa en los parámetros cinéticos. Sin embargo se recomienda en una próxima oportunidad utilizar un equipo más adecuado para el desarrollo del debido proceso.

5.3 MODELAMIENTO 1D DE GENERACIÓN PARA LA FORMACIÓN CHIPAQUE.

La generación, expulsión y tasa de transformación del petróleo en este sistema petrolífero hipotético, varía en algunos casos según la cinética establecida en los tres métodos como se observa a continuación en la **tabla 29**:

Tabla 29. Observaciones generales establecidas en los modelos 1D de generación para cada una de las cinéticas establecidas por los tres métodos.

OBSERVACIONES	Guina M1-1	Guina M1-2	Guina M2	Guina M3
Inicio y fin de la generación del petróleo	40 - 15 Ma	40 - 15 Ma	40 - 5 Ma	40 - 15 Ma
Volumen generado y expulsado y Tasa de transformación en 30 Ma	26.6% TR: 28%	44.4% TR: 44%	16.6% TR: 16%	40% TR: 40%
Volumen generado y expulsado y Tasa de transformación en 15 Ma	100% TR: 100%	100% TR: 100%	88.8% TR: 89%	100% TR: 100%
Volumen generado y expulsado y Tasa de transformación en 5 Ma	0% TR: 0%	0% TR: 0%	100% TR: 100%	0% TR: 0%

Fuente: Autora del Proyecto

A partir de la tabla anterior se puede sugerir que a pesar de que existen diferencias entre las cinéticas; el volumen acumulado del petróleo generado es

igual en todos los casos (90Mton), sin embargo la temporalidad de los procesos cambia según la cinética usada. En el método2 la prolongación del tiempo es de 10 Ma. más que en los demás. En general el tiempo de generación y expulsión del petróleo en este sistema petrolífero hipotético duró 25 Ma. para la cinética de Guina M1-1, M1-2 y M3; mientras que para la cinética de Guina M2 duró 35 Ma. Establecer los parámetros cinéticos de manera precisa es indispensable para construir modelos de sistemas petrolíferos confiables y lograr establecer el sincronismo del sistema de manera acertada.

6. CONCLUSIONES

- La muestra GUINA-HP-02 se cataloga como un Argillaceous Claystone de acuerdo a la clasificación de Lewan (1978).
- La materia orgánica contenida en la muestra de estudio es kerógeno tipo II amorfo (MOA) según análisis visual del kerógeno, propenso a generar aceite y gas, como lo indican las gráficas de HI (mgHC/gCOT) vs Índice de Oxígeno (mgCO₂/gCOT) y HI (mgHC/gCOT) vs EI T_{máx}.
- La materia orgánica amorfa es de tipo marino, según el contenido de algas marinas (Dinoflagelados) vistos en la muestra y la relación Pristano/Fitano <1 y Pristano/C17 < 0,5 ppm del análisis cromatográfico del extracto.
- La Formación Chipaque en el sector páramo de Guina se encuentra en un estado inmaduro o entrando a la etapa de madurez temprana, según los valores del índice de alteración termal (TAI) y el T_{máx}.
- La materia orgánica presente en las diferentes alícuotas de roca se transformó solo hasta un 24% a una temperatura de 360°C por 72 horas; manteniendo un potencial que varía de muy bueno a aceptable a medida que se incrementa el estrés térmico, según lo indican el TOC y el potencial de generación de los hidrocarburos (S₂).
- Los parámetros TOC, HI, S₂, S₃ disminuyen a medida que aumenta el estrés térmico durante los diferentes experimentos de hidropirólisis, mientras que el T_{máx} y el S₁, aumentan.

- Parte de la materia orgánica restante después de los experimentos de hidropirólisis, no se transformó a hidrocarburos, lo cual sugiere que es de tipo no reactiva, dado que el potencial inicial que tenía la roca se agotó casi en su totalidad al someterse a las mayores temperaturas.
- Los valores del parámetro $T_{máx}$ en todas las alícuotas de roca pirolizada, permitieron establecer la ventana de generación del petróleo, comenzando en 438 y finalizando en 472°C de $T_{máx}$.
- Según los análisis de SEM el comportamiento de la materia orgánica y mineral de la muestra GUINA-HP-02 varía a medida que se incrementa el estrés térmico. Esta variación se vio reflejada en la morfología irregular de la materia orgánica, el comportamiento evolutivo de la porosidad de la roca en donde a mayor temperatura se observaron poros interconectados, los cuales facilitan la permeabilidad sectorial de la misma y el incremento de interestratificados en la muestra.
- Los análisis mineralógicos y composicionales del DRX y del SEM, permitieron identificar la composición mineral de la muestra GUINA-HP-02, la cual consiste de cuarzo, illita, caolinita e interestratificados, en donde del 70 al 80% de esta fracción corresponde a esmectita no pura.
- Se determinaron los parámetros cinéticos para la Fm Chipaque encontrando que la velocidad de reacción para la transformación de la materia orgánica varía dependiendo de la temperatura; para la temperatura de 310°C fue de 2,55192E-03, la de 330°C de 5,71033E-03, la de 340°C de 1,04701E-02 y para la de 350°C de 1,29229E-02.
- Los parámetros cinéticos obtenidos fueron documentados en un manual de laboratorio, quedando a disposición del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

- Los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los diferentes métodos empleados en este estudio con muestras de afloramiento de la Formación Chipaque en la sección de Güina, utilizando experimentos de hidropirólisis fueron: por el Método 1- Enfoque 1, la energía de activación fue de 55,49 kcal/mol y el Factor de frecuencia de $4,65005E+17 \text{ h}^{-1}$; en el enfoque 2, la energía de activación fue 42,56038 kcal/mol y el factor de frecuencia de $3,8903E+13 \text{ h}^{-1}$; en el Método 2, se estableció una Energía de Activación de 30,43 kcal/mol y un Factor de Frecuencia de $6,58E+08 \text{ h}^{-1}$; y finalmente por el Método 3 la Energía de Activación fue de 45,95 kcal/mol y el Factor de Frecuencia de $5,0092E+14 \text{ h}^{-1}$.
- No todas las rocas fuente generan un máximo de aceite expulsado a la temperatura de 355°C; por tal motivo el Método 1 enfoque 1 es más preciso que el enfoque 2. El método 3 al utilizar el máximo de aceite expulsado real para cada roca fuente específica, es recomendable.
- Por el hecho de utilizar solo dos experimentos y una correlación entre el HI y el Máximo de aceite expulsado, la precisión de los resultados podría verse afectada en los métodos 1-1, 1-2 y 3 sin embargo en este estudio los resultados se encuentran en los rangos reportados en la literatura.
- Los valores de los parámetros cinéticos en el método 2 no coincidieron con el rango estándar establecido en la literatura para el kerógeno tipo II; por tanto los resultados obtenidos por este método deben tomarse con precaución.
- Los resultados de los parámetros cinéticos en el método 2, pudieron verse afectados posiblemente por la presencia del mineral arcilloso esmectita determinada a partir de los análisis de DRX, por la cantidad de azufre en la muestra determinada a partir del análisis elemental del SEM, por las

propiedades geoquímica de la roca y por la utilización del equipo Turbo Vap II el cual no es el más recomendable para el desarrollo del debido proceso.

- Para obtener los parámetros cinéticos a partir de experimentos de hidropirólisis se recomienda usar los métodos 1-1 y 3 teniendo en cuenta el tiempo y el costo.
- De los modelos de generación 1D, se pudo establecer que la generación y expulsión del petróleo en todos los casos comenzó hace 40 Ma, y duró 25 Ma. para la cinética de Guina M1-1, M1-2 y M3; mientras que para la cinética de Guina M2 duró 35 Ma.
- Es importante determinar una buena cinética de generación del petróleo para la simulación de sistemas petrolíferos, pues es un factor crítico para evaluar correctamente el sincronismo del sistema.

7. RECOMENDACIONES

1. Se recomienda realizar un análisis elemental adicional, en donde se cuantifique la cantidad de azufre orgánico en la roca para así determinar si esta medida estaría afectando los parámetros cinéticos de la Formación Chipaque.
2. La sensibilidad del método de hidropirólisis a las posibles pérdidas de aceite durante el proceso de recuperación, puede producir una desviación significativa en los parámetros cinéticos. Por tal motivo se recomienda el uso de equipos adecuados específicamente para la evaporación del solvente (Extracción del DCM), pues el que se utilizó en este proyecto fue el Turbo Vap II, el cual no fue el más indicado.
3. Se recomienda tomar muestras en otra sección donde aflore la Fm Chipaque (P.e. Sección Quebrada Vara Santa) para poder observar las variaciones laterales en cuanto al contenido de MO y también la obtención de parámetros cinéticos para definir tipo de Kerógeno y variaciones dentro de la cuenca.

BIBLIOGRAFIA

ACOSTA, J., SOLANO, O., RODRIGUEZ, A., 1999. Geología del departamento de Boyacá. INGEOMINAS.

Al-Ameri, T. K., Pitman, J., Naser M. E., Zumberge J., Al-Haydari, H. A., 2010. Programed oil generation of the Zubair Formation, Southern Iraq oil fields: results from Petromod software modeling and geochemical analysis. Saudi Society for Geosciences.

BARRERO, D., PARDO, A., VARGAS, C. A., Martínez, J. F., 2007. Colombian Sedimentary Basins. Nomenclature, Boundaries and Petroleum Geology, a New Proposal. Agencia Nacional de Hidrocarburos.

BLANCO, V., OREJUELA, C., 2004. Hidropirólisis, cinética y caracterización de aceites originales de la formación chipaque en el piedemonte llanero. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Área de geoquímica.

CAMPOS, N., ROSER, B., 2006. Geochemistry of black shales from the Lower Cretaceous Paja Formation, Eastern Cordillera, Colombia: Source weathering, provenance, and tectonic setting. Journal of South American Earth Sciences. 23. 271-289.

CARRILLO, L., 1985. Análisis de arcillas en rocas sedimentarias mediante Difracción de rayos X. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas.

COOPER, M. A., Addison, F.T., Alvarez, R., Coral, M., Graham, R. H., Hayward, A. B., Howe, S., Martínez, J., Naar, J., Peñas, R., Pulham, A.J., and Taborda, A., 1995. Basin development and tectonic history of the Llanos basin, Eastern Cordillera, and Middle Magdalena Valley, Colombia. AAPG Bulletin, V. 79, No, 10. P. 1421-1443.

CORTÉS, M., Colletta, B., Angelier, J., 2006. Structure and tectonics of the central segment of the Eastern Cordillera of Colombia. Journal of South American Earth Sciences 21.437-465.

DENGO, C. A., Covey, M. C., 1993. Structure of the Eastern Cordillera of Colombia: Implication for Trap Styles and Regional Tectonics. The American Association of Petroleum Geologist Bulletin. Vol 33 N8.

DIECKMANN, V., 2005. Modelling petroleum formation from heterogeneous source rocks: the influence of frequency factors on activation energy distribution and geological prediction. Marine and Petroleum Geology 22. 375–390

ESPARZA, E., Pineda, E., 1999. Calidad De Roca Fuente De Petróleo Y Facies Organicas Del Cretacico Superior: Formacion La Luna (Cuenca Del Valle Medio Del Magdalena) Formacion Conejo Y Grupo Guadalupe (Cordillera Oriental). Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas.

FRANCO, N., 2007. Caracterização Geoquímica E Petrográfica Dos Produtos Da Hidropirólisis E (Rocha Hidropirolisada, Betume E Óleo Expulso) Em Rochas Geradoras De Petróleo Das Bacias Do Paraná (Fm. Irati), Brasile Puerto Llano, Espanha. Universida De Federal Do Rio Grande Do Sul, Instituto De Geociências Programa De Pós-Graduação Em Geociências Área De Concentração: Geoquímica

GONCALVES, F.T., García, D.F., Penteado, H. L. B., Giraldo, B. N., Bedregal, R. P., Gómez, P., 2001. Cinética de la Generación del Petróleo: Principios y aplicación en las Cuencas Colombianas. CT&F- Ciencia, Tecnología y Futuro – Vol.2 Num.2

HERRERA, A., 2010. Los minerales arcillosos y su aplicación como paleotermómetros e indicadores de ambientes sedimentarios y Condiciones de diagénesis en la cordillera oriental, transectas la calera-quetame y sacama-siriri. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas.

JONHS, W., 1979. Clay mineral catalysis and petroleum generation. Department of geology, University of Missouri, Columbia Missouri 65201.

KENNETH P & Cassa M. 1994. Applied Source Rock Geochemistry. AAPG Memoir 60. The Petroleum System-from source to trap, Chapter 5.

KOOPMANS, M. P., Carson, F. C., Sinninghe Damsté, J. E., Lewan, M. D., 1998. Biomarker generation from Type II-S kerogens in claystone and limestone during hydrous and anhydrous pyrolysis. Organic Geochemistry. Vol 29, No 5-7 pp. 1395-1402.

KOSTIC, A., Ercegovac, M., Modeling of petroleum generation in the Banat depression (Pannonian Basin). University of Belgrade, Faculty of mining and geology, Djusina 7, 11000 Belgrade Serbia.

LAFARGUE, E., Espitalié, J., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. Institut français du pétrole.

LEVENSPIEL, O., 1987. Ingeniería de las Reacciones Químicas. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del Estado de Oregon. Ediciones REPLA. S.A.

LEWAN, M.D., 1978. Laboratory classification of very fine grained sedimentary rocks. H. N. Fisk Laboratory of Sedimentology Department of Geology University of Cincinnati. Cincinnati, Ohio 45221

LEWAN, M.D., 1993. The inhibitory effect of smectite on petroleum expulsion in hydrous pyrolysis experiments. American Chemical Society.

LEWAN, M.D., 1993. Laboratory simulation of petroleum formation-hydrous pyrolysis. In: Engel, M., Macko, S. (Eds.), Organic Geochemistry—Principles and Applications. Plenum Press, New York, pp. 419–442.

LEWAN, M.D., 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3691–3723.

LEWAN, M.D., Ruble, T.E., 2002. Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry* 33, 1457–1475.

LEWAN, M.D., Kotarba, M. J., Curtis, J. B., Wieclaw, D., Kosakowski, P., 2006. Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and -I kerogen in the Menilite Shales of the Polish Carpathians *Organic Geochemistry—Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006) 3351–3368.

LEWAN, M.D., Roy, S., 2011. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation. *Organic Geochemistry* 42 (2011) 31–41.

LÓPEZ, C., 1998. Evaluación Geoquímica, Sección Geológica-Formación Chipaque Quebradas: San Antonio-Vara Santa-Carretera a San Luis de Gaceno-Rio Lengupa y la Colorada. Piedemonte LLanero, Cordillera Oriental. Grupo Geoquímica-ICP.

PACHECO, J. Y., Enciso, F. P., Mendoza, G. A., Torres, C. I., Jaramillo, O. J., Sánchez, N., 2010. Metodología de análisis para identificar características litofaciales y petrográficas de las formaciones conejo (Kscn) y la luna (Ksl) en la sección Güina, municipio de belén (boyacá). Universidad Industrial de Santander grupo de investigación en estratigrafía instituto colombiano del petróleo.

PETERS, K., E., Cassa, M. R., 2006. Evaluation of kinetic uncertainty in numerical models of petroleum generation. *The American Association of Petroleum Geologist*.

ROBERTSON Research (US) INC., 1990. Evaluación geológica -geofísica por hidrocarburos selva peruana lotes 8, 31 y 35. PETROPERU S. A.

RODRIGUEZ, A., Solano, O., 2000. Mapa geológico del departamento de Boyacá. Memoria explicativa. INGEOMINAS.

RODRIGUEZ, E., 2000. Caracterización de unidades geológicas y geomorfológicas de Colombia. INGEOMINAS.

RUBLE, T. E., Lewan, M. D., Philp, R. P., 2001. New insights on the Green River petroleum system in the Uinta basin from hydrous pyrolysis experiments. AAPG Bulletin, v. 85, no. 8, pp. 1333–1371

SÁNCHEZ, N., 2008. Modelos 1D De Generación De Hidrocarburos En La Zona Axial Y Flanco Oriental De La Cordillera Oriental Entre El Páramo De Sumapaz Y Paz Del Rio. Informe Final. Instituto Colombiano del Petróleo ICP.

SANTAMARÍA, D. M., Amezcua, M. A., Carrillo, T., 2009. Generación de petróleo mediante experimentos de pirólisis: revisión sobre el conocimiento actual. Boletín de la sociedad geológica mexicana. Volumen 61, núm. 3, 2009, p. 353-366

SAVAGE, P., 2000. Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 54. 109-126.

TISSOT, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. Second Revised and Enlarged Edition. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo.

TYSON R. V., 1995, Sedimentary Organic Matter. Organic Facies and Palynofacies. Great Britain, Chapman & Hall.

VELANDIA, F., 2005. Interpretación De Transcurrencia De Las Fallas Soapaga Y Boyacá A Partir De Imágenes Landsat Tm. Proyecto de Geodinámica. Instituto Colombiano De Geología Y Minería INGEOMINAS.

WELTE D.H. et al. 1997. Petroleum and Basin Evolution. Insights from Petroleum Geochemistry, Geology and Basin Modeling. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.

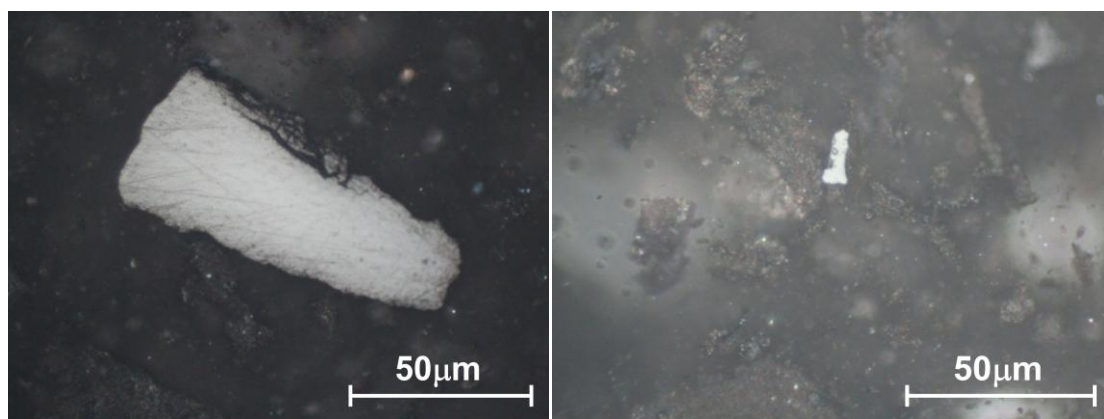
WIECLAW, D., Lewan, M.D., Kotarba, M. J., 2010. Estimation of hydrous-pyrolysis kinetic parameters for oil generation from Baltic Cambrian and Tremadocian source rocks with Type-II kerogen. *Geological Quarterly*, 2010, 54 (2: 217-226)

ANEXOS

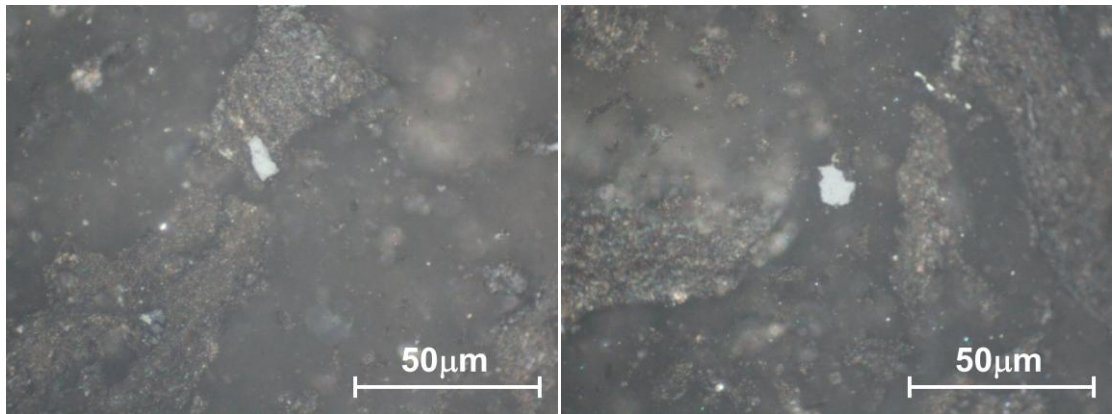
ANEXO 1. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS PETROGRÁFICOS.

1.1 REFLECTANCIA DE LA VITRINITA (Ro). Las fotografías anexas a continuación, se presentan en orden según el grado de madurez de la muestra GUINA-HP-02:

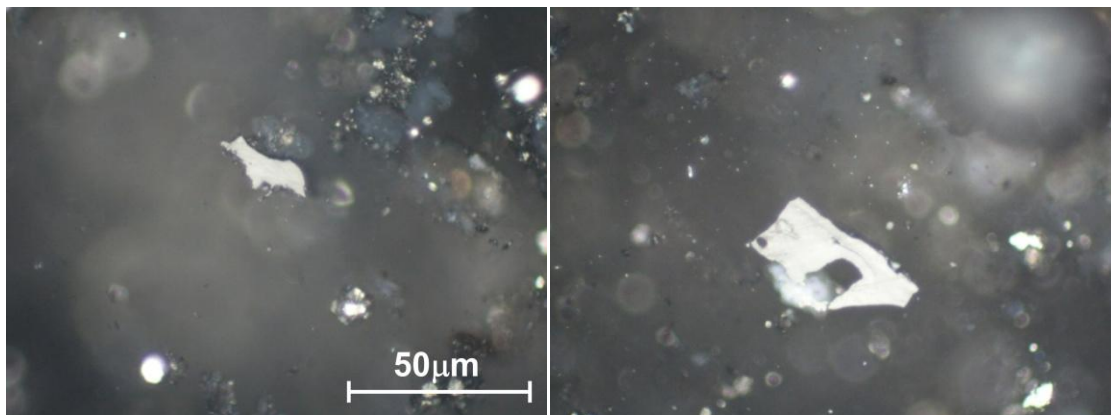
Microfotografía de la muestra GUINA-HP-02- Roca Inicial, tomada en luz reflejada con objetivo de 50X. Se observa una inertinita.



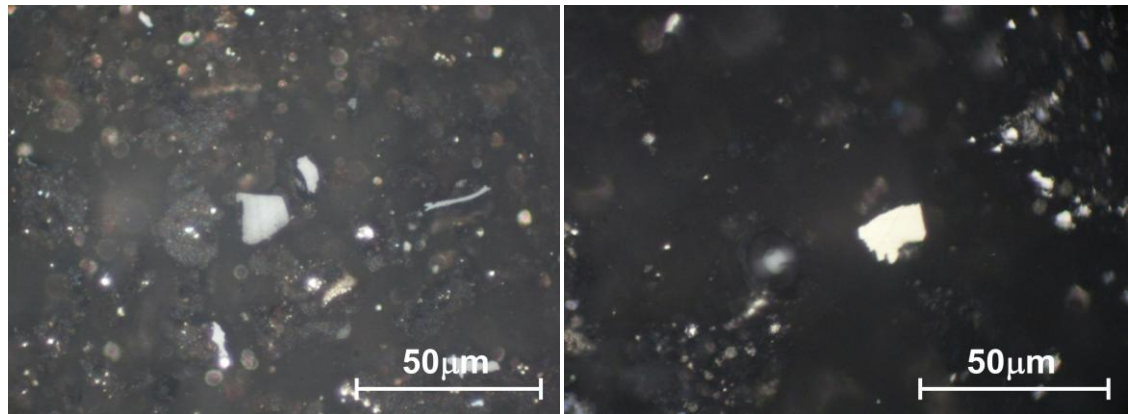
Microfotografía de la muestra GUINA-HP-02- 310°C*72 horas, tomada en luz reflejada con objetivo de 50X. Se observa una inertinita.



Microfotografía de la muestra GUINA-HP-02- 330°C*72 horas, tomada en luz reflejada con objetivo de 50X. Se observa una inertinita?.



Microfotografía de la muestra GUINA-HP-02- 360°C*72 horas, tomada en luz reflejada con objetivo de 50X. Se observa una inertinita.



1.2 Y ANÁLISIS VISUAL DEL KEROGENO (AVK): Las fotografías y diagramas anexos a continuación, se presentan en orden según el grado de madurez de la muestra GUINA-HP-02:

MUESTRA GUINA-HP-02 ROCA INICIAL

MATERIA		LIPTINITAS	FITOCLASTOS		SCI	TAI
ORGANICA						
MOA.F	MOA.NF	TRAZAS	%Traslúcidos	%Opacos	2.5-2.7	
70	25		TRAZAS	5		

Izquierda: Microfotografía tomada en luz transmitida con objetivo de 10X. Se observa MOA y fragmentos de dinoflagelados. Derecha: Microfotografía tomada en luz fluorescente con objetivo de 40X, se identifica un dinoflagelado corado.

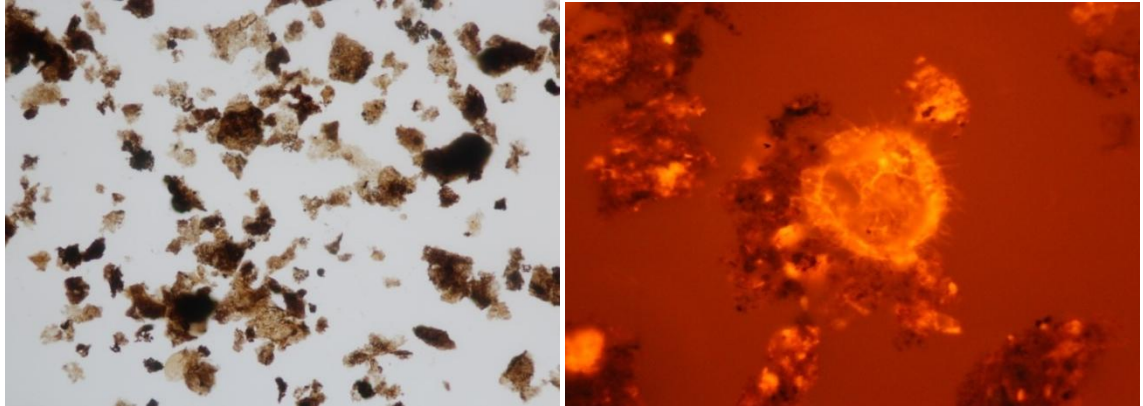
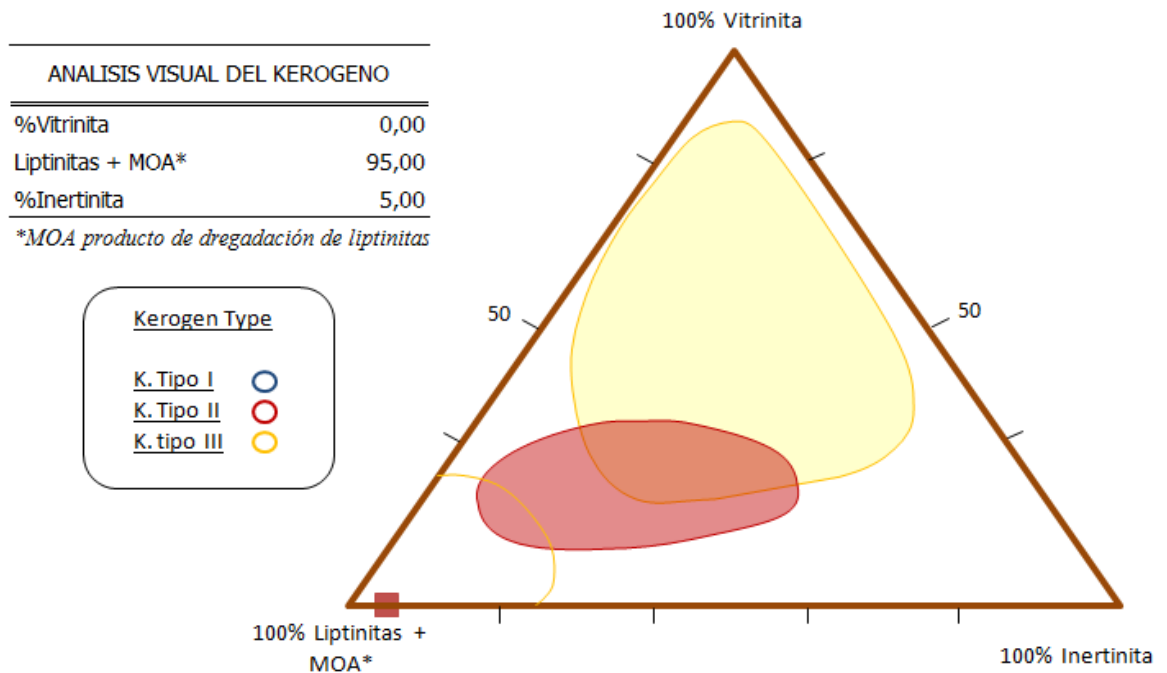


Diagrama Triangular FLVI, según Leythaeuser et al. 1980



MUESTRA GUINA-HP-02 310°C*72 HORAS

MATERIA		LIPTINITAS	FITOCLASTOS		SCI	TAI
ORGANICA						
MOA.F	MOA.NF	TRAZAS	%Traslúcidos	%Opacos	2.6-2.7	
35	60		TRAZAS	5		

Izquierda: Microfotografía tomada en luz transmitida con objetivo de 20X. Se observa MOA y fragmentos de dinoflagelados en amorfización.
Derecha: Microfotografía tomada en luz fluorescente con objetivo de 40X, se identifica un alga del grupo del género Leiosphaeridia.

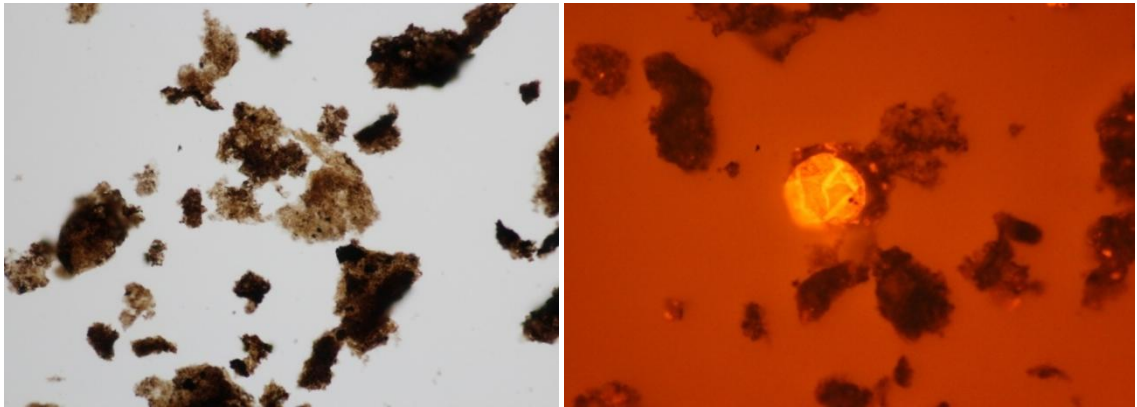
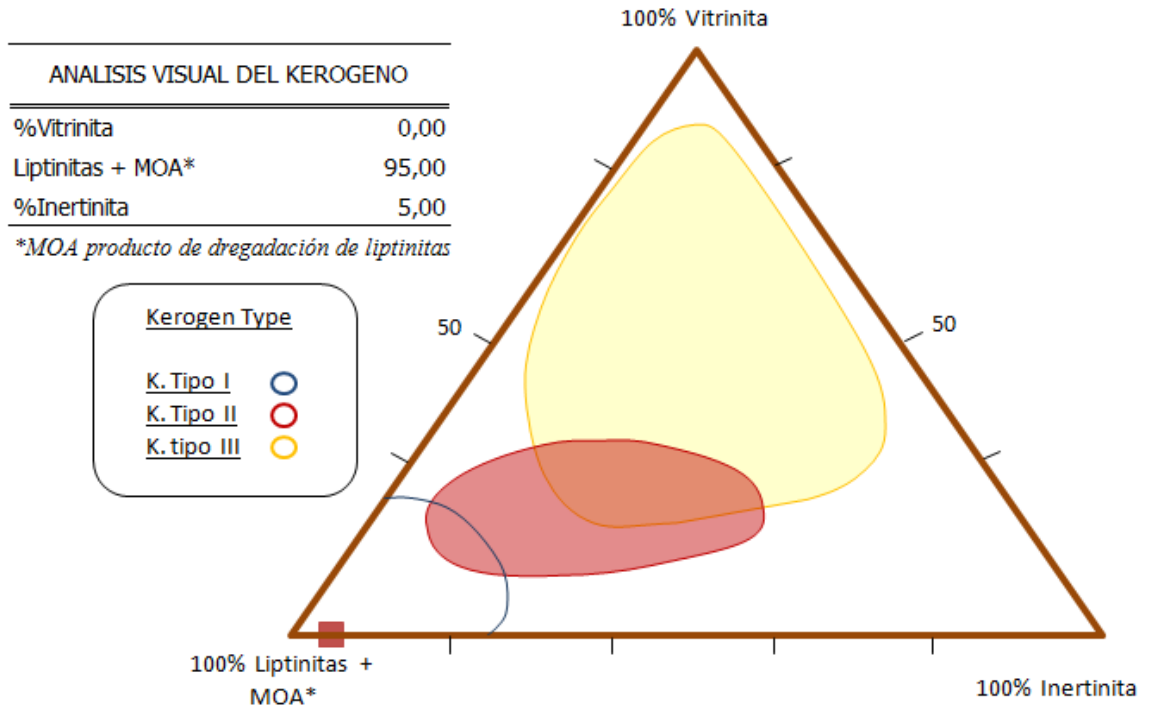


Diagrama Triangular FLVI, según Leythaeuser et al. 1980



MUESTRA GUINA-HP-02 330°C*72 HORAS

MATERIA		LIPTINITAS	FITOCLASTOS		SCI	TAI
ORGANICA						
MOA.F	MOA.NF	TRAZAS	%Traslúcidos	%Opacos	3.0-3.1	
5	90		TRAZAS	5		

Izquierda: Microfotografía tomada en luz transmitida con objetivo de 20X. Se observa MOA y fragmentos de algas amorfizadas. Derecha: Microfotografía tomada en luz fluorescente con objetivo de 20X, se observa MO inerte.

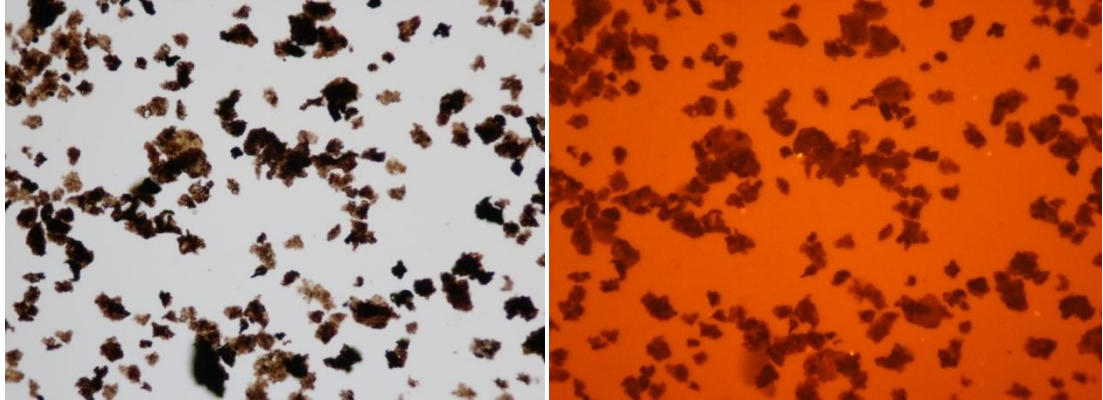
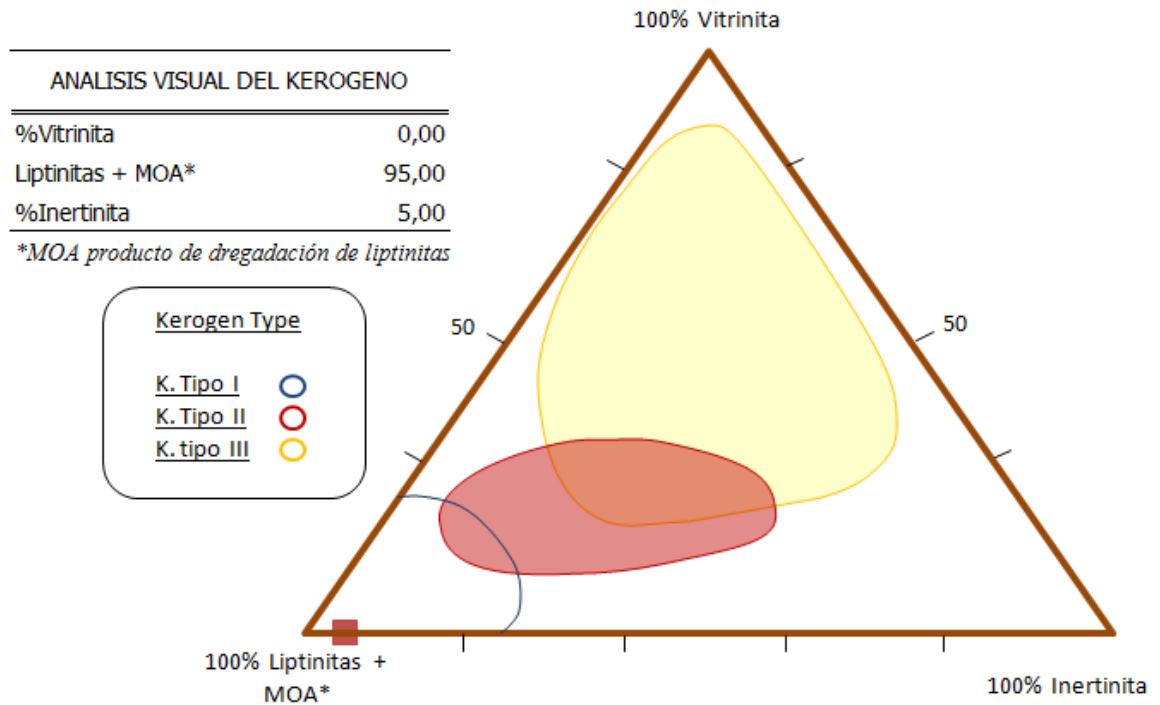


Diagrama Triangular FLVI, según Leythaeuser et al. 1980



MUESTRA GUINA-HP-02 360°C*72 HORAS

MATERIA		LIPTINITAS	FITOCLASTOS		SCI	TAI
ORGANICA						
MOA.F	MOA.NF	TRAZAS	%Traslúcidos	%Opacos	3.1-3.1	
0	95		TRAZAS	5		

Izquierda: Microfotografía tomada en luz transmitida con objetivo de 20X. Se observa MOA y fragmentos de algas amorfizadas. Derecha: Microfotografía tomada en luz fluorescente con objetivo de 20X, se observa MO inerte.

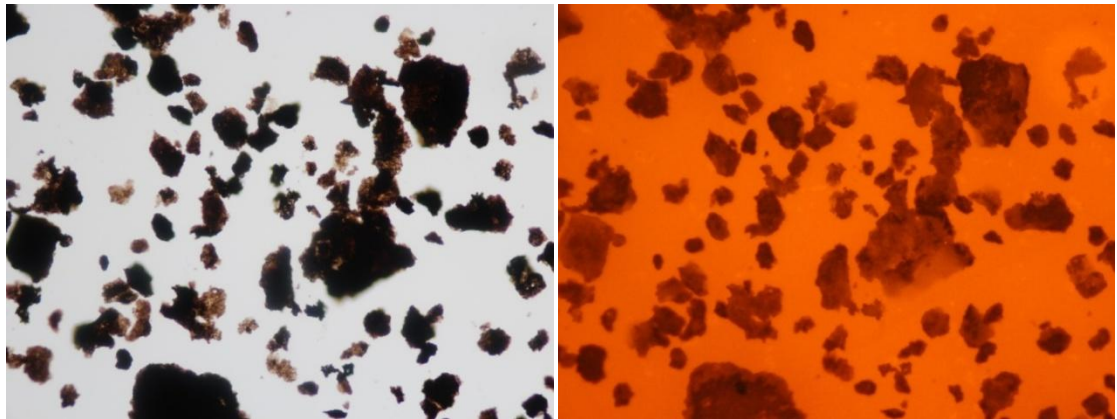
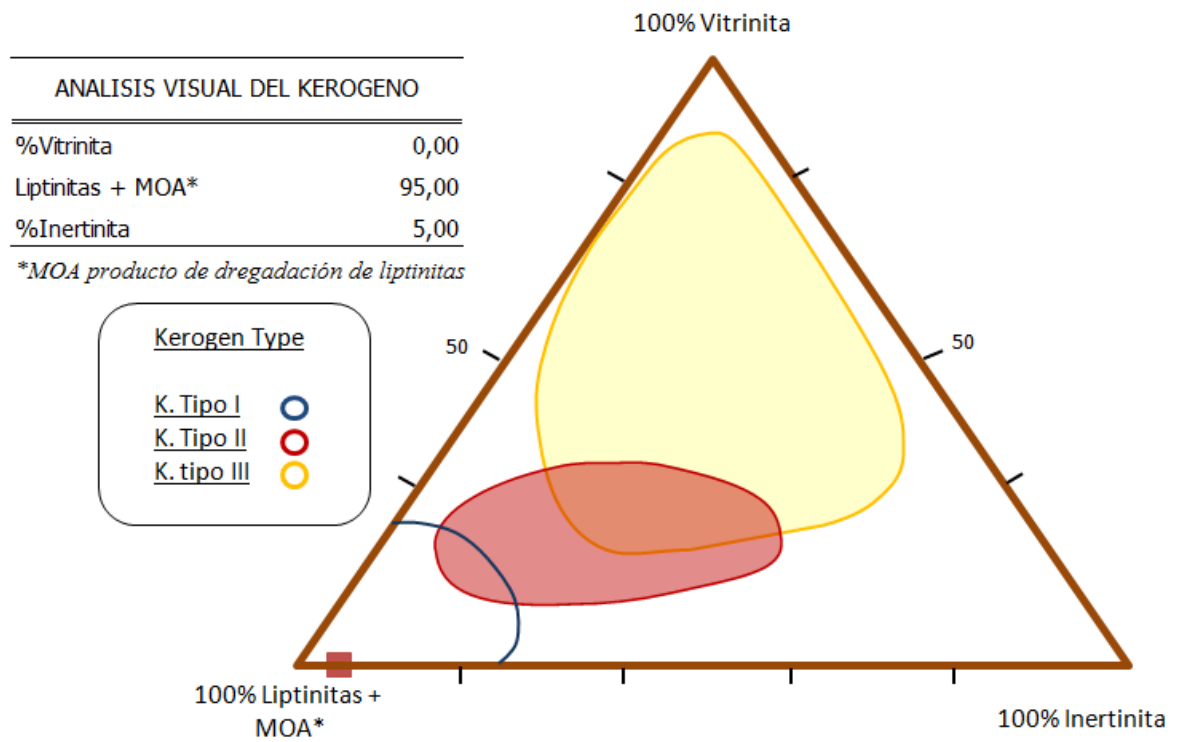
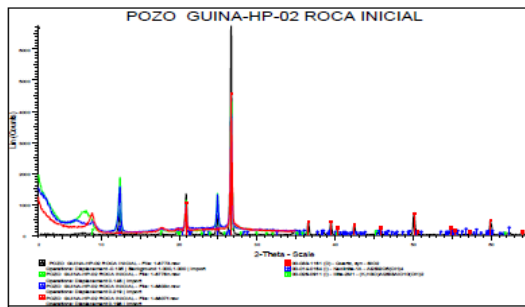


Diagrama Triangular FLVI, según Leythaeuser et al. 1980

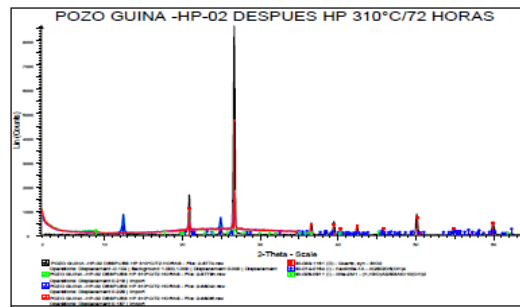


ANEXO 2. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

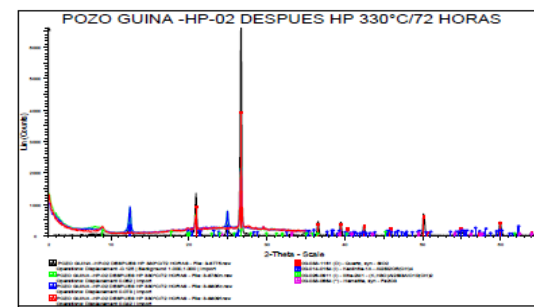
A continuación se presentan los difractogramas 1-5 para las cinco alícuotas de la roca GUINA-HP-02 sometidas a diferentes estados de madurez.



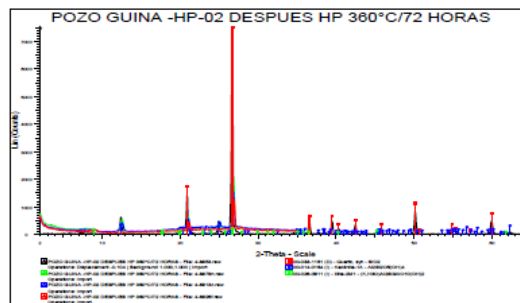
Diffractograma N.1



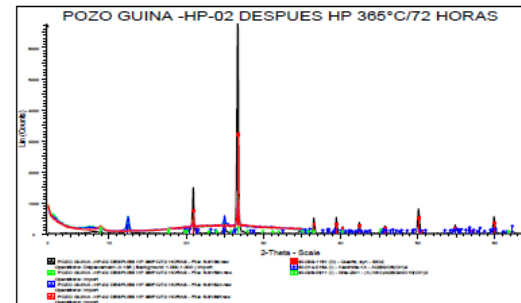
Diffractograma N.2



Diffractograma N.3



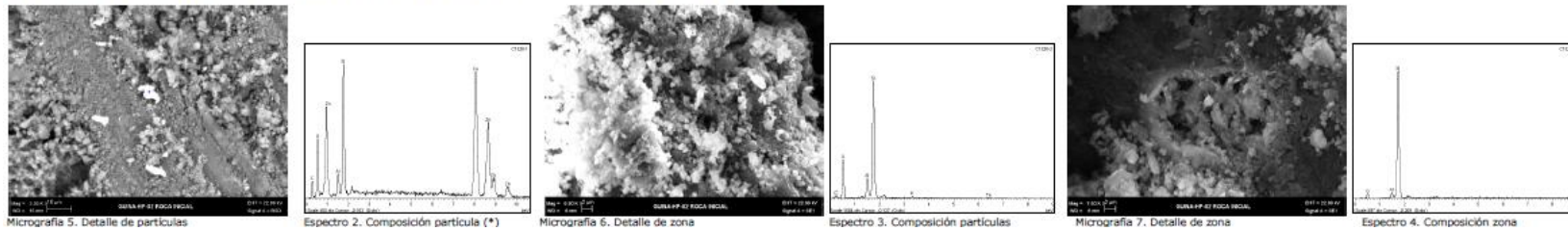
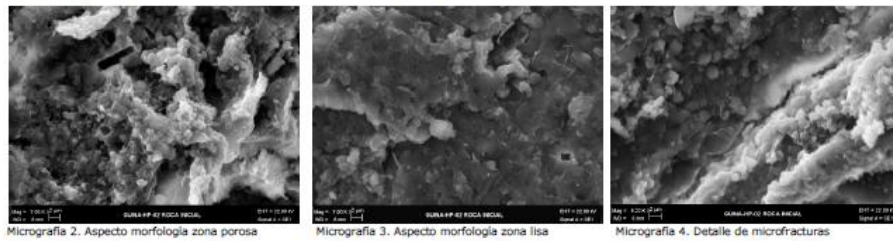
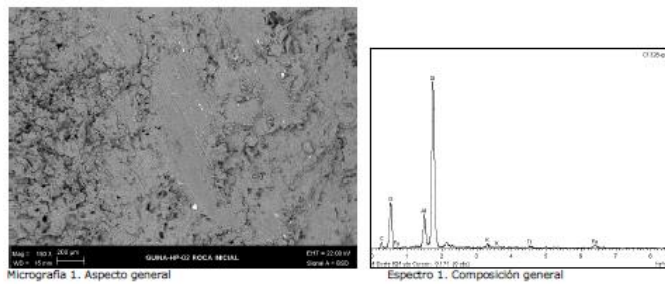
Diffractograma N.4

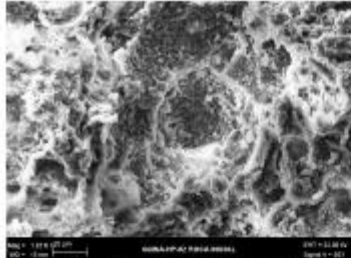


Diffractograma N.5

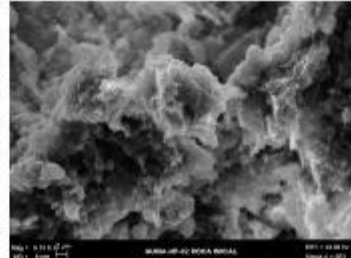
ANEXO 3. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS OBTENIDOS A PARTIR DE ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).

Imágenes SEM de la Muestra GUINA-HP-02 ROCA INICIAL, con sus respectivos espectros de composición elemental.

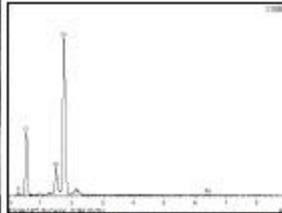




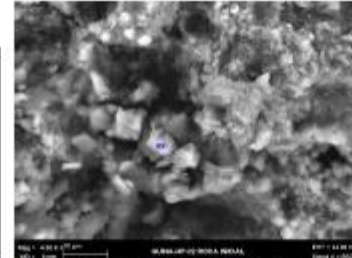
Micrografía 8. Detalle de cuarzo microcristalino



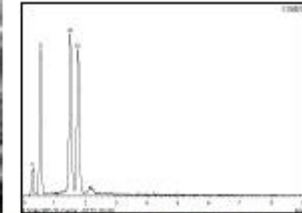
Micrografía 9. Detalle de mineral arcilloso



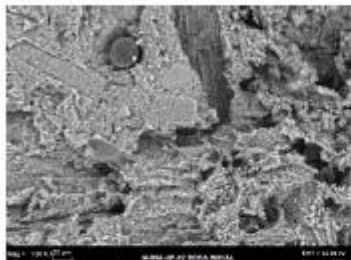
Espectro 5. Composición arcilla laminar



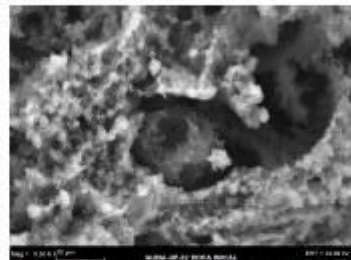
Micrografía 10. Detalle de caolinita (Kln)



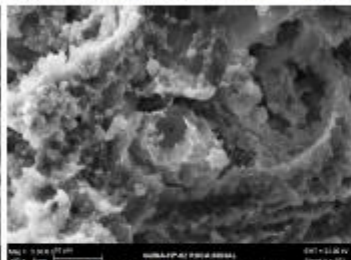
Espectro 6. Composición caolinita (Kln)



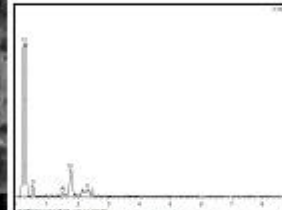
Micrografía 11. Detalle de zona



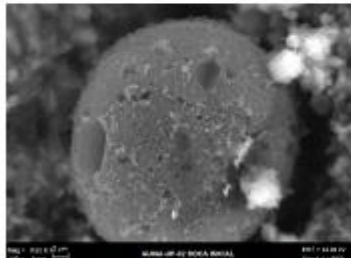
Micrografía 12. Detalle de organoporo micrgraf.11



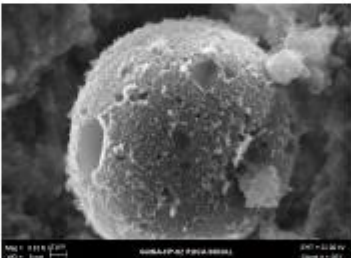
Micrografía 13. Detalle de organoporo (SE)



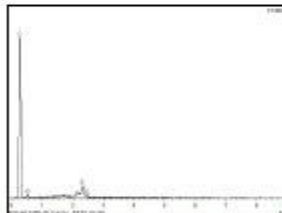
Espectro 7. Comp. material organoporo



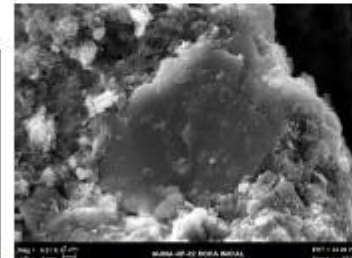
Micrografía 14. Detalle de organoporo micrgraf.11



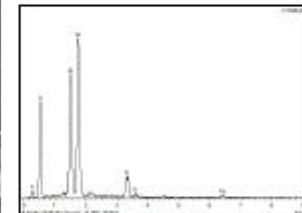
Micrografía 15. Detalle de organoporo (SE)



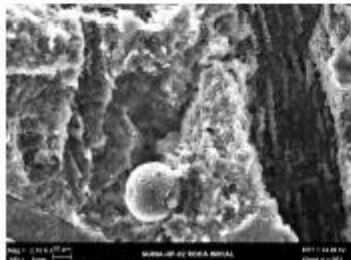
Espectro 8. Comp. material organoporo



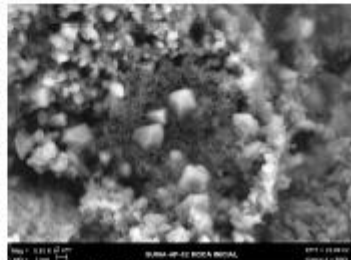
Micrografía 16. Detalle de arcilla laminar micrgraf.11



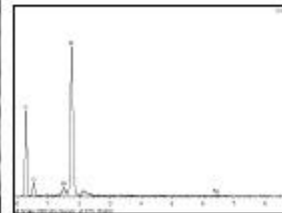
Espectro 9. Comp. arcilla laminar



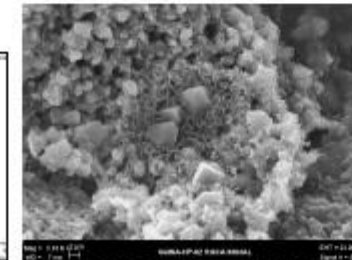
Micrografía 17. Detalle de zona
(Exhibitor número: 4.4000)



Micrografía 18. Detalle de zona

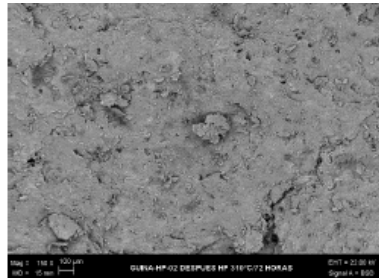


Espectro 10. Comp. zona oscura

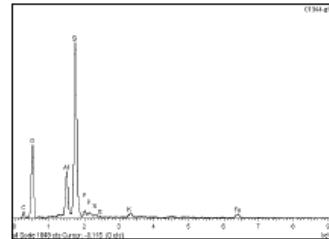


Micrografía 19. Detalle de zona micrgraf.18

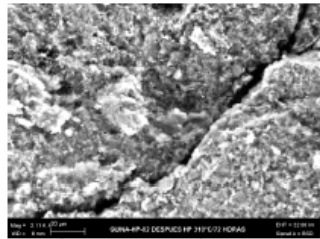
Imágenes SEM de la Muestra GUINA-HP-02 310°C *72 HORAS, con sus respectivos espectros de composición elemental.



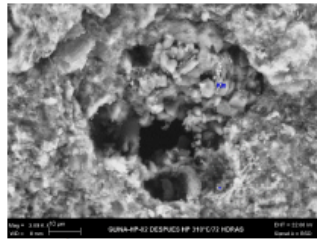
Micrografía 22. Aspecto general



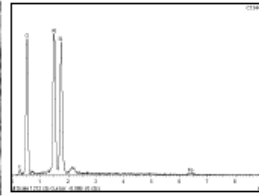
Espectro 13. Composición general



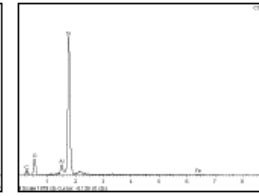
Micrografía 23. Aspecto morfología



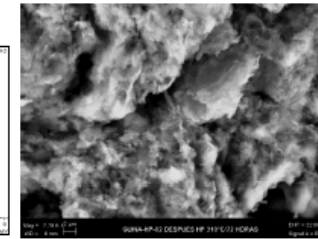
Micrografía 24. Detalle de zona



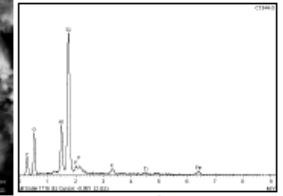
Espectro 14. Comp. caolinita (Kln)



Espectro 15. Comp. cuarzo microcristalino (zona *)



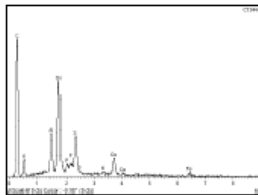
Micrografía 25. Detalle de mineral arcilloso



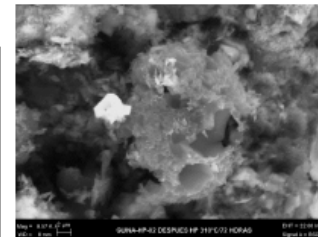
Espectro 16. Composición micrgf.25



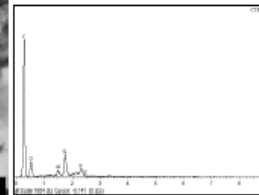
Micrografía 26. Detalle de zona impregnada de Material orgánico



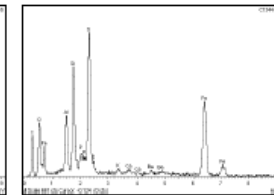
Espectro 17. Comp. zona oscura micrgf.26



Micrografía 27. Detalle de zona

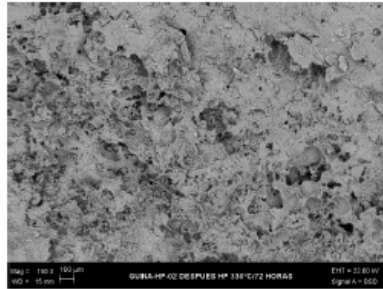


Espectro 18. Comp. material orgánico

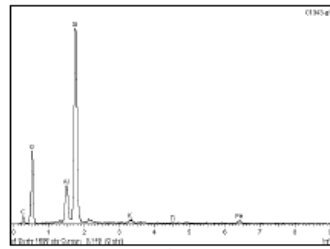


Espectro 19. Comp. sulfuro de hierro

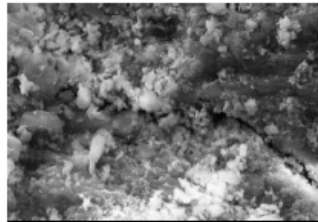
Imágenes SEM de la Muestra GUINA-HP-02 330°C *72 HORAS, con sus respectivos espectros de composición elemental.



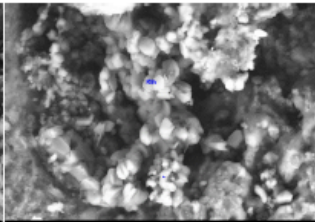
Micrografía 29. Aspecto general



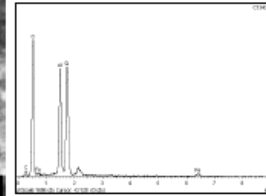
Espectro 21. Composición general



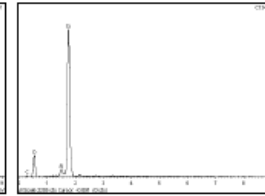
Micrografía 30. Detalle de morfología



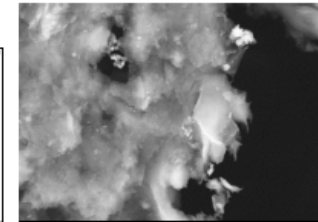
Micrografía 31. Detalle de zona



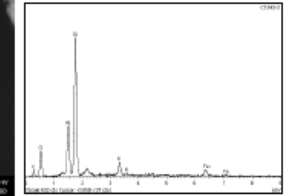
Espectro 22. Comp. caolinita (Kln)



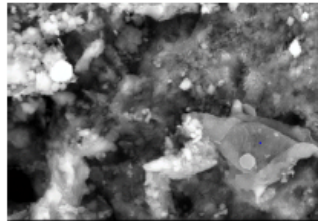
Espectro 23. Comp. cuarzo microcristalino



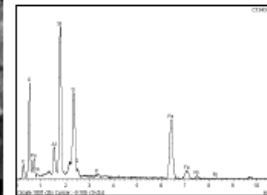
Micrografía 32. Detalle de mineral arcilloso



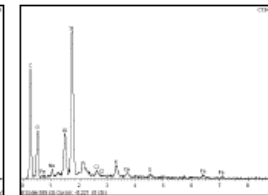
Espectro 24. Composición micrgf.32



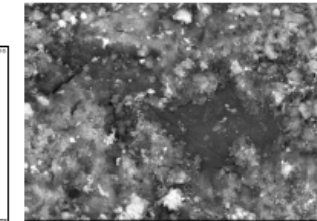
Micrografía 33. Detalle de zona



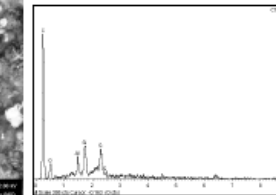
Espectro 25. Comp. sulfuro de hierro



Espectro 26. Comp. material orgánico (*)

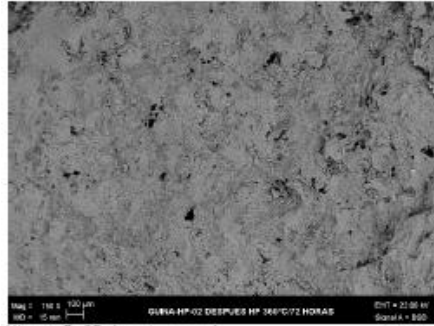


Micrografía 34. Detalle de organoporo

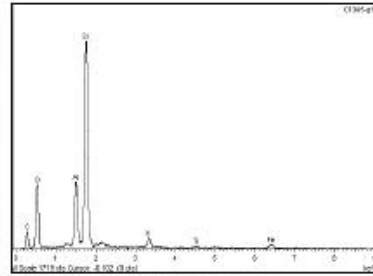


Espectro 27. Composición material orgánico

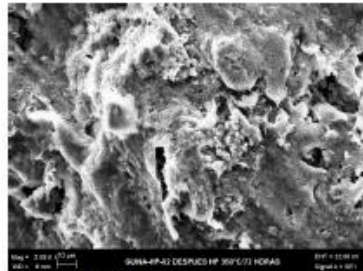
Imágenes SEM de la Muestra GUINA-HP-02 360°C *72 HORAS, con sus respectivos espectros de composición elemental.



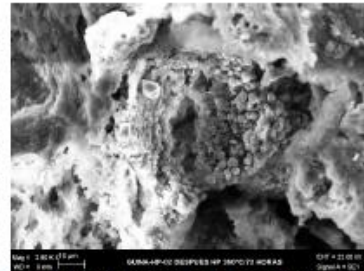
Micrografía 35. Aspecto general



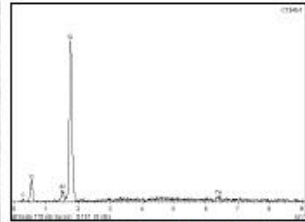
Espectro 28. Composición general



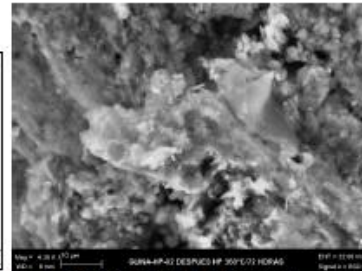
Micrografía 36. Detalle de morfología



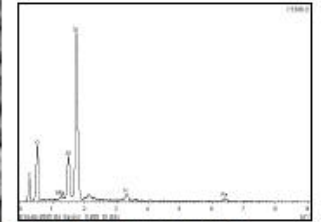
Micrografía 37. Detalle cuarzo microcristalino



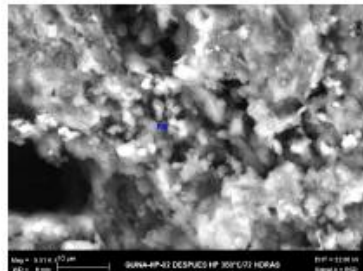
Espectro 29. Comp. cuarzo microcristalino



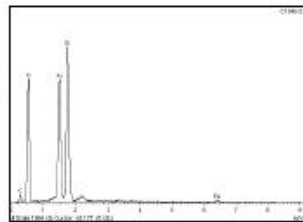
Micrografía 38. Detalle de mineral arcilloso



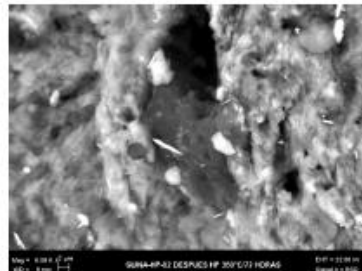
Espectro 30. Composición micrgf.38



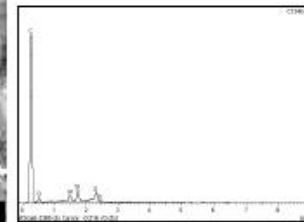
Micrografía 39. Detalle caolinita



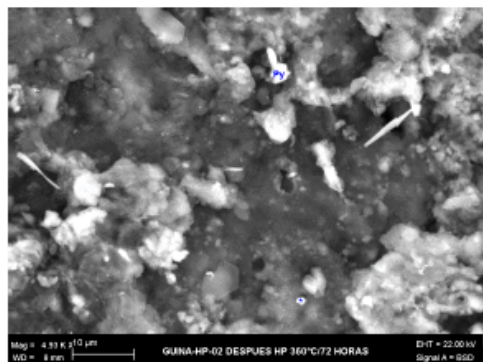
Espectro 31. Comp. caolinita (Kln)



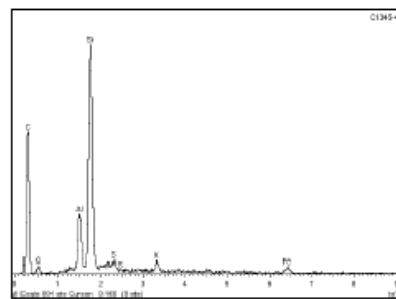
Micrografía 40. Detalle organoporo



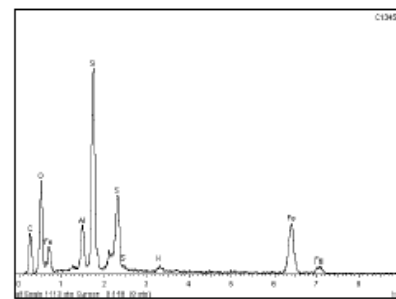
Espectro 32. Comp. material orgánico



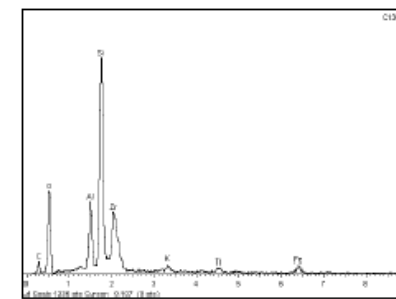
Micrografía 41. Detalle de zona



Espectro 33. Comp. zona oscura

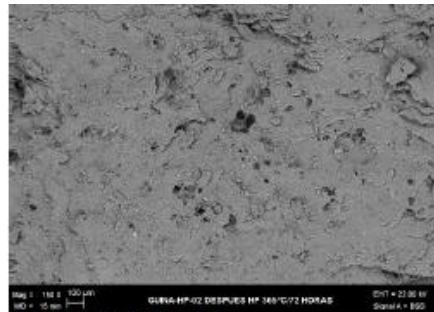


Espectro 34. Comp. sulfuro de hierro

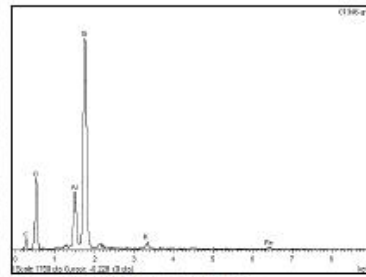


Espectro 35. Comp. mineral (*)

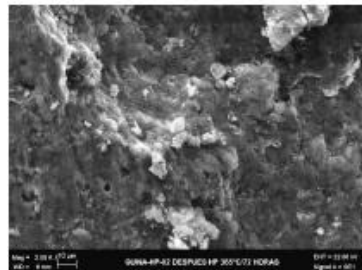
Imágenes SEM de la Muestra GUINA-HP-02 365°C *72 HORAS, con sus respectivos espectros de composición elemental.



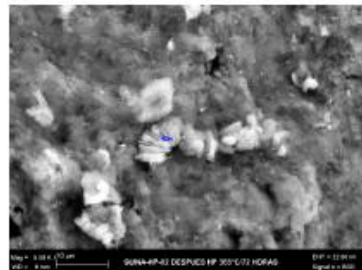
Micrografía 42. Aspecto general



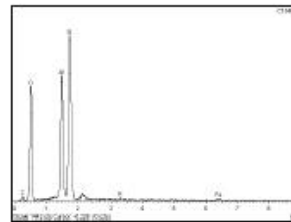
Espectro 36. Composición general



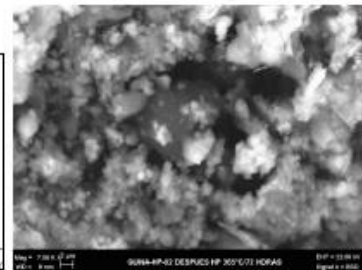
Micrografía 43. Detalle de morfología



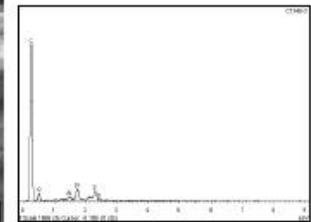
Micrografía 44. Detalle caolinita



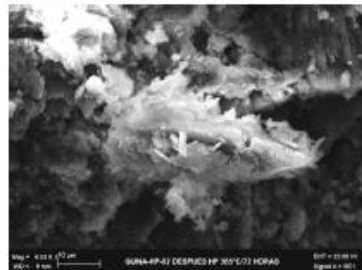
Espectro 37. Comp. caolinita micrf.44



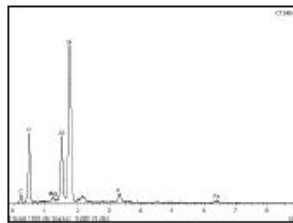
Micrografía 45. Detalle de organoporo



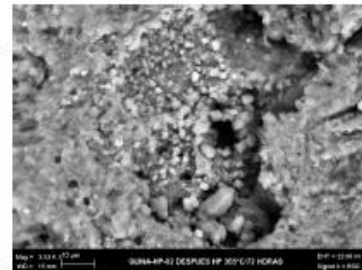
Espectro 38. Comp. material orgánico



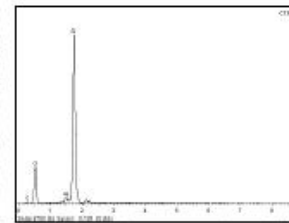
Micrografía 46. Detalle mineral arcilloso



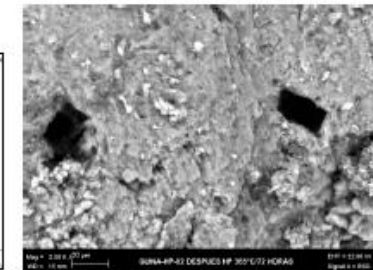
Espectro 39. Comp. mineral arcilloso



Micrografía 47. Detalle cuarzo microcristalino



Espectro 40. Comp. cuarzo microcristalino



Micrografía 48. Detalle morfología