

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE FLUIDOS OBTENIDOS DE LA
FORMACIÓN CANSONA, Y SU CORRELACIÓN CON MANIFESTACIONES DE
HIDROCARBUROS EN LA CUENCA SINÚ- SAN JACINTO, COLOMBIA.

NATALIA REYES GÓMEZ

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

2011

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE FLUIDOS OBTENIDOS DE LA
FORMACIÓN CANSONA, Y SU CORRELACIÓN CON MANIFESTACIONES DE
HIDROCARBUROS EN LA CUENCA SINÚ- SAN JACINTO, COLOMBIA.

PRESENTADO POR:
NATALIA REYES GÓMEZ

Proyecto de grado en la modalidad investigación para
Optar al título de Geóloga

DIRECTORES

Msc. Geol. ROBERT EMILIO MARQUEZ ROMERO
Geólogo del Instituto Colombiano del Petróleo, ICP

Msc. Geol. RICARDO MIER UMAÑA
Docente Universidad Industrial de Santander

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

2011

DEDICATORIA

A mi padre Hugo Reyes Serrano y a mi madre Gladys Gómez Gamboa, por su apoyo, paciencia y amor incondicional.

A mis hermanas Erika Margarita y Diana Paola porque siempre me motivaron y apoyaron durante toda mi carrera.

A DIOS

Natalia Reyes Gómez

AGRADECIMIENTOS

A La Universidad Industrial de Santander. Escuela de Geología. Y a sus profesores.

Al Grupo de Investigación En Estratigrafía.

Al Instituto Colombiano del Petróleo.

A el Geólogo Msc. Robert Emilio Márquez Romero, director de mi proyecto de grado, por su orientación en la realización de ésta tesis.

A el Geólogo Msc. Ricardo Mier Umaña, codirector de mi proyecto de grado, por sus aportes y valiosos consejos.

Agradezco a mi familia, compañeros de estudio y a mis amigos: Jacqueline, Erika, Tatiana, Stephanie, Aura y Jesús, por su ayuda y amistad durante todos estos años.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	25
1. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO	27
2. OBJETIVOS	28
2.1 OBJETIVO GENERAL	28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
3. ANTECEDENTES	29
4. GENERALIDADES DEL ÁREA DE ESTUDIO	36
4.1 LOCALIZACIÓN	36
5. MARCO GEOLÓGICO	38
5.1 GEOLOGÍA ESTRUCTURAL	40
5.2 ESTRATIGRAFÍA GENERAL	41
6. MARCO CONCEPTUAL	47
6.1 EL PETRÓLEO	47
6.1.1 Composición General del Petróleo.	48
6.1.1.1 Hidrocarburos Saturados.	48
6.1.1.2 Hidrocarburos Aromáticos.	48
6.1.1.3 Resinas y asfaltenos	48
6.1.2.1 Geoquímica orgánica.	49
6.2 SISTEMA PETROLÍFERO	49
6.2.1 Roca Generadora	50
6.2.2 Roca Sello	51
6.2.3 Roca Reservorio.	51
6.2.4 Trampa	51
6.3 CORRELACIÓN CRUDO-CRUDO Y CRUDO-ROCA	51
6.4 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA ORGÁNICA DE CRUDOS Y EXTRACTOS. ...	52
6.5 ANÁLISIS DE BIOMARCADORES	52
6.5.1 Biomarcadores Saturados	54

6.5.1.1 Isoprenóides acíclicos.....	54
6.5.1.2 Terpanos.....	54
6.5.1.3 Terpanos Tricíclicos.....	54
6.5.1.4 Terpanos Tetracíclicos.....	55
6.5.1.5 Terpanos Pentacíclicos.....	55
6.5.1.6 Esteranos.....	56
6.5.2 Biomarcadores Aromáticos.....	56
6.6 BIODEGRADACIÓN.....	56
7. METODOLOGÍA.....	58
7.1 FASE DE LABORATORIO.....	59
7.1.1 Preparación de las muestras.....	60
7.1.2 Extracción Bitumen ASE-350.....	60
7.1.3 Cromatografía Líquida (SAR).....	62
7.1.5 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).....	64
7.1.5.1 Biomarcadores en la Fracción Saturada.....	65
7.1.5.2 Biomarcadores en la Fracción Aromática.....	66
7.2 FASE INTERPRETATIVA.....	67
8. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	68
8.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS SEIS SECCIONES ESTRATIGRÁFICAS DE LA FORMACIÓN CANSONA.....	68
8.2 EVALUACIÓN DE ROCA GENERADORA A LAS MUESTRAS DE LA FORMACIÓN CANSONA.....	73
8.4 VARIACIÓN LATERAL DE LAS CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE LA “FORMACIÓN CANSONA”.....	176
8.5 EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE LOS EXTRACTOS CON RESPECTO A LAS FACIES ORGÁNICAS DE LA FORMACIÓN CANSONA.....	183
9. CORRELACIÓN ENTRE LAS MANIFESTACIONES DE ACEITE DEL SECTOR Y EXTRACTOS DE LAS FORMACION CANSONA.....	201
9.1 ANÁLISIS DE LOS FRAGMENTOGRAMAS DE LOS CRUDOS Y EXTRACTOS DE LA FORMACIÓN CANSONA.....	210
9.2 ANÁLISIS ESTADISTICO CLUSTER.....	232

CONCLUSIONES	235
RECOMENDACIONES	237
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	238
ANEXOS	247

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Localización geográfica de la Cuenca Sinú – San Jacinto.....	37
Figura 2. Mapa tectónico de Colombia.....	39
Figura 3. Perfil estructural en la parte norte de la cuenca del Sinú-San Jacinto elaborado por Ecopetrol-ICP (2001).	39
Figura 4. Mapa tectónico-estructural.....	41
Figura 5. Carta cronoestratigráfica de la parte norte de la cuenca del Sinú – San Jacinto y correlación con las secuencias estratigráficas propuestas por Laverde (2000), Reyes & Rueda (2001a), y Pince et al., (2003).	46
Figura 6 (Parte A). Diagrama de flujo de la Metodología que se llevó a cabo en la realización del proyecto.	58
Figura 6 (Parte B). Diagrama de flujo de la Metodología que se llevó a cabo en la realización del proyecto.	58
Figura 7. Equipo Extracción Acelerada ASE 350.....	61
Figura 8. Celdas y bandeja de recolección con 24 botellas del Equipo Extracción Acelerada ASE 350.....	61
Figura 9. Equipo Turbo Vap, utilizado en la evaporación de los solventes	62
Figura 10. Diagrama esquemático de separación de las fracciones por cromatografía líquida.	63
Figura 11. Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas	65
Figura 12. Mapa geológico general y la localización de los rezumaderos y muestras de la Cuenca Sinú – San Jacinto.	69
Figura 13. Diagrama triangular SAR, muestra la composición de las 2 muestras de bitumen de la sección Cerro Cansona. Los mayores valores corresponden a las fracción Resinas + Asfaltenos.....	81

Figura 14. Whole oil de las muestras de bitumen de la sección Cerro Cansona de la Formación Cansona (CC6-C-0.0) ubicado en la parte inferior y (CC6-C-8.2) en la parte superior. Se observan un perfil cromatográfico bimodal.	83
Figura 15. Biomarcadores saturados de la fracción saturada. Fragmentograma de masas de los iones m/z 191, 217 y 218 de la sección Cerro Cansona, muestra CC6-C-0.0 ubicado en la parte inferior y (CC6-C-8.2) en la parte superior.	85
Figura 16. Diagrama triangular para la distribución de los esteranos en términos de origen marino, terrestre y material fuente orgánica lacustre.	89
Figura 17. Diagrama de P/F vs nC17/nC29, ilustrando el tipo de materia orgánica para las muestras de Cerro Cansona.	89
Figura 18. Relación P/F Versus OI/H30. Las franjas representan los tipos ambiente de depositación. En los extractos de las muestras de Cerro Cansona han caído en la zona de Plataforma Marina.	89
Figura 19. Evolución térmica, a partir de las relaciones. S/S+R esteranos C29 vs bb/(bb+aa) esteranos C29	91
Figura 20. Fragmentogramas de la fracción aromática, iones m/z 184, Tetrametilnaftalenos; ion 198, Metildibenzotiofenos; ion 206, Dimetilfenantrenos; ion 170, trimetilfenantrenos y ion m/z 192, metilfenantrenos, de la sección Cerro Cansona.	93
Figura 21. Diagrama triangular SAR, muestra la composición de las muestras de bitumen de la sección Arroyo Columbitas. Los mayores valores corresponden a las fracción Resinas + Asfaltenos, producto de la baja madurez termal.	95
Figura 22. Whole oil de las muestras de la sección Chalán Arroyo Columbitas de la Formación Cansona.	97
Figura 23. Biomarcadores saturados de la fracción saturada. Cromatograma de masas del ion m/z 191 de la sección Chalán Arroyo Columbitas.	99
Figura 24. Diagrama triangular para la distribución de los esteranos en términos de origen marino, terrestre y material fuente orgánica lacustre	103
Figura 25. Diagrama de P/F vs nC17/nC29, ilustrando el tipo de materia orgánica para las muestras de Chalán Columbitas.	103

Figura 26. Relación P/F Versus OI/H30. Las franjas representan los tipos ambiente de depositación. En los extractos de las muestras de Arroyo Columbitas han caído en la zona de Plataforma Marina.	104
Figura 27. Evolución térmica, a partir de las relaciones. S/S+R esteranos C29 vs bb/(bb+aa) esteranos C29	105
Figura 28. Fragmentogramas de la fracción aromática, ion 184. Tetrametilnaftalenos, ion 206. Dimetilfenantrenos, ion 198. Metildibenzotiofenos, ion m/z 170, Trimetilnaftalenos, ion m/z 192, metilfenantrenos	108
Figura 29. Diagrama triangular SAR, muestra la composición de las 6 muestras de bitumen de la sección Arroyo Peñitas. Los mayores valores corresponden a las fracción Resinas + Asfaltenos, posiblemente por de la baja madurez termal	110
Figura 30. 24 Extractos: dos patrones cromatográficos (Ay B). Algunos picos no resueltos (?). Predominio de aporte de M.O continental. Condiciones variables de oxigenación. Pr/Ft (entre 0.56 y 1,87, promedio 1,08)..	113
Figura 31. Biomarcadores saturados de la fracción saturada. Fragmentograma de masas de los iones m/z 191, 217 y 218 de la sección Chalán Arroyo Peñitas. ...	116
Figura 32. Diagrama triangular para la distribución de los esteranos en términos de origen marino, terrestre y material fuente orgánica lacustre	119
Figura 33. Diagrama de P/F vs nC17/nC29, ilustrando el tipo de materia orgánica para las muestras de Chalán Arroyo Peñitas.....	119
Figura 34. Relación P/F Versus OI/H30. Las franjas representan los tipos ambiente de depositación. En los extractos de las muestras de Arroyo Peñitas han caído en la zona de Plataforma Marina.	120
Figura 35. Evolución térmica, a partir de las relaciones. S/S+R esteranos C29 vs bb/(bb+aa) esteranos C29	122
Figura 36. Fragmentogramas de la fracción aromática, ion 198. Metildibenzotiofenos (MDBT), ion 198. Metildibenzotiofenos (MDBT), ion 206. Dimetilfenantrenos, ion m/z 170, Trimetilnaftalenos, ion m/z 192, metilfenantrenos	124

Figura 37. Diagrama triangular SAR, muestra la composición de las 20 muestras de bitumen de la sección San Carlos. Los mayores valores corresponden a las fracción Resinas + Asfaltenos, producto de la baja madurez termal. 126

Figura 38. dos patrones cromatográficos (A y B). Evidencia de biodegradación reciente en superficie (hacia el tope). Condiciones anóxicas a disóxicas (Pr/Ft entre 0,80 a 1,99)..... 129

Figura 39. Biomarcadores de la fracción saturada. Cromatograma de masas de los iones m/z 191, 217 y 218 de la sección Cantera San Carlos. Extractos similares hacia la base: M.O marina (algas/bacterias), condiciones anóxicas a disóxicas (H35/H34, 0.69 y 0.80) y P/F, 0.80 y 1.99). Moderada a alta influencia carbonática (diasteranos/esteranos= 0.39 a 0.70 y carbono inorgánico =1.51 a 7,29 promedio de 2.49). Posible biodegradación hacia el tope sin abundancia del Norh25. 132

Figura 40. Diagrama triangular para la distribución de los esteranos, en términos de origen marino, terrestre y material fuente orgánica lacustre 136

Figura 41. Diagrama de P/F vs nC17/nC29, ilustrando el tipo de materia orgánica para las muestras de San Carlos..... 136

Figura 42. Relación P/F Versus OI/H30. Las franjas representan los tipos ambiente de depositación. En los extractos de las muestras de San Carlos han caído en la zona de Plataforma Marina y dos de ellas están cercanas a la zona de ambiente marino Deltaico (Terciario)..... 137

Figura 43. Evolución térmica, a partir de las relaciones. S/S+R esteranos C29 vs bb/(bb+aa) esteranos C29 139

Figura 44. Fracción aromática, ion m/z 192, metilfenantrenos, ion 184. Tretametilnaftalenos, ion 198. Metildibenzotiofenos, ion 206. Dimetilfenantrenos, ion 198. Metildibenzotiofenos..... 142

Figura 45. Diagrama triangular SAR, muestra la composición de las 6 muestras de bitumen de la sección El Clan. Los mayores valores corresponden a las fracción Resinas + Asfaltenos, producto de la baja madurez termal. 144

Figura 46. Whole oil de las más representativas muestras de bitumen, localizadas en la base (CCL-C-1.5), media (CCL-C-5) y tope (CCL-C-15), de la sección El Clan de la Formación Cansona.....	147
Figura 47. Biomarcadores de la fracción saturada. Cromatograma de masas de los iones m/z 191, 217 y 218 de la sección El Clan, se presentan las más representativas muestras de bitumen.	149
Figura 48. Diagrama triangular para la distribución de los esteranos, en términos de origen marino, terrestre y material fuente orgánica lacustre.	153
Figura 49. Diagrama de P/F vs nC17/nC29, ilustrando el tipo de materia orgánica para las muestras del Clan.	153
Figura 50. Relación P/F Versus OI/H30. Las franjas representan los tipos ambiente de depositación. En los extractos de las muestras del Clan han caído en la zona de Marino Deltaico (Cretácico) y algunas otras se ubican en la zona de ambiente marino Deltaico (Terciario).	153
Figura 51. Evolución térmica, a partir de las relaciones. S/S+R esteranos C29 vs bb/(bb+aa) esteranos C29	155
Figura 52. Fracción aromática, ion m/z 192, metilfenantrenos, ion 184. Tretrametilnaftalenos (MDBT), ion 198. Metildibenzotiofenos, ion 206. Dimetilfenantrenos, ion 198. Metildibenzotiofenos.....	157
Figura 53. Diagrama triangular SAR, muestra la composición de las 27 muestras de bitumen de la sección Purgatorio. Los mayores valores corresponden a las fracción Resinas + Asfaltenos, producto de la baja madurez termal.	160
Figura 54. Perfiles cromatográficos similares. Condiciones anóxicas a disóxicas. Pr/Ft, la mayoría entre 0.81 a 2,20. Algunos con altos valores, (P/F>>1), CP2-C-8 (P/F= 5.1); CP2-C-32 (P/F= 4.4); y CP2-C-13.5 (P/F= 4.1)	164
Figura 55. Biomarcadores de la fracción saturada. Fragmentograma de masas de los iones m/z 191, 217 y 218. Extractos similares: M.O marina (algas/bacterias). Ambiente bajo condiciones disóxicas (P/F= promedio 1,79). moderada a alta influencia carbonática (diasteranos/esteranos= 0.22 a 0.57 y carbono inorgánico = 0.13 a 7.79).....	166

Figura 56. Diagrama triangular para la distribución de los esteranos, en términos de origen marino, terrestre y material fuente orgánica lacustre	169
Figura 57. Diagrama de P/F vs nC17/nC29, ilustrando el tipo de materia orgánica para las muestras de Purgatorio.....	169
Figura 58. Relación P/F Versus OI/H30. Las franjas representan los tipos ambiente de depositación. En los extractos de las muestras de Purgatorio han caído en la zona de Plataforma Marina y dos de ellas están cercanas a la zona de ambiente marino Deltaico (Cretácico).....	169
Figura 59. Evolución térmica, a partir de las relaciones. S/S+R esteranos C29 vs bb/(bb+aa) esteranos C29	172
Figura 60. Fracción aromática, ion m/z 192, metilfenantrenos, ion 206. Dimetilfenantrenos, ion 198. Metildibenzotiofenos, ion 170. Trimetilnaftalenos, ion 184. Tetrametilnaftalenos	175
Figura 61. Mapa de la variación de la Madurez termal en la componente lateral de La Formación Cansona.....	178
Figura 62. Mapa de la variación de la materia orgánica en la componente lateral de La Formación Cansona.....	182
Figura 63. Porcentajes de MOA, Fitoclastos, palinomorfos (Jael Pacheco, 2011), junto con los parámetros de los biomarcadores, Gam/hop, esteranos C28 -C29, las relaciones P/F y H35/H34, para la sección Arroyo Columbitas.....	189
Figura 64. Porcentajes de MOA, Fitoclastos (Jael Pacheco, 2011), junto con los parámetros de los biomarcadores, esteranos P/F,H35/H34, esteranos C28-C29, TAR y OI/Hop de la sección Arroyo Peñitas	191
Figura 65. Porcentajes de MOA, Fitoclastos (Jael Pacheco, 2011), junto con los parámetros de los biomarcadores, esteranos regulares C28 -C29, las relaciones P/F y TR19/23, de la sección Cantera San Carlos.....	194
Figura 66. Porcentajes de MOA, Fitoclastos (Jael Pacheco, 2011), junto con los parámetros de los biomarcadores, esteranos P/F,H35/H34, H31/H30, TAR y OI/Hop de la sección Cantera El Purgatorio	197

Figura 67. Porcentajes de MOA, Fitoclastos (Jael Pacheco, 2011), junto con los parámetros de los biomarcadores, esteranos P/F,H35/H34, esteranos C27-C29, TAR y Ol/Hop de la sección Cantera El Clan.....	200
Figura 68. Mapa de localización de las manifestaciones de hidrocarburos (rezumaderos y/o crudos de pozos) en la cuenca Sinú San Jacinto.....	201
Figura 69. Cromatogramas de Whole oil de tres rezumaderos, Niveles de biodegradación (nivel 2-6 en escala de nivel de biodegradación, Peters et al., 2005).....	204
Figura 70. Fragmentogramas de los iones 191, 217, 218 y 259 de la fracción saturada, pertenecientes a las tres tendencias (I, II y III).....	207
Figura 71. Mapa de localización de las manifestaciones de hidrocarburos (rezumaderos y/o crudos de pozos), y a las tendencias (I, II y III).....	208
Figura 72. Graficas hopanos C35/C34 VS hopanos C29/C30 y Esteranos C27/(C27/C29) VS P/F, estas graficas muestras las 3 tendencias (I, II y III).....	209
Figura 73. Comparación de los Fragmentogramas de los iones 191, 217y 218, de la fracción saturada, pertenecientes a la tendencia III (Rosado) y la muestra representativa CCL-C-3 (verde) de la Cantera El Clan. Se muestran claras semejanzas con el crudo de pozo Perdices West.....	212
Figura 74. Comparación de los Fragmentogramas del ion 198 (Metildibenzotiofenos), de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia III (Rosado) y la muestra representativa CCL-C-3 (verde) de la Cantera El Clan....	213
Figura 75. Comparación de los Fragmentogramas del ion 192 (metilfenantrenos), de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia III (Rosado) y la muestra representativa CCL-C-12.5 (verde) de la Cantera El Clan.....	214
Figura 76. Comparación de los Fragmentogramas del ion 184 (Tetrametilnaftalenos) y el ion 170 (trimetilnaftalenos), de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia III (Rosado) y las muestras representativa CCL-C-15 y CCL-C-0.8 (verde) de la Cantera El Clan.....	215
Figura 77. Comparación de los Fragmentogramas de los iones 191, 217y 218, de la fracción saturada, pertenecientes a la tendencia I (Azul) y la muestra	

representativa CP2-C-7.5 (Morado) de la Cantera El Purgatorio. Se muestra claras semejanzas con el rezumadero Cerro El Cerrito.218

Figura 78. Comparación del Fragmentograma del ion 198, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y la muestra representativa CP2-C-37.5 (morado) de la.....219

Figura 79. Comparación del Fragmentograma del ion 192, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y las muestras representativas CP2-C-11.5 y CP2-C-11.5 (morado) de la Cantera El Purgatorio.....220

Figura 80. Comparación del Fragmentograma del ion 170, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y las muestras representativas CP2-C-11.5 y CP2-C-11.5 (morado) de la Cantera El Purgatorio.....221

Figura 81. Comparación de los Fragmentogramas de los iones 191, 217 y 218, de la fracción saturada, pertenecientes a la tendencia I (Azul) y la muestra representativa SC-C-4.5 (Naranja) de la Cantera San Carlos. Se muestran claras semejanzas con el rezumadero Cerro El Cerrito224

Figura 82. Comparación del Fragmentograma del ion 198, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y la muestra SC-C-4.5 (Naranja) de la Cantera San Carlos.....225

Figura 83. Comparación del Fragmentograma del ion 192, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y la muestra SC-C-4.5 (Naranja) de la Cantera San Carlos. Semejanzas con el rezumadero El Tesoro.226

Figura 84. Comparación del Fragmentograma del ion 170, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y la muestra SC-C-4.5 (Naranja) de la Cantera San Carlos.....227

Figura 85. Comparación del Fragmentograma del ion 170, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y la muestra SC-C-4.5 (Naranja) de la Cantera San Carlos.....228

Figura 86. Graficas C28/C26 STA VS Oleanano/hopa y Esteranos C27/(C27/C29) VS P/F, estas graficas muestran como se agrupan los extractos y las tendencias (I, y III).....230

Figura 87. Graficas p/f VS H35/H34 y Esteranos %C27 VS Esteranos %C29. Estas graficas muestran como se agrupan los extractos y las tendencias (I, y III).
.....231

Figura 88. Mapa de localización del agrupamiento de las manifestaciones de hidrocarburos (rezumaderos y/o crudos de pozos), en las tendencias (I de color azul y III de color rosado).....232

Figura 89. Análisis clúster, MODO SINGLE LINKAGE, los parámetros utilizados son las relaciones Tr19/23; Ol/Hop; Gam/H30; H35/H34 y C27/C29.....234

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Resumen de datos geoquímicos, potencial de generación y probables hidrocarburos producidos de 12 muestras de afloramiento de la Formación Cansona, Colombia, Sur América.....	30
Tabla 2. Resumen de los parámetros geoquímicos que describen el tipo de Kerógeno y el producto expulsado.....	48
Tabla 3. Cuatro de las principales fracciones de bitúmenes y aceites crudos e importantes clases de compuestos presentes en cada uno.	49
Tabla 4. Fuentes biológicas de algunos Biomarcadores	53
Tabla 5. Importantes clases de biomarcadores y sus precursores.....	53
Tabla 6. Escala de biodegradación basado en la abundancia relativa de varias clases de hidrocarburos. (Modificado por Moldowan et al., 1992)	57
Tabla 7. Resultados de TOC, Tmax, IH, OI, para las dos muestras seleccionadas de la sección Cerro Cansona.....	74
Tabla 8. Resultados de TOC, Tmax, IH, OI, para las tres muestras seleccionadas de la sección Chalan Arroyo Columbitas.	74
Tabla 9. Resultados de TOC, Tmax, IH, OI, para las veintiún muestras seleccionadas de la sección Chalan Arroyo Peñitas.....	75
Tabla 10. Resultados de TOC, Tmax, IH, OI, para las veintiún muestras seleccionadas de la sección Cantera San Carlos.....	77
Tabla 11. Resultados de TOC, Tmax, IH, OI, para las diez muestras seleccionadas de la sección Cantera El Clan.....	78
Tabla 12. Resultados de TOC, Tmax, IH, OI, para las veintiocho muestras seleccionadas de la sección Cantera El Purgatorio	79
Tabla 13. Resultados de los análisis de Cromatografía Líquida (CL), este último también conocido como SARA, con el que se obtiene los porcentajes de Saturados, Aromáticos y Resinas + Asfaltenos. Para la sección Cerro Cansona..	80

Tabla 14. Valores del análisis de Cromatografía de Gases (GC), de los extractos de roca evaluados de la sección Cerro Cansona.....	83
Tabla 15. Resultados de los análisis de Cromatografía Líquida (CL), este último también conocido como SARA, con el que se obtiene los porcentajes de Saturados, Aromáticos y Resinas + Asfaltenos, para la sección Arroyo Columbitas.	94
Tabla 16. Valores del análisis de Cromatografía de Gases (GC), de los extractos de roca evaluados de la sección Chalán Arroyo Columbitas.	97
Tabla 17. Resultados de los análisis de Cromatografía Líquida (CL), este último también conocido como SAR, con el que se obtiene los porcentajes de Saturados, Aromáticos y Resinas + Asfaltenos, para la sección Arroyo Peñitas.	110
Tabla 18. Valores del análisis de Cromatografía de Gases (GC), de los extractos de roca evaluados de la sección Chalán Arroyo Peñitas.	114
Tabla 19. Resultados de los análisis de Cromatografía Líquida (CL), este último también conocido como SARA, con el que se obtiene los porcentajes de Saturados, Aromáticos y Resinas + Asfaltenos, para la sección San Carlos. Las casillas con n.d indican para cuales muestras no fue posible obtener el dato.	126
Tabla 20. Valores del análisis de Cromatografía de Gases (GC), de los extractos de roca evaluados de la sección Cantera San Carlos.	130
Tabla 21. Resultados de los análisis de Cromatografía Líquida (CL), este último también conocido como SARA, con el que se obtiene los porcentajes de Saturados, Aromáticos y Resinas + Asfaltenos, para la sección El Clan. Las casillas con n.d indican para cuales muestras no fue posible obtener el dato.	143
Tabla 22. Valores del análisis de Cromatografía de Gases (GC), de los extractos de roca evaluados de la sección Cantera El Clan.....	145
Tabla 23. Resultados de los análisis de Cromatografía Líquida (CL), este último también conocido como SARA, con el que se obtiene los porcentajes de Saturados, Aromáticos y Resinas + Asfaltenos, para la sección Purgatorio.....	159
Tabla 24. Valores del análisis de Cromatografía de Gases (GC), de los extractos de roca evaluados de la sección Cantera El Purgatorio 2.	161

Tabla 25. 17 manifestaciones de aceite (rezumaderos y/o crudos de pozos) en la cuenca Sinú San Jacinto y las tendencias (I, II y III) a las cuales pertenecen. Los Niveles de biodegradación es de acuerdo a Peters et al., 2005.203

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Columna estratigráfica a escala 1:100 de la sección arroyo peñitas. Reporte Interno Ecopetrol-ICP (2010).	247
Anexo 2. Columna estratigráfica a escala 1:100 de la sección Arroyo Columbita. Reporte Interno Ecopetrol-ICP (2010).	248
Anexo 3. Columna estratigráfica a escala 1:100 de la sección Cantera San Carlos. Reporte Interno Ecopetrol-ICP (2010).	249
Anexo 4. Columna estratigráfica a escala 1:100 de la sección Cantera El Clan. Reporte interno Ecopetrol-ICP (2010).....	250
Anexo 5. Columna estratigráfica a escala 1:100 de la sección Cantera Purgatorio. Reposte interno Ecopetrol-ICP (2010).....	251

RESUMEN

TITULO: CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE FLUIDOS OBTENIDOS DE LA FORMACIÓN CANSONA, Y SU CORRELACIÓN CON MANIFESTACIONES DE HIDROCARBUROS EN LA CUENCA SINÚ- SAN JACINTO, COLOMBIA *

AUTOR: Natalia Reyes Gómez. **

PALABRAS CLAVES: Formación Cansona, Bitumen, extractos, biomarcadores.

CONTENIDO:

La cuenca Sinú-San Jacinto se localiza en el NW de Colombia, ésta cuenca se ha destacado a lo largo del tiempo por presentar numerosas manifestaciones de hidrocarburos en superficie, sin embargo no se tiene un 100% certeza con respecto al origen de todas estas manifestaciones de aceite y gas. La Formación Cansona tiene el mejor potencial de generación y para definir el nivel de afinidad genética, fue realizado un levantamiento de diez secciones estratigráficas en cinco localidades, a partir del cual fueron recolectadas 476 muestras; las cuales fueron evaluadas con geoquímica orgánica. Adicionalmente, con el fin de complementar los resultados de la caracterización se tuvo en cuenta la variabilidad de facies orgánicas que presenta la Formación Cansona, la cual ha sido evaluada y determinada por Jael Pacheco (2011), y se evaluó con el fin de entender si esta variabilidad en las facies orgánicas explica la variabilidad obtenida en la caracterización de los rezumaderos.

Los extractos analizados a partir de biomarcadores, permitieron definir una variabilidad en el aporte de carbonatos y una contribución de materia orgánica tanto de origen marino como terrígeno. La caracterización geoquímica permitió además, identificar una variabilidad en las facies orgánicas en la Formación Cansona, que correlaciona con la variabilidad descrita para las facies AB y CD. Donde la primera presenta una correspondencia con la sección Columbitas, mientras que la segunda se asoció con las características geoquímicas de la sección El Clan. La correlación de los extractos con las manifestaciones de hidrocarburos en superficie, demostró que los rezumaderos de origen marino se correlacionaron con algunas diferencias, con los extractos de las secciones San Carlos y El Purgatorio, ubicadas hacia el centro y sur respectivamente, mientras que los rezumaderos y crudos con características terrígenas y marinas correlacionaron con algunas diferencias con los extractos de la sección Cantera El Clan ubicada hacia el sur del área de estudio.

*Trabajo de grado, modalidad investigación

**Facultad de ingenierías físico-química. Escuela de Geología. Directores: Robert E. Márquez.
Co-director: Ricardo M. Umaña

ABSTRACT

TITLE: GEOCHEMICAL FLUIDS CHARACTERIZATION OBTAINED FROM THE CANSONA FORMATION AND ITS CORRELATION WITH HYDROCARBURES MANIFESTATION IN THE BASIN SINÚ - SAN JACINTO, COLOMBIA *

AUTHOR: Natalia Reyes Gómez **

KEYWORDS: Cansona Formation, bitumen, extracts, biomarkers.

CONTENT:

The Sinú San Jacinto Basin is located in the NW of Colombia. This basin has been detected through time for presenting many hydrocarbure manifestations in the surface. However, it is not 100% certain about the origin of these oil and gas manifestations. The Cansona formation has the best potential to generate and define the genetic affinity. It was carried out a uplifting of ten stratigraphic sections in five places, from which 476 samples were collected. These samples were evaluated with organic geochemistry. Additionally, with the purpose of complementing the results of the characterization, it was taken into account the variability of the organic facies that the Cansona formation presents. This has been evaluated and determined by Jael Pacheco (2011), and was evaluated with the purpose of understanding if this variability in the organic facies explains the variability obtained in the characterization of the dripping place.

The extracts analyzed since biomarkers, let define variability in the carbonate and organic matter contribution both marine and land origin. The geochemical characterization let identify a variability in the organic facies in the Cansona Formation that correlates with the variability described for the facies AB and CD. Since the first, they present a correspondence with the Columbitas Section while the second was associated with the geochemical characteristics in El Clan Section. The extracts correlation with the hydrocarbure manifestations in surface showed that the terrigen and marine origin are correlated with some differences with the extracts in the San Carlos and El Purgatorio Sections located in the center and south respectively while the dripping place and oil with terrigen and marine characteristics were correlated with some differences with the extracts in the Cantera El Clan Section located in the south part of the study area.

*Degree project, Research modality

**Faculty of Physical- Chemical Engineering Geology School Directors. Robert E. Márquez. Co-director: Ricardo M. Umaña

INTRODUCCIÓN

La cuenca Sinú-San Jacinto localizada en el NW de Colombia, se ha destacado a lo largo del tiempo por presentar numerosas manifestaciones de hidrocarburos, por esta razón desde 1908 se han realizado varios estudios geoquímicos y perforaciones, sin embargo hasta el momento no se ha descubierto acumulaciones comerciales importantes de aceite y gas en el sector.

Varias compañías petroleras entre ellas Ecopetrol, Gulf (Aleman, 1983), Chevron (1986), BP (Thrasher, 1993; 1996), BP-Amoco (Dzou, *et al.*, 2000), Texaco (Katz, 2000) y TEPMA (Mouly *et al.*, 2002) entre otros, han realizado estudios sobre esta cuenca, arrojando valiosa información, sin embargo aún no se tiene 100% certeza con respecto al origen de todas estas manifestaciones de aceite y gas que presenta la cuenca. Compañías como Gulf (1983), Chevron (1986), y ESRI-ILEX (1995) entre otros, han evaluado el potencial de generación de varias unidades desde el Cretácico al Mioceno, concluyendo que la Formación Cansona tiene el mejor potencial de generación. (ESRI-ILEX, 1995).

Es por todo esto que el objetivo principal de este trabajo es ayudar a establecer si verdaderamente la Formación Cansona presenta una afinidad genética con los crudos del sector, buscando elementos de correlación genética entre fluidos de dicha Formación y las manifestaciones de aceite en el área. Los fluidos, son obtenidos en este estudio, a partir de extracción bitumen de 91 muestras de afloramiento, (realizada en la última campaña de Ecopetrol-ICP, 2010).

En el desarrollo de este proyecto se tendrá en cuenta que la formación Cansona presenta una variabilidad de facies orgánicas, la cual ha sido evaluada y determinada recientemente, en un trabajo realizado por Jael Pacheco (2011). En este informe se evalúa dicha variabilidad, junto con las características geoquímicas obtenidas de los extractos de la Formación Cansona, con el objetivo

de entender si esta variabilidad en las facies orgánicas explica la variabilidad obtenida en la caracterización de los rezumaderos.

1. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

Un elemento fundamental de los sistemas petrolíferos es la roca generadora de hidrocarburos. En el caso de la cuenca Sinú-San Jacinto se han propuesto como rocas generadoras, los sedimentos de la Formación Cansona del Cretácico superior y la formación Ciénaga de Oro del Oligoceno Superior- Mioceno (Ecopetrol-ICP, 1999; Caro y Spratt, 2003). De otro lado estudios previos de crudos y rezumaderos, han identificado principalmente dos tendencias en cuanto a las facies orgánicas generadoras de estos: i) grupo de aceite asociados a materia orgánica marina de edad cretácica, que algunos autores relacionan con la formación Cansona y ii) grupo de aceites asociados a ambientes deltaicos posiblemente relacionados a la Fm. Ciénaga de Oro (Oligoceno a Mioceno Temprano), (Sánchez C.; Permanyer A. 2006 Ecopetrol-ICP (2003).

Por otro lado, ECOPETROL 2009, propone una roca generadora marina cretácica para las manifestaciones de hidrocarburos y sugiere que los indicadores de facies continentales son producto de la contaminación durante la migración dentro de la misma. Es por todo ésto, que se plantea la siguiente pregunta: ¿Es la Formación Cansona la generadora de las manifestaciones de hidrocarburos en la cuenca Sinú-San Jacinto?

En este trabajo se propone recuperar y caracterizar fluidos obtenidos de esta Formación, a partir de la extracción bitumen, para de esta manera ayudar a establecer si verdaderamente existe una afinidad genética con los crudos (pozos y/o rezumaderos) del sector. Adicionalmente se tendrá en cuenta que la formación Cansona presenta una variabilidad de facies orgánicas, la cual ha sido evaluada y determinada en un estudio realizado por Jael Pacheco (2011), por lo tanto se propone establecer si esta variabilidad en las facies orgánicas puede explicar la variabilidad observada en las manifestaciones de aceite del sector.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Caracterización geoquímica de los extractos de la Formación Cansona y su correlación con las manifestaciones superficiales de crudo en el área (crudos de pozos y/o rezumaderos), para ayudar a establecer si verdaderamente esta formación presenta una afinidad genética con los crudos del sector.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estimar las condiciones paleoambientales de las secciones estratigráficas a partir del análisis de biomarcadores.
- Evaluar la variabilidad en las características geoquímicas de los fluidos asociada a las facies orgánicas presentes en la Formación Cansona.
- Correlacionar los diferentes parámetros geoquímicos de los fluidos obtenidos de la Formación Cansona, con las características que presentan las manifestaciones (crudos y/o rezumaderos) del sector.

3. ANTECEDENTES

No obstante, una actividad exploratoria muy temprana (pozo Perdices en 1908), a la fecha no se ha encontrado acumulaciones comerciales importantes. Estudios enfocados a reducir el riesgo exploratorio en la cuenca se viene realizando desde el año 1983. A continuación se mencionan la mayoría de estos estudios enfocados en la Formación Cansona y los resultados obtenidos en dichos trabajos.

En el año 1983, se realizó un estudio geoquímico llamado, **GEOLOGY AND HYDROCARBON EVALUATION OF NORTHWEST COLOMBIA CENTRAL EXPLORATION AND TECHNOLOGY CENTER. GULF OIL EXPLORATION AND PRODUCTION COMPANY**. Dicho estudio fue realizado en la Formación Cansona en el Cerro Cansona, donde se hizo un levantamiento estratigráfico de más de 1118 metros de espesor, a lo largo de la Quebrada Cacao, de allí fueron tomadas 86 muestras, de las cuales 12 fueron las seleccionadas para los respectivos análisis geoquímicos. Los cuales se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 1. Resumen de datos geoquímicos, potencial de generación y probables hidrocarburos producidos de 12 muestras de afloramiento de la Formación Cansona, Colombia, Sur América.

CÓDIGO DE MUESTRA	TOC (WT%)	TA I	REFLECTANCIA MEDIA DE VITRINITA	PRINCIPAL TIPO DE KERÓGENO	PROBABLE HIDROCARBURO PRODUCIDO	POTENCIAL DE GENERACION
35	0,16	2+		Amorfo y Herbáceo	Aceite y gas	Pobre
42	1,07	2+	0,509	Amorfo	Aceite	Excelente
46	0,35	3		Leñoso	Gas	Regular
49	0,2	2+		Amorfo y Herbáceo	Aceite y gas	Pobre
52	0,43	2+	0,732	Herbáceo	Aceite y gas	Regular
53	0,85	3	0,852	Amorfo	Aceite	Bueno
58	0,45	3	1,039	Amorfo	Aceite	Regular
61	0,31	2+ a 3	0,545	Herbáceo	Aceite y gas	Regular
64	0,47	3	0,971	Herbáceo	Aceite y gas	Regular
69	0,14	2+		Herbáceo	Aceite y gas	Pobre
75	0,63	2+	0,75	Amorfo	Aceite	Bueno
77	0,18	3		Herbáceo	Aceite y gas	Pobre

Fuente: GULF OIL EXPLORATION AND PRODUCTION COMPANY, 1983.

En los comienzos de la década de los noventa García M, Wavrek d y Curtiss D (1995), realizaron un estudio, geoquímico llamado, **EVALUACION REGIONAL SINU-SAN JACINTO. MUESTREO REALIZADO POR ESRI-ILEX.** En él se analizaron muestras de la Formación Cansona, procedentes de afloramientos localizados en el Cerro Cansona, la Cantera El Purgatorio y la Cantera San Sebastián. Los parámetros geoquímicos evaluados a dichas muestras, fueron el TOC, Ro, Tmax, IH e IO. Lo anterior permitió la definición de cuatro secuencias generadoras, las cuales se resumen a continuación.

Una primera secuencia, (Cretácico superior), presentó en la evaluación de roca, valores de TOC que oscilaron entre 0,5% a 12,2%, el Tmax entre 416° a 453° C, lo que sugiere que existe áreas maduras e inmaduras, el IH entre 64 y 1164mg/g, y por otra parte el tipo de kerógeno identificado fue el II.

Una segunda secuencia, (Formación San Cayetano (Paleoceno-Eoceno). en la evaluación de roca, los resultados fueron básicamente, un TOC, que osciló entre 0,5% a 2,46%, el Tmax presento valores entre 420 y 445°C, en cuanto al IH, los valores fueron menores a 60mg/g. y por último el tipo de kerógeno identificado es II y III.

La tercera secuencia, (Formaciones Arroyo de Piedra, Chengue y Toluviejo. Eoceno medio-Eoceno superior). los resultados obtenidos fueron básicamente facies carbonatadas, localizadas en la cuenca San Jorge, en ellas los valores de TOC estuvieron entre 0,99 a 2,32%, y por otra parte las facies clásticas, presentaron un promedio inferior de 0,5%. En el cinturón de San Jacinto el TOC osciló entre 0,5 a 1,2%. Adicionalmente los valores del IH fueron entre 30 a 100mg/g. y por último el Tmax varió entre 422 a 445°C. Es importante anotar que dicha secuencia fue estudiada a partir de muestras de pozo.

La cuarta secuencia, (Formaciones Ciénaga de Oro, Porquero Inferior, Carmen Inferior y Perdices. Oligoceno inferior-Mioceno inferior). Dicha secuencia presento valores de TOC, cercanos a 0,75% los cuales se ubican hacia la zona central y norte del cinturón de San Jacinto; al sur de la cuenca de Plato y en el extremo norte; en el Alto de Cicuco y en la región norte de la cuenca de San Jorge. el kerógeno es tipo III y IV.

De lo anterior se destaca la primera secuencia (Cretácico superior), la cual cuenta con un potencial de generación Excelente.

Ecopetrol, posteriormente realizó un estudio llamado **EVALUACION DEL POTENCIAL PETROLIFERO DEL AREA SINU-URABA.** (Ecopetrol-ICP 1.999), a partir de 41 rezumaderos de aceite y 20 rezumaderos de gas. Es importante aclarar que en este trabajo se consultó la data de los estudios previos tomados por Chevron

(1986) enfocados en la Formación Cansona. Los resultados de dicho informe, indicaron que la roca generadora de hidrocarburos serían las Formaciones Cansona del Cretáceo Superior, Ciénaga de Oro (Oligoceno - Mioceno Inferior) y Porquero (Mioceno Inferior - Mioceno Medio). La Fm. Cansona, evaluada en este estudio en los afloramientos del Cerro Cansona (Carmen de Bolívar) y las Canteras de San Sebastián y Purgatorio (Montería), se concluyó que dicha Formación presentó valores de TOC hasta 11% con algunos intervalos de buena calidad de Kerógeno ($HI > 300$). Con respecto al grado de madurez termal, se presentó una variabilidad, que va de inmadura en el Cerro Cansona (Carmen de Bolívar) a madura en ventana de generación de hidrocarburos en las Canteras de San Sebastián y Purgatorio (Montería). Estas características geoquímicas permiten considerarla como roca generadora potencial a efectiva de crudo. En cuanto a los resultados geoquímicos realizados a muestras de rezumadero y pozos, permitieron establecer tres familias de crudos. La primera familia ubicada hacia el norte de la cuenca, constituida por crudos originados en ambiente siliciclástico marino proximal, la segunda familia, se localiza hacia el sur de la cuenca, originada en un ambiente siliciclástico proximal a continental y la tercera familia ubicada hacia el centro de la cuenca, en un ambiente marino carbonático.

En el año 2003, Ecopetrol junto con Mora C, Reyes A, Escobar C, Jaramillo C, Giraldo, B, Sarmiento L, realizaron un estudio llamado **DESCRIPCIÓN DE CORAZONES Y ANÁLISIS PETROLÓGICO-PETROFÍSICO Y GEOQUÍMICO CUENCA SINÚ**. En dicho estudio se analizaron 43 muestras de roca localizadas en el centro y norte de la subcuenca del Sinú. El análisis de biomarcadores realizado a los crudos presentes en las muestras estudiadas, permitió la definición de tres posibles grupos de rocas generadoras

- El primer grupo, está representado por crudos derivados de rocas de edad Terciaria, depositadas en ambientes marinos deltaicos.

- El segundo grupo está representado por crudos asociados a facies de edad Terciaria, a diferencia del primer grupo, estas se ubicaban en una posición más distal.
- El tercer y último grupo está representado por crudos derivados de facies de edad Cretácico superior y de ambientes marinos de plataforma.

Una vez definidos dichos grupos, se analizaron 24 extractos de roca pertenecientes a la Formación Cansona, las características geoquímicas de éstos se correlacionaron de forma positiva con la mayoría de los crudos pertenecientes al tercer grupo.

En el año 2005, Christian Niño en el estudio llamado **SISTEMAS PETROLÍFEROS DE LA PARTE NORTE DE LA CUENA SINÚ-SAN JACINTO**. Se analizó, compiló e integró la información de roca, datos obtenidos a partir estudios previos de las empresas Ecopetrol-ICP, Robertson Research (1982), Geochem (1982) y Chevron (1986), adicionalmente la información de 33 pozos exploratorios, 15 pozos someros y 10 afloramientos estratigráficos, caracterizados previamente por Ecopetrol-ICP, 2003 y Mora *et al.*, 2003. Los resultados obtenidos en el análisis de aceites, permitieron identificar dos familias en la cuenca Sinú-San Jacinto, la primera es generada a partir de una roca de origen terciario depositada en un ambiente deltaico distal, la Familia II es generada por una roca de origen marino carbonático, la cual presento una buena correlación con los extractos de la Fm Cansona.

Posteriormente Sánchez C *et al.*, 2006, realizaron un estudio llamado **ORIGEN Y ALTERACIÓN DE ACEITES Y REZUMADEROS DE LA CUENCA SINÚ-SAN JACINTO, COLOMBIA**. Con el objetivo de correlacionar los rezumaderos con dos de las Formaciones anteriormente propuestas como posibles rocas generadoras, las cuales son Ciénaga de Oro y Cansona. Los resultados obtenidos fueron principalmente la identificación de dos tendencias en cuanto a las facies orgánicas generadoras de estos: i) grupo de aceite asociados a materia orgánica marina de

edad cretácica, que algunos autores relacionan con la formación Cansona y ii) grupo de aceites asociados a materia orgánica de ambientes deltaicos posiblemente relacionados a la Fm. Ciénaga de Oro. Los resultados en la correlación, determinaron que hubo una buena correlación entre los rezumaderos y los extractos de la Formación Cansona, contrario en el caso de la Formación Ciénaga de Oro la cual la correlación no pudo ser claramente establecida.

En el año 2007, la ANH realizó un estudio llamado **CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE ROCAS Y CRUDOS EN LAS CUENCAS DE CESAR-RANCHERÍA, SINÚ-SAN JACINTO, CHOCÓ Y ÁREA DE SOÁPAGA (CUENCA CORDILLERA ORIENTAL)**. Las muestras analizadas para el caso de la cuenca Sinú San Jacinto, fueron recolectadas en un trabajo previo de cartografía geológica realizado por la Unión Temporal B&G para la ANH. Dichas muestras pertenecen a las formaciones Luruaco, San Cayetano (Paleoceno) y la formación Cansona (Cretáceo). En la evaluación de las rocas analizadas, permitieron determinar que éstas no presentan condiciones favorables para que sean consideradas como rocas fuente de hidrocarburos en el área de estudio, sin embargo lo anterior no descarta que estas mismas unidades puedan tener un potencial de generación en otros sectores de la Cuenca. Por otra parte La madurez calculada para el caso de las Formaciones Luruaco y San Cayetano, los valores de %Ro fueron cercanos a 0,5, en el caso de la Formación Cansona no pudo ser estimado por el bajo contenido de materia orgánica en las muestras.

En un reporte interno de ECOPETROL del año 2009, Mogollón L., Jaimes Y., C. Zambrano y Torres E., realizaron un estudio denominado **CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE CRUDOS Y EXTRACTOS DE ROCA. CUENCA SINÚ SAN JACINTO**. En este estudio se consultó y analizó la data de treinta y una muestras de afloramientos pertenecientes a la Fm Cansona (8 muestras reprocesadas y 16 para extracción de la campaña del 2003 y 7 muestras durante el 2008) tomadas en las localidades de Cantera Golf, Cantera Purgatorio, Cantera San Sebastián,

Quebrada Columbita, Cerro Cansona-Caracolí, Quebrada Chalán y Finca Vieja fueron extraídas mediante la técnica soxhlet para ser evaluadas geoquímicamente. Adicionalmente fueron analizados un total de 25 muestras de rezumaderos y siete muestras de crudo de pozos. Dichas manifestaciones fueron definidas en el 2008, en tres grupos de aceites, basado en el análisis del tipo de materia orgánica y ambiente de depositación. En este estudio se realizaron correlaciones crudo-crudo y crudo-roca, con el objetivo de ayudar a determinar la posible afinidad genética entre las manifestaciones de petróleo y los extractos de la Formación Cansona. Sin embargo las correlaciones crudo-roca no han sido concluyentes en parte debido al alto grado de alteración de las muestras en superficie. De otra parte se adquirieron datos de Isotopos y se implementó una técnica de Biomarcadores Ocluidos para la caracterización Geoquímica de muestras severamente biodegradados. De toda la información obtenida, se concluye y propone una roca marina cretácica generadora de las manifestaciones de hidrocarburos (rezumaderos y crudos) pertenecientes a la Cuenca Sinú y sugiere que los indicadores de facies continentales es producto de la contaminación durante la migración dentro de la misma roca generadora.

4. GENERALIDADES DEL ÁREA DE ESTUDIO

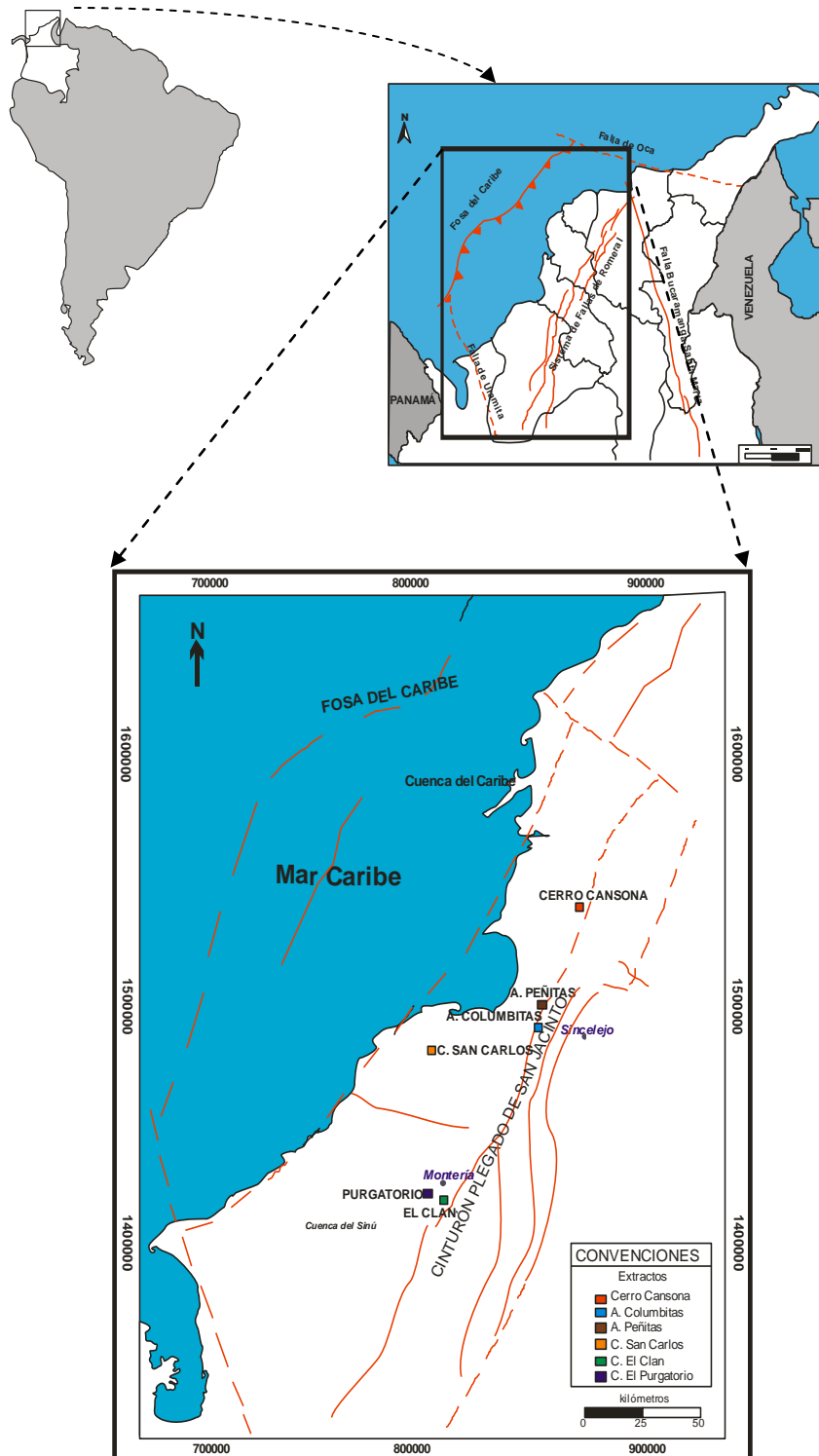
4.1 LOCALIZACIÓN

La cuenca del Sinú-San Jacinto se ubica en el Norte colombiano, sobre su margen Caribe, en el extremo noroeste de América del Sur se extiende desde la cuenca del Valle Inferior del Magdalena "VIM" al sur (*onshore*) hasta la cuenca de Colombia en el Mar Caribe hacia el noroeste (*offshore*). Hacia el oeste limita con la cuenca del Urabá y el Istmo de Panamá, y al este con la Sierra Nevada de Santa Marta y la cuenca de la Guajira.

Está conformada por dos cinturones: el cinturón del Sinú y el cinturón de San Jacinto (Duque-Caro, 1978). El cinturón de San Jacinto del Paleógeno se extiende hacia el Norte y El Cinturón del Sinú del Neógeno se ubica a lo largo del margen occidental del cinturón de San Jacinto. Cada zona tiene su correspondiente sucesión estratigráfica (Duque-Caro, 1980; Ecopetrol ICP, 2000, 2003).

Las muestras de extractos estudiadas en este trabajo, provienen de seis secciones estratigráficas, localizadas al NW (Noroccidente) del Caribe Colombiano, en el cinturón San Jacinto y en los Departamentos de Bolívar (Área de Cerro Cansona), Sucre (Área de Chalán) y Córdoba (Área de Montería y Área de Lórica), ver figura 1.

Figura 1. Localización geográfica de la Cuenca Sinú – San Jacinto.



Fuente: modificado de Ecopetrol.ICP, informe Evaluación Potencial Petrolífero Sinú-Urabá. (1999)

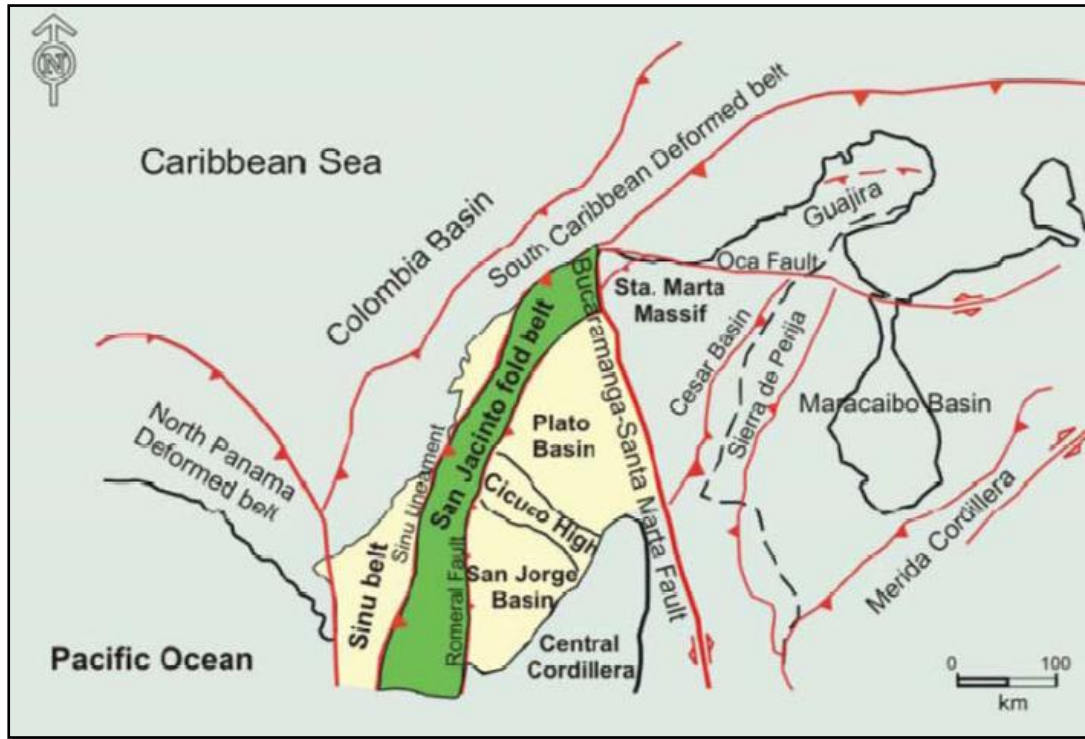
5. MARCO GEOLÓGICO

La complejidad geológica del sector norte de Sur América obedece en gran parte a que en el occidente de Colombia sucede la unión de las Placas: Suramericana, Nazca, Cocos y Caribe. La evolución de estas Placas desde el Cretácico superior, ha condicionado en gran medida la evolución paleogeográfica de la esquina del Caribe Colombiano, siendo el Caribe norte colombiano un vértice clave, en la evolución geológica de Sur América (Guzmán *et al.*, 2004). Dentro de la evolución geológica de la esquina del Caribe Colombiano, se encuentra la formación de la cuenca Sinú-San Jacinto.

La Cuenca Sinú – San Jacinto ha sido afectada por la interacción entre las placas Caribe, Nazca, Suramericana y Panamá, específicamente debido a la subducción de la Placa Caribe (corteza oceánica) debajo de la Placa Suramericana (corteza continental), desde el Cretácico Tardío hasta el Holoceno (Duque-Caro, 1984), la cual ha formado una cuña de acreción en el margen noroccidental de Colombia. Tal cuña de acreción denominada como la Cuenca Sinú-San Jacinto, es asociada con la subducción de la placa Caribe por debajo de la suramericana y su estratigrafía es controlada por dicho proceso (Haffer, 1963; Duque-Caro, 1980; Chevron, 1986; Bowland, 1993; ESRI-ILEX, 1995; Laverde, 2000; Caro and Spratt, 2003 en Sánchez y Permyer, 2006).

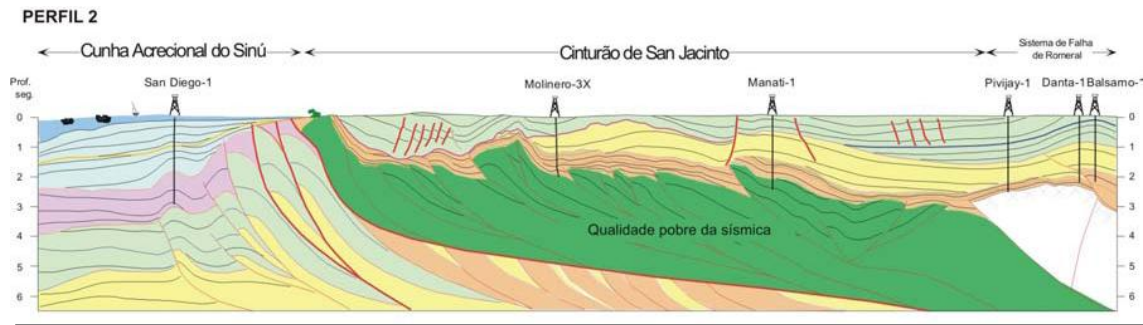
La cuenca Sinú-San Jacinto se conforma por dos cinturones plegados adyacentes: (1) El cinturón de San Jacinto del Paleógeno con una extensión hacia el Norte y (2) el cinturón del Sinú del Neógeno localizado al margen oeste del cinturón de San Jacinto (figura 2). Cada cinturón tiene sus propias características estratigráficas (Duque-Caro, 1980; Ecopetrol-ICP, 2000, 2003).

Figura 2. Mapa tectónico de Colombia



Fuente: Caro, 2003.

Figura 3. Perfil estructural en la parte norte de la cuenca del Sinú-San Jacinto elaborado por Ecopetrol-ICP (2001).



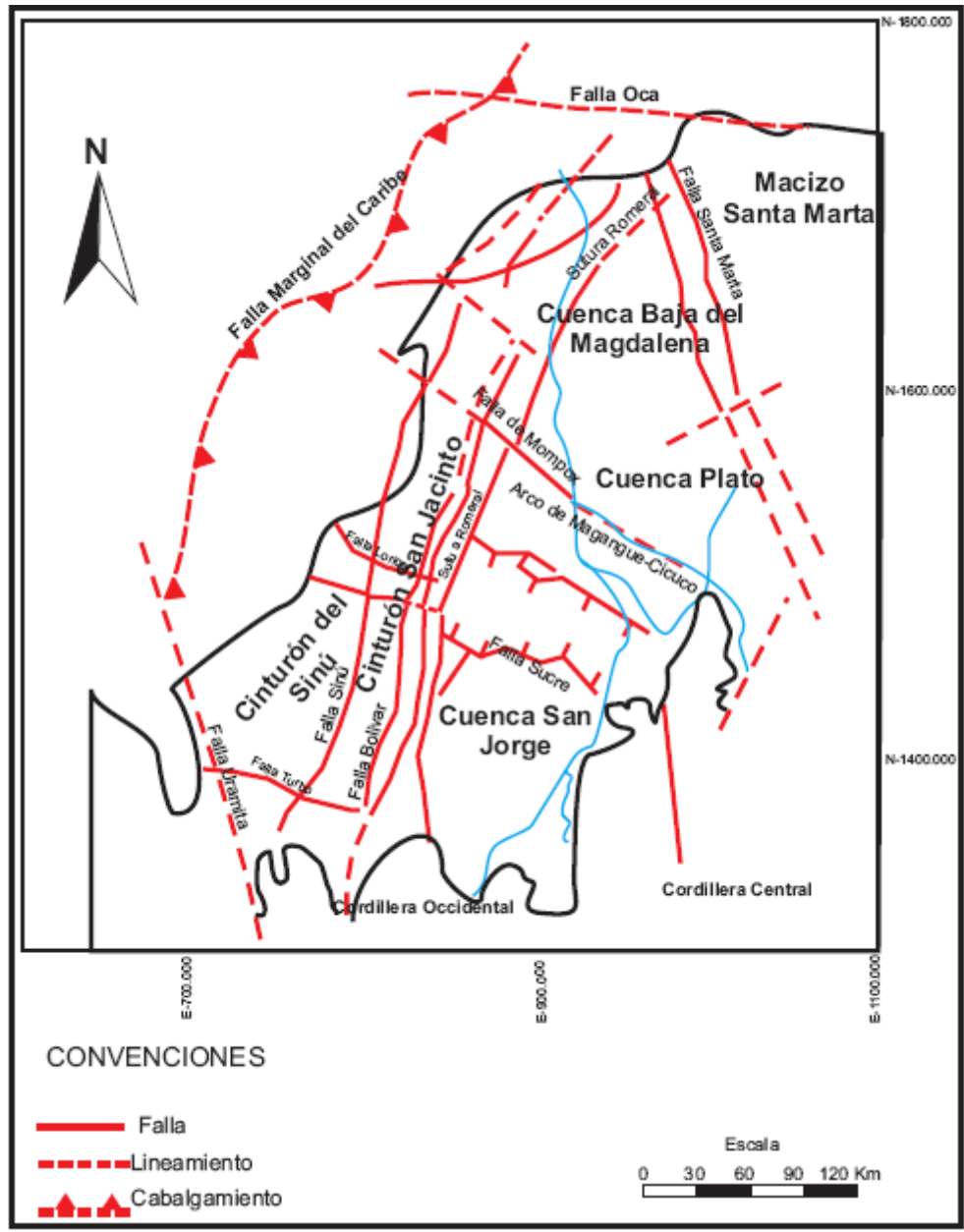
Fuente: Niño C., 2005.

5.1 GEOLOGÍA ESTRUCTURAL

Los elementos estructurales claves del noroccidente Colombiano, tales como: la sutura de Romeral, el lineamiento de Sinú, el arco de Magangué- Cicuco, las fallas de Santa Marta y Oca juegan un papel importante en la evolución tectonoestratigráfica desde el Cretácico superior hasta la actualidad, en el modelo de los fondos de sedimentación que ocupan el área del Caribe de Colombia (Guzmán *et al.*, 2004).

El elemento estructural dominante en la región estudiada está constituido por un sistema conjugado de fallas de rumbo (*strike slip*) y cabalgamientos (*thrusts*). Las fallas de rumbo tienen una orientación preferencial que varía aproximadamente de EW (Falla de Turbo, en el sur) a SE-NW (Falla de Lorica, en el norte). La dirección de movimiento de las mismas alterna sucesivamente entre el siniestral y dextral, a la vez que delimitan grandes bloques con desplazamientos laterales en direcciones aparentes NW y SE. (Guzmán *et al.*, 2003). (Ver figura 4).

Figura 4. Mapa tectónico-estructural.



Fuente: (Modificado de Duque y Caro, 1979). Informe Técnico Cinturones Sinú – San Jacinto, Guzmán *et.al.*, 2004).

5.2 ESTRATIGRAFÍA GENERAL

La estratigrafía en este estudio es basada en el trabajo de Niño C., 2005.

Basamento

El basamento al oeste del Sistema de Fallas de Romeral consiste de corteza oceánica, compuesta principalmente por basaltos, gabros, serpentinitas, diabásicos y peridotitas, entre otros. Dataciones de ^{40}Ar - ^{39}Ar indican una edad de 91–88 Ma. (pre – Coniaciano) para la placa del Caribe (Sinton *et al.*, 1998).

Cretácico- Superior (K-s)

La secuencia 1 (K_s) fue reportada en el Cinturón plegado de San Jacinto (CDSJ), al este se encontró en la Cuenca del Valle Inferior del Magdalena (VIM) y en la cuña Acrecional del Sinú. Los afloramientos en donde se encuentra esta secuencia es en el Cerro Cansona, en los ríos Chalán y Columbita, y en las canteras San Sebastián, Golf y Purgatorio.

Paleoceno Superior (Pal_s)

Esta secuencia fue reportada en el CDSJ y está compuesta por depósitos del Paleoceno Superior, que se encontraban sobrepuestos de forma discordante sobre la secuencia 1 (**K-s**). Está constituida por areniscas finas, arcosas líticas a conglomeráticas, conglomerados matriz soportados y ocasionalmente por cherts y algunos estratos de margas al tope. En trabajos anteriores estas litologías han sido agrupadas en la Formación San Cayetano y en la Formación Venados.

Eocenos Medio y Superior (Eoc_ms)

Esta unidad cronoestratigráfica está constituida por las litologías depositadas durante el Meso y Neo –eoceno, durante un evento de acreción del CDSJ. Está conformada por las Formaciones Arroyo de Piedra, Maco, Chengue y Toluviejo.

Sobre la discordancia del Eoceno y Meso-eoceno, se depositó en el sector este del CDSJ una serie de conglomerados heterogéneos, areniscas conglomeráticas que varían a litoareniscas feldespáticas y arcosas hacia el tope. Son conocidos como la Formación Maco lentes turbidíticos relacionados a un gran levantamiento

de la paleo Cordillera Central durante el Meso-eoceno (durante la orogenia pre-andina).

En este mismo periodo, se depositaron en el sector de Luruaco conglomerados y litoareniscas feldespáticas de bajas porosidades (19 – 21%), que pertenecen a la Formación Arroyo de Piedra (Mora *et al.*, 2003)

Sobre la secuencia siliciclástica se depositaron shales calcáreos intercalados con lentes finos de carbonatos y margas que corresponden a la Formación Chengue. Algunos carbonatos, como los encontrados en los pozos Molinero-1 y Repelón-1, evidencian arrecifes depositados en una plataforma carbonática somera.

Sobre el tope de la secuencia 3 (**Eoc_ms**), en el Meso eoceno, se depositaron en los alrededores de la ciudad de Tolú espesos estratos de carbonatos arrecifales que se intercalan con areniscas calcáreas, areniscas cuarzosas bioturbadas, areniscas conglomeráticas y conglomerados. Estas litologías son conocidas en la literatura como Formación Toluviejo, y son interpretadas como depositadas en un ambiente marino somero donde se preservan arrecifes, lagunas, barras y canales de marea.

Oligoceno Superior (Oli_s)

Los depósitos transgresivos del Oligoceno Superior que constituyen la secuencia 4 (**Oli_s**) descansan de forma discordante en la secuencia 3 (**Eoc_ms**). está constituida por la Formación Ciénaga de Oro en la Cuenca del VIM en el CDSJ, y por la Formación Pavo en la Cuña Acrecional del Sinú en el sur.

Mioceno Inferior (Mio_i)

Está compuesta por la Formación Porquero en el VIM, Formación Carmen en el CDSJ y Formación Floresanto en la Cuña Acrecional del Sinú, las cuales fueron depositadas durante el Eoceno-Mioceno. En esta secuencia fue incluida la Formación Ciénaga de Oro Superior, según Reyes *et al.*, (2000).

se deposita de forma discordante sobre la secuencia 4 (**Oli_s**) en la cuenca del VIM, se presentan en la base de la secuencia areniscas y carbonatos de arrecifes que evidencian un evento transgresivo. Pero en el tope se presentan arcillolitas y lodolitas a veces calcáreas (Formación Porquero Inferior)

En el CDSJ la secuencia 4 está constituida en su parte basal por arcillolitas con abundantes foraminíferos e intercalaciones de lodolitas y areniscas de granulometría fina. En la región de Luruaco hay estratos ricos en gipsita (yeso). En la Cuña Acrecional del Sinú la sedimentación es esencialmente arcillosa (Formación Floresanto).

Mioceno Medio-Superior a Plioceno Inferior (Mio_ms)

Esta secuencia comprende las litologías del Meso y Neo-mioceno y del Eoceno-Plioceno Inferior, que se depositaron durante el evento de acreción de la cuña del Sinú en el Meso-mioceno. En la secuencia 6 (Mio_ms) se incluye la Formación Porquero Superior (según Reyes *et al.*, 2000) y la Formación Tubará, en el VIM y el CDSJ, y la Formación Pajuil en la Cuña Acrecional del Sinú.

La Formación Porquero Superior constituye la base de la secuencia (**Mio_ms**) y es claramente progradante, está constituida por intercalaciones de areniscas y lodolitas que son interpretadas como depósitos deltaicos (Reyes *et al.*, 2000). Sobre ellos se depositaron shales, lodolitas, areniscas y algunos carbones de la Formación Tubará. Las rocas son bastante fosilíferas siendo comunes los bivalvos y gasterópodos. El ambiente de sedimentación de esta unidad fue litoral a deltaico, con un desenvolvimiento de planicies deltaicas de gran extensión.

En la Cuña Acrecional del Sinú la Formación Pajuil está conformada por areniscas de granulometría media con matriz limosa o calcárea e intercalaciones de

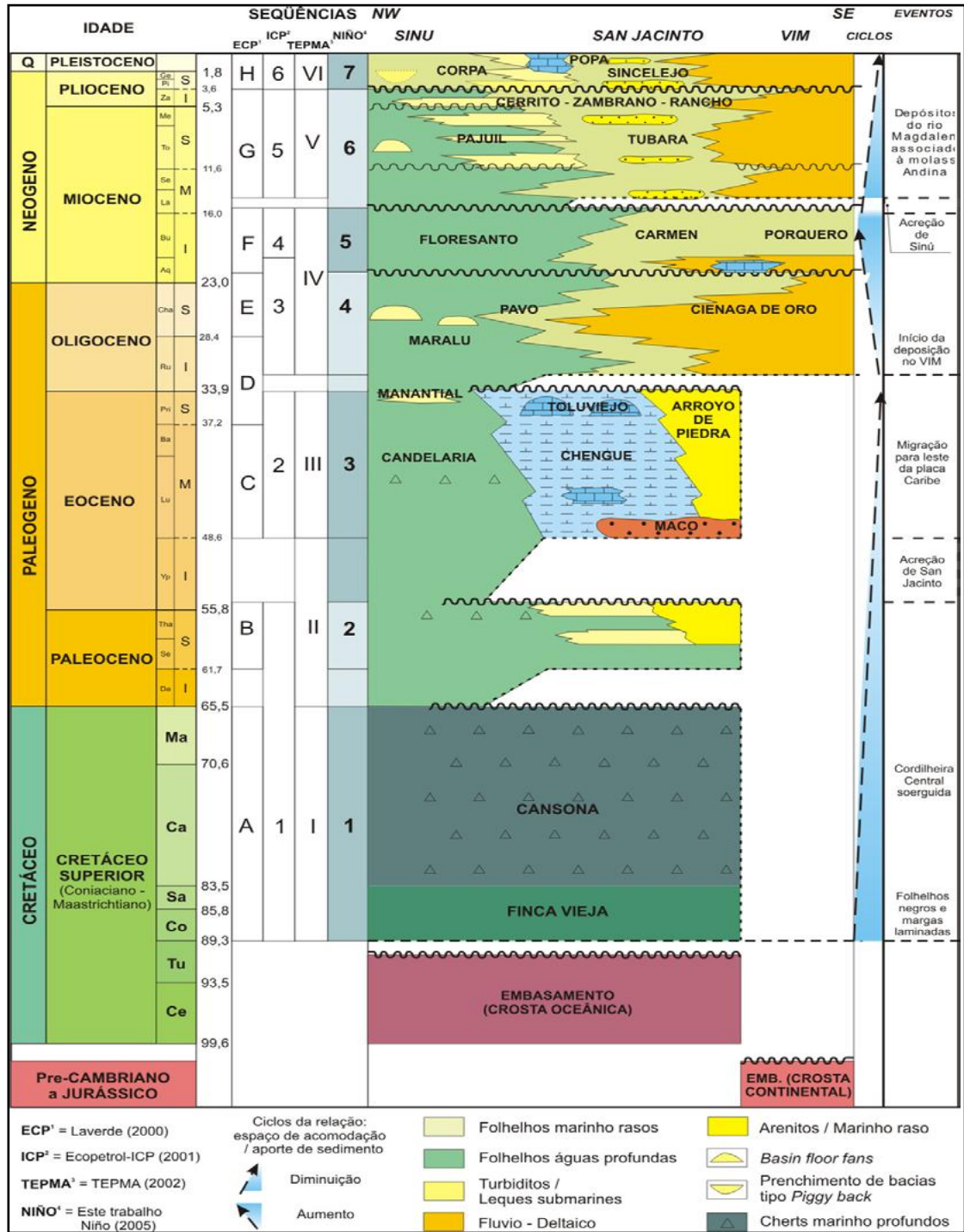
arcillolitas. Esta formación fue interpretada por Laverde (2000) como depósitos turbidíticos.

Plioceno Superior - Pleistoceno (Plio_Plei)

La secuencia 7 comprende los depósitos del Neo-plioceno Superior y del Pleistoceno, usualmente agrupados en la Formación Sincelejo en el CDSJ, Formación Corpa y Formación Popa en la Cuña Acrecional del Sinú y Zambrano en el VIM.

La Formación Corpa está constituida por areniscas finas, lodolitas y shales depositados como resultado de la progradación de la plataforma siliciclásticas y del Delta del Magdalena. La Cuña Acrecional del Sinú, al Norte del Golfo de Morrosquillo, se encuentra carbonatos arrecifales con shales calcáreos y areniscas de finas a gruesas que tradicionalmente son denominadas Formación Popa. (Ver figura 5).

Figura 5. Carta cronoestratigráfica de la parte norte de la cuenca del Sinú – San Jacinto y correlación con las secuencias estratigráficas propuestas por Laverde (2000), Reyes & Rueda (2001a), y Pince *et al.*, (2003).



Fuente: Niño C. (2005).

6. MARCO CONCEPTUAL

6.1 EL PETRÓLEO.

El petróleo en términos generales se refiere a materiales sólidos, líquidos y gaseosos, compuesto predominantemente de átomos de carbono e hidrógeno, incluyendo también bitumen, gases de hidrocarburos y aceite crudo.

Éste es obtenido de rocas reservorio y por extracción bitumen de rocas de grano fino que tienen muchas semejanzas, sin embargo exhiben algunas diferencias importantes. Universalmente el bitumen es considerado como el precursor directo del petróleo y dicha composición tanto del bitumen como del petróleo puede ser usada como herramienta en correlaciones entre muestras y en la exploración de hidrocarburos (Waples, 1985).

Por otra parte el kerógeno se define como “el constituyente de las rocas sedimentarias que no es soluble en solventes alcalinos acuosos ni en solventes orgánicos comunes” (Tissot, 1984). La porción soluble, es conocida como bitumen, descrito anteriormente. En cuanto a las características tanto químicas como físicas de dicha porción, están fuertemente influenciada por el tipo de moléculas biogénicas y por las transformaciones diagenéticas de las moléculas orgánicas. (Waples, 1985).

El kerógeno se clasifica en cuatro grupos y esta determinado por una serie de parámetros obtenidos a partir de análisis elementales y/o pirolisis Rock-Eval (tabla 2), definidos por Durand *et al.*, (1972), Espitalié *et al.*, (1973), Durand & Espitalié, (1976) y refinados por Tissot y Welte, (1974). A continuación se resumen en la tabla. Los parámetros geoquímicos obtenidos a partir de la pirolisis rock eval, para la determinación de los distintos tipos de kerógeno según Peters y Cassa, 1994.

Tabla 2. Resumen de los parámetros geoquímicos que describen el tipo de Kerógeno y el producto expulsado.

Tipo de kerógeno	IH (mg Hc/g TOC)	S2/S3	H/C	Producto expulsado al pico de madurez
I	> 600	> 15	> 1,5	Aceite
II	300-600	10-15	1,2-1,5	Aceite
II/III	200-300	5-10	1,0-2,0	Aceite y Gas
III	50-200	1-5	0,7-1,0	Gas
IV	<50	< 1	< 0,7	Ninguno

Fuente: Peters y Cassa, 1994.

6.1.1 Composición General del Petróleo.

Desde el punto de vista químico la composición general del petróleo puede dividirse en cuatro grandes grupos: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, Resinas y asfaltenos. (Tissot y Welte, 1984).

6.1.1.1 Hidrocarburos Saturados.

Los hidrocarburos saturados en términos químicos son compuestos que contienen solo elementos de carbón e hidrógeno. Son llamados saturados con respecto al hidrogeno, ya que no mas hidrógeno puede ser incorporado en la molécula. (Waples, 1985). En los hidrocarburos saturados solo presentan enlaces sencillos entre carbonos.

6.1.1.2 Hidrocarburos Aromáticos.

Los hidrocarburos aromáticos son compuestos orgánicos que tienen alternadamente enlaces carbono-carbono simple y doble en la estructura cíclica con seis átomos de carbono. Contrario a los saturados, estos compuestos son capaces de combinarse con hidrógenos adicionales (Waples, 1985). El aromático más simple es el benceno C₆H₆.

6.1.1.3 Resinas y asfaltenos.

Constituido por la fracción policíclica, de alto peso molecular de los crudos, en las que se incluyen átomos de N, S y O. Los asfaltenos son Insolubles en alcanos ligeros, y precipitan con el hexano normal. Las resinas son más solubles, pero, de manera similar, son bastante polares y se retienen en alúmina cuando se realiza la cromatografía líquida (Tissot y Welte, 1982; Peters y Moldowan, 1993).

Tabla 3. Cuatro de las principales fracciones de bitúmenes y aceites crudos e importantes clases de compuestos presentes en cada uno.

Fracción	Clases de Compuestos
Hidrocarburos Saturados	isoprenoides
	Otros compuestos ramificados, alicíclicos, incluyendo los esteranos, diterpanos, y triterpanos
Hidrocarburos Aromáticos	Aromáticos simples Naftenoaromáticos
Resinas (NSOs polares)	Porfirinas Ácidos grasos
Asfaltenos	asfaltenos

Fuente: Douglas W. Waples 1985.

6.1.2.1 Geoquímica orgánica.

La geoquímica orgánica es el estudio de la transformación sufrida por la materia orgánica de todo tipo, ya sean de origen biológico o provocados por el hombre, en el sistema de la tierra (Stephen Killops y Vanessa Killops, 2005).

La geoquímica orgánica ha sido ampliamente usada como herramienta en la exploración de hidrocarburos conducida por varias compañías, pequeñas y grandes, nacionales y extranjeras. Estas aplicaciones a la exploración son el resultado de recientes técnicas que han permitido la utilización de la geoquímica en las evaluaciones de las distintas cuencas, plays y prospectos (Waples, 1985).

6.2 SISTEMA PETROLÍFERO.

El sistema petrolífero está definido como un Sistema Natural que abarca una zona de roca fuente y todos los hidrocarburos (petróleo y gas) generados por ella.

Incluye todos los elementos y procesos geológicos que son esenciales para que un depósito de crudo y gas exista (Magoon y Dow, 1994). Sus elementos son roca Madre, reservorio, Roca Sello y la presencia de la trampa, esto debe estar en sincronismo con los procesos que corresponden a la Generación, Migración, Formación de Trampa.

6.2.1 Roca Generadora.

La roca generadora está definida como cualquier roca que tiene la capacidad de generar y expulsar suficientes hidrocarburos para formar acumulaciones comerciales de petróleo y/o gas (Hunt, 1996).

Existen varios tipos de roca generadora, los cuales se describen a continuación.

Roca generadora efectiva. Es cualquier roca sedimentaria que ha generado y expulsado hidrocarburos. (Waples, 1985)

Roca generadora activa. Está generando y expulsando hidrocarburos debido a que se encuentra en la ventana de generación de aceite (Dow, 1977).

Roca generadora inactiva. Ha dejado de generar hidrocarburos, sin embargo, aún conserva potencial petrolífero (Barker, 1979).

Roca Potencial. Cualquier roca inmadura sedimentaria conocida para ser capaz de la generación y expulsión de hidrocarburos si su nivel de madurez termal fuera más alto. (Waples, 1985)

Para el caso de la cuenca Sinú-San Jacinto, han sido propuestas varias unidades generadoras, como se mencionó anteriormente. “La roca generadora mas prospera en la cuenca Sinú-San Jacinto es la Formación Cansona de edad Campaniano, la cual se encuentra exclusivamente en el prisma acrecionario subestructural del Cinturón de San Jacinto. El miembro shale de Finca Vieja, parte de esta unidad reporta un TOC entre 2,0 y 11,3% valores altísimos de pirolisis (2,9 a 78mg/g). El kerógeno es tipo I y II” (ESRI-ILEX, 1995). En el presente

estudio se busca ayudar a determinar si efectivamente la Formación Cansona es la roca generadora de la cuenca Sinú-San Jacinto.

6.2.2 Roca Sello.

De acuerdo con Magoon y Dow (1994), la roca sello es conocida como aquella que impide que el petróleo se escape de las trampas donde se ha acumulado.

6.2.3 Roca Reservorio.

De acuerdo con Magoon y Dow, (1994) es aquella roca que almacena el petróleo (dentro de los poros de dicha roca).

6.2.4 Trampa.

Las trampas son subsuperficies donde el petróleo no puede continuar su migración porque el movimiento flotante del petróleo y gas se ha detenido. Se identifican las trampas por métodos geofísicos. Las trampas estructurales Convexas - hacia arriba son físicamente las más eficientes en la retención de petróleo, porque cualquier capa superior actúa como sello y también como sello lateral (Downey, 1984).

6.3 CORRELACIÓN CRUDO-CRUDO Y CRUDO-ROCA

Las correlaciones son comparaciones geoquímicas entre crudos, productos refinados, y/o extractos de prospectivas rocas fuente que determinan si existe una relación genética (Peters and Moldowan, 1993; Waples and Curiale, 1999). Indiferente de los parámetros empleados en la correlación, una *correlación positiva* no prueba necesariamente que las muestras están relacionadas, mientras que un resultado *negativo* es evidencia fuerte de la carencia de parentesco entre las muestras (Peters y Moldowan, 1993).

6.4 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA ORGÁNICA DE CRUDOS Y EXTRACTOS.

La caracterización geoquímica de crudos y extractos, es una herramienta muy utilizada en la exploración de hidrocarburos, el resultado de dicha caracterización es emplea en la correlación entre crudos y rocas generadoras, como medio para determinar el grado de evolución y nivel de afinidad genética existente. Las principales técnicas analíticas que permiten el análisis del aceite o bitumen, son la cromatografía líquida, cromatografía de gases y la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, las cuales principalmente facilitan entre otras cosas, la identificación, separación y cuantificación de los distintos compuestos que conforman el crudo o bitumen.

6.5 ANÁLISIS DE BIOMARCADORES

Los biomarcadores son un grupo de compuestos y clases de compuestos, encontrados en aceites crudos y bitúmenes, son comúnmente llamados Biomarcadores (ver tabla 4), en abreviación marcadores biológicos. Esos compuestos, que son derivados de precursores biogénicos moleculares, son esencialmente fósiles moleculares. Los biomarcadores más utilizados sirven como indicadores de otros organismos de donde el bitumen o petróleo fue derivado, o de las condiciones diagenéticas bajo el cual la materia orgánica fue enterrada. Entre los biomarcadores estudiados los más frecuentes son los n-alcanos, isoprenoides, prophyryns, esteranos, triperpanos, diterpanos, y naftenoaromáticos. (Waples 1985).

El hecho de que los biomarcadores mantienen una relación directa con organismos de los cuales se originaron, significa que estos pueden ser utilizados como indicadores paleoambientales, es decir, con respecto al medio ambiente de deposición de la materia orgánica (Peters y Moldowan, 1993).

Tabla 4. Fuentes biológicas de algunos Biomarcadores

MARCADORES BIOLÓGICOS	PRINCIPALES FUENES SUGERIDAS
Pristano	Fitol, Tocoferois
Fitano	Arqueobacteria
C21-C25 Isoprenoides acíclicos	Arqueobacteria (Halofilos y/o metanogénicos y/o termoacidófilos)
Escualeno	Arqueobacteria (Metanogénicos y/o Termoacidofilos)
Licopano	Bacteria Metanogénicas
Botriococano	B. braunii
Isoprenoides + ramificados	Algal
Tricíclicos Extendidos	Bacterias? Acritarcas?
Diterpanos tricíclicos	Plantas Superiores
Diterpanos tetracíclicos	Plantas Superiores
Esteranos	Algas, Plantas superiores
Dinosteranos	Dinoflagelados
4- Metil-Esteranos	Dinoflagelados Primnesiofitos (Metanotróficos?)
Hopanos	Bacteria
Metil-Hopanos	Bacteria
Oleanano	Angiospermas
Gamacerano	Protozoarios? Bacteria?

Fuente: Peters y Moldowan, 1993.

Tabla 5. Importantes clases de biomarcadores y sus precursores.

Biomarcadores	Precursor
n alcanos (> C-22)	Plantas superiores
n alcanos (C-17, C-22)	algas
Isoprenoides (< C-20)	Varios clorofilas
Isoprenoides (> C-20)	Clorofila de algas hipersalina
Porfirinas	clorofila
Esteranos	esteroides
Triterpanos	Triterpanoides bacteriales
naftenoaromáticos	Esteroides, triterpanoides

Fuente: Douglas W. Waples 1985.

n-alcanos.

La mayor parte de los n-alcanos presentes en plantas superiores tienen números impares de carbono, especialmente los átomos 23, 25, 27, 29 y 31. En contraste, las algas marinas producen n-alcanos que tienen un máximo en su distribución en

el C17 o C22, dependiendo de las especies presentes. La distribución son muy pronunciadas, no preferencial para homólogos de carbono par o impar (ver tabla 5), (Douglas W. Waples 1985).

6.5.1 Biomarcadores Saturados

Esta fracción de hidrocarburos saturados, contiene varios tipos de biomarcadores, los cuales se describen a continuación.

6.5.1.1 Isoprenóides acíclicos.

Son hidrocarburos de cadena ramificada con estructura molecular derivada del isopreno, un alqueno ramificado con cinco átomos de carbono que constituye dos bloques de construcción de cadenas carbonáticas de la naturaleza (Morrison y Boyd, 1995). Los isoprenoides C16 al C18 son probablemente derivados de la clorofila. El origen de los isoprenoides que tienen 21 a 25 átomos de carbono no es muy conocido. En tanto los isoprenoides C30 al C40 son posiblemente contribuidos por especies de algas. Entre los isoprenoides, los más comunes son el Pristano y fitano, los cuales han sido asociados con ambientes depositacionales específicos. De acuerdo con Peters *et al.*, (2005), los valores de la relación P/F normalmente se encuentran en una franja entre 0,8 y 3,0, siendo para ambientes óxicos característicos de materia orgánica terrestre la relación P/F mayor que 3,0, mientras que para ambientes anóxicos hipersalinos y carbonáticos, la relación P/F es menor a 0.8.

6.5.1.2 Terpanos.

Los Terpanos son hidrocarburos saturados cíclicos cuyos precursores son derivados de organismos procariontes (Ourisson *et al.*, 1982). Clasificados en tres grupos principales: tricíclicos, tetracíclicos y pentacíclicos.

6.5.1.3 Terpanos Tricíclicos.

Los terpanos tricíclicos más prominentes (cheilanthanes, 14-alkyl-13-methylpodocarpanes) van desde C19 hasta C54 y consisten de tres anillos de seis miembros con una cadena lateral isoprenoides (Peters, 2000).

6.5.1.4 Terpanos Tetracíclicos.

Son biomarcadores saturados construidos por 4 anillos. Estos varían en el rango que va desde C24 al C27. El terpano tetracíclico C24, en altas concentraciones relativas son encontrados en ambientes depositacionales marinos carbonáticos y evaporíticos (Palacas *et al.*, 1984; Connan *et al.*, 1986; Connan y Dessort, 1987; Clark y Philp, 1989).

6.5.1.5 Terpanos Pentacíclicos.

Biomarcadores saturados construidos por 5 anillos. Dentro de estos compuestos se encuentran los hopanos, los cuales tienen como principal precursor el bacteriohopanotetrol, compuesto constituyente de la membrana celular de organismos procaríotas, más exactamente, de bacterias y cianobacterias (Peters y Moldowan, 1993).

La serie homóloga de los hopanos, los homohopanos, se extienden desde C31 hasta C35, cuando se presenta abundancia en el hopanóide H35, indica condiciones principalmente anóxicas durante la depositación de la materia orgánica (Peters *et al.*, 2005).

De otra parte el gamacerano según Sinninghe Damsté *et al.*, 1995, indica estratificación en la columna de agua en el ambiente depositacional. El terpano pentacíclico 18 α (H)-oleanano es uno de los más utilizados para caracterizar el aporte de plantas terrestres superiores, una vez que tienen sus precursores presentes en plantas de familia de las angiospermas (Moldowan *et al.*, 1994). Otros compuestos de interés geoquímico son los compuestos Ts y Tm los cuales dependen tanto de la fuente como de la madurez (Moldowan *et al.*, 1986).

6.5.1.6 Esteranos.

Son hidrocarburos de membrana celular y hormonas en organismos eucariotas (Waples y Machihara, 1991; Peters y Moldowan, 1993). Los esteroides más comunes son los que tienen 27, 28 y 29 átomos de carbono, que están presentes en diferentes proporciones en varios organismos. Durante la diagénesis esos esteroides son convertidos a los correspondientes esteranos regulares (Waples 1985). Los esteranos están entre las clases más importantes de biomarcadores utilizados principalmente como indicadores de origen y evolución térmica de la materia orgánica (Peters y Moldowan, 1993).

6.5.2 Biomarcadores Aromáticos

Son compuestos orgánicos con uno o más anillos de benceno. Estos poseen alternadamente ligaciones carbono-carbono simples y dobles en una estructura cíclica con seis átomos de carbono (Waples, 1985).

6.6 BIODEGRADACIÓN

La biodegradación del petróleo es la alteración del aceite crudo por organismos vivos (e.g. Milner *et al.*, 1977; Connan, 1984 Palmer, 1993; Blanc and Connan, 1994). Las primeras indicadores de biodegradación en el aceite típicamente ocurren con la remoción selectiva de los alcanos normales C₆-C₁₂. A medida que avanza la biodegradación, los hidrocarburos saturados del rango inicial son removidos selectivamente (Peters y Moldowan *et al.*, 2005). Los biomarcadores aromáticos y saturados son biodegradados después del consumo de los n-alcanos, los alcanos ramificados más simples y algunos bencenos alquilados (Seifert y Moldowan, 1979; Seifert *et al.*, 1984; Connan, 1984; Moldowan *et al.*, 1992).

El nivel de biodegradación puede ser medido en una escala de 1 a 10, Basado en la resistencia de las diferentes clases de compuestos al ataque microbial, esta

escala fue inicialmente propuesta por Alexander *et al.*, 1983 y posteriormente modificada por Moldowan *et al.*, 1992. (Ver tabla 6.)

Tabla 6. Escala de biodegradación basado en la abundancia relativa de varias clases de hidrocarburos. (Modificado por Moldowan *et al.*, 1992)

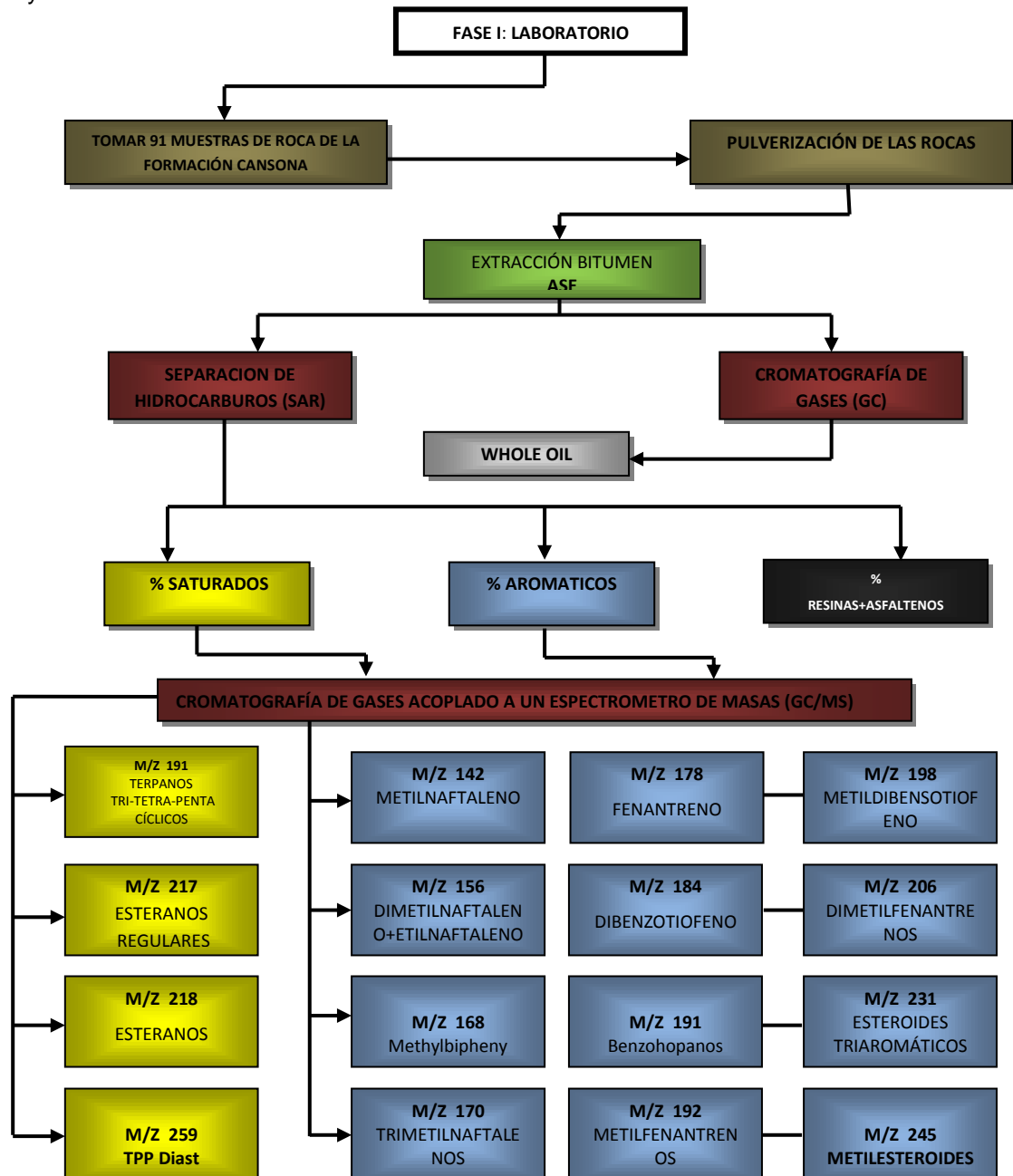
Wenger et al. (2002) Biomarker Biodegradation Scale	Severe										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-alkanos		---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
alkylcyclohexanes			---	---	---	---	---	---	---	---	---
isoprenoids				---	---	---	---	---	---	---	---
C14-C16 bicyclic terpanes					---	---	---	---	---	---	---
hopanes (25-norhopanes formed)						---	---	---	---	---	---
steranes							---	---	---	---	---
25-norhopanes or hopanes								---	---	---	---
diasteranes									---	---	---
C26-C29 aromatic steroids										---	---
porphyrins											---
methyl- and dimethylnaphthalenes		---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
trimethylnaphthalenes			---	---	---	---	---	---	---	---	---
methylphenanthrenes				---	---	---	---	---	---	---	---
tetramethylnaphthalenes					---	---	---	---	---	---	---
dimethylphenanthrenes						---	---	---	---	---	---
methylbiphenyls							---	---	---	---	---
ethylphenanthrenes								---	---	---	---
ethyl- and trimethylbiphenyls									---	---	---

Fuente: Peters y Moldowan, *et al.*, 2005.

7. METODOLOGÍA

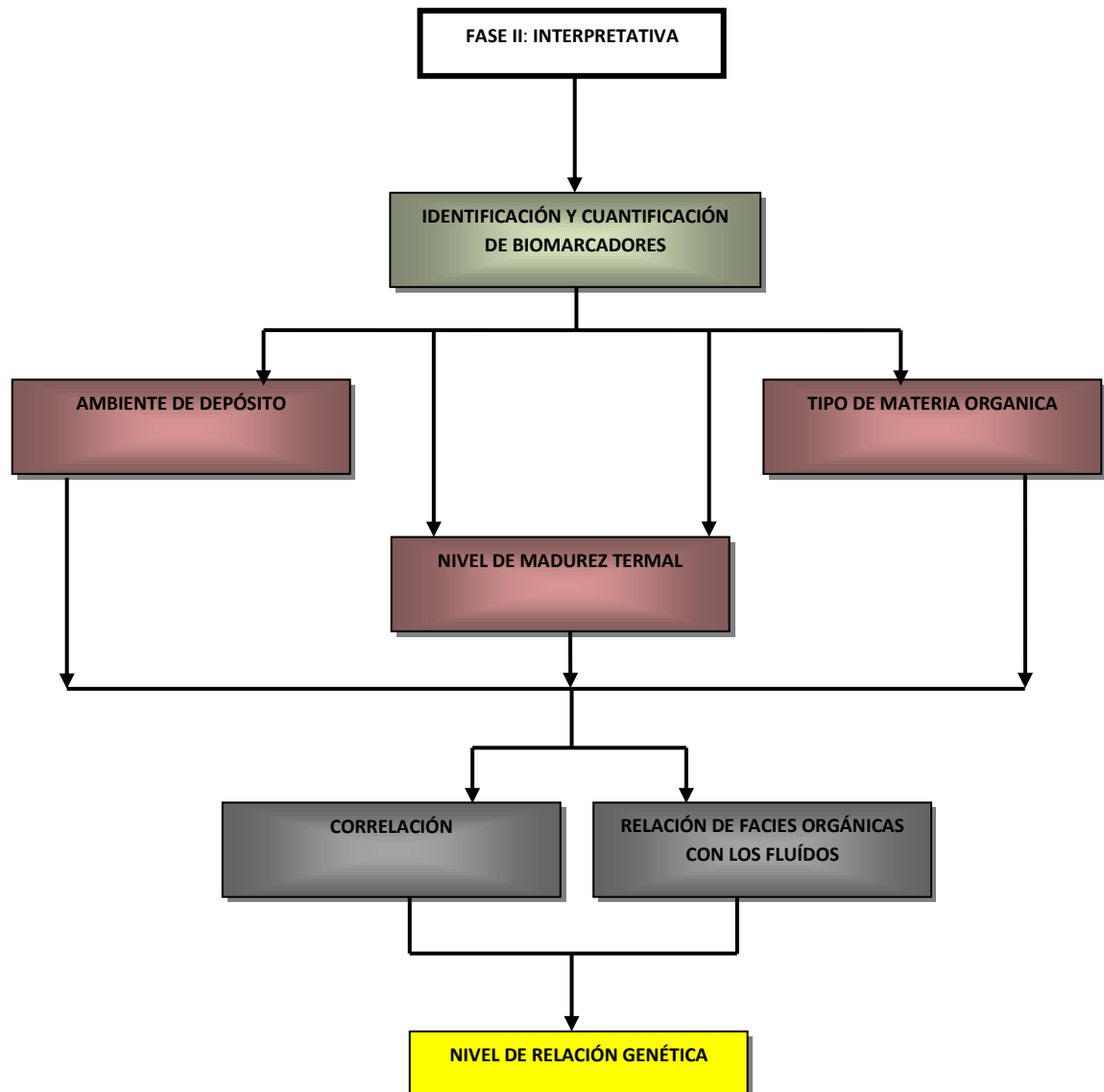
La metodología que se llevó a cabo durante la realización del proyecto se dividió en 2 fases: Fase de Laboratorio y Fase Interpretativa (ver Figura 6).

Figura 6 (Parte A). Diagrama de flujo de la Metodología que se llevó a cabo en la realización del proyecto.



Fuente: Autor

Figura 6 (Parte B). Diagrama de flujo de la Metodología que se llevó a cabo en la realización del proyecto.



Fuente: Autor

7.1 FASE DE LABORATORIO

En el laboratorio de geoquímica del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), se contó con los materiales y equipos necesarios, para la realización de las técnicas analíticas respectivas.

7.1.1 Preparación de las muestras

Para la realización de los análisis geoquímicos de rocas y de extractos, un total de 600 muestras de afloramiento fueron recibidas en el laboratorio de geoquímica del instituto colombiano del petróleo (ICP). Varias de las muestras presentaron un alto grado de meteorización, en especial las localizadas hacia el norte de la cuenca, en la sección Cerro Cansona, por esta razón, se seleccionaron 476 muestras, las cuales fueron trituradas y homogenizadas para conocer su contenido de TOC. Se seleccionaron 91 de ellas, que presentaron un TOC mayor a 0,5%, las cuales permitieron la realización de los parámetros de pirolisis Rock-Eval-VI, conociendo los picos S1, S2, S3, Tmax, índices de hidrogeno, e índice de oxígeno.

Las 91 muestras de roca seleccionadas, fueron sometidas a procesos de extracción del bitumen, para lo cual se removió cualquier tipo de contaminación y posteriormente llevadas a un horno de secado, donde se extrajo la mayoría de la humedad presente en la muestra. Paso siguiente, cada una de ellas es triturada mediante un pulverizador de anillo, el cual reduce el tamaño de la roca, para que posteriormente se realice el respectivo pesaje, y una vez se tenga un aproximado de 90 gramos de muestra, esta cantidad es introducida en cada una de las 24 celdas del equipo ASE-350, para la realización de la técnica, extracción bitumen.

7.1.2 Extracción Bitumen ASE-350

La extracción bitumen se realizó en el equipo ASE 350, el cual está conformado básicamente, por tres recipientes donde se almacena el solvente diclorometano, adicionalmente el equipo tiene incorporado dos bandejas principales, una que consta de 24 celdas, donde son adicionados los 90 gr de muestra de roca, y la segunda bandeja, la cual contiene 24 botellas de vidrio, donde se recolectan los respectivos solventes y bitumen, una vez se ha puesto en funcionamiento el equipo y realizado la respectiva extracción. (ver figura 7, y 8)

Figura 7. Equipo Extracción Acelerada ASE 350.



Es importante tener en cuenta que a los 90 gr de muestra de roca se le adicionaron un aproximado de 30 gr de tierra diatomeas, con el objetivo de mejorar la porosidad y hacer mayor la efectividad de la extracción. Una vez homogenizada, la mezcla es llevada a las respectivas celdas del equipo ASE-350, como se mencionó anteriormente. En cuanto a la programación de la temperatura y presión del sistema, éste fue de 100°C y 1500 Psi respectivamente.

Figura 8. Celdas y bandeja de recolección con 24 botellas del Equipo Extracción Acelerada ASE 350.



Al culminar la extracción cada botella contiene la mezcla del solvente diclorometano y del bitumen de la muestra de roca, con el objetivo de dejar únicamente el Bitumen en la botellas, cada una de ellas son transportadas a un equipo llamado Turbo Vap (ver figura 9), para la evaporación del respectivo solvente.

El paso siguiente y último, es trasvasar el bitumen de la botella a los respectivos viales, para realizar la cuantificación y posterior a ello, las técnicas analíticas cromatográficas que se describen a continuación.

Figura 9. Equipo *Turbo Vap*, utilizado en la evaporación de los solventes

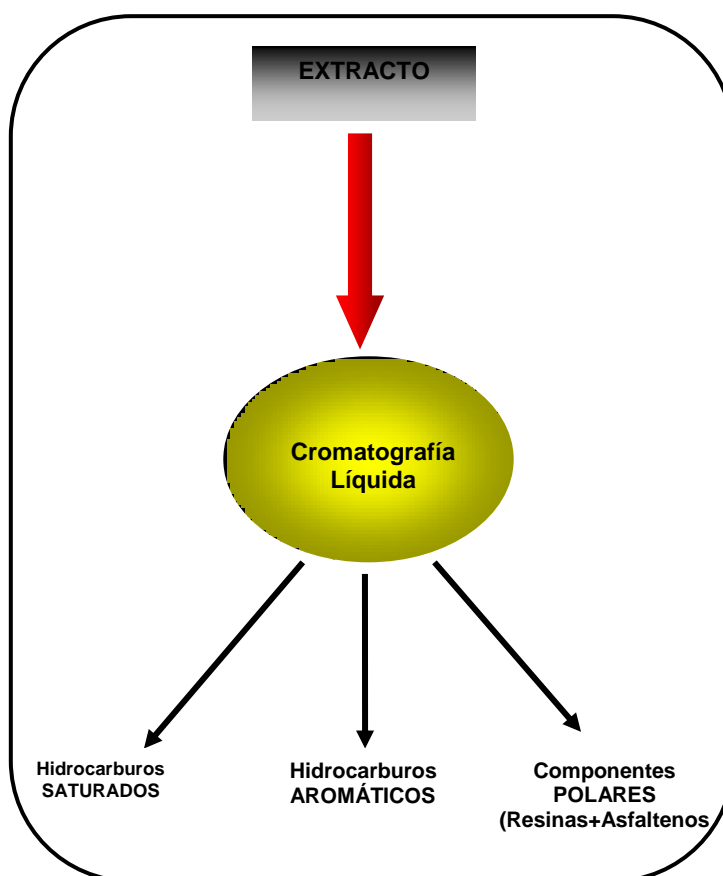


7.1.3 Cromatografía Líquida (SAR)

Una vez que el bitumen ha sido extraído y el solvente removido, el siguiente paso consistió en la separación del bitumen en fracciones de diferente composición química, correspondientes a las fracciones de saturados, aromáticos y resinas + asfaltenos (SAR), para ello se realizó la técnica analítica llamada cromatografía líquida, en columna abierta, a las 91 muestras de bitumen obtenidas en el equipo ASE 350. Se empleó como fase estacionaria sílice y alúmina, la cual fue introducida dentro de la columna por donde eluyen los respectivos compuestos según la afinidad que presenten con el solvente adicionado. La cantidad de muestra empleada fue entre 15 y 50 mg aproximadamente.

La fracción de hidrocarburos saturados se recuperó empleando el solvente hexano, la segunda fracción recuperada fueron los hidrocarburos aromáticos, los cuales eluyen con una mezcla hexano/tolueno, y por último, las resinas + asfaltenos, eluyó con una mezcla de tolueno/metanol inicialmente y finalizó con el diclorometano. Es importante anotar que para recuperar cada una de las fracciones, se emplearon 30 mL de solvente, recogidos en balones de 50 ml (ver figura 10)

Figura 10. Diagrama esquemático de separación de las fracciones por cromatografía líquida.



7.1.4 Cromatografía de Gases (GC)

Para detectar y cuantificar los componentes correspondientes a los hidrocarburos normales o parafinas y ramificados o isoparafinas, y obtener un espectro total del

extracto o Whole Oil, se realizó cromatografía gaseosa con las siguientes especificaciones.

En primer lugar el equipo que proporciona la fracción total del extracto es un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard HP equipado con un inyector PTV operado a una temperatura de 210°C, un detector de ionización en llama (FID) operado a 307°C. En cuanto a la programación de la temperatura del horno, se empezó con una temperatura de 45°C y se mantuvo por 1 minuto, luego a razón de 10°C/min hasta 300°C y finalmente se mantuvo por 25 minutos.

La columna empleada fue un columna capilar de condiciones 30m X 0.25mmX 0.25 µm, con flujo constante de Helio como gas de arrastre, la cantidad de la muestra de bitumen inyectada fue de aproximadamente 30 miligramos.

Una vez se tiene calibrado el equipo GC, se inyecta la muestra de bitumen, la cual pasa la columna capilar, y sus componentes individuales se mueven a diferentes velocidades, dependiendo de su peso molecular. Durante la separación, los componentes son arrastrados por medio del gas Helio (fase móvil) a través de la columna. Los compuestos de la muestra de bitumen salen de la columna a diferentes tiempos en función de su mayor o menor retención en la fase estacionaria, y son posteriormente medidos por el detector FID.

La identificación de los compuestos representados por los distintos picos, se llevo a cabo mediante la comparación del tiempo de retención (tiempo transcurrido desde su inyección hasta la obtención del pico máximo) con un estándar. La cuantificación se realizó mediante las alturas de los diferentes picos, donde el área del pico es proporcional a la cantidad presente del compuesto.

7.1.5 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

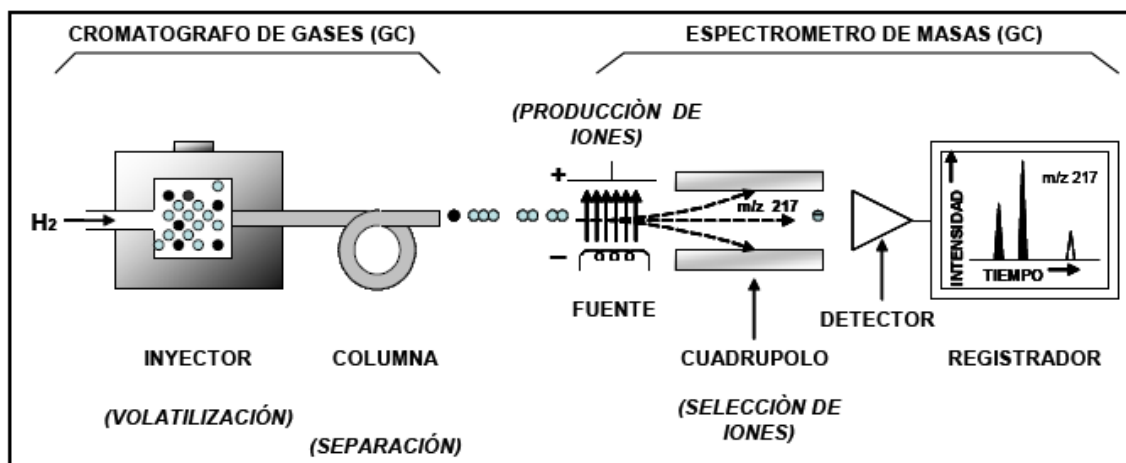
Esta técnica se basa en la ionización de las moléculas por impacto de electrones, de modo que se fragmentan los iones en diferentes masas, los cuales son

monitoreados con base en la relación masa/carga (m/z) y posteriormente son detectados.

Para identificar las concentraciones de los biomarcadores es necesario, utilizar la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas para monitorear los iones característicos.

El análisis se realizó a partir de la forma Selective Ion Monitoring (SIM) el cual consiste en el monitoreo de iones específicos generados de la fragmentación primaria en función del tiempo (ver figura 11) (Bauch, 1993).

Figura 11. Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas



Fuente: Wapples y Machihara, 1991.

7.1.5.1 Biomarcadores en la Fracción Saturada

Las fracciones saturadas del bitumen recuperadas fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard HP equipado con un inyector splitless 7683. La programación de la temperatura del horno fue de 60°C y se mantuvo por 3 minutos, luego a razón de 12°C /min hasta 200°C y se mantuvo a 10 minutos, después a razón de 3°C /min hasta 320°C finalmente.

La columna empleada fue un columna capilar DB-1ms de condiciones 60m X 0.25mmX 0.25 μ m, con flujo constante de Helio como gas de arrastre, la cantidad de la muestra de bitumen inyectada fue de aproximadamente 30 miligramos, la temperatura del inyector se mantuvo en 300°C, la temperatura de la línea de transferencia fue igualmente de 300°C.

Y por último las condiciones del espectrómetro de masas, fueron básicamente la temperatura de la fuente de iones la cual fue de 230°C y la temperatura de la cuadrupola a 150°C.

Los cuatro iones monitoreados fueron:

- m/z 191 correspondiente a los Terpanos Tri-Tetra-Penta Cíclicos.
- m/z 217 correspondiente a los Estéranos Regulares y Diasteranos
- m/z 218 correspondiente a los Estéranos Regulares
- m/z 259 correspondiente a los Diasteranos -TPP

7.1.5.2 Biomarcadores en la Fracción Aromática:

Las fracciones aromáticas del bitumen recuperadas fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard HP equipado con un inyector split 7683. La programación de la temperatura del horno fue de 70°C y se mantuvo por 3 minutos, luego a razón de 12°C /min hasta 110°C, después a 1.5°C/min hasta 200°C, y 3°C /min hasta 320°C y se mantuvo por 25 minutos hasta el final.

La columna empleada fue una columna capilar DB-5 MS de condiciones 60m X 0.25mmX 0.25 μ m, con flujo constante de Helio como gas de arrastre, la cantidad de la muestra de bitumen inyectada fue de aproximadamente 30 miligramos, la temperatura del inyector se mantuvo en 300°C, la temperatura de la línea de transferencia fue igualmente de 320°C.

Y por último las condiciones del espectrómetro de masas, fueron básicamente la temperatura de la fuente de iones la cual fue de 230°C y la temperatura de la

cuadrupola a 150°C. El volumen de la muestra inyectado fue de 1 µm con partición de muestra 5:1(modos split)

Los trece iones monitoreados fueron:

- m/z 142 corresponde a los Metilnaftaleno
- m/z 156 corresponde a los Dimetilnaftaleno + Etilnaftaleno
- m/z 170 corresponde a los Trimetilnaftaleno
- m/z 178 corresponde a los Fenantreno
- m/z 184 corresponde a los Dibenzotiofeno
- m/z 192 corresponde a los Metilfenantreno
- m/z 198 corresponde a los Metildibenzotiofeno
- m/z 206 corresponde a los Dimetilfenantrenos
- m/z 231 corresponde a los Esteroides triaromáticos
- m/z 245 corresponde a los Metilesteroides triaromáticos.

7.2 FASE INTERPRETATIVA

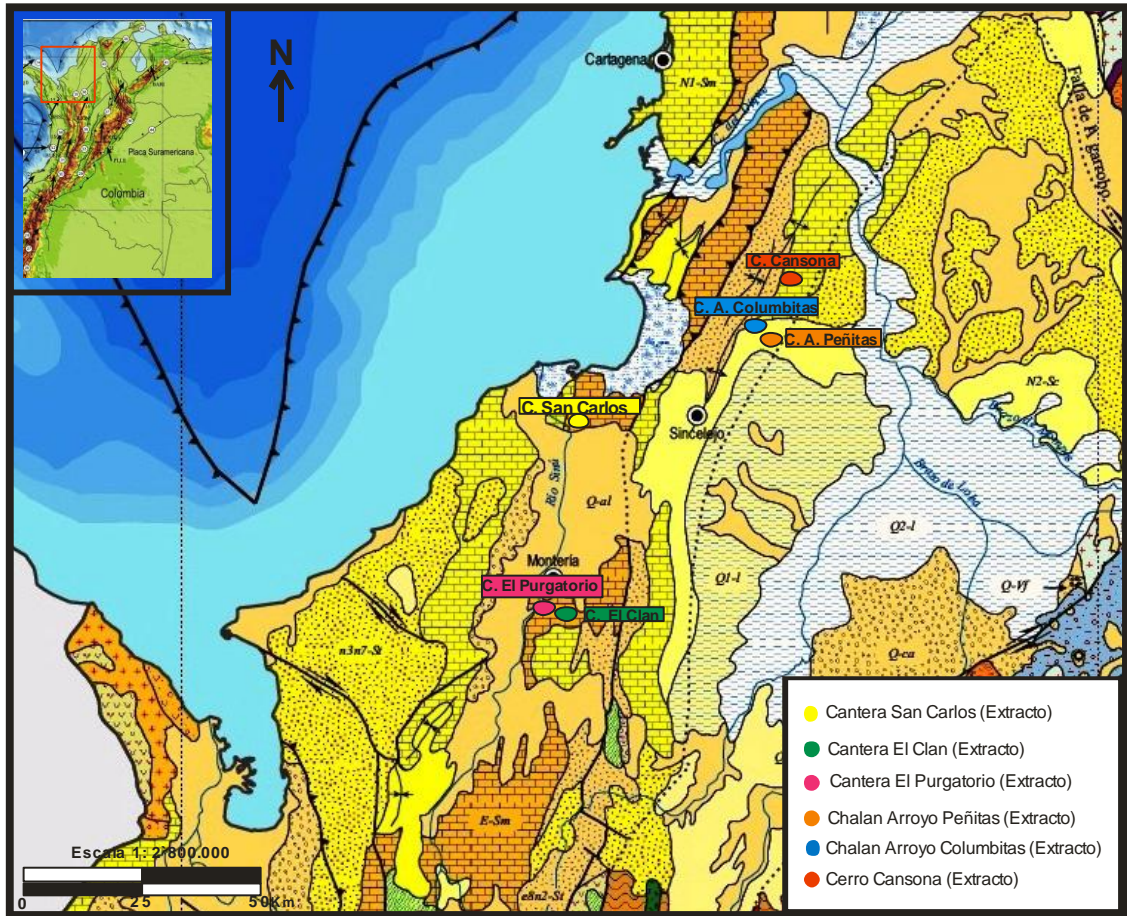
En esta fase, se priorizó en la identificación y cuantificación de los principales biomarcadores, los cuales se obtuvieron en los fragmentogramas de las fracciones saturadas y aromáticas de hidrocarburos, en donde se buscaba definir con ellos, las características geoquímicas más importantes de los extractos de roca de la formación Cansona, tales como ambiente de sedimentación, tipo de materia orgánica, nivel de madurez y en algunos casos inferir la edad, para con esto tener los respectivos parámetros geoquímicos que pudiesen permitir la correlación con las distintas características geoquímicas de las manifestaciones crudos de rezumaderos y pozos del área, y llegar a determinar el nivel de afinidad genética que presentan estos fluidos con la formación Cansona.

8. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

8.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS SEIS SECCIONES ESTRATIGRÁFICAS DE LA FORMACIÓN CANSONA.

La Formación Cansona fue identificada y levantada en seis localidades a lo largo de la cuenca Sinú-San Jacinto durante una campaña de campo realizada por la empresa contratista de Ecopetrol-ICP en mayo a junio de 2010. Un total de 600 muestras fueron recolectadas en las localidades el Cerro Cansona en los Montes de María, Bolívar; en las quebradas Peñitas y Columbita en el municipio de Chalán, Sucre; la cantera San Carlos en el municipio de Lórica, Córdoba y las canteras Purgatorio y El Clan en el municipio de Montería, Córdoba, es importante anotar que esta última sección (El Clan) fue muestreada por primera vez, en la vía Montería Planeta Rica, Córdoba. (ver figura 12). El total de las muestras fueron recibidas en el laboratorio de geoquímica del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), para realizarles los respectivos análisis geoquímicos, varias de las muestras presentaron un alto grado de meteorización, en especial las localizadas hacia el norte de la cuenca, en la sección Cerro Cansona, por esta razón, se seleccionaron 476 muestras, las cuales fueron trituradas y homogenizadas para conocer su contenido de TOC. Se seleccionaron 91 muestras que obtuvieron un TOC >0,5%, las cuales permitieron la realización de los parámetros de pirolisis Rock-Eval-IV, conociendo los picos S1, S2, S3, Tmax, índices de hidrogeno e índice de oxígeno. Una vez obtenidos estos parámetros, las 91 muestras fueron extraídas en un equipo automático ASE 350, en donde el bitumen obtenido, fue analizado por medio de cromatografía líquida (LC), para obtener los contenidos de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (análisis SAR). Fracciones de Saturados y Aromáticos se analizaron por cromatografía de gases CG/SM.

Figura 12. Mapa geológico general y la localización de los rezumaderos y muestras de la Cuenca Sinú – San Jacinto.



Fuente: Gómez *et al.*, 2007.

La información mencionada a continuación es tomada de la última campaña de campo realizada por la empresa contratista de Ecopetrol-ICP en mayo a junio de 2010.

Cerro Cansona. En este sector fueron levantadas cinco secciones estratigráficas (figura 12, ver localización). En general, la Formación Cansona en Cerro Cansona consiste hacia la base de areniscas de grano medio con laminación plano paralela interestratificada con limolitas y areniscas de grano fino, cuyos contactos son principalmente ondulados o irregulares. Hacia la parte media y el tope consta sucesiones de limolitas muy monótonas cuya laminación es plano-paralela,

aunque en la sección Cansona 7 se observa un cambio lateral de facies, pasando de facies limosas a facies de chert y ligeramente calcárea. Es de anotar que las muestras de esta sección presentaron un alto grado de meteorización, por lo cual se descartaron la mayoría de ellas, quedando solo un total de 2 muestras para analizar.

Arroyo Peñitas. Esta sección se describe en la base como una sucesión muy potente (50 m aproximadamente) de arenitas calcáreas de grano fino de color gris oliva con matriz lodosa en capas gruesas, estratificación maciza y baja bioturbación. Hacia su parte media, se presentan limolitas calcáreas de color gris claro en capas tabulares delgadas a medias con laminación ondulosa y esporádica laminación plano-paralela. En el tope de la sección se observa una sucesión monótona de liditas de color gris oscuro, en capas tabulares delgadas a medias en contacto neto, moderada bioturbación con ichnofósiles y cuarzoarenitas de grano muy fino, en capas medias granocrecientes (**anexo 1**).

Arroyo Columbita. En esta sección la Formación Cansona consiste hacia la base de calizas y limolitas calcáreas de color gris oscuro en capas delgadas, con laminación planoparalela, en contacto neto, baja bioturbación, estratificación ondulosa planoparalela con niveles delgados de chert negro macizo; en su parte media y tope se encuentran paquetes gruesos de limolitas silíceas de color gris claro con intercalaciones de chert, limolitas calcáreas y limolitas (**anexo 2**). La laminación predominante es paralela y los contactos son netos. Hacia el tope la Formación Cansona consta de Shale de color gris claro en capas delgadas (3 a 10 cm) a medias (10 a 30 cm) contacto onduloso, baja bioturbación, estratificación ondulosa planar, intercalado con arenita de grano fino color gris claro, con cemento calcáreo, en capas delgadas (3 a 10 cm) a medias (10 a 30 cm), tabular, matriz lodosa, buena selección, pobre porosidad. En esta localidad no se describe la Formación Cansona en su totalidad, sino que fue levantada solo la parte intermedia de dicha unidad. De acuerdo con trabajos previos realizados en la

quebrada Columbita (ANH, 2006), en esta quebrada solo aflora el tope de la Formación Cansona, suprayacida por la Formación Arroyo Seco.

Cantera San Carlos. La Formación Cansona fue descrita en esta sección como una Intercalación de capas gruesas tabulares de chert en contacto neto ondulado, con laminación interna ondulosa plano-paralela y estratificación maciza de caliza con capas medias (10-20 cm) de chert calcáreo con pirita diseminada y fosfatos; capa medias (10-20 cm) de shale negro calcáreo hacia la base y su parte media, así como también niveles de limolitas calcáreas con laminación interna plano-paralela. Localmente se observan niveles medios de chert calcáreo con pirita diseminada y fosfatos. En el tope se encuentran capas muy delgadas (2 a 3 cm), delgadas de 10 cm y medias (20 a 30 cm) tabulares en contacto neto, con laminación interna plano-paralela y estratificación plano-paralela de limolita calcárea gris rojiza. Moderada bioturbación **(anexo 3)**

Cantera El Clan. Esta zona es la primera vez que se analiza y consta hacia la base de esta sección, la Formación Cansona es descrita como una “sucesión de intercalaciones de: (1) capas medias (20 a 30 cm) a gruesas (30 a 80 cm) tabulares en contacto neto ondulado, con laminación interna ondulosa planoparalela de arenita de grano fino. Baja bioturbación con restos de hojas. Con pirita diseminada y glauconita; (2) capas medias (20 a 30 cm) tabulares de lodolita calcárea y shale lustroso. En su parte media consta de intercalaciones de: (1) capas medias (20 a 30 cm) tabulares en contacto neto ondulado, con laminación planoparalela de chert negro; (2) capas medias (20 a 30 cm) tabulares en contacto neto ondulado, con laminación interna planoparalela de arenitas cuarzosas. Con moderada bioturbación presentando foraminífero Finalmente, el tope de la sección consiste de capas gruesas (40 a 100 cm) tabulares de cuarzoarenita de grano medio. **(Ver anexo 4).**

Cantera El Purgatorio. En esta cantera fueron levantadas dos secciones estratigráficas. Aquí la Formación Cansona consta en la base de una Sucesión de intercalaciones de: (1) capas medias a gruesas (30 a 40 cm) subtabulares en contacto neto ondulado, con estratificación maciza de arenita de grano medio con moscovita, granos subredondeados, buena selección, matriz lodosa y cemento silíceo; (2) capas medias (10 a 20 cm) de shale negro muy alterado por la meteorización. Baja bioturbación. Hacia la parte media, se presentan intercalaciones de: (1) capas delgadas (5 a 10 cm) tabulares en contacto neto con laminación interna plano-paralela de chert gris claro; (2) capas delgadas (3 a 10 cm) tabulares en contacto neto con laminación interna planoparalela de limolita silícea; (3) laminas de shale gris claro. Con moderada bioturbación presentando foraminíferos. En el tope se observa una sucesión de intercalaciones de: (1) capas delgadas (5 a 10 cm) a gruesas (30 a 50 cm) tabulares en contacto neto, con estratificación maciza de arenita de grano medio con granos de cuarzo (93%), líticos (5%) y moscovita (2%), granos subredondeados, buena selección, baja porosidad, matriz lodosa y cemento silíceo. Baja bioturbación; (2) Capas delgadas (5 a 10 cm) de shale negro y limolita silícea. La sección Purgatorio 2 complementa la sección Purgatorio 1, ubicándose hacia la parte media de esta última sección **(anexo 5)**.

8.2 EVALUACIÓN DE ROCA GENERADORA A LAS MUESTRAS DE LA FORMACIÓN CANSONA

Los resultados analíticos empleados para la evaluación de roca generadora, se realizaron a las 476 muestras de las seis secciones estratigráficas, de ellas 91 muestras obtuvieron un valor de TOC superior a 0.5wt (3 muestras de Cerro Cansona-6, 4 muestras de Arroyo Columbita, 24 muestras de arroyo Peñitas, 21 muestras de Cantera San Carlos, 10 muestras de Cantera El Clan y 29 de Cantera Purgatorio) obteniendo con esto el parámetro de cantidad de la evaluación de roca. Adicionalmente se obtuvieron los parámetros de calidad y madurez termal, a partir de los análisis de rock-Eval VI, los cuales permitieron conocer los picos S1, S2, S3, Tmax, índices de hidrogeno e índice de oxigeno, que son descritos a continuación. Las tablas a continuación presentan el número de muestras analizadas por sección y los valores de los parámetros de la evaluación de roca generadora.

Cerro Cansona. En el área de Cerro Cansona se levantaron cinco secciones estratigráficas con un total de 315 metros de espesor, de las cuales se obtuvieron 165 muestras, las cuales presentaron en su mayoría un alto grado de meteorización y bajos valores de contenido de materia orgánica (entre 0,0 a 0,5%wt de TOC), por esta razón se seleccionaron dos muestras de esta área, para análisis Rock Eval. Los cuales presentaron valores muy bajos en los índices de IH (<100 mg Hc/g) e IO (<100 mg CO₂/g) (Kerógeno tipo III). El Tmax para estas dos muestras fue de 429° C, y el Ro de 0.3%, indicando que esta secuencia se encuentra inmadura. (ver tabla 7)

Tabla 7. Resultados de TOC, Tmax, IH, OI, para las dos muestras seleccionadas de la sección Cerro Cansona.

Total Muestras	Muestras seleccionadas	COORDENADAS		ID CAMPO	TOC (%wt)	TMAX (°C)	HI (mg Hc/g TOC)	OI (mg CO ₂ /g TOC)
		NORTE	ESTE					
165	2	1569380	870012	CC6-C-0.0	0,5	429,0	62,3	52,9
		1569380	870012	CC6-C-8.2	0,6	429,0	72,0	40,9

Arroyo Columbita. Esta sección comprende 80 metros de espesor, de los cuales en la mayoría de las muestras de roca, presentaron bajos valores de TOC, los cuales oscilaron entre 0,0 a 0,5%, por esta razón solo se seleccionaron tres muestras, para análisis Rock Eval, localizadas hacia la base de la sección. Los valores de Índice de Hidrogeno (IH) oscilaron entre 410 y 618 (clasificándolos de buenos a excelentes). El tipo de kerógeno predominante es tipo II y el Tmax presento un rango entre 410°C y 412°C, con un promedio de 412 °C, sugiriendo que esta secuencia esta inmadura. El Ro no pudo ser estimado para esta sección. (ver tabla 8).

Tabla 8. Resultados de TOC, Tmax, IH, OI, para las tres muestras seleccionadas de la sección Chalan Arroyo Columbitas.

Total Muestras	Muestras seleccionadas	COORDENADAS		ID CAMPO	TOC (%wt)	TMAX (°C)	HI (mg Hc/g TOC)	OI (mg CO ₂ /g TOC)
		NORTE	ESTE					
46	3	1547023	862878	AC-C 1.5	0,56	412,0	410,0	71,0
		1547016	862882	AC-C-6	0,7	410,5	717,0	41,0
		1547015	862883	AC-C-7.5	0,7	412,5	618,0	52,0

Arroyo Peñitas. Esta sección comprende un total de 172 metros de espesor, de los cuales se obtuvieron 93 muestras, de ellas solo 24 presentaron valores de TOC superiores a 0,5%wt, (entre 0,46 a 0.8%wt), el TOC aumenta hacia el tope de la sección. El IH oscila entre 46 y 131 mg Hc/g TOC (Kerógeno tipo III). La madurez termal fue evaluada a partir del %Ro. Los datos fueron 0.45 y 0.53% indicando que la sección se encuentra inmadura. Los valores de Tmax no fueron muy confiables. (ver tabla 9).

Tabla 9. Resultados de TOC, Tmax, IH, OI, para las veintiún muestras seleccionadas de la sección Chalan Arroyo Peñitas.

Total Muestras	Muestras seleccionadas	COORDENADAS		ID CAMPO	TOC (%wt)	TMAX (°C)	HI (mg Hc/g TOC)	OI (mg CO ₂ /g TOC)
		NORTE	ESTE					
89	21	1549280	863409	AP-C-69.1	0,57	425,50	47,06	96,72
		1549280	863409	AP-C-86.6	0,65	434,00	77,90	105,40
		1549280	863409	AP-C-87.5	0,52	437,00	58,63	125,91
		1549280	863409	AP-C-89.2	0,52	438,00	82,10	147,02
		1549280	863409	AP-C-112.5	0,52	441,00	62,12	145,60
		1549280	863409	AP-C-113	0,55	442,00	56,34	139,95
		1549280	863409	AP-C-114	0,52	437,00	65,77	160,12
		1549280	863409	AP-C-114.7	0,53	440,00	56,11	147,76
		1549280	863409	AP-C-115.5	0,48	440,00	54,35	156,78
		1549280	863409	AP-C-120	0,64	438,00	62,24	129,15
		1549420	863400	AP-C-131	0,59	441,00	62,77	132,33
		1549421	863396	AP-C-132	0,77	432,50	89,19	70,31
		1549432	863402	AP-C-132.5	0,50	441,00	64,00	156,00
		1549280	863409	AP-C-166.5	0,59	439,00	45,90	154,68
		1549280	863409	AP-C-168	0,70	438,00	56,03	147,97
		1549280	863409	AP-C-169.5	0,64	440,00	58,08	149,12
		1549280	863409	AP-C-170	0,71	437,50	91,61	138,82
		1549280	863409	AP-C-171.4	0,81	432,50	130,94	96,81
		1549280	863409	AP-C-172	0,63	437,00	101,80	141,57
		1549280	863409	AP-C-172.5	0,55	439,00	93,38	139,16
		1549280	863409	AP-C-173	0,76	440,00	75,04	138,23

Cantera San Carlos. Esta sección comprende 109 metros de espesor (21 muestras analizadas), donde las muestras de roca presentan valores de TOC variables, que van desde 0.5% hasta 12%, (los mayores porcentajes están ubicados hacia la base de la sección, los cuales variaron entre 1.6% y 12%, con un espesor de 22 metros). El índice de hidrógeno igualmente fue muy variable y osciló entre 57,6 y 568, (predomina el kerógeno tipo II y mezcla de II y III). La madurez se determinó a partir de $T_{máx}$ (entre 432 y 446°C), de las cuales la mayoría de las muestras presentaron valores superiores a 435°C, sugiriendo que esta secuencia se encuentra entrando a la ventana de generación de hidrocarburos. Se tomó dos datos de %Ro, 0,58 %Ro y de 0.45 %Ro, sugiriendo supresión de la vitrinita. (ver tabla 10).

Tabla 10. Resultados de TOC, Tmax, IH, OI, para las veintiún muestras seleccionadas de la sección Cantera San Carlos.

Total Muestras	Muestras seleccionadas	COORDENADAS		ID CAMPO	TOC (%wt)	TMAX (°C)	HI (mg Hc/g TOC)	OI (mg CO ₂ /g TOC)
		NORTE	ESTE					
83	21	1514393	812137	SC-C-3	4,5	433,0	494,1	27,5
		1514392	812137	SC-C-4.5	1,6	437,0	316,3	38,2
		1514391	812134	SC-C-5	3,3	435,0	411,2	27,9
		1514389	812132	SC-C-6.5	6,3	438,0	555,8	7,6
		1514387	812130	SC-C-7.5	6,8	437,5	568,9	7,2
		1514385	812125	SC-C-9	3,8	440,0	535,2	5,5
		1514383	812127	SC-C-10.2	5,4	437,0	463,0	20,6
		1514385	812126	SC-C-10.5	10,7	438,0	618,3	3,7
		1514385	812126	SC-C-12	5,8	436,0	327,0	39,9
		1514385	812122	SC-C-13.2	7,1	434,0	523,6	15,7
		1514384	812120	SC-C-13.6	0,6	436,0	57,6	74,7
		1514385	812121	SC-C-15	8,5	432,0	459,0	13,7
		1514388	812115	SC-C-16.5	2,4	433,0	401,0	30,5
		1514386	812114	SC-C-18	1,3	440,0	385,5	17,1
		1514388	812112	SC-C-18.4	2,1	434,0	283,6	40,9
		1514386	812106	SC-C-21	0,9	436,0	309,1	44,2
		1514388	812102	SC-C-22	12,0	434,0	419,7	25,9
		1514387	812103	SC-C-22.5	5,2	437,0	560,3	9,1
		1514477	812072	SC-C-59.5	0,8	446,0	337,2	15,4
		1514571	812050	SC-C-87	0,5	427,0	271,6	31,9
		1514573	812039	SC-C-88.5 -1	0,5	435,5	303,1	29,1

Cantera El Clan. Esta sección consta de 90 metros de espesor, las muestras en su mayoría presentaron un TOC < 0.5% (10 muestras analizadas), sin embargo hacia la base presentaron un porcentaje > a 1.0%, entre 0.54% y 1.69% (15 metros de espesor). El Tmax para estas muestras oscila entre 441 a 448°C, con un promedio en la sección de 444°C, lo que indica que estas muestras se encuentran entre etapa de madurez temprana y pico de generación, mientras que

las medidas de reflectancia de vitrinita, con un valor de 0.59%Ro, sugieren supresión de la vitrinita. Los valores de IH oscilaron entre 53,9 a 148,3 y los valores de IO estuvieron entre 5.9 a 26.0, indicando predominio de kerógeno tipo III (ver tabla 11).

Tabla 11. Resultados de TOC, Tmax, IH, OI, para las diez muestras seleccionadas de la sección Cantera El Clan.

Total Muestras	Muestras seleccionadas	COORDENADAS		ID CAMPO	TOC (%wt)	TMAX (°C)	HI (mg Hc/g TOC)	OI (mg CO ₂ /g TOC)
		NORTE	ESTE					
22	10	1453802	806605	CCL-C-0.8	1,17	444	87,8	9,4
		1453802	806605	CCL-C-1.5	1,30	446	105,6	13,1
		1453802	806605	CCL-C-3	0,73	443	81,3	12,4
		1453802	806605	CCL-C-4.5	0,72	441	68,3	11,1
		1453800	806605	CCL-C-5	1,69	445	148,3	5,9
		1453807	806606	CCL-C-7.5	0,85	443	73,4	16,6
		1453806	806608	CCL-C-9.5	0,80	444	86,1	11,2
		1453747	806615	CCL-C-10.5	0,81	448	74,1	11,1
		1453747	806615	CCL-C-12.5	0,71	443	134,0	15,5
		1453747	806615	CCL-C-15	0,54	445	53,9	26,0

Cantera El Purgatorio. Esta cantera fue evaluada en dos secciones estratigráficas, de la sección Purgatorio 1(90 metros de espesor), solo dos muestras tuvieron un TOC>0,5%wt, correspondiente a la parte intermedia de Purgatorio 1. La sección Purgatorio 2 cuenta con contenidos de Carbono Orgánicos que oscilan entre 0.6 a 6,4%wt. Los valores de IH (entre 59 y 546). Tmax con valores entre 437 a 446°C, lo que sugiere que esta sección se encuentra entre madurez temprana y pico de generación. La reflectancia de la vitrinita estuvo entre de 0.64 y 0.75%Ro, soportando los datos de Tmax mencionados (ver tabla 12).

Tabla 12. Resultados de TOC, Tmax, IH, OI, para las veintiocho muestras seleccionadas de la sección Cantera El Purgatorio

Total Muestras	Muestras seleccionadas	COORDENADAS		ID CAMPO	TOC (%wt)	TMAX (°C)	HI (mg Hc/g TOC)	OI (mg CO ₂ /g TOC)
		NORTE	ESTE					
48	28	1455485	205791	CP-C-25.5	0,6	456,0	197,3	46,9
		1455376	805871	CP2-C-0.0	2,3	444,0	307,6	17,1
		1455376	805871	CP2-C-1.6	2,6	444,0	394,3	13,3
		1455376	805871	CP2-C-2	2,1	446,5	136,2	17,1
		1455376	805871	CP2-C-3	1,2	443,0	325,8	21,0
		1455372	805879	CP2-C-6	2,2	441,0	353,6	7,3
		1455376	805871	CP2-C-6.1	1,9	444,0	317,0	11,6
		1455372	805879	CP2-C-7	2,5	445,0	546,3	10,6
		1455372	805879	CP2-C-7.5	0,6	443,5	185,1	52,8
		1455315	805890	CP2-C-8	1,4	443,0	162,8	20,4
		1455315	805890	CP2-C-9	3,2	443,0	390,1	7,4
		1455315	805890	CP2-C-11	5,6	443,0	495,7	6,2
		1455315	805890	CP2-C-11.5	4,0	446,0	432,1	6,3
		1455315	805890	CP2-C-13.5	3,7	443,5	325,6	8,4
		1455315	805890	CP2-C-15	1,6	445,0	253,8	13,6
		1455315	805890	CP2-C-16.7	3,1	443,0	334,0	10,6
		1455315	805890	CP2-C-18	0,9	440,5	85,5	32,1
		1455315	805890	CP2-C-19.5	2,4	439,0	221,7	8,3
		1455315	805890	CP2-C-20	2,7	444,0	436,3	8,1
		1455315	805890	CP2-C-20	0,3	438,5	59,1	93,2
		1455315	805890	CP2-C-21	2,1	444,0	410,1	6,1
		1455315	805890	CP2-C-22.5	1,0	445,0	156,0	21,2
		1455293	805896	CP2-C-23	5,5	441,0	350,3	10,7
		1455293	805896	CP2-C-25.5	1,5	437,0	0,0	16,0
		1455293	805908	CP2-C-29	6,4	444,0	598,1	4,9
		1455293	805908	CP2-C-32	4,6	442,0	511,0	10,4
		1455284	805909	CP2-C-37.5 CHERT	4,5	443,0	476,5	3,8
		1455282	805908	CP2-C-37.5	2,4	442,5	398,7	8,1

8.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS EXTRACTOS DE ROCA DE LA FORMACIÓN CANSONA.

CERRO CANSONA.

Las dos muestras de la sección Cerro Cansona, presentaron las siguientes características geoquímicas en sus extractos.

Análisis Bulk.

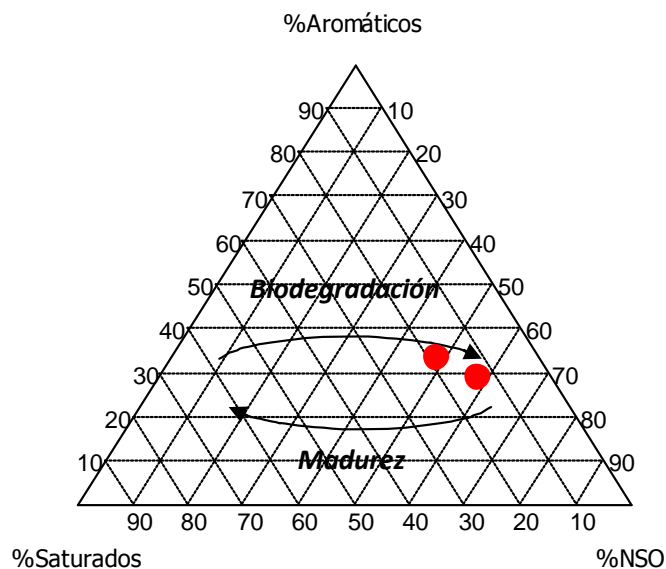
SAR. La cromatografía líquida de los extractos pertenecientes a la sección Cerro Cansona, permitió identificar un mayor porcentaje de la fracción Resinas+ Asfaltenos (58% - 49%), con respecto a la fracción de hidrocarburos saturados y aromáticos, obteniéndose valores entre 13%-18% y 29%-33%, respectivamente. En la figura 13 se muestran los dos extractos en un diagrama triangular, los altos porcentajes de fracción Resinas+ Asfaltenos, sobre las demás, puede ser producto de biodegradación o de baja madurez termal. Muy posiblemente se asocia a esta última razón ya que los datos de Tmax y %Ro, tomados directamente sobre la roca, indican que esta secuencia se encuentra inmadura. Ver resultados en la tabla 13.

Tabla 13. Resultados de los análisis de Cromatografía Líquida (CL), este último también conocido como SARA, con el que se obtiene los porcentajes de Saturados, Aromáticos y Resinas + Asfaltenos. Para la sección Cerro Cansona.

Extracción Bitumen y Cromatografía Líquida (SAR), para la sección Cerro Cansona

ID CAMPO	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas+ Asfaltenos (%)
CC6-C-0.0	13	29	58
CC6-C-8.2	18	33	49

Figura 13. Diagrama triangular SAR, muestra la composición de las 2 muestras de bitumen de la sección Cerro Cansona. Los mayores valores corresponden a las fracción Resinas + Asfaltenos.



El análisis por cromatografía gaseosa (Whole oil), es de gran ayuda en la caracterización del petróleo, suministrando información importante relacionada con el origen, nivel de evolución termal y posible grado de biodegradación. Los resultados obtenidos del análisis en los cromatogramas para los dos extractos de la sección Cerro Cansona, permitieron identificar las parafinas normales (n-alcános) y los isoprenoides (pristano y fitano). Igualmente las alturas de los picos de los diferentes compuestos identificados en los cromatogramas, permitieron la determinación de algunas relaciones, tales como P/F, además de Los valores del radio terrígeno/acuático (TAR), a través de la ecuación $TAR = (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19})$ propuesta por Bourbonniere y Meyers (1996) y el Índice preferencial del carbono (CPI), dado por Bray y Evans, 1961.

Se observa que los perfiles cromatográficos en ambas muestras presentan grandes similitudes en las distribuciones de los n-alcános, donde se aprecia un perfil bimodal (ver figura 14), sobresaliendo ligeramente tanto los compuestos de

menor peso molecular (nC18, nC19 y nC20), como los de mayor peso molecular (nC29, nC31 y nC33). En los isoprenoides, la relación Pristano/Fitano oscila entre 0.8 y 1.3, indicativo de depositación de materia orgánica bajo condiciones anóxicas a disóxicas (Peters y Moldowan 1993). Los valores de las relaciones Pristano/nC17 y Fitano/nC18, disminuyen al aumentar el nivel de madurez termal (Peters y Moldowan, 1993), en este caso, los valores estuvieron moderadamente altos, entre 2.39 y 4.59 para la relación Pristano/nC17 y en el caso de la relación F/nC18, alrededor de 4,2. El Índice preferencial del carbono (CPI), calculados a partir de la fórmula propuesta por Bray y Evans, 1961, los resultados para ambas muestras presentaron valores superiores a la unidad (1.32 y 2.11), y de acuerdo con Peters y Moldowan *et al.*, 2005 un alto CPI indica baja madurez termal y entrada de plantas superiores.

Por otra parte el TAR $(nC27+nC29+nC31)/(nC15+nC17+nC19)$ en ambas muestras fueron altos, entre 3.7 y 6,4, con lo que se asociaría a una predominancia de fuentes terrígenas sobre las marinas (Bourbonniere y Meyers,1996). Sin embargo este parámetro debe ser usado con precaución porque es sensible a la madurez termal y a la biodegradación (Peters y Moldowan *et al.*, 2005).

En resumen los parámetros de Whole oil, muestra preliminarmente que existe aporte tanto de materia orgánica marina como continental, y de lo cual existe una ligera predominancia de fuentes terrígenas, y baja madurez termal. Sin embargo esta información se detallara directamente con los respectivos marcadores biológicos que se describen a continuación.

Figura 14. Whole oil de las muestras de bitumen de la sección Cerro Cansona de la Formación Cansona (CC6-C-0.0) ubicado en la parte inferior y (CC6-C-8.2) en la parte superior. Se observan un perfil cromatográfico bimodal.

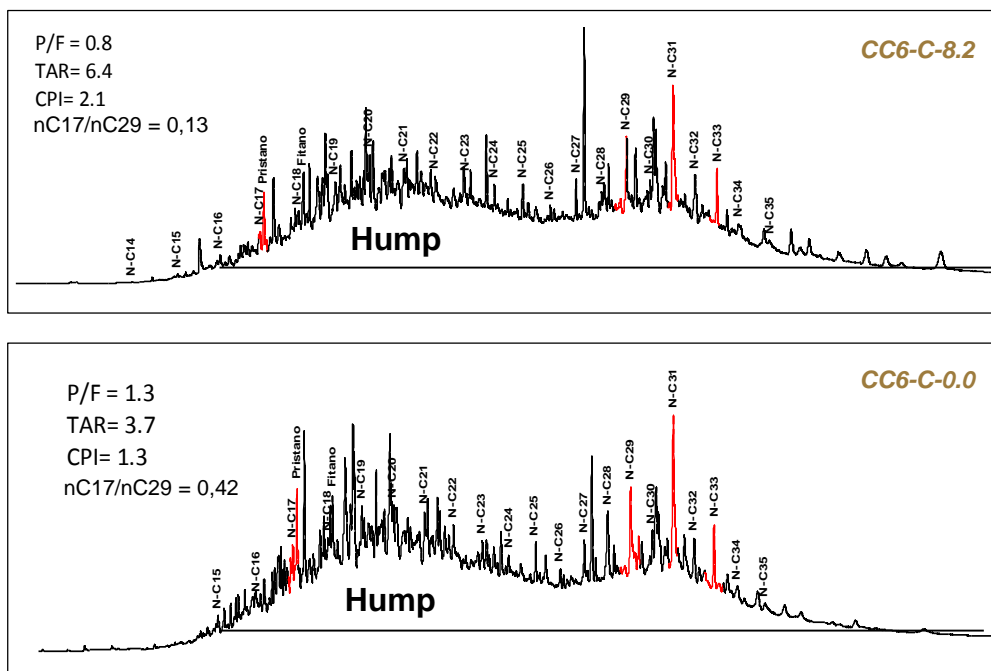


Tabla 14. Valores del análisis de Cromatografía de Gases (GC), de los extractos de roca evaluados de la sección Cerro Cansona.

Cromatografía Gaseosa (GC)

ID CAMPO	nC18/nC19	nC17/nC29	CPI	TAR	P/F	P/nC17	F/nC18
CC6-C-0.0	0,4	0,4	1,32	3,71	1,3	2,4	4,2
CC6-C-8.2	0,5	0,1	2,11	6,42	0,8	4,6	4,2

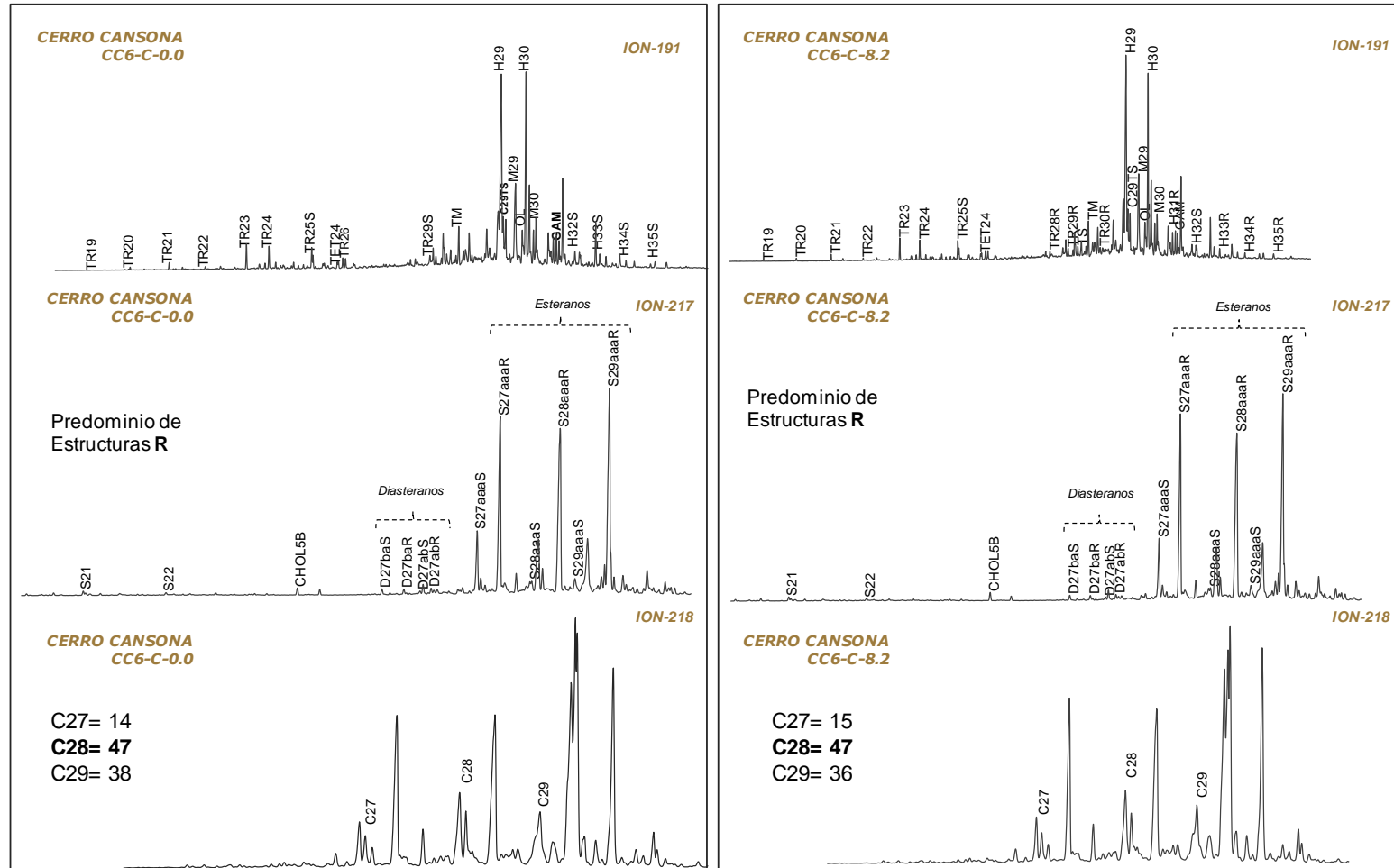
Biomarcadores En La Fracción Saturada.

A continuación se describen los principales compuestos presentes en los iones m/z 191, 217 y 218. (ver figura 15).

Para el caso de las muestras de extractos de Cerro Cansona en el ion m/z 191, se aprecia semejanzas entre ambos extractos, donde los terpanos tricíclicos están en menor proporción con respecto a los hopanos, sobresaliendo ligeramente el tricíclico TR23, se observa además al terpano tetracíclico Tt24 en menor

proporción que los terpanos tricíclicos Tr26. En los hopanos, sobresale el C30 17 α (H), 21 β (H)-hopanos y el H29 (H29>H30). El gammacerano se presenta en relativamente bajas cantidades, el oleanano está en moderadas cantidades, los moretanos (M29 y M30) en moderadas a altas proporciones. El Tm en mayor cantidad que el Ts. Y en los hopanos extendidos, existe un ligero predominio del H35 sobre el H34. Analizando los fragmentogramas del ion m/z 217, se aprecian igualmente similitudes en ambas muestras. Predomina la estereoquímica aaa20R con relación a la aaa20S. Los diasteranos están en muy bajas concentraciones con relación a los esteranos. De otra parte, en el ion m/z 218, se puede observar la abundancia relativa del C28 y C29 sobre el C27. Es importante señalar el predominio de picos no identificados que podrían ser compuestos R.

Figura 15. Biomarcadores saturados de la fracción saturada. Fragmentograma de masas de los iones m/z 191, 217 y 218 de la sección Cerro Cansona, muestra CC6-C-0.0 ubicado en la parte inferior y (CC6-C-8.2) en la parte superior.



Tipo de materia orgánica y Ambiente de Depositación.

Con relación al tipo de materia orgánica, los principales parámetros en la fracción saturada y Whole oil, mostraron que existe aporte tanto de materia orgánica marina como continental. La materia orgánica de origen marino, se identificó a partir de las relaciones en los siguientes biomarcadores:

En los terpanos tricíclicos 26/25Tri los valores fueron cercanos a 0.60 (<1 Permanyer *et al.*, 2000), Hopanos/Estéranos entre 0.51 a 0.53, (<4) indicarían depositación de materia orgánica marina con una mayor contribución de organismos plantónicos y/o algas, (Mello *et al.*, 1988, Peters *et al.*, 2005), en los terpanos tricíclicos el TR23 sobresale ligeramente, reflejado en la relación Tr19/Tr23, que presentó un valor bajo en ambas muestras, alrededor de 0,01, y en la relación TR(19+20)/TR23, los fueron valores relativamente bajos, cercanos a 0,13. Esta sección presenta aporte de materia orgánica de origen terrestre, evidenciado básicamente en el TAR $(C27+C29+C31)/(C15+C17+C19)$, los resultados en ambas muestras fueron altos, entre 3.71 y 6.42, con lo que se asociaría a una predominancia de fuentes terrígenas sobre las marinas (Bourbonniere y Meyers, 1996). En los esteranos regulares, C29 predomina sobre el C27 (ver figura 15), lo cual estaría asociado a una mayor contribución de materia orgánica terrestre derivado de plantas superiores (Peters y Moldowan, 1993; Hunt, 1999).

La relación H31/H30 entre 0.26 y 0.28, lo cual se asocia a ambientes marinos. (Peters y Moldowan., *et al.*, 2005). La relación diasteranos/esteranos es comúnmente usado para distinguir petróleo de rocas generadoras carbonáticas versus clásticas (e.g. Mello *et al.*, 1988). Cuando existen bajos valores de la relación diasteranos/esteranos, es característico de petróleo derivados de rocas generadoras carbonáticas mientras que altos valores se asocia rocas siliciclásticas (Hughes, 1984), las muestras analizadas presentaron valores bajos, entre 0.04 y 0.05, con lo cual se puede decir que existe aporte de carbonatos. El terpano tetracíclico TT24, es un compuesto que se presenta en cantidades moderadas a altas en rocas generadoras carbonáticas, y en

cantidades medias a bajas en rocas generadoras siliciclásticas (Palacas 1984 y Connan *et al.*, 1986). Sin embargo, Philp y Gilbert (1986), encontraron a este compuesto en aceites australianos originados de materia orgánica terrígena. Los valores obtenidos en la relación TT24/Tr26, para las muestras de la sección Cerro Cansona, fueron entre 0.33 y 0.34, de acuerdo a Palacas 1984 y Connan *et al.*, 1986, estos valores estarían asociados a una roca generadora siliciclástica. La relación Diasteranos/Estéranos refleja nivel bajo de madurez aunque también, esta relación depende del ambiente de depositación (Peters and Moldowan *et al.*, 2005), ya que los diasteranos son comúnmente usados para distinguir petróleo derivado de rocas generadoras carbonáticas versus clásticas (Mello *et al.*, 1988). Cuando existen bajos valores de la relación diasteranos/esteranos, es característico de petróleo derivados de rocas generadoras carbonáticas mientras que altos valores se asocia rocas siliciclásticas (Hughes, 1984), para ambas muestras de Cerro Cansona, dicha relación fue baja, entre a 0.039 y 0.045. Lo anterior indicaría que existe un aporte de carbonatos. La relación H29/H30, es muy utilizada como indicador de rocas generadoras carbonáticas (Hughes, 1984). De acuerdo a Ten Haven *et al.*, 1988 y Fan Pu *et al.*, 1987, cuando existen valores mayores a 1, es característico rocas generadoras carbonáticas, en este caso la relación H29/H30 presento valores relativamente altos, cercanos a la unidad (entre 0.96 y 1.09), con lo que se puede decir que existe una influencia carbonática. De otra parte la relación C29Ts/H29, presento valores relativamente bajos, cercanos a 0.22. Algunos autores asocian esta relación con la madurez termal (Hughes *et al.*, 1985; Sofer *et al.*, 1986), ya que el C29Ts es más estable que el H29. Sin embargo estos valores pueden verse afectados por el ambiente depositacional.

Para determinar las condiciones redox en el ambiente de depositación de la materia orgánica, se identifica comúnmente a partir de la relación P/F, la cual presento un valor de 1.3 en la muestra CC6-C0.0, y en la muestra CC6-C-8.8 la relación fue de 0.8, característico de ambientes depositacionales anóxicos ($P/F < 1$, Peters y Moldowan, 1993). Otro parámetro muy utilizado en este

aspecto, es la relación de los hopanos extendidos (H31-H35), en donde la relación H35/H34, para ambas muestras estuvo alrededor de 0.90, y de acuerdo Peters *et al.*, 2005, una abundancia en el homohopano H35 indicaría condiciones principalmente anóxicas durante la depositación de la materia orgánica. Los valores del índice de gammacerano (Gam/H30) presentó valores relativamente bajos, alrededor de 0,1. De acuerdo a Moldowan, 1985; Mello, 1988; Ten Haven, 1989, la presencia de este compuesto en muestras de petróleo se asocia a ambiente marinos y no marinos, con alta salinidad, y según, Sinninghe Damste *et al.*, 1995, es asociado con la estratificación en la columna de agua.

En resumen, los parámetros más importantes relacionados con el ambiente de depositación y el origen de la materia orgánica, indican que las muestras analizadas corresponden a rocas marinas depositadas bajo condiciones que van de anóxicas a disóxicas evidenciado principalmente en los valores de las relaciones H35/H34 (0.90) y P/F (0.83 y 1.33). En el aporte de materia orgánica existe una posible mezcla de material marino y terrígeno, sin embargo se aprecia un ligero predominio en el origen terrestre, evidenciado en gran parte en los valores relativamente altos de los parámetros TAR, C29>C27. Los análisis realizados directamente a las muestras de roca, indicaron el predominio de kerógeno tipo III, descrito en párrafos anteriores. Existe una influencia carbonática en el ambiente de depositación, evidenciada por las relación diasteranos/esteranos y H29/H30, y corroborada por los variables porcentajes de carbonatos reportados a partir de los datos de carbono inorgánico en toda la sección, los cuales están entre 0,0064 a 5,29, sin embargo las dos muestras analizadas presentaron un valor alrededor de 0.04. (Ver figura 16, 17 y 18).

Figura 16. Diagrama triangular para la distribución de los esteranos en términos de origen marino, terrestre y material fuente orgánica lacustre.

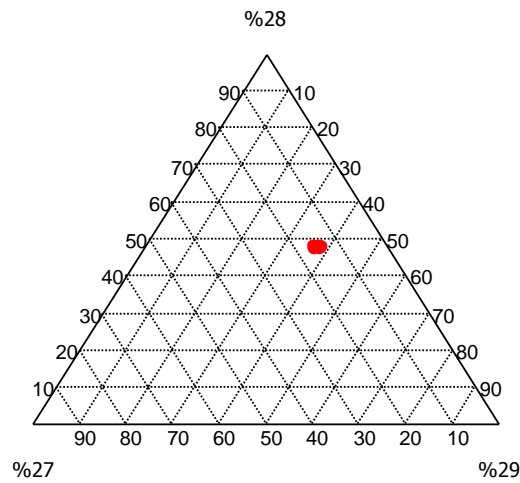


Figura 17. Diagrama de P/F vs nC17/nC29, ilustrando el tipo de materia orgánica para las muestras de Cerro Cansona.

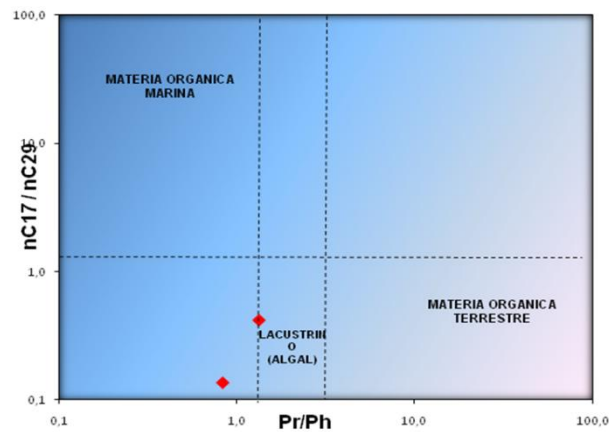
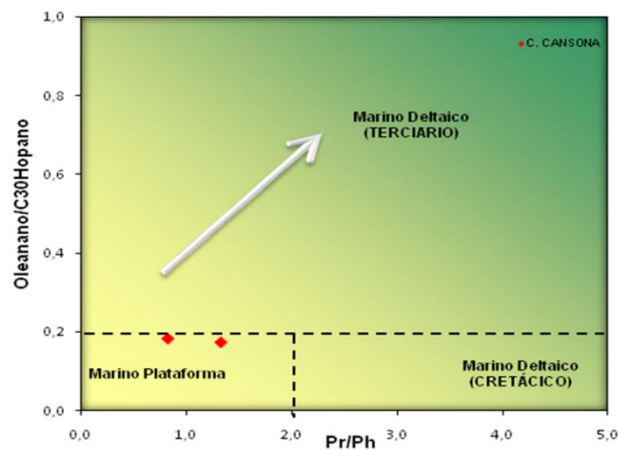


Figura 18. Relación P/F Versus OI/H30. Las franjas representan los tipos ambiente de depositación. En los extractos de las muestras de Cerro Cansona han caído en la zona de Plataforma Marina.



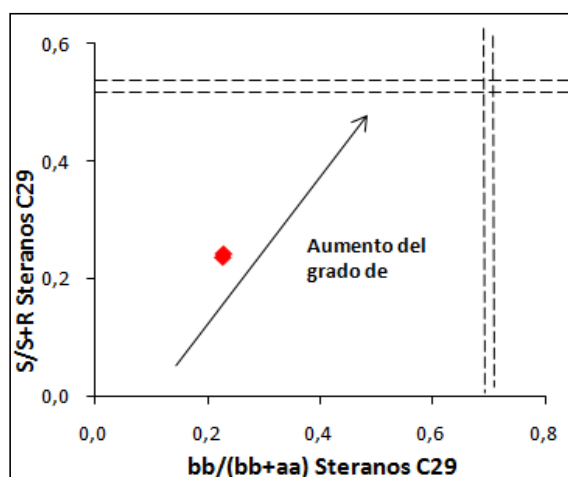
Madurez Termal.

Con relación al nivel de madurez termal, a partir de los biomarcadores en la fracción saturada, indicaron que las dos muestras de la sección Cerro Cansona presentan un bajo grado de madurez termal, demostrado a partir de:

Los resultados de la relación S/S+R esteranos C29, muestran que estos bitúmenes se encuentran por debajo del equilibrio térmico, con un valor cercano a 0.2, ya que de acuerdo a Seifert y Moldowan, 1986, el equilibrio se alcanza entre 0,52 y 0,55. Igualmente la relación bb/(bb+aa) esteranos C29, el equilibrio térmico es entre 0,67 y 0,71 (Seifert y Moldowan, 1986), y dichas muestras, presentaron un valor de 0.2, lo que las ubicaría por debajo del equilibrio térmico (ver figura 19). De otro lado, los valores de reflectancia de vitrinita equivalente (%Ro. Eq) fueron cercanos a 0.36% en ambas muestras, característico de bitúmenes inmaduros, dicho valor es calculado en función del C29 esteranos, según la fórmula $(C29\alpha \text{ esteranos } [(20S/20R)/2]+0,35)$ propuesta por Sofer (1988). De la misma forma en los esteranos C27 al C29 predomina la estereoquímica "aa20R" característica de bitúmenes inmaduros (Peters y Moldowan, 1993). Adicionalmente los moretanos M29 y M30 se presentan en relativamente altas proporciones, con respecto a los hopanos, y la relación Moretano/Hop fue cercana a 0.2, de acuerdo a Peters *et al.*, 2005, la abundancia de dichos compuestos, decrece con respecto a los hopanos, cuando aumenta la madurez termal. El parámetro Ts/Tm depende tanto de la fuente como de la madurez, siendo el Tm termalmente menos estable que el Ts, (Moldowan, *et al.*, 1986). Para estas muestras, el Tm está en mayor proporción que el Ts, (Ts/Tm alrededor de 0.3). Adicionalmente es importante mencionar los resultados de la relación Pristano/nC17 (2.4 a 4.6). y Fitano/nC18 (4.2), evaluados en el análisis Whole oil, los cuales presentaron valores entre moderados y altos, que de acuerdo con Peters y Moldowan, 1993, dichos parámetros disminuyen al aumentar el nivel de madurez termal.

En resumen esta secuencia se encuentra inmadura, con un %Ro eq cercano a 0.36%, lo cual se confirma con el parámetro Tmax (429°C) y %Ro (0.3), evaluados directamente sobre la roca.

Figura 19. Evolución térmica, a partir de las relaciones. S/S+R esteranos C29 vs bb/(bb+aa) esteranos C29



Biomarcadores En La Fracción Aromática.

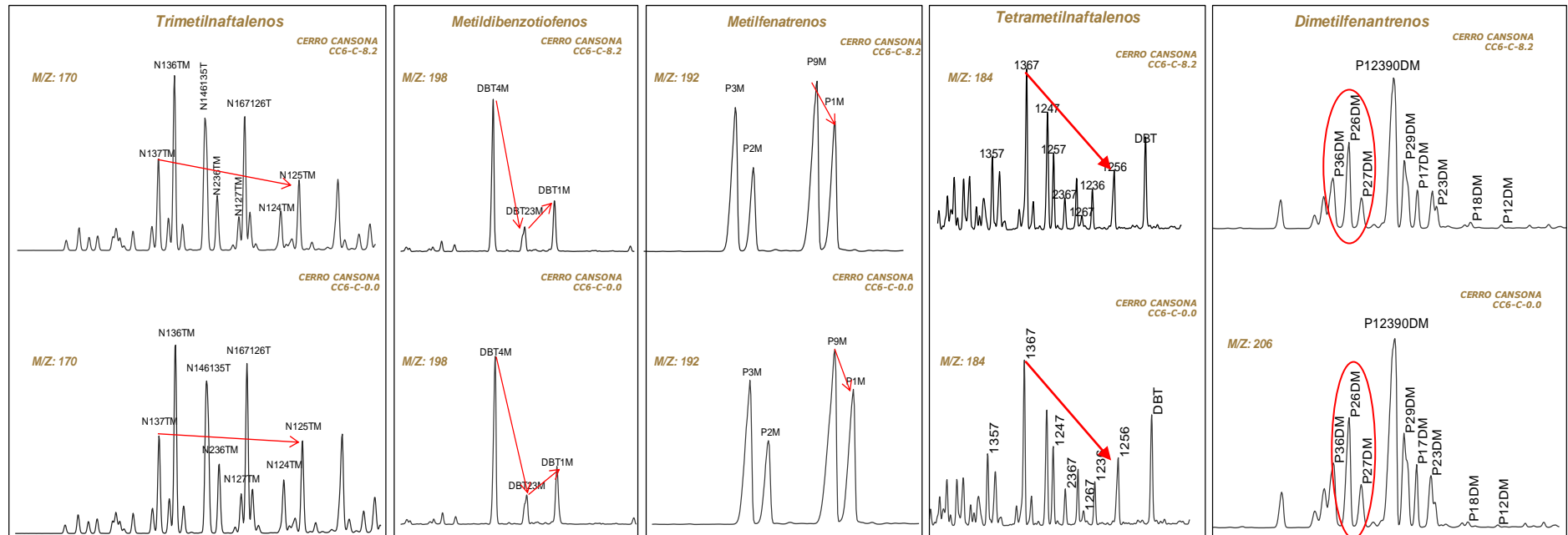
En la figura 20, se observa el fragmentograma del ion m/z 192, representado por los *metilfenantrenos*, dentro de los cuales se encuentra los isómeros 9-1-2-3MF. De acuerdo a Alexander, *et al.*, 1987, el isómero 9MF, es asociado como indicador de origen marino y el 1MP aparece como un indicador terrestre. En este caso el isómero que presenta mayor proporción es el 9MP, es decir existe una ligera predominancia de materia orgánica de origen marino. El valor de %Ro equivalente, calculado a partir del (MPI) Índice de los Metilfenantrenos (Radke *et al.*, 1982), es cercano a 0.73%, de acuerdo a este valor se puede decir que este parámetro en este caso, no funciona para determinar la madurez termal, muy posiblemente está afectado por el tipo de materia orgánica.

También se observa el ion m/z 170, representado por los trimetilnaftalenos, dentro de los cuales, el isómero 1,3,7 (aabb-sustituido) se encuentra en mayor proporción con respecto al 1,2,5 trimetilnaftaleno (aba-sustituido). Con lo cual es asociado a muestras con un mayor grado de madurez termal (Van Aarssen *et al.*, 1999), sin embargo en las muestras analizadas de Cerro Cansona, mostraron de acuerdo a los biomarcadores y análisis directos en la roca, que

dicha sección se encuentra inmadura. Es por ello que estos isómeros podrían estar influenciados por el tipo de materia orgánica, ya que para el caso de los trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 pueden formarse de productos diagenéticos del triterpanoide tipo oleanano (Chaffe y Johns, 1983; Chaffe *et al.*, 1984) y el uso y limitaciones de estos últimos compuestos como marcadores moleculares de entrada de angiospermas fue demostrado por Strachen *et al.*, 1988. Es por lo anterior, que dichos compuestos estarían siendo afectados por el tipo de materia orgánica de origen terrígeno y no por el grado de madurez termal. De otra parte se aprecia el fragmentograma del ion m/z 206, representado por los compuestos *Dimetilfenantrenos* que de acuerdo con Budzinski *et al.*, 1993, los isómeros 2.6, 3.6 y 2.7 fueron encontrados en altas concentraciones en muestras con aporte de materia orgánica de origen terrestre. En este caso dichos compuestos se presentan en moderadas proporciones y concuerda con el tipo de materia orgánica predominante. Igualmente se observa en la figura 20, los Metildibenzotiofenos presentes en el ion m/z 198, en los cuales se destaca el compuesto 4-MDBT en mayor proporción al 2+3MDBT y 1-MDBT, este último está ligeramente mayor que el 2+3MDBT, esta distribución es similar al patrón en “V” que encontró Hughes (1984), en crudos carbonáticos.

En el ion m/z 184, representado por los Tetrametilnaftalenos (ver figura 23), dentro de los cuales se encuentran los isómeros 1,3,6,7 TeMN y el 1,2,5,6 TeMN, dichos isómeros fueron encontrados en muestras de petróleo más maduras, donde el primer de ellos se presenta en mayor abundancia con respecto al segundo (Van Aarssen *et al.*, 1999). Sin embargo esta característica no concuerda con los resultados obtenidos en las muestras analizadas de la sección Cerro Cansona, ya que como se ha indicado anteriormente esta sección se encuentra inmadura, es por lo cual posiblemente, dichos compuestos estarían siendo afectados por el tipo de materia orgánica, como lo sugieren algunos autores.

Figura 20. Fragmentogramas de la fracción aromática, iones m/z 184, Tetrametilnaftalenos; ion 198, Metildibenzotiofenos; ion 206, Dimetilfenantrenos; ion 170, trimetilfenantrenos y ion m/z 192, metilfenantrenos, de la sección Cerro Cansona.



CHALAN ARROYO COLUMBITAS.

En esta sección se obtuvieron 3 muestras de extractos de bitumen (AC-C 1.5), (AC-C 6) y (AC-C 7.5) localizadas en la base de la sección Chalan Arroyo Columbitas (total espesor de 7.5 mt), las cuales presentaron las siguientes características geoquímicas en sus extractos.

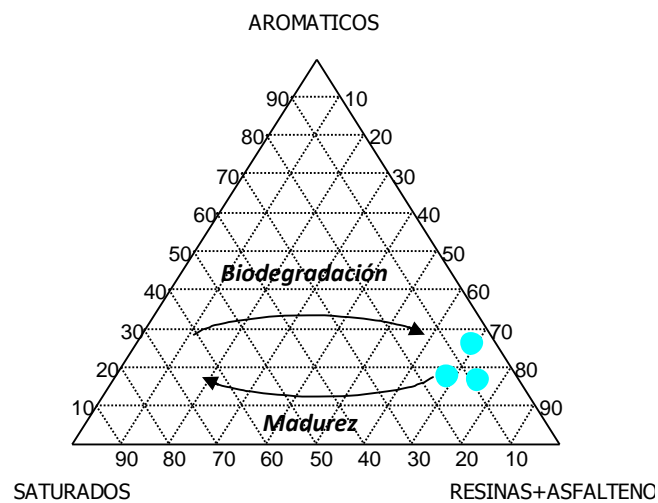
Análisis Bulk.

SAR. La cromatografía líquida de los extractos pertenecientes a la sección Arroyo Columbitas, permitió identificar un mayor porcentaje de la fracción de Resinas+Asfaltenos (69.4 a 75.0%) con respecto a la fracción de hidrocarburos saturados (16.7 a 25.8%) y aromáticos (8.3 a 14.0%), ver tabla 15. En la figura 24 se muestran los valores de las fracciones ubicadas en un diagrama triangular, dicho resultado pueden ser el producto de procesos de biodegradación o de un nivel bajo de madurez termal. Sin embargo como se menciona en párrafos anteriores los datos de Tmax (promedio 412°C), indican que esta secuencia se encuentra inmadura, con lo que los resultados de los porcentajes de dichas fracciones se debe posiblemente al bajo nivel de madurez y no a procesos de biodegradación. (Ver figura 21).

Tabla 15. Resultados de los análisis de Cromatografía Líquida (CL), este último también conocido como SARA, con el que se obtiene los porcentajes de Saturados, Aromáticos y Resinas + Asfaltenos, para la sección Arroyo Columbitas.

Cromatografía Líquida (SAR)			
ID CAMPO	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas+Asfaltenos (%)
AC-C 1.5	14,04	17,54	68,42
AC-C-6	8,33	16,67	75,00
AC-C-7.5	4,78	25,84	69,38

Figura 21. Diagrama triangular SAR, muestra la composición de las muestras de bitumen de la sección Arroyo Columbitas. Los mayores valores corresponden a las fracción Resinas + Asfaltenos, producto de la baja madurez termal.



Los resultados obtenidos del análisis de los cromatogramas (*Whole oil*) para los tres extractos de la sección Arroyo Columbitas (ver figura 22), permitieron identificar las parafinas normales (escasamente desarrollados), y los isoprenoides (pristano y fitano). Igualmente las relaciones P/F, P/nC17 y F/nC18, además los valores del radio (TAR), a través de la ecuación $TAR = (nC27+nC29+nC31)/(nC15+nC17+nC19)$ propuesta por Bourbonniere y Meyers (1996) y el Índice preferencial del carbono (CPI), dado por Bray y Evans, 1961 (Ver tabla 16).

Se observa que los perfiles cromatográficos en las tres muestras, presentan grandes similitudes entre sí, la línea base se encuentra ligeramente levantada (“hump”), en las distribuciones de los n-alcanos, que van desde nC15 hasta nC35, los cuales se observan escasamente desarrollados, con lo que dificulta el análisis del tipo de materia orgánica predominante. A pesar de esto se pudo apreciar en los isoprenoides, el predominio del Fitano sobre el Pristano, reflejado en la relación P/F, donde los valores estuvieron entre 0.5, 0.7 y 0.8 (<1), característico de depositación de la materia orgánica bajo condiciones principalmente anóxicas (Peters y Moldowan, 1993). Los valores de las relaciones Pristano/nC17 y Fitano/nC18, disminuyen al aumentar el nivel de madurez termal (Peters y Moldowan, 1993). La relación Pristano/nC17,

presento valores moderadamente altos, entre 3.1, 1.8 y 3.8 e igualmente la relación F/nC18, los valores estuvieron entre 5.4, 1.8 y 3.9. Los valores del Índice preferencial del carbono (CPI, Bray y Evans, 1961), cuando se presentan altos valores es asociado a una baja madurez termal y al aporte de plantas terrígenas (Peters y Moldowan *et al.*, 2005). En este caso, los valores fueron superiores a la unidad (1.81; 1.18 y 1), con lo que se podría asociar a una baja madurez termal. Los valores del radio TAR, fueron entre 5.0, 1.2 y 1.8, con lo cual se asociaría a una predominancia de fuentes terrígenas sobre las marinas (Bourbonniere y Meyers, 1996), Sin embargo este parámetro debe ser usado con precaución porque es sensible a la madurez termal y a la biodegradación (Peters y Moldowan *et al.*, 2005), (estos valores son menores a los que presenta la sección Cerro Cansona anteriormente descrita).

En resumen los parámetros de Whole oil, indican preliminarmente que existe un posible ambiente marino, bajo condiciones redox predominantemente anóxicas, con materia orgánica marina y con un ligero aporte de materia orgánica de tipo continental, adicionalmente con un bajo grado de evolución termal. Todo esto se detallara directamente con los respectivos biomarcadores que se describen a continuación. (Ver figura 22).

Figura 22. Whole oil de las muestras de la sección Chalán Arroyo Columbitas de la Formación Cansona.

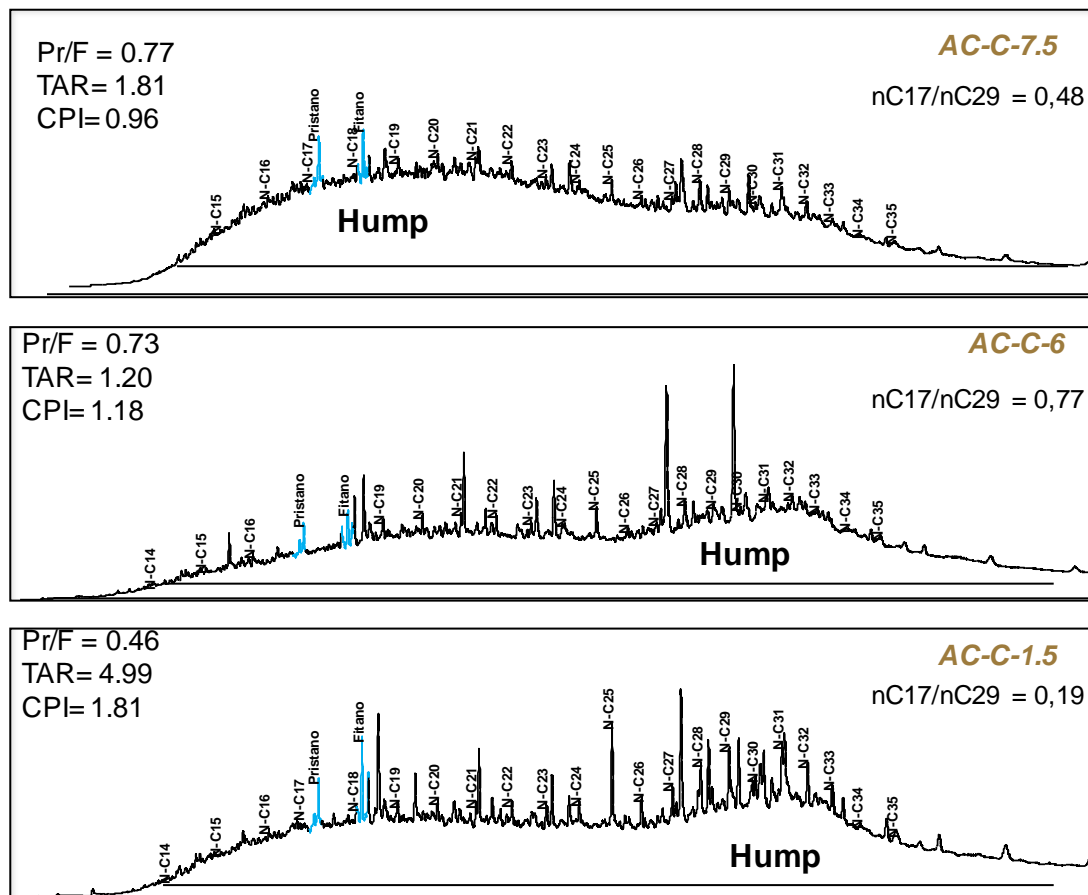


Tabla 16. Valores del análisis de Cromatografía de Gases (GC), de los extractos de roca evaluados de la sección Chalán Arroyo Columbitas.

Cromatografía Gaseosa

ID CAMPO	nC18/ nC19	nC17/ nC29	CPI	TAR	P/F	Pris/nC17	Fit/nC18
AC-C 1.5	0,9	0,2	1.81	4.99	0,5	3,1	5,4
AC-C-6	1,1	0,8	1.18	1.20	0,7	1,8	1,8
AC-C-7.5	0,9	0,5	0.96	1.81	0,8	3,8	3,9

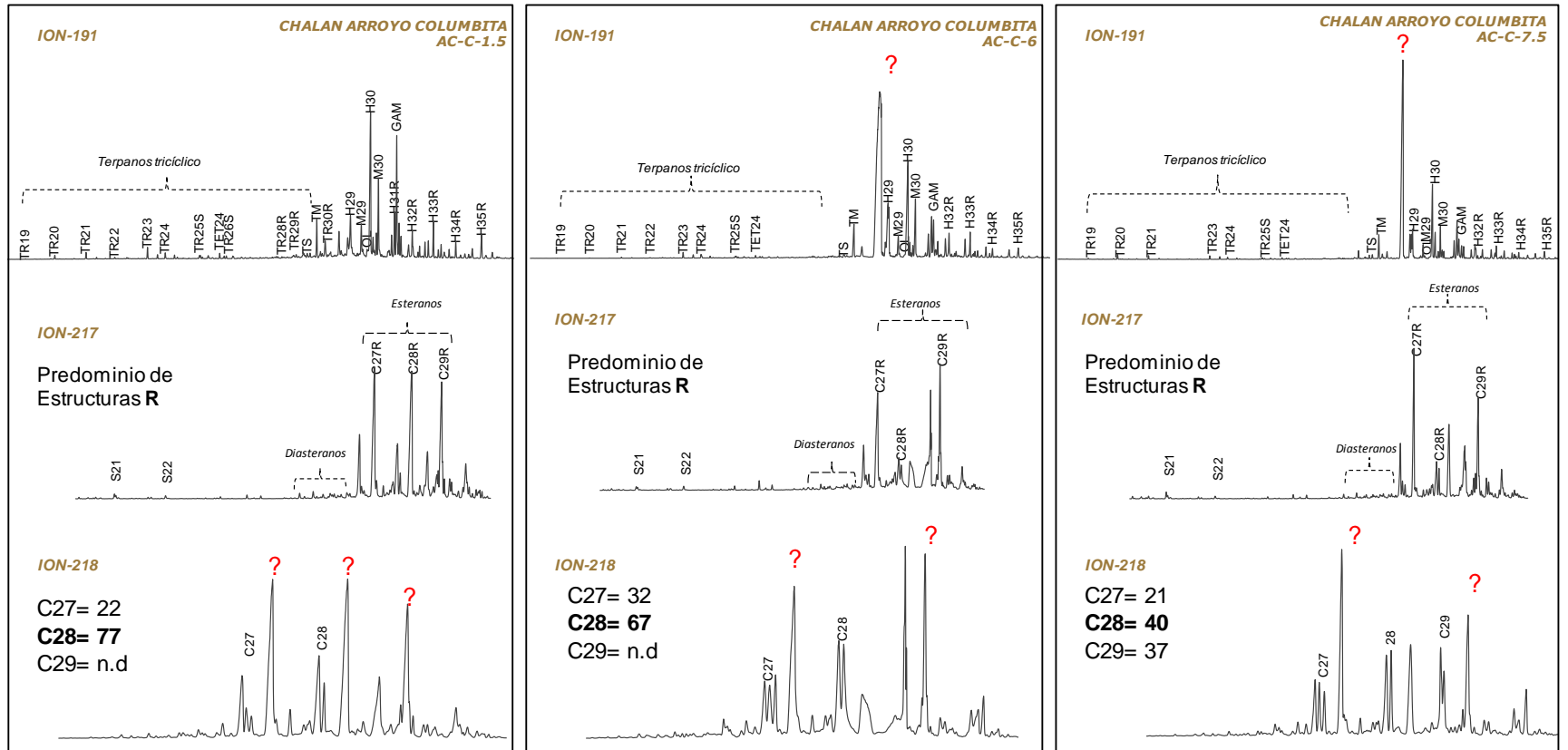
Biomarcadores En La Fracción Saturada.

A continuación se describen los principales compuestos presentes en los iones m/z 191, 217 y 218.

Para el caso de las muestras de extractos de Arroyo Columbitas en el fragmentograma del ion m/z 191, se aprecian algunas semejanzas entre dichos

extractos, los terpanos tricíclicos están en muy bajas a casi nulas cantidades, se observa especial en la muestra AC-C-1.5 que el terpano tetracíclico TT24 está ligeramente en mayor proporción con respecto al tricíclico TR26. En cuanto a los hopanos, igualmente en dicha muestra, sobresale el hopano H30, sobre el H29. Se presentan en especial altas concentraciones del gammacerano en todas las muestras, sin embargo este compuesto presenta una mayor concentración en las muestras AC-C-1,5 y AC-C-6. También se observa las moderadas cantidades del oleanano, los moretanos (M30 M29) en moderadas a altas proporciones, el Tm en mayor cantidad que el Ts. Y en los hopanos extendidos, el H35 está en similares proporciones que el H34 en las muestras AC-C-7.5 y AC-C-6, mientras que en la muestra AC-C-1.5 se destaca un predominio significativo del H35 sobre el H34. (Ver figura 23).

Figura 23. Biomarcadores saturados de la fracción saturada. Cromatograma de masas del ion m/z 191 de la sección Chalán Arroyo Columbitas.



Analizando los fragmentogramas del ion m/z 217, se aprecian similitudes en las tres muestras. Predomina de manera importante la estereoquímica aaa20R con relación a la aaa20S y Los diasteranos están en muy bajas a casi nulas concentraciones. En el ion m/z 218, se puede observar la abundancia relativa del esterano C28 sobre el C27 y el C29, sin embargo es importante resaltar que en las muestras AC-C-1.5 y AC-C-6 este último (C29) está ausente o no se pudo reconocer, de igual modo es importante señalar el predominio de picos no identificados que podrían ser compuestos R, que de igual modo se aprecian en las muestras analizadas de la sección Cerro Canzona, descrita en párrafos anteriores (ver figura 23).

Tipo de materia orgánica y Ambiente de Depositación.

Con relación al tipo de materia orgánica, los principales parámetros en la fracción saturada y Whole oil, mostraron que existe aporte de materia orgánica marina algal y/o de bacterias marinas, lo cual se identificó a partir de las relaciones de los siguiente biomarcadores:

Los terpanos tricíclicos 26/25Tri entre 0.8 a 0.9 (<1) (Permanyer *et al.*, 2000), los Hopanos/Estéranos entre 0.4, 2.5 y 0.9 (<4), indicarían depositación de materia orgánica marina con una mayor contribución de organismos plantónicos y/o algas, (Mello *et al.*, 1988, Peters *et al.*, 2005), en los terpanos tricíclicos el TR23 sobresale ligeramente, en la relación Tr19/Tr23, se presentaron valores bajos en dos muestras (0.00; 0.04) mientras que en la muestra AC-C-7.5 el valor fue de 0.30, en la relación TR(19+20)/TR23, los valores fueron variables, 0.37; 0.04 y 1.74, igualmente este último valor corresponde a la muestra AC-C-7.5. Con respecto a los esteranos regulares, son usados comúnmente para determinar el tipo de materia orgánica, en el caso de las muestras analizadas de la sección A. Columbitas, presentan en mayor proporción el esterano regular C28, el cual es relacionado con el incremento en la diversificación del fitoplancton, incluyendo diatomeas, coccolithophores, y dinoflagelados en períodos del jurásico y cretácico (Peters y Moldowan *et al.*, 2005). También es importante resaltar que el esterano C29,

característico de aporte de origen terrestre (Peters y Moldowan, 1993; Hunt, 1999) se encuentra ausente o no se pudo reconocer en las muestras (AC-C1.5 y AC-C-6). (ver figura 23). Las muestras analizadas presentan un leve aporte de materia orgánica de origen terrestre, evidenciado básicamente en el TAR presento un valor de 5.0 en una de las tres muestras de esta sección (AC-C-1.5), sin embargo y a pesar de estos datos, Cerro Cansona, presenta valores mayores en dichos parámetros. Es importante destacar que los n-alcanos como se mencionó anteriormente no están bien desarrollados con lo que dichos parámetros podrían estar afectados y sus resultados no son muy confiables.

En los hopanos los valores de la relación H31/H30 en las muestras analizadas fueron entre 0.47; 0.67 y 0.75, lo cual como se menciona anteriormente valores superiores a 0.25 se asocia a ambientes marinos (Peters y Moldowan., *et al.*, 2005). La relación diasteranos/esteranos es comúnmente usado para distinguir petróleo de rocas generadoras carbonáticas versus clásticas (e.g. Mello *et al.*, 1988). Cuando existen bajos valores de la relación diasteranos/esteranos, es característico de petróleo derivados de rocas generadoras carbonáticas mientras que altos valores se asocia a rocas siliciclásticas (Hughes, 1984), las muestras analizadas de Columbitas, presentaron valores bajos entre a 0.06; 0.03 y 0.05. El terpano tetracíclico TT24, se presenta en cantidades moderadas a altas en rocas generadoras carbonáticas, y en cantidades medias a bajas en rocas siliciclásticas (Palacas 1984 y Connan *et al.*, 1986). En las muestras analizadas la relación TT24/tr26 presento valores relativamente altos (0.88; 1.04 y 0.77), lo cual sugiere influencia carbonática, sin embargo, Philp y Gilbert (1986), encontraron a este compuesto en aceites australianos originados de materia orgánica terrígena. La relación H29/H30, es muy utilizada como indicador de rocas generadoras carbonáticas (Hughes, 1984). De acuerdo a Ten Haven *et al.*, 1988 y Fan Pu *et al.*, 1987, cuando existen valores mayores a 1, es característico rocas generadoras carbonáticas, en este caso la relación H29/H30 presento valores moderados, entre 0.28 y 0.47, lo que se sugiere una baja influencia carbonática en el ambiente de depositación. De otra parte la relación C29Ts/H29, presento valores variables entre 0.21; 1.03 y 1.21, y altos

comparado con Cerro Cansona, algunos autores asocian esta relación con la madurez termal (Hughes *et al.*, 1985; Sofer *et al.*, 1986), sin embargo estos valores pueden verse afectados por el ambiente depositacional.

Para determinar las condiciones redox en el ambiente de depositación de la materia orgánica, se identificó a partir de la relación P/F, la cual presentó valores menores a la unidad, entre 0.5, 0.7 y 0.8, característico de depositación de la materia orgánica bajo condiciones redox principalmente anóxicas (Peters y Moldowan, 1993). En los hopanos extendidos, se presenta un predominio importante del H35 sobre el H34, en especial en la muestra AC-C-1,5l lo cual indicaría condiciones principalmente anóxicas durante la depositación de la materia orgánica (Peters *et al.*, 2005), en general la relación H35/H34, oscilo entre 0,90 y 1.33, (superiores a Cerro Cansona). Una de las características más importantes que presenta esta sección y que la hace distinguirse, hasta el momento, son las altas concentraciones del compuesto gammacerano, el cual es muy notorio, especialmente en la muestra AC-C-1,5 (base de la sección), Los valores del índice de gammacerano (Gam/H30) variaron entre 0,2 a 0.9, y de acuerdo a Moldowan, 1985; Mello, 1988; Ten Haven, 1989, la presencia de este compuesto en muestras de petróleo se asocia a ambiente marinos y no marinos, con alta salinidad, y según, Sinninghe Damste *et al.*, 1995, es asociado con la estratificación en la columna de agua.

En resumen, los parámetros más importantes relacionados con el ambiente de depositación y el origen de la materia orgánica, indican que las muestras analizadas corresponden a rocas marinas depositadas bajo condiciones principalmente anóxicas evidenciado principalmente en los valores de las relaciones H35/H34 (>1) y P/F (<1). En el aporte de materia orgánica existe una predominancia de origen marino, sobre el terrígeno, evidenciado entre otras características, en la relación de los Hopanos/Estéranos (<4). También es importante destacar las altas concentraciones del gamacerano, lo cual sugiere columna de agua estratificada. La influencia carbonática en el ambiente de depositación es demostrado a partir de la relación TT24/tr26 (0.88; 1.04 y 0.77),

adicionalmente con los bajos valores de la relación diasteranos/esteranos (0.06; 0.03 y 0.05) y corroborado con los altos porcentajes de carbonatos reportados a partir de los datos de carbono inorgánico los cuales fueron entre 1.4, 8.8 y 7,7. En toda la sección dicho parámetro presenta variabilidad, entre 0.01 a 8.40, donde los más altos valores se localizan hacia la base, es decir en las muestras analizadas. (Ver figura 24, 25 y 26).

Figura 24. Diagrama triangular para la distribución de los esteranos en términos de origen marino, terrestre y material fuente orgánica lacustre

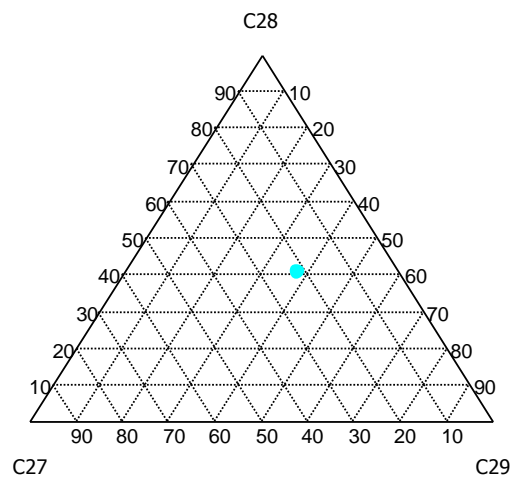


Figura 25. Diagrama de P/F vs nC_{17}/nC_{29} , ilustrando el tipo de materia orgánica para las muestras de Chalán Columbitas.

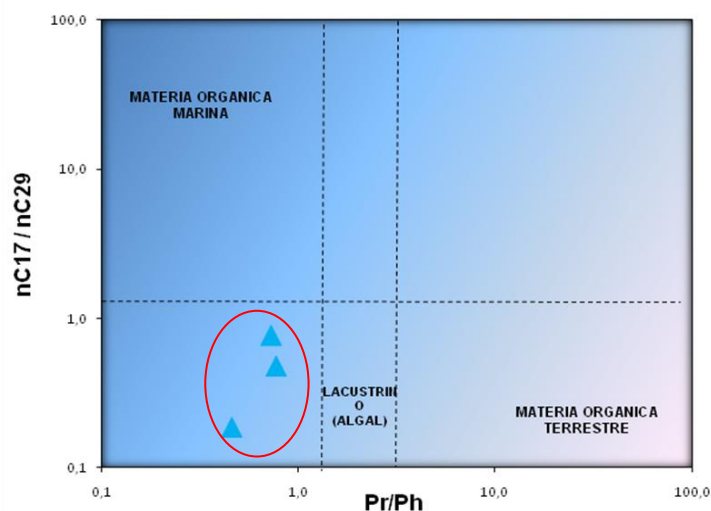
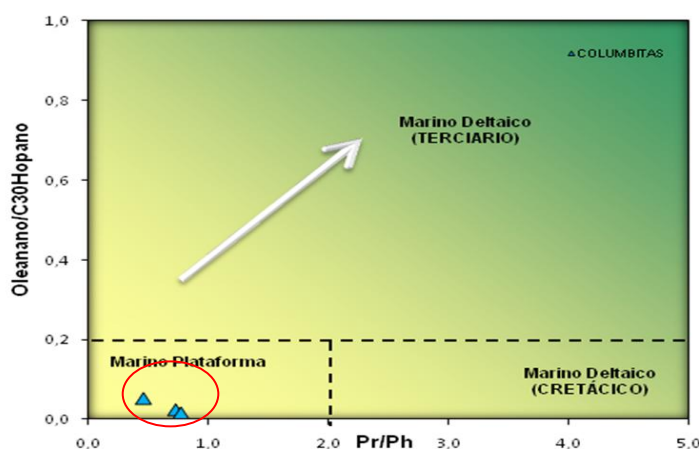


Figura 26. Relación P/F Versus OI/H30. Las franjas representan los tipos ambiente de depositación. En los extractos de las muestras de Arroyo Columbitas han caído en la zona de Plataforma Marina.



Madurez Termal.

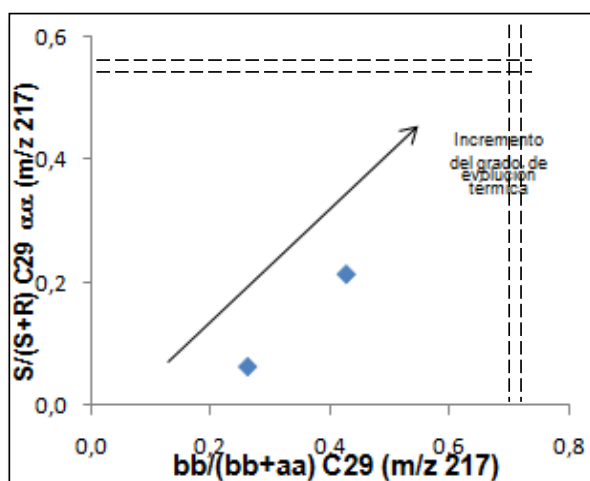
Con relación al nivel de madurez termal, a partir de los biomarcadores en la fracción saturada, indicaron que esta sección Arroyo Columbitas, presenta un bajo grado de madurez termal, demostrado a partir de:

Los resultados de la relación S/S+R esteranos C29, muestran que estos bitúmenes se encuentran por debajo del equilibrio térmico, con valores que varían entre 0.06 y 0.21, ya que el equilibrio se alcanza entre 0,52 y 0,55 (Seifert y Moldowan, 1986). La relación bb/(bb+aa) esteranos C29, el equilibrio térmico es entre 0,67 y 0,71 (Seifert y Moldowan, 1986), y dichas muestras, presentaron valores entre 0.26 a 0.43, lo que las ubicaría por debajo del equilibrio (ver figura 27). Los valores de reflectancia de vitrinita equivalente (%Ro. Eq) fueron valores entre 0.37 y 0.38%, característico de bitúmenes inmaduros, dicho valor es calculado en función del C29 esteranos, según la fórmula (C29 α esteranos [(20S/20R)/2]+0,35) propuesta por Sofer (1988). De la misma forma en los esteranos C27 al C29 predomina la estereoquímica "aa20R" característica de bitúmenes inmaduros (Peters y Moldowan, 1993). Los moretanos M29 y M30 se presentan en relativamente altas proporciones, con respecto a los hopanos, y la relación Moretano/Hop varía entre 0.43 a 0.61, la abundancia de dichos compuestos, decrece con respecto a los hopanos, cuando aumenta la madurez termal (Peters *et al.*, 2005). El parámetro Ts/Tm,

depende tanto de la fuente como de la madurez, siendo el Tm termalmente menos estable que el Ts, (Moldowan, *et al.*, 1986). Para estas muestras, el Tm está en mayor proporción que el Ts, ($Ts/Tm = 0.10$ a 0.16). Adicionalmente es importante mencionar los resultados de la relación Pristano/nC17 (3.1, 1.8 y 3.8) y Fitano/nC18 (5.4, 1.8 y 3,9), evaluados en el análisis Whole oil, los cuales presentaron valores entre moderados y altos, indicativo de un bajo nivel de madurez termal. (Peters y Moldowan, 1993). Adicionalmente la relación Triciclicos/hopanos es baja entre 0.04; 0.07 y 0.13, dicha relación aumenta con la madurez termal (Seifer y Moldowan, 1978, Peters *et al.*, 2005).

En resumen esta secuencia se encuentra inmadura, con valores de reflectancia de vitrinita equivalente (%Ro. Eq) entre 0.37 y 0.38%, característico de bitúmenes inmaduros, lo cual se confirma con el parámetro Tmax (promedio de 412°C) evaluado directamente sobre la roca (el porcentaje de la reflectancia de vitrinita no pudo ser estimada en dichas muestras).

Figura 27. Evolución térmica, a partir de las relaciones. S/S+R esteranos C29 vs bb/(bb+aa) esteranos C29



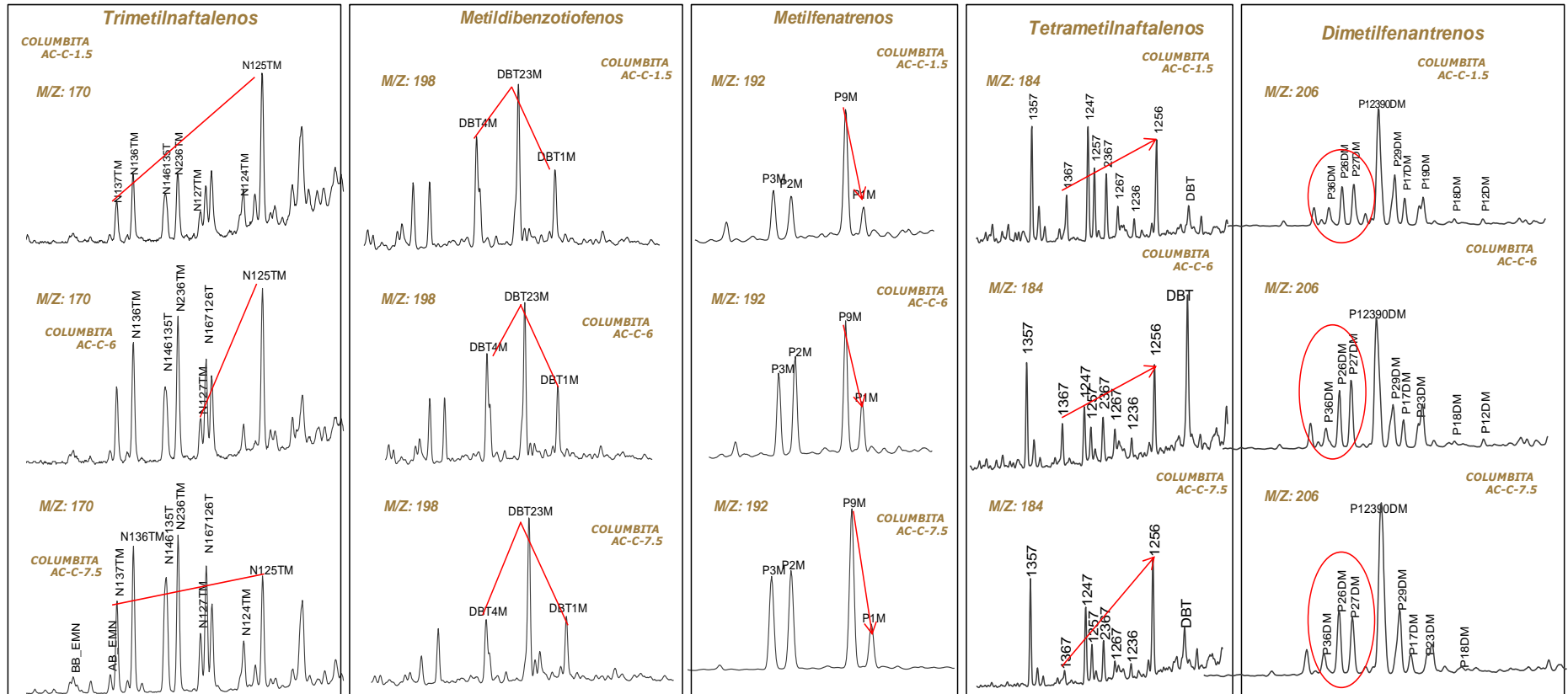
Biomarcadores En La Fracción Aromática.

En la figura 28, se observa el fragmentograma del ion m/z 192, representado por los *metilfenantrenos*, dentro de los cuales se encuentra los isómeros 9-1-2-3MF. De acuerdo a Alexander, *et al.*, 1987, el isómero 9MF, es asociado como

indicador de origen marino y el 1MP aparece como un indicador terrestre. En este caso el isómero que presenta mayor proporción es el 9MP, es decir existe una predominancia de materia orgánica de origen marino. El valor de %Ro equivalente, calculado a partir del Índice de los Metilfenantrenos (MPI) (según la fórmula propuesta por Radke, 1982), es entre 0.81 y 0.97%, de acuerdo a este valor se puede decir que este parámetro en este caso, no funciona para determinar la madurez termal, muy posiblemente está afectado por el tipo de materia orgánica. También se observa el ion m/z 170, representado por los trimetilnaftalenos, dentro de los cuales, el isómero 1,3,7 (aabb-sustituido) se encuentra en menor proporción con respecto al 1,2,5 trimetilnaftaleno (aba-sustituido). Con lo cual es asociado comúnmente a muestras con un menor grado de madurez termal (Van Aarssen *et al.*, 1999), con lo que concuerda con los biomarcadores saturados y análisis directos en la roca, que indican que dicha sección se encuentra inmadura. Sin embargo estos valores igualmente pueden estar influenciados por el tipo de materia orgánica ya que los trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 pueden formarse de productos diagenéticos del triterpanoide tipo oleanano (Chaffe y Johns, 1983; Chaffe *et al.*, 1984), y el uso y limitaciones de estos últimos compuestos como marcadores moleculares de entrada de angiospermas fue demostrado por Strachen *et al.*, (1988). Lo cual se asociaría con el ligero aporte de materia orgánica terrígena presente en estas muestras. De otra parte se aprecia el fragmentograma del ion m/z 206, representado por los compuestos *Dimetilfenantrenos* que de acuerdo con Budzinski *et al.*, 1993, los isómeros 2.6, 3.6 y 2.7 fueron encontrados en altas concentraciones en muestras con aporte de materia orgánica de origen terrestre. En este caso dichos compuestos se presentan en cantidades bajas a moderadas, reafirmando el ligero aporte de materia orgánica terrestre. Igualmente se observa en la figura 20, los Metildibenzotiofenos presentes en el ion m/z 198, en los cuales se destaca el compuesto 2-3-MDBT en mayor proporción al 4MDBT y 1-MDBT, algunos autores mencionan que el isómero 2-3-MDBT es más resistente a la biodegradación.

En el ion m/z 184, representado por los Tetrametilnaftalenos (ver figura 28), dentro de los cuales se encuentran los isómeros 1,3,6,7 TeMN y el 1,2,5,6 TeMN, como se ha mencionado en párrafos anteriores, dichos isómeros fueron encontrados en muestras de petróleo más maduras, donde el primer de ellos se presenta en mayor abundancia con respecto al segundo (Van Aarssen *et al.*, 1999). Dicha característica coincide con los resultados anteriormente mencionados que indican a esta sección como inmadura, sin embargo estos isómeros podrían estar afectados por el tipo de materia orgánica, como lo indican los resultados de la sección Cerro Cansona.

Figura 28. Fragmentogramas de la fracción aromática, ion 184. Tetrametilnaftalenos, ion 206. Dimetilfenantrenos, ion 198. Metildibenzotiofenos, ion m/z 170, Trimetilnaftalenos, ion m/z 192, metilfenantrenos



CHALAN ARROYO PEÑITAS.

En esta sección se analizaron 24 muestras de bitumen localizadas en la columna estratigráfica, en la parte media (AP-C-69.1, AP-C-69.7, AP-C-83.8, AP-C-86.6, AP-C-87.5, AP-C-89.2, AP-C-99), media superior (AP-C-112.5, AP-C-113, AP-C-114, AP-C-114.7, AP-C-115.5, AP-C-120, AP-C-131, AP-C-132, AP-C-132.5, AP-C-166.5), y tope (AP-C-168, AP-C-169.5, AP-C-170, AP-C-171.4, AP-C-172, AP-C-172.5, AP-C-173) a continuación se describen las características geoquímicas más importantes evaluadas en sus extractos.

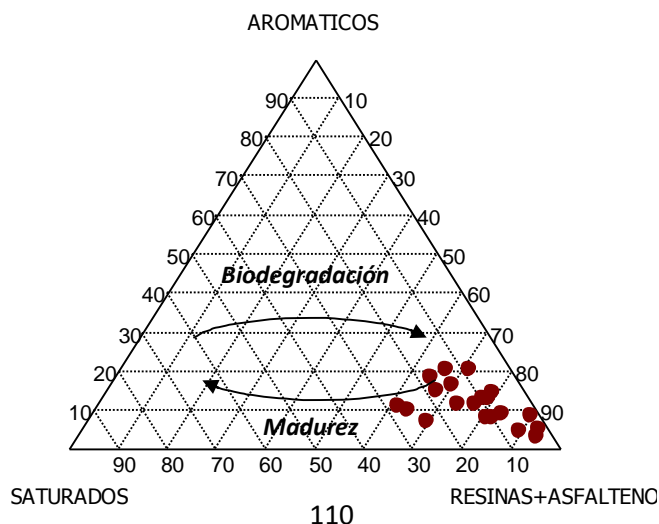
Análisis Bulk.

SAR. La cromatografía líquida de los extractos pertenecientes a la sección Arroyo Peñitas, permitió identificar un mayor porcentaje de la fracción de Resinas + Asfaltenos, con un rango entre 61.53% a 93.22% (promedio de 76.72%) con respecto a la fracción de hidrocarburos saturados presento un rango entre 1.69% a 27.69% (promedio de 11.89%), y aromáticos entre 3.12% a 20.41% (promedio de 11.38%). En la figura 29 se observa a dichos valores distribuidos en un diagrama triangular, el resultado de estos porcentajes, pueden ser producto de procesos de biodegradación o de un nivel bajo de madurez termal. Muy posiblemente es debido a este último factor ya que la reflectancia de vitrinita (0.45 y 0.53% R_o) indica que dicha sección se encuentra inmadura.

Tabla 17. Resultados de los análisis de Cromatografía Líquida (CL), este último también conocido como SAR, con el que se obtiene los porcentajes de Saturados, Aromáticos y Resinas + Asfaltenos, para la sección Arroyo Peñitas.

Cromatografía Líquida (SAR)			
ID CAMPO	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas+Asfaltenos (%)
AP-C-69.1	9,80	7,84	82,35
AP-C-86.6	8,16	20,41	71,43
AP-C-87.5	1,69	5,08	93,22
AP-C-89.2	6,25	14,58	79,17
AP-C-112.5	1,72	8,62	89,66
AP-C-113	n.d	n.d	n.d
AP-C-114	3,12	3,12	93,75
AP-C-114.7	5,97	4,48	89,55
AP-C-115.5	17,65	14,71	67,65
AP-C-120	13,82	16,45	69,74
AP-C-131	7,46	8,96	83,58
AP-C-132	7,89	13,16	78,95
AP-C-132.5	15,00	11,67	73,33
AP-C-166.5	10,94	7,81	81,25
AP-C-168	9,09	13,22	77,69
AP-C-169.5	11,57	11,57	76,86
AP-C-170	23,61	6,94	69,44
AP-C-171.4	13,13	20,20	66,67
AP-C-172	16,98	18,24	64,78
AP-C-172.5	26,23	9,84	63,93
AP-C-173	27,69	10,77	61,54

Figura 29. Diagrama triangular SAR, muestra la composición de las 6 muestras de bitumen de la sección Arroyo Peñitas. Los mayores valores corresponden a las fracción Resinas + Asfaltenos, posiblemente por de la baja madurez termal



Los resultados obtenidos del análisis de los cromatogramas (*Whole oil*) para los 24 extractos de la sección Arroyo Peñitas (ver figura 30), permitieron identificar las parafinas normales (n-alcános), los isoprenoides (pristano y fitano) y en particular, algunos picos sobresalientes de compuestos no definidos, los cuales están presentes en la mayoría de las muestras de dicha sección. Igualmente las relaciones P/F, P/nC17 y F/nC18, además los valores del radio (TAR), a través de la ecuación $TAR = (nC27+nC29+nC31)/(nC15+nC17+nC19)$ propuesta por Bourbonniere y Meyers (1996) y el Índice preferencial del carbono (CPI), dado por Bray y Evans, 1961.(Ver tabla 18).

Se observan dos patrones cromatográficos, el primero de ellos, presenta la línea base ligeramente levantada “hum” en el rango que va desde los nC26 al nC35, donde sobresalen los número de carbono impares tales como nC29, nC31 y nC33, comúnmente relacionados con aporte de materia orgánica de origen terrestre, dicho patrón se presenta en casi todas las muestras, excepto en dos de ellas, donde el patrón cromatográfico presenta la línea base ligeramente levantada “hum” ubicada en los compuestos de menor peso molecular, desde nC14 hasta nC18, posiblemente reflejando un importante aporte de materia orgánica de origen marino, dichas muestras son **APC- C 113 y AP-C168** (ver figura 30). En los isoprenoides, se observa un ligero predominio del Fitano sobre el Pristano, reflejado en la relación P/F, donde los valores estuvieron variables, entre 0.56 y 1,87 (promedio de 1,08). Estos resultados comparado con las secciones Columbitas y Cerro Cansona, descritas en párrafos anteriores, sugieren un cambio en las condiciones redox del ambiente, que en este caso serían mucho mas disóxicas (Peters y Moldowan, 1993). Los resultados de las relaciones Pristano/nC17, estuvieron moderadamente altos, entre 0.8 a 6.1 con un promedio de 3.1 e igualmente en la relación F/nC18, donde la concentraciones estuvieron entre 0.8 a 8.1, con un promedio de 3,7. Dichas relaciones disminuyen al aumentar el nivel de madurez termal (Peters y Moldowan, 1993), en este caso se sugiere que dicha sección presenta un bajo nivel de madurez termal. Los valores del Índice

preferencial del carbono (CPI) (Bray y Evans, 1961), fueron relativamente altos, entre 1,19 a 2,04 y cuando se presentan altos valores es comúnmente asociado con una baja madurez termal y al aporte de plantas terrígenas (Peters y Moldowan *et al.*, 2005), Dichos valores están en mayor cantidad comparados con las secciones Cerro Cansona y Columbitas mencionadas anteriormente. Los valores del parámetro TAR, fueron variables, entre 0.2 y 5.2, con un promedio en la sección de 2,4. Con lo cual se asociaría a una predominancia de fuentes terrígenas sobre las marinas (Bourbonniere y Meyers, 1996). Sin embargo este parámetro debe ser usado con precaución porque es sensible a la madurez termal y a la biodegradación (Peters y Moldowan *et al.*, 2005).

En resumen se deduce preliminarmente que existe un posible ambiente marino, con aporte de materia orgánica de origen marino y terrígeno, predominando éste último, bajo condiciones redox principalmente disóxicas, y con un bajo grado de evolución termal. Ver resultados en la tabla 18.

Figura 30. 24 Extractos: dos patrones cromatográficos (A y B). Algunos picos no resueltos (?). Predominio de aporte de M.O continental. Condiciones variables de oxigenación. Pr/Ft (entre 0.56 y 1,87, promedio 1,08).

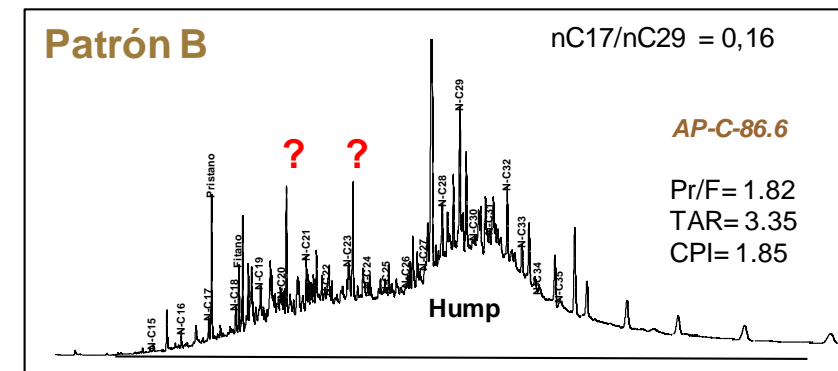
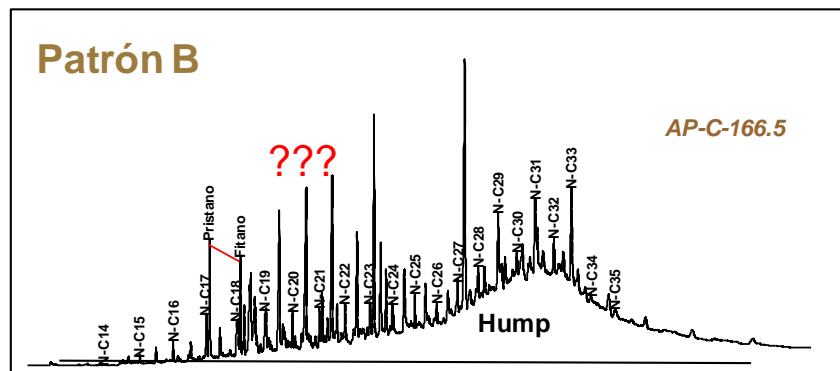
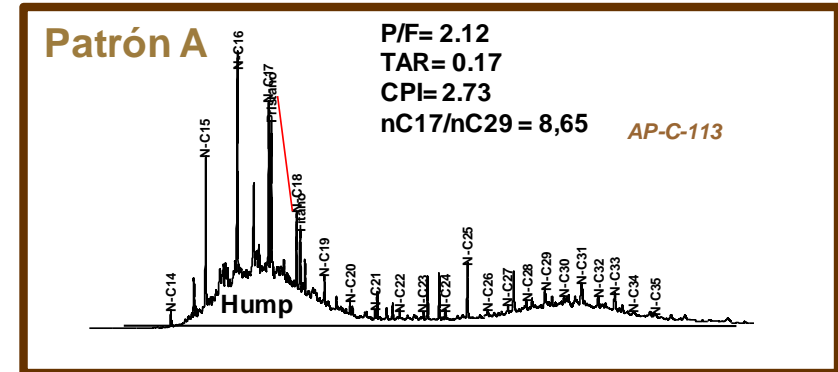
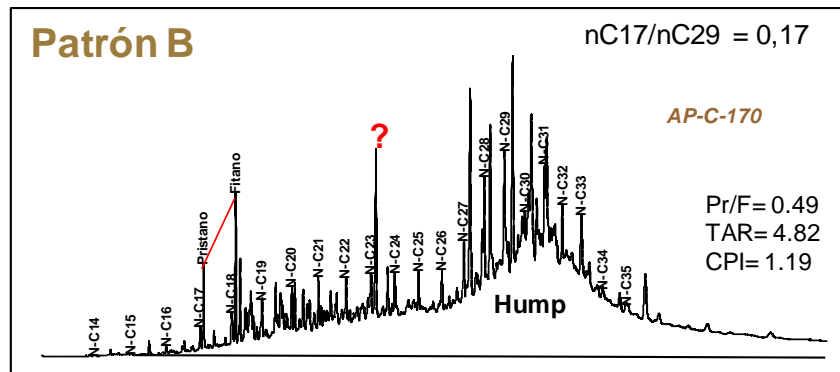


Tabla 18. Valores del análisis de Cromatografía de Gases (GC), de los extractos de roca evaluados de la sección Chalán Arroyo Peñitas.

Cromatografía Gaseosa							
ID CAMPO	nC18/nC19	nC17/nC29	CPI	TAR	P/F	Pris/nC17	Fit/nC18
AP-C-69.1	0,3	0,5	2,04	1,23	1,9	1,3	1,2
AP-C-86.6	1,0	0,2	1,85	3,35	1,8	5,6	2,7
AP-C-87.5	1,1	0,6	1,81	1,37	1,2	1,0	0,5
AP-C-89.2	0,6	0,2	1,51	2,18	1,8	4,6	2,6
AP-C-112.5	1,3	0,3	1,94	3,50	0,9	3,5	2,3
AP-C-113	2,6	8,7	2,73	0,17	2,1	0,8	0,8
AP-C-114	1,2	0,4	1,98	2,51	0,9	3,6	2,6
AP-C-114.7	1,0	0,1	1,61	5,16	0,6	2,0	1,1
AP-C-115.5	0,8	0,4	1,63	2,16	1,0	3,2	2,9
AP-C-120	0,1	0,2	1,88	3,48	0,9	3,3	17,3
AP-C-131	1,0	0,4	1,65	2,27	0,8	1,7	1,6
AP-C-132	1,4	0,7	1,47	1,82	0,9	1,4	1,3
AP-C-132.5	1,0	0,6	1,63	1,87	1,2	3,6	4,7
AP-C-166.5	0,9	0,5	1,67	2,36	1,0	2,4	2,9
AP-C-168	1,8	2,9	1,96	0,24	1,6	1,3	2,1
AP-C-169.5	0,6	0,5	1,43	2,20	0,6	1,9	3,4
AP-C-170	0,8	0,2	1,19	4,82	0,5	3,3	5,0
AP-C-171.4	0,9	0,4	1,46	2,38	0,8	6,1	8,1
AP-C-172	1,0	0,5	1,77	1,84	0,8	5,6	6,7
AP-C-172.5	0,9	0,2	1,25	3,56	0,6	5,3	6,2
AP-C-173	1,0	0,5	1,30	2,08	0,8	4,6	5,8

Biomarcadores En La Fracción Saturada.

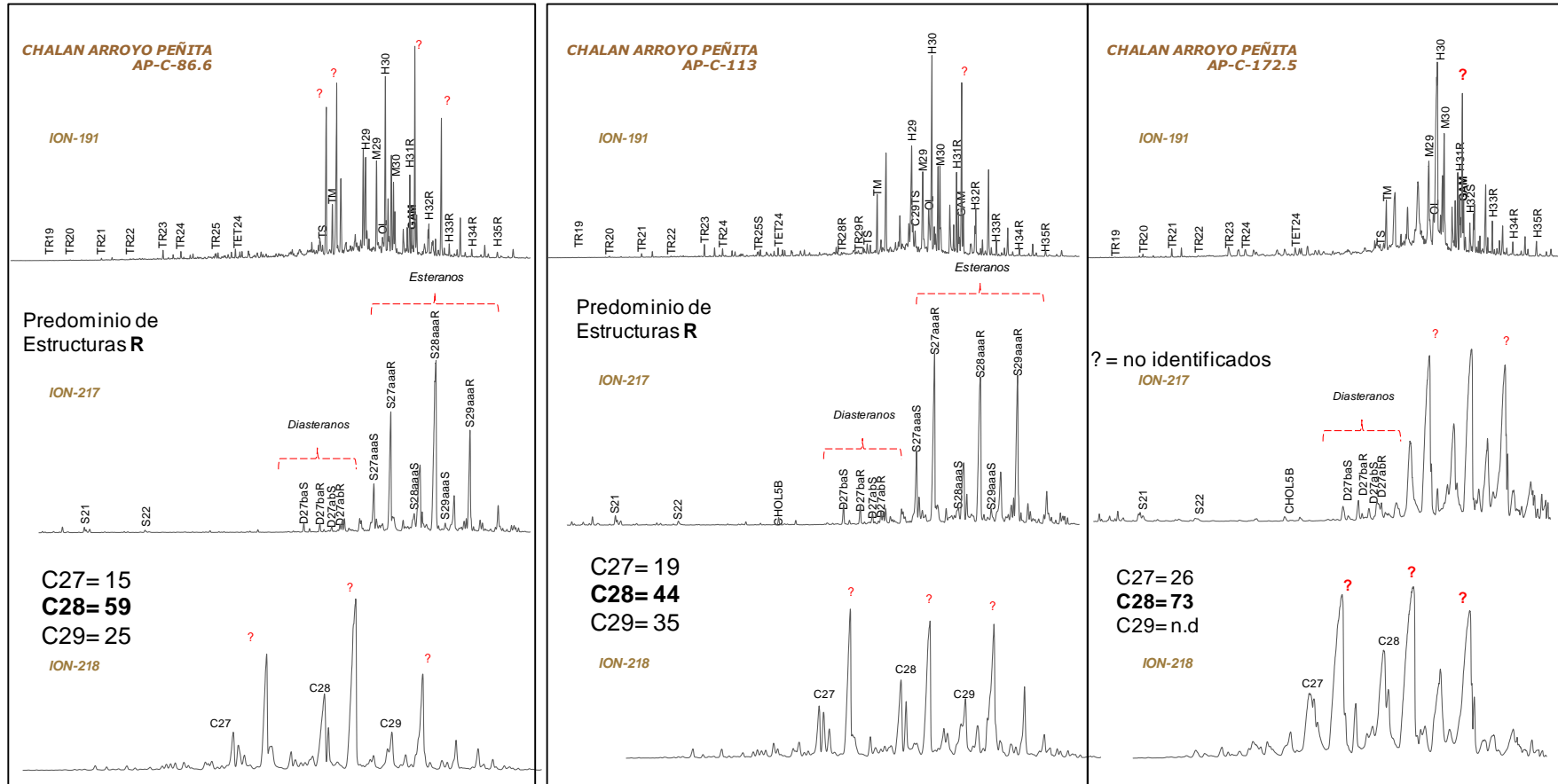
A continuación se describen los principales compuestos presentes en los iones m/z 191, 217 y 218. (Ver figura 31).

Para el caso de las muestras de extractos de Arroyo Peñitas en el fragmentograma del ion m/z 191, se aprecian semejanzas entre dichos extractos, los terpanos tricíclicos están en muy bajas a casi nulas cantidades,

con respecto a los hopanos. En cuanto a estos últimos, sobresale de manera importante el H30 (H29>H30). El gammacerano se presenta en moderadas a bajas concentraciones, el oleanano se observa que está en moderadas proporciones en la mayoría de las muestras. Los moretanos (M30 y M29) en moderadas a altas proporciones, además el Tm se encuentra sobresaliendo de manera significativa sobre el Ts en todas las muestras. En los hopanos extendidos, se observa que el H35 está en similares proporciones que el H34. Es importante señalar el predominio de picos no identificados que podrían ser compuestos R.

Analizando los fragmentogramas del ion m/z 217, se aprecian grandes semejanzas entre las muestras. Predomina de manera importante la estereoquímica aaa20R con relación a la aaa20S. Los diasteranos están en bajas concentraciones comparados con los esteranos. De otra parte, en el ion m/z 218, se puede observar la abundancia relativa del esterano C28 sobre el C27 y el C29, este último está ausente en no se pudo reconocer en las cuatro últimas muestras localizadas hacia el tope de la sección. Es importante señalar el predominio de picos no identificados que podrían ser compuestos R, que de manera similar se aprecian en las muestras analizadas de las secciones Cerro Cansona y Columbitas descrita en párrafos anteriores.

Figura 31. Biomarcadores saturados de la fracción saturada. Fragmentograma de masas de los iones m/z 191, 217 y 218 de la sección Chalán Arroyo Peñitas.



Tipo de materia orgánica y Ambiente de Depositación.

Con relación al tipo de materia orgánica, los principales parámetros en la fracción saturada y Whole oil, mostraron que existe aporte de materia orgánica marina y terrígena, lo cual se identificó a partir de las relaciones de los siguientes biomarcadores:

Con relación al tipo de materia orgánica marina, los parámetros indicadores mostraron, la distribución de los estéranos regulares de la forma $C_{27}<C_{28}>C_{29}$, en todas el esterano C_{28} está en mayor proporción (ver figura 31), el cual es relacionado con el incremento en la diversificación del fitoplancton, incluyendo diatomeas, coccolithophores, y dinoflagelados en períodos del jurasico y cretácico (Peters y Moldowan *et al.*, 2005). Los Hopanos/Estéranos entre 0.3 a 0.6 (<4), indicarían depositación de materia orgánica marina con una mayor contribución de organismos plantónicos y/o algas, (Mello *et al.*, 1988, Peters *et al.*, 2005). En los terpanos triciclicos el TR23 sobresale ligeramente, en la relación Tr_{19}/Tr_{23} , los valores fueron muy bajos entre 0.01 y 0.06, (similares a Columbitas), en la relación $TR(19+20)/TR_{23}$, los valores fueron variables, entre 0.01 a 0.56, destacándose los valores bajos en la zona media y base de la sección y lo más altos en las últimas cinco muestras del tope.

También es importante señalar que esta sección presenta un aporte importante de materia orgánica de origen terrestre, evidenciado básicamente en los valores del parámetro TAR, los resultados oscilaron entre 0.2 y 5.2, con un promedio en la sección de 2,4. Sin embargo y como se había mencionado anteriormente, éste parámetro debe ser usado con precaución porque es sensible a la madurez termal y a la biodegradación (Peters y Moldowan *et al.*, 2005). Adicionalmente el índice del oleanano se presenta en moderadas concentraciones con una relación Oleanano/Hopano que varía entre 0,06 a 0,22 (promedio 0.13). Es importante resaltar que estos tres últimos parámetros comparados con las anteriores secciones descritas, son similares a Cerro Cansona y mayores que los que presenta Arroyo Columbitas.

En los hopanos los valores de la relación H31/H30 en las muestras analizadas variaron entre 0.38 y 0.78, (similares a Columbitas) sugiriendo un ambiente depositacional marino (Peters y Moldowan., *et al.*, 2005). Los terpanos tricíclicos 26/25Tri con un promedio de 1.5 en la sección (mayor que A. Columbitas), donde los valores menores a 1, indica origen marino (Permanyer *et al.*, 2000).

El terpano tetracíclico TT24, como se ha mencionado anteriormente, se presenta en cantidades moderadas a altas en rocas generadoras carbonáticas, y en cantidades medias a bajas en rocas siliciclásticas (Palacas 1984 y Connan *et al.*, 1986). Los valores obtenidos en las muestras analizadas de la sección Peñitas, en la relación TT24/26, variaron entre 0.56 y 0.81, con lo que se podría sugerir bajo aporte de carbonatos, sin embargo, es importante señalar que encontraron a este compuesto (TT24) en aceites australianos originados de materia orgánica terrígena. Philp y Gilbert (1986). Bajos valores de la relación diasteranos/esteranos, es característico de petróleo derivados de rocas generadoras carbonáticas mientras que altos valores se asocia rocas siliciclásticas (Hughes, 1984), las muestras analizadas de Peñitas, presentaron valores mayores a los que presento Columbitas, los cuales varían entre 0.10 y 0.43, lo anterior sugiere que existes una baja influencia carbonática en el ambiente, sin embargo es menor que en la sección Arroyo Columbitas. La relación H29/H30, es muy utilizada como indicador de rocas generadoras carbonáticas (Hughes, 1984). De acuerdo a Ten Haven *et al.*, 1988 y Fan Pu *et al.*, 1987, cuando existen valores mayores a 1, es característico rocas generadoras carbonáticas, en este caso la relación H29/H30 presento valores moderados entre 0.27 y 0,54, con lo que se puede decir que la influencia carbonática es baja. De otra parte la relación C29Ts/H29, presento valores variables entre 0.18 a 0.32 (menor que en Columbitas), algunos autores asocian esta relación con la madurez termal (Hughes *et al.*, 1985; Sofer *et al.*, 1986), sin embargo este parámetro puede verse afectado por el ambiente depositacional.

Figura 32. Diagrama triangular para la distribución de los esteranos en términos de origen marino, terrestre y material fuente orgánica lacustre

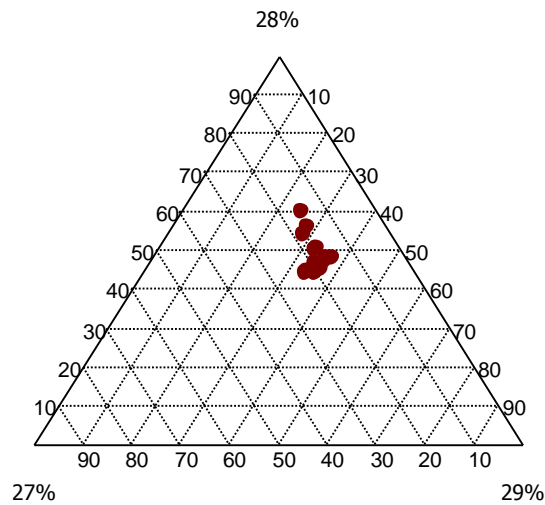
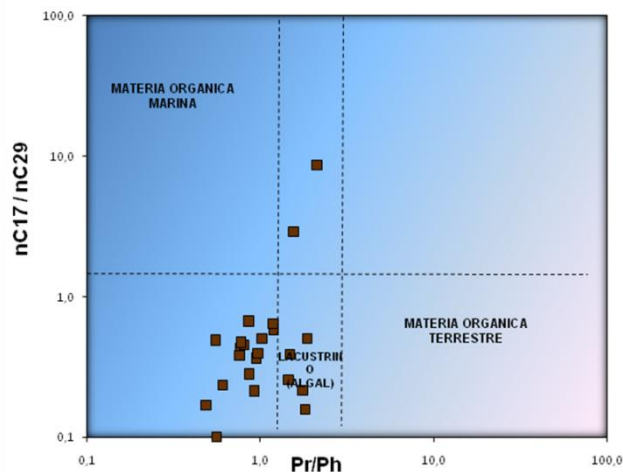


Figura 33. Diagrama de P/F vs nC17/nC29, ilustrando el tipo de materia orgánica para las muestras de Chalán Arroyo Peñitas.

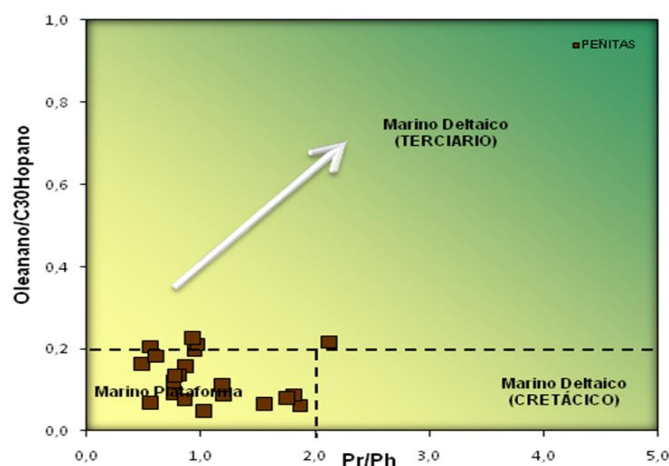


Para determinar las condiciones redox en el ambiente de depositación de la materia orgánica, se identificó a partir de la relación P/F, la cual varía entre 0.56 y 1,87 (promedio de 1,08). Característico de condiciones redox en el ambiente, que van de anóxicas a disóxicas (Peters y Moldowan, 1993), en este caso serían mucho mas disóxicas (>1). En los hopanos extendidos, se observa que el H35 está en similares proporciones que el H34, donde la relación H35/H34 estuvo variable, hacia la base entre 0.72 y 0.90 y hacia el tope (ultimas 5 muestras) entre 1.05 y 1.32, indicando que las condiciones son mas

anóxicas hacia el tope. El índice de gammacerano (Gam/H30), presentó valores moderados entre 0,14 a 0.33.

En resumen, los parámetros más importantes relacionados con el ambiente de depositación y el origen de la materia orgánica expuestos anteriormente, indicaron que las muestras analizadas corresponden a rocas marinas depositadas bajo condiciones que van de anóxicas a disóxicas evidenciado principalmente en los valores de las relaciones H35/H34 (0.72 a 1.32) y P/F (>1). Existe aporte de materia orgánica tanto marina como terrígena, evidenciado principalmente en los Hopanos/Estéranos (<4) y en la relación Ol/Hop (promedio de 0.13). La influencia carbonática en el ambiente de depositación es demostrado a partir de la relación TT24/tr26 (0.56 y 0.81), adicionalmente con los bajos valores de la relación diasteranos/esteranos (0.10 y 0.43) y corroborado con los bajos porcentajes de carbonatos reportados a partir de los datos de carbono inorgánico los cuales fueron entre 0.03 y 0.74. (Ver figura 32, 33 y 34).

Figura 34. Relación P/F Versus Ol/H30. Las franjas representan los tipos ambiente de depositación. En los extractos de las muestras de Arroyo Peñitas han caído en la zona de Plataforma Marina.



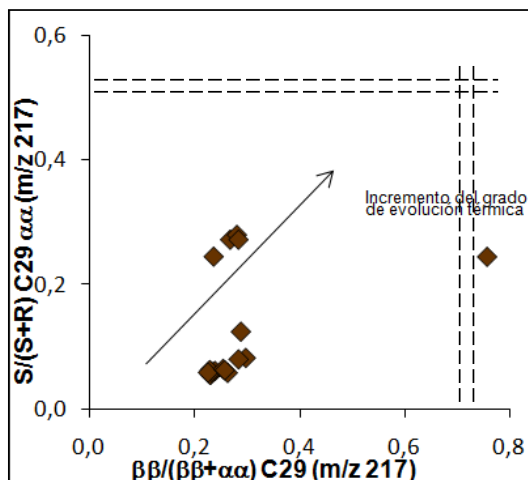
Madurez Termal.

Con relación al nivel de madurez termal, a partir de los biomarcadores en la fracción saturada, indicaron que esta sección Arroyo Peñitas, presenta un bajo grado de madurez termal, demostrado a partir de:

Los resultados de la relación S/S+R esteranos C29, muestran que estos bitúmenes se encuentran por debajo del equilibrio térmico, con un valor entre 0.06 y 0.28, ya que el equilibrio es alcanzado entre 0,52 y 0,55 (Seifert y Moldowan, 1986). Igualmente la relación bb/(bb+aa) esteranos C29, el equilibrio térmico es entre 0,67 y 0,71 (Seifert y Moldowan, 1986), y dichas muestras, presentaron un valor entre 0.24 y 0.30, lo que las ubicaría por debajo del equilibrio (ver figura 35). Los valores de reflectancia de vitrinita equivalente (%Ro. Eq) fueron valores entre 0.37 y 0.58, calculado en función del C29 esteranos, según la fórmula $(C29\alpha\alpha \text{ esteranos } [(20S/20R)/2]+0,35)$ propuesta por Sofer (1988). De la misma forma en los esteranos C27 al C29 predomina la estereoquímica “aa20R” característica de bitúmenes inmaduros (Peters y Moldowan, 1993). Igualmente los moretanos (M29 y M30) se presentan en relativamente altas proporciones, con respecto a los hopanos, y la relación Moretano/Hop fue entre 0.37 a 0.58, característico de extractos de baja madurez termal (Peters *et al.*, 2005). La relación Triciclicos/Hopanos estuvo variable, 0.08 a 0.15, esta relación aumenta con la madurez termal (con Seifer y Moldowan, 1978, Peters *et al.*, 2005). El Tm está en mayor proporción que el Ts, (Ts/Tm entre 0,11 a 0.16). Adicionalmente es importante mencionar los resultados de la relación Pristano/nC17 (0.8 a 6.1, con un promedio en la sección de 3.1 y Fitano/nC18 (0.8 a 8.1, con un promedio de 3.7), evaluados en el análisis Whole oil (descrito anteriormente), los cuales presentaron valores moderados a altos, indicando cierta variabilidad, pero en general una baja madurez termal (Peters y Moldowan, 1993).

En resumen, de acuerdo a los parámetros indicadores de nivel de madurez termal analizados anteriormente, sugieren que esta secuencia se encuentra inmadura, con valores de reflectancia de vitrinita equivalente (%Ro. Eq) entre 0.37 y 0.58, lo cual se confirma principalmente con la reflectancia de vitrinita (0.53% y 0.45%) evaluada directamente en la roca.

Figura 35. Evolución térmica, a partir de las relaciones. S/S+R esteranos C29 vs bb/(bb+aa) esteranos C29



Biomarcadores En La Fracción Aromática.

En la figura 36, se observa el fragmentograma del ion m/z 192, representado por los *metilfenantrenos*, dentro de los cuales se encuentra los isómeros 9-1-2-3MF, la mayoría de las muestras, presentaron el isómero 9MF en mayor proporción con respecto a los demás isómeros, de acuerdo a Alexander, *et al.*, 1987, el isómero 9MF, es asociado como indicador de origen marino y el 1MP aparece como un indicador terrestre, es decir existe aporte de materia orgánica de origen marino. El valor de %Ro equivalente, calculado a partir del Índice de los Metilfenantrenos (MPI), (según la fórmula propuesta por Radke, 1982), entre 0.75 a 0.97%, de acuerdo a este valor se puede decir que este parámetro en este caso, no funciona para determinar la madurez termal, muy posiblemente está afectado por el tipo de materia orgánica.

También se observa el ion m/z 170, representado por los trimetilnaftalenos, dentro de los cuales, el isómero 1,3,7 (aabb-sustituido) (señalado en un círculo rojo) se encuentra similares a bajas proporciones con respecto al 1,2,5 trimetilnaftaleno (aba-sustituido) (señalado en un círculo azul). Con lo cual es asociado comúnmente a muestras con un moderado a bajo grado de madurez termal (Van Aarssen *et al.*, 1999), sin embargo los biomarcadores saturados y análisis directos en la roca, indican que dicha sección se encuentra inmadura. Sin embargo estos valores pueden estar influenciados por el tipo de materia orgánica ya que de acuerdo a Chaffe y Johns, 1983; Chaffe *et al.*, 1984, los

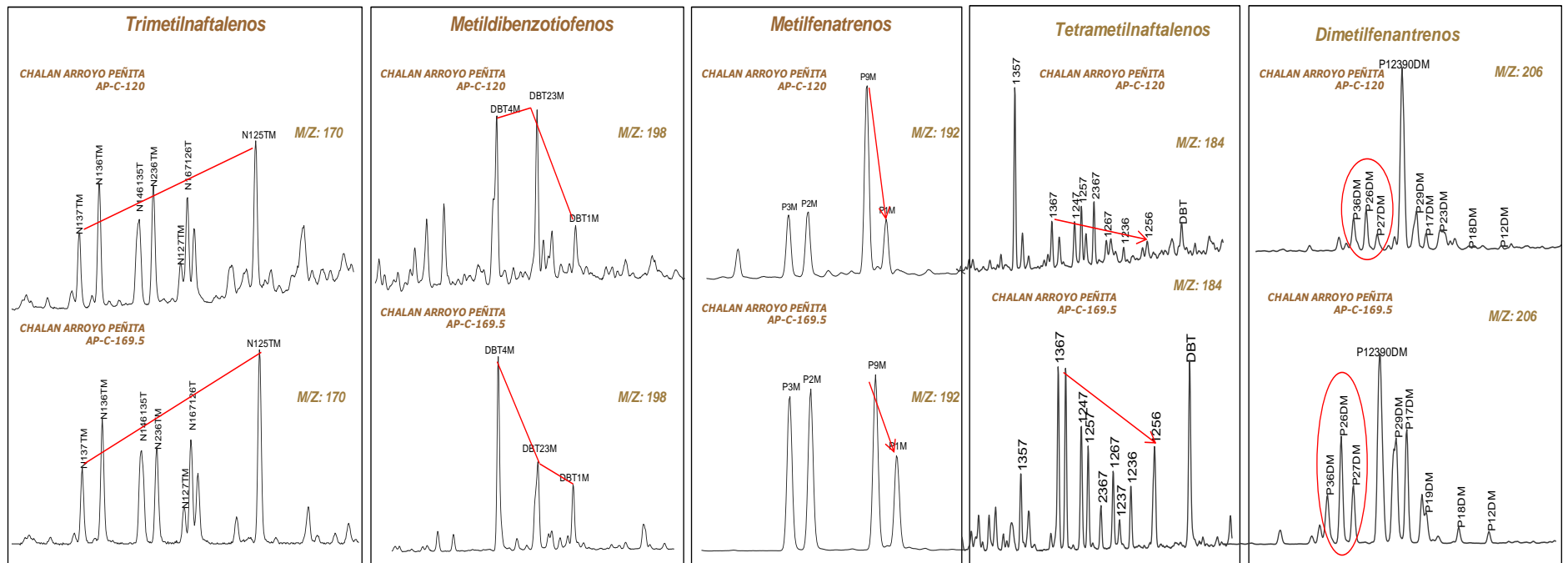
trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 pueden formarse de productos diagenéticos del triterpanoide tipo oleanano, y el uso y limitaciones de estos últimos compuestos como marcadores moleculares de entrada de angiospermas fue demostrado por Strachen *et al.*, 1988. Lo cual se asociaría con el aporte de materia orgánica terrígena presente en estas muestras.

En la figura 36 se observa además, el fragmentograma del ion m/z 206, representado por los compuestos *Dimetilfenantrenos*, en los cuales los isómeros 2.6, 3,6 y 2.7, se encuentran en moderadas proporciones, con respecto a los de más isómeros, dichos compuestos se asocian a tipo de materia orgánica terrígena (Budzinski *et al.*, 1993), corroborando la presencia de aporte de origen terrígeno en la sección.

Es importa señalar que el ion m/z 198, los *Metildibenzotiofenos* (MDBT) no se pueden apreciar con claridad los picos de la mayoría de sus compuestos (ver figura 36), posiblemente por una baja abundancia de los mismos. Sin embargo los isómeros presentaron un patrón de distribución de acuerdo a su abundancia, en la forma 4-MDBT>2+3MDBT>1-MDBT, característico de ambientes de depositación con aporte siliciclástico (Hughes, 1984).

En el ion m/z 184, representado por los Tetrametilnaftalenos (ver figura 36), dentro de los cuales se encuentran el isómero 1,3,6,7 TeMN en mayor proporción que el 1,2,5,6 TeMN, sugiriendo madurez termal (Van Aarssen *et al.*, 1999). Sin embargo esto no coincide con los resultados anteriormente mencionados que indican a esta sección como inmadura, es por lo cual que dichos isómeros muy posiblemente están afectados por el tipo de materia orgánica. Cabe anotar que esta característica estuvo presente en 10 de las 21 muestras analizadas, en las demás muestras no están definidos los compuestos por la poca abundancia de los mismos.

Figura 36. Fragmentogramas de la fracción aromática, ion 198. Metildibenzotiofenos (MDBT), ion 198. Metildibenzotiofenos (MDBT), ion 206. Dimetilfenantrenos, ion m/z 170, Trimetilnaftalenos, ion m/z 192, metilfenantrenos



Cantera San Carlos. En esta sección se analizaron 21 muestras de bitumen localizadas en la columna estratigráfica, en la parte base, media y tope, de la sección, de las cuales la mayoría pertenecen a la base. Se observaron similitudes en las muestras del tope y centro de la sección.

Análisis Bulk

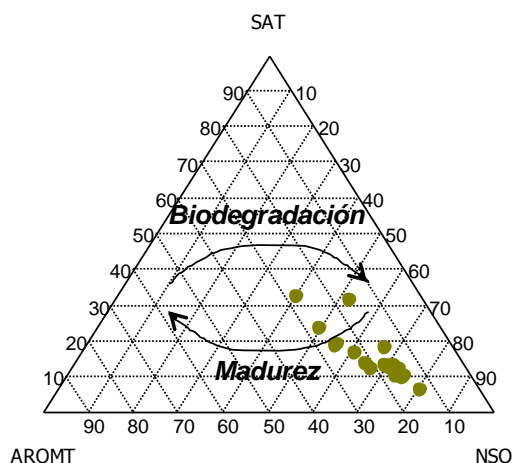
SAR. La cromatografía líquida de los extractos pertenecientes a la sección San Carlos, permitió identificar en general, un mayor porcentaje de la fracción de Resinas + Asfaltenos (40.43% - 80.95%) con respecto a la fracción de hidrocarburos saturados, los cuales variaron entre 9.79% a 32.45% (en las dos últimas muestras del tope de la sección, están los mayores valores, y en la fracción aromática los valores variaron entre 15%-27%. En la figura 37 se observa a dichos porcentajes distribuidos en un diagrama triangular, como se ha mencionado el resultado de estos valores, pueden ser producto de procesos de biodegradación o al nivel de madurez termal, es importante señalar que se aprecia en el diagrama cierta variabilidad en la distribución de los porcentajes, muy posiblemente es debido al grado de madurez ya que el parámetro T_{max} presento valores entre 432 y 446°C, la mayoría superiores a 435°C. Lo que sugiere que dicha sección se encuentra entrando en ventana de generación. Por otra parte los valores de la reflectancia de vitrinita como se indico en párrafos anteriores, no fue muy confiable para determinar el nivel de madurez termal (0,58 % R_o y 0.45 % R_o , sugiriendo supresión de la vitrinita).

Tabla 19. Resultados de los análisis de Cromatografía Líquida (CL), este último también conocido como SARA, con el que se obtiene los porcentajes de Saturados, Aromáticos y Resinas + Asfaltenos, para la sección San Carlos. Las casillas con n.d indican para cuales muestras no fue posible obtener el dato.

Cromatografía Líquida (SAR)

ID CAMPO	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas+ Asfaltenos (%)
SC-C-3	10	17	74
SC-C-4.5	13	17	69
SC-C-5	12	16	72
SC-C-6.5	10	15	75
SC-C-7.5	13	15	71
SC-C-9	14	21	65
SC-C-10.2	12	15	74
SC-C-10.5	6	13	81
SC-C-12	18	15	67
SC-C-13.2	12	21	67
SC-C-13.6	n.d	n.d	n.d
SC-C-15	18	26	56
SC-C-16.5	13	17	70
SC-C-18	17	22	61
SC-C-18.4	19	25	56
SC-C-21	23	27	50
SC-C-22	13	16	71
SC-C-22.5	10	16	74
SC-C-59.5	10	15	76
SC-C-87	31	16	53
C-C-88.5 -1	32	27	40

Figura 37. Diagrama triangular SAR, muestra la composición de las 20 muestras de bitumen de la sección San Carlos. Los mayores valores corresponden a las fracción Resinas + Asfaltenos, producto de la baja madurez termal.



Los resultados obtenidos del análisis de los cromatogramas (*Whole oil*) para los 21 extractos de la sección Cantera San Carlos, permitieron identificar las parafinas normales (n-alcanos), los isoprenoides (pristano y fitano), que en particular se encuentran más pronunciados que en los n-alcanos. Igualmente las relaciones tales como P/F, P/nC17 y F/nC18, además de los parámetros Los valores del radio terrígeno/acuático (TAR), a través de la ecuación $TAR=(nC27+nC29+nC31)/(nC15+nC17+nC19)$, propuesta por Bourbonniere y Meyers (1996) y el Índice preferencial del carbono (CPI), dado por Bray y Evans, 1961. (Ver tabla 20).

Se reconocen dos patrones en los perfiles cromatográficos, el primero de ellos está presente en 18 de las 21 muestras analizadas, ubicadas hacia la base de la sección (ver figura 38). Caracterizados por presentar la línea base ligeramente levantada “hum”, la distribución de los n-alcanos va desde nC13 hasta nC37, predominando los compuestos que van entre nC15 a nC20, y disminuidos los n-alcanos de mayor peso molecular. El segundo patrón cromatográfico está presente en las tres muestras localizadas hacia la parte media y tope de la sección, Entre ellas se distinguen algunas características en particular, por ejemplo en las muestras **SC-C-22.5** y **SC-C-59.5** existe un moderado elevamiento de la línea base y la mayoría de los n-alcanos están en baja abundancia. En la muestra **88.5-1** se caracteriza en especial por presentar la línea base muy elevada, con compuestos que sobresalen ligeramente en el rango que va desde nC20 a nC29. Y por último la muestra **SC-C-87**, la cual presenta la línea base con un elevamiento importante, los n-alcanos levemente disminuidos y sin ningún rango en especial sobresaliente. Estas características particulares están presentes en el tope de la sección podrían ser debido a procesos de biodegradación o a un cambio facial. En los isoprenoides, se observa un predominio importante del pristano sobre el fitano, la relación P/F, varía entre 0.80 a 1.99, Indicativo de condiciones que van de anóxicas a principalmente disóxicas (Peters y Moldowan, 1993). Los resultados de las relaciones Pristano/nC17, estuvieron variables, entre 0.5 a 5.1 con un promedio de 1.6 (los mayores valores están en el tope), la relación F/nC18 varía entre 0.4

a 2.5, con un promedio de 0,9. Dichas relaciones disminuyen al aumentar el nivel de madurez termal (Peters y Moldowan, 1993). Es importante resaltar que estos valores comparados con las secciones anteriormente descritas son relativamente más pequeños. Los valores del Índice preferencial del carbono (CPI) (Bray y Evans, 1961), fueron cercanos a la unidad (entre 0.64 y 1.01), y de acuerdo a Peters y Moldowan *et al*, 2005, cuando en dicho parámetro los valores son más o menos 1, puede sugerir la predominancia en la entrada marina y/o a la madurez termal.

Los valores del radio TAR, varía entre 0.20 a 3.26 (mayores valores hacia las tres últimas muestras del tope) con lo cual se asociaría un predominio de fuentes terrígenas sobre las marinas en especial hacia el tope de la sección. Sin embargo este parámetro debe ser usado con precaución porque es sensible a la madurez termal y a la biodegradación (Peters y Moldowan *et al.*, 2005).

En resumen los parámetros de Whole oil, indican preliminarmente que existe un posible ambiente marino, bajo condiciones redox de depositación que van desde anóxicas a disóxicas, con un aporte de materia orgánica de tipo marino y terrígeno y con un grado de evolución termal, ligeramente mayor que en las secciones descritas en párrafos anteriores. Es importante señalar que hacia el tope de la sección (tres últimas muestras) se presentan características que las hacen distinguirse de las demás muestras localizadas hacia la base de la sección, lo que sugiere podrían ser producto de procesos de biodegradación.

Figura 38. dos patrones cromatográficos (A y B). Evidencia de biodegradación reciente en superficie (hacia el tope). Condiciones anóxicas a disóxicas (Pr/Ft entre 0,80 a 1,99).

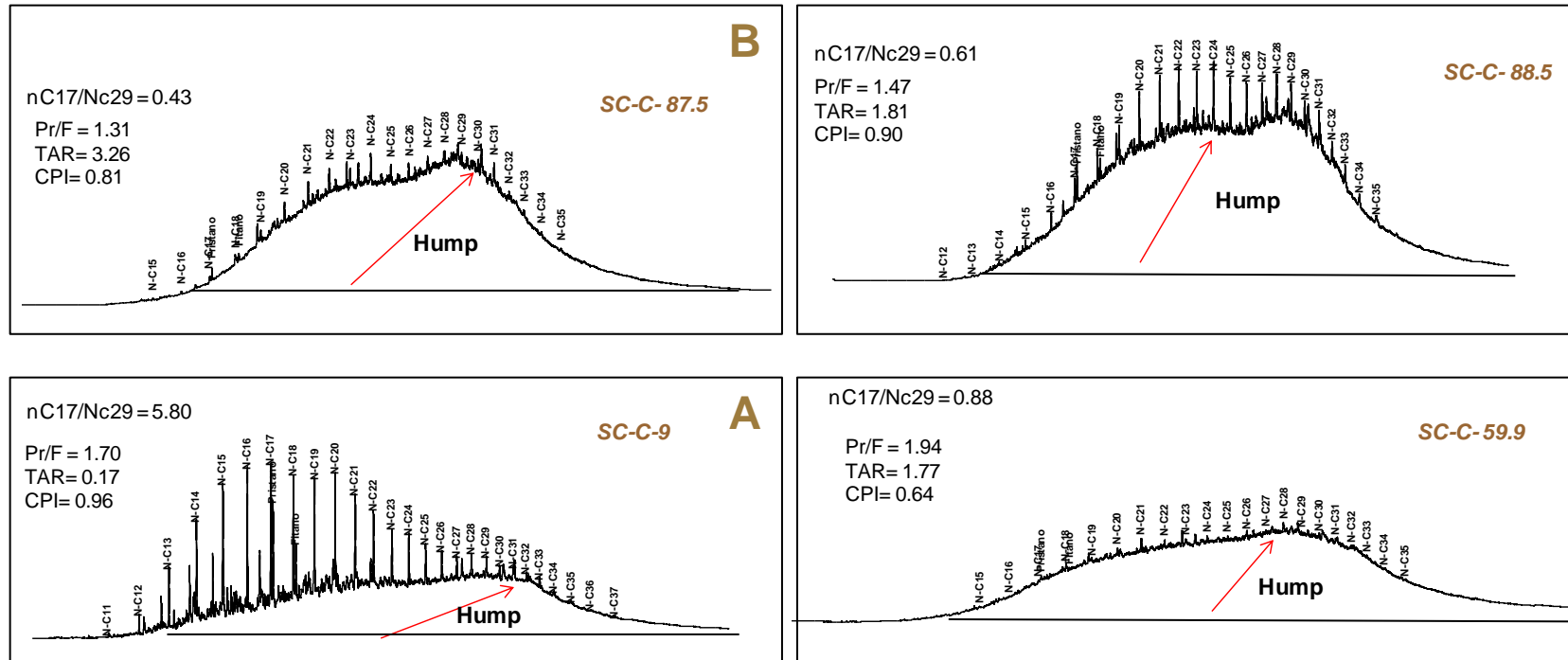


Tabla 20. Valores del análisis de Cromatografía de Gases (GC), de los extractos de roca evaluados de la sección Cantera San Carlos.

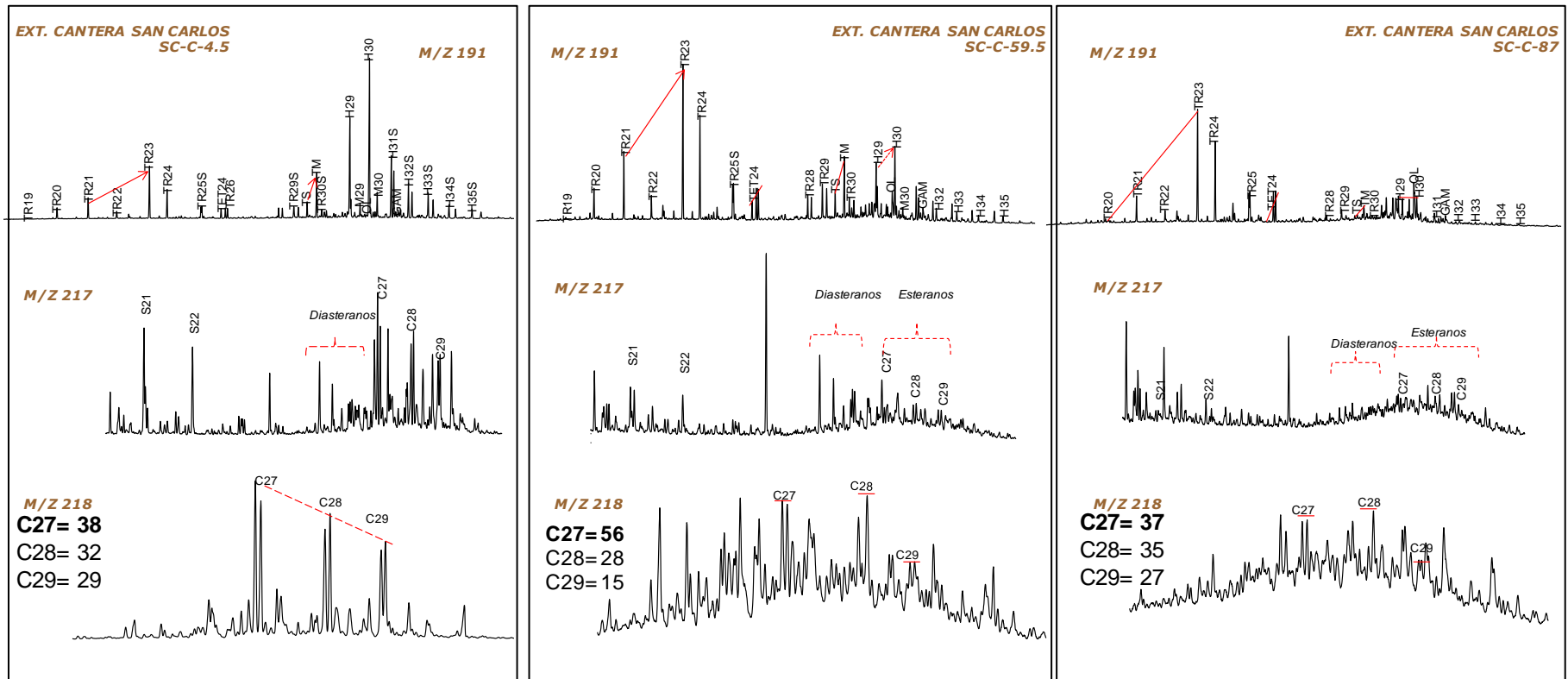
Cromatografía Gaseosa (GC)							
ID CAMPO	nC18/n C19	nC17/n C29	CPI	TAR	P/F	Pris/n C17	Fit/n C18
SC-C-3	0,9	2,5	1,01	0,38	2,0	1,3	0,7
SC-C-4.5	0,8	1,1	1,02	0,82	1,5	1,9	1,3
SC-C-5	0,8	1,4	0,97	0,59	0,8	0,8	0,6
SC-C-6.5	1,1	6,0	0,92	0,17	2,0	0,8	0,5
SC-C-7.5	1,1	6,3	0,97	0,17	1,6	0,6	0,5
SC-C-9	1,1	5,8	0,96	0,17	1,7	0,7	0,4
SC-C-10.2	1,1	7,4	0,95	0,12	1,6	0,5	0,4
SC-C-10.5	1,1	7,4	0,97	0,14	1,8	0,7	0,5
SC-C-12	1,1	5,1	0,98	0,19	1,8	0,8	0,5
SC-C-13.2	1,1	5,3	0,98	0,20	1,8	0,9	0,6
SC-C-13.6	0,8	1,9	1,19	0,54	1,8	0,8	0,4
SC-C-15	1,0	3,8	0,97	0,27	1,9	1,1	0,6
SC-C-16.5	2,1	0,6	1,01	2,09	1,5	4,8	3,2
SC-C-18	0,8	0,6	1,01	1,66	1,5	5,1	2,5
SC-C-18.4	1,0	3,2	0,96	0,32	1,9	1,2	0,7
SC-C-21	0,8	0,7	1,00	1,28	1,1	2,0	1,5
SC-C-22	1,0	3,8	0,97	0,30	1,6	2,0	1,7
SC-C-22.5	0,9	3,3	0,94	0,34	1,7	2,8	2,1
SC-C-59.5	2,7	0,9	0,64	1,77	1,9	1,8	0,3
SC-C-87	1,0	0,4	0,81	3,26	1,3	1,7	0,8
SC-C-88.5 -1	1,0	0,6	0,90	1,81	1,5	1,3	0,6

Biomarcadores En La Fracción Saturada.

A continuación se describen los principales compuestos presentes en los iones m/z 191, 217 y 218.

Para el caso de las muestras de extractos de San Carlos en el fragmentograma del ion m/z 191, se aprecia lo siguiente (ver figura 39). En las muestras sobresale de manera significativa los terpanos tricíclicos, donde el TR23 es el de mayor abundancia, esta característica está presente en todas las muestras de dicha sección, sin embargo se hace mucho notoria en las localizadas hacia el tope (**SC-C-59.5, SC-C-87 y SC-C-88.5 -1**). También es importante resaltar la presencia del tetracíclico TT24, el cual está en moderadas concentraciones, y comparado con las secciones descritas en párrafos anteriores, hay un aumento significativo. Sin embargo este compuesto se ve reducido de manera importante en las tres últimas muestras localizadas hacia el tope. Respecto a los hopanos, se observa que están en moderadas cantidades, destacándose de manera importante el H30 y el H29 (H30>H29), aunque hacia el tope (en las tres últimas muestras) esta predominancia se ve disminuida. El gammacerano se presenta en muy bajas concentraciones, el oleanano igualmente esta escaso, sin embargo en las tres últimas muestras (tope), aumenta su concentración, muy posiblemente por la disminución en los hopanos. Los moretanos, (M30 y M29) se presentan en moderadas proporciones. Adicionalmente se puede observar el Tm en mayor concentración que el Ts. De otra parte en los hopanos extendidos se observa la serie completa (H31 –H35) donde el H35 está en similares concentraciones que el H34.

Figura 39. Biomarcadores de la fracción saturada. Cromatograma de masas de los iones m/z 191, 217 y 218 de la sección Cantera San Carlos. **Extractos similares hacia la base:** M.O marina (**algas/bacterias**), condiciones anóxicas a disóxicas (H35/H34, **0.69 y 0.80**) y P/F, **0.80 y 1.99**). Moderada a alta influencia carbonática (diasteranos/esteranos= **0.39 a 0.70** y carbono inorgánico =**1.51 a 7,29 promedio de 2.49**). Posible biodegradación hacia el tope sin abundancia del Norh25.



Analizando el fragmentograma del ion m/z 217 (ver figura 39), se observan similitudes entre las muestras localizadas hacia la base. Predomina ligeramente la estereoquímica aaa20S con relación a la aaa20R. Los diasteranos están en concentraciones moderadas a altas, comparados con los esteranos, sin embargo hacia el tope (**SC-C-59.5, SC-C-87 y SC-C-88.5 -1**) nuevamente cambian las condiciones, donde los esteranos se ven reducidos de manera importante con respecto a los diasteranos.

De otro lado, en el ion m/z 218 (ver figura 39), se aprecia la abundancia relativa del esterano C27 comparado con el C28 y el C29, esta tendencia es vista en toda la sección, sin embargo es importante aclarar que hacia el tope (**SC-C-59.5, SC-C-87 y SC-C-88.5 -1**) la definición de dichos compuestos no es muy clara, con lo que se sugiere es posiblemente debido a procesos de biodegradación o a un cambio facial.

Tipo de materia orgánica y Ambiente de Depositación.

Con relación al tipo de materia orgánica, los principales parámetros en la fracción saturada y Whole oil, mostraron que existe aporte de materia orgánica marina algal y/o de bacterias marinas, lo cual se identificó a partir de las relaciones de los siguiente biomarcadores:

Los terpanos tricíclicos 26/25Tri con un promedio en la sección de 0.86 (<1 , Permanyer *et al.*, 2000), los estéranos regulares se distribuyen en la forma $C27 > C28 > C29$, siendo el C27 el de mayor abundancia, comúnmente asociado a aporte de materia orgánica marina (algas), ver figura 40, los Hopanos/Estéranos con un promedio en la sección de 2.95, (<4) indicarían depositación de materia orgánica marina con una mayor contribución de organismos plantónicos y/o algas, (Mello *et al.*, 1988, Peters *et al.*, 2005). Adicionalmente, sobresale el terpano tricíclico TR23, reflejando en la relación TR19/23, con bajos valores, entre 0.01 a 0.05, en la relación TR(19+20)/TR23, los fueron valores fueron variables, entre 0.12 y 0.50 (menores valores se localizan en las dos últimas muestras localizadas hacia el tope de la sección).

De otra parte esta sección presenta un leve aporte de materia orgánica de origen terrestre, evidenciado principalmente en las siguientes relaciones. El índice del oleanano se presenta en muy bajas concentraciones con una relación Oleanano/Hopano entre 0,01 a 0,03 (hacia el tope aumenta a 0.53). El TAR, es usado como un indicador de input de materia orgánica terrígena vs marina, pero debe ser analizado con precaución porque es sensible a procesos de madurez termal (Peters y Moldowan, 2005), para estos extractos el valor fue variable, entre 0.17 a 1.66, en la base, y en el tope aumenta entre 1.77 a 3,26, lo cual se asociaría un predominio de fuentes terrígenas sobre las marinas, (Bourbonniere y Meyers, 1996) en mayor proporción hacia el tope.

En los hopanos los valores de la relación H31/H30 en las muestras analizadas fueron entre 0.46 y 0.86, (>0.25 se asocia a ambientes marinos, Peters y Moldowan, *et al.*, 2005). La relación diasteranos/esteranos es comúnmente usado para distinguir petróleo de rocas generadoras carbonáticas versus clásticas (e.g. Mello *et al.*, 1988). Cuando existen bajos valores de la relación diasteranos/esteranos, es característico de petróleo derivados de rocas generadoras carbonáticas mientras que altos valores se asocia rocas siliciclásticas (Hughes, 1984), las muestras analizadas en la sección Cantera San Carlos, presento variabilidad, en la base oscila esta relación entre 0.39 a 0.70 y hacia el tope los valores estuvieron mayores a la unidad (1.66 y 1.70), lo que indicaría una variabilidad en la influencia carbonática, la cual es ligeramente mayor hacia la base. El terpano tetracíclico TT24, se presenta en cantidades moderadas a altas en rocas generadoras carbonáticas, y en cantidades medias a bajas en rocas siliciclásticas (Palacas 1984 y Connan *et al.*, 1986). En las muestras analizadas la relación TT24/tr26 presento variabilidad, hacia la base los valores oscilan entre 0.31 a 0.57, y hacia el tope entre 0.03 y 0.09, lo que sugiere una mayor influencia carbonática hacia la base de la sección, sin embargo es importante señalar que, Philp y Gilbert, 1986, encontraron a este compuesto (TT24) en aceites australianos originados de materia orgánica terrígena.

La relación H29/H30, es muy utilizada como indicador de rocas generadoras carbonáticas (Hughes, 1984). De acuerdo a Ten Haven *et al.*, 1988 y Fan Pu *et al.*, 1987, cuando existen valores mayores a 1, es característico rocas generadoras carbonáticas, en este caso la relación H29/H30 presento valores moderados entre 0.37 y 0,71 (valores superiores que en Penitas, y Columbitas). La relación C29Ts/H29, presento valores entre 0.12 a 0.54, con un promedio de 0.32, algunos autores relacionan estos compuestos con la madurez termal (Hughes *et al.*, 1985; Sofer *et al.*, 1986), ya que el C29Ts es más estable que el H29. Sin embargo algunos autores mencionan que estos valores pueden verse afectados igualmente por el ambiente deposicional

Para determinar las condiciones redox en el ambiente de depositación se identificó a partir de la relación P/F, la cual varía entre 0.80 y 1.99, Indicativo de condiciones que van de anóxicas a disóxicas (Peters y Moldowan, 1993). Igualmente otro parámetro muy utilizado en este aspecto, es la relación de los hopanos extendidos, donde se puede apreciar la serie completa (H31 –H35), estando el H35 en similares concentraciones que el H34, (H35/H34, entre 0.69 y 0.80) y como se ha mencionado anteriormente una abundancia en el homohopano H35 indicaría condiciones principalmente anóxicas durante la depositación de la materia orgánica (de acuerdo a Peters *et al.*, 2005). Sugiriendo que esta sección presenta condiciones principalmente disóxicas. El gammacerano, está en muy bajas concentraciones (Gam/H30 =0.02 a 0.07, mayores valores hacia el tope).

En resumen, los parámetros más importantes del ambiente de depositación expuestos anteriormente, indicaron que estas muestras son pertenecientes a una roca marina, los parámetros de origen, más importantes mencionados, identifican que existe un aporte importante de materia orgánica marina, evidenciado principalmente por la abundancia del esterano C27 sobre los C28 y C29, y por el valor de la relación Tr26/25 (<1). La depositación fue bajo condiciones redox que van de anóxicas a disóxicas. La influencia carbonática es moderada a alta, con base en la relación TT24/tr26 (entre 0.31 a 0.57 hacia

la base y hacia el tope entre 0.03 y 0.09) y corroborado por los moderados a altos porcentajes de carbonatos reportados a partir de los datos de carbono inorgánico, los cuales variaron entre 1.51 a 7,29 (con promedio de 2.49), donde los más altos valores se localizan hacia la base de la sección y hacia el tope disminuyen de manera significativa (0.03 y 0.04). Es importante señalar que las tres últimas muestras analizadas y localizadas hacia el tope de la sección, presentaron valores diferentes, en la mayoría de los biomarcadores evaluados, es por esta razón que se sugiere es debido posiblemente a procesos de biodegradación y/o a un cambio de facies. (Ver figura 40, 41 y 42).

Figura 40. Diagrama triangular para la distribución de los esteranos, en términos de origen marino, terrestre y material fuente orgánica lacustre

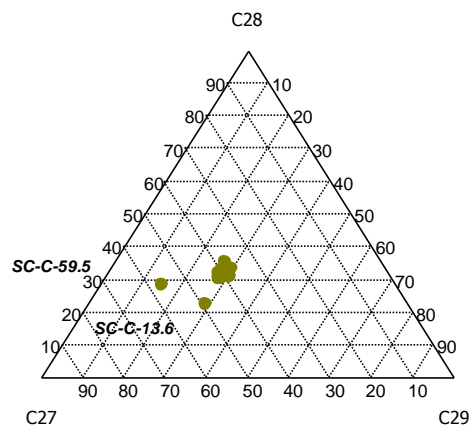


Figura 41. Diagrama de P/F vs nC17/nC29, ilustrando el tipo de materia orgánica para las muestras de San Carlos.

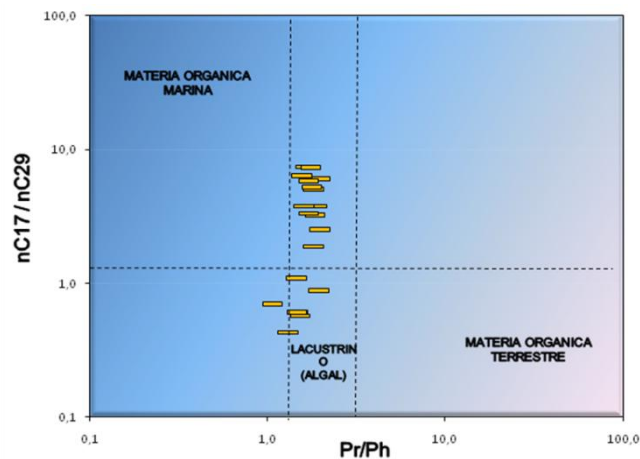
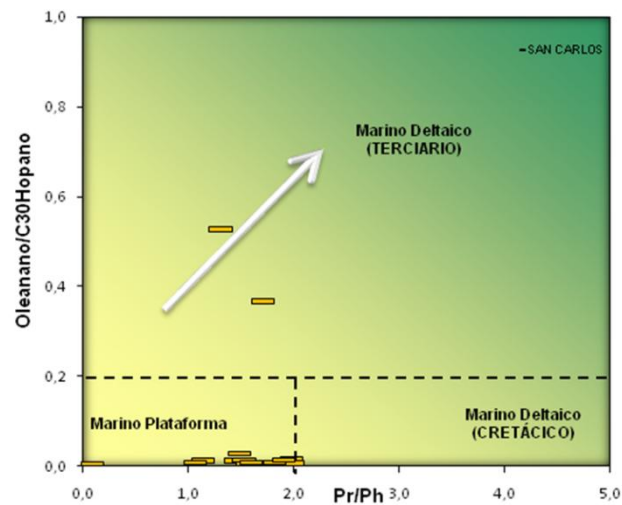


Figura 42. Relación P/F Versus OI/H30. Las franjas representan los tipos ambiente de depositación. En los extractos de las muestras de San Carlos han caído en la zona de Plataforma Marina y dos de ellas están cercanas a la zona de ambiente marino Deltaico (Terciario).



Madurez Termal.

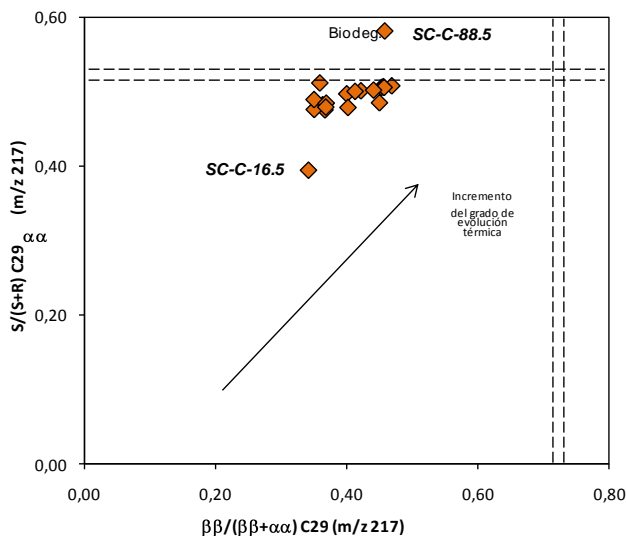
Con relación al nivel de madurez termal, a partir de los biomarcadores en la fracción saturada, indicaron que esta sección Cantera San Carlos, está entre etapa temprana a ventana de generación, demostrado a partir de los siguientes biomarcadores:

Los resultados de la relación S/S+R esteranos C29, muestran que estos bitúmenes se encuentran muy próximos al equilibrio térmico (ver figura 43), con un valor entre 0.48 y 0.69, las muestras últimas muestras localizadas hacia el tope de la sección alcanzan el equilibrio, ya que de acuerdo a Seifert y Moldowan, 1986, el equilibrio se alcanza entre 0,52 y 0,55. Igualmente la relación bb/(bb+aa) esteranos C29, el equilibrio térmico es entre 0,67 y 0,71 (Seifert y Moldowan, 1986), y dichas muestras, presentaron un valor entre 0.36 y 0.47, lo que las ubicaría por debajo del equilibrio (sin embargo estos valores comparados con las secciones antes descritas están en mayor concentración). Los valores de reflectancia de vitrinita equivalente (%Ro. Eq) calculado en función del C29 esteranos, según la fórmula $(C29\alpha \text{ esteranos } [(20S/20R)/2]+0,35)$ propuesta por Sofer (1988), fueron entre 0.73 a 0.80% y hacia el tope aumenta a 1.40%, 2.71% y 1.13, es importante resaltar que estos últimos valores pueden estar influenciados por biodegradación, como se ha

mencionado anteriormente. Adicionalmente la distribución de los epímeros dominada por la forma “aaaS” sobre la “abbR”. En los moretanos (M29 y M30) se presentan en moderadas proporciones, la relación Moretano/Hop con un promedio en la sección de 0.12 (menor a los valores que presentan las secciones descritas en párrafos anteriores) con lo que se sugiere mayor madurez termal. La relación Triciclicos/Hopanos presento variabilidad, hacia la base con un promedio de 0,42, y hacia el tope aumenta a 1.61; 3.37 y 1.67, esta relación aumenta con la madurez termal (con Seifer y Moldowan, 1978, Peters *et al.*, 2005), lo que sugiere mayor madurez termal. De otra parte los valores de la relación Ts/Tm entre 0,29 a 0.49 (dichos valores igualmente son mayores que los de las secciones anteriormente descritas). Adicionalmente es importante mencionar los resultados de la relación Pristano/nC17 (0.5 a 5.1, con un promedio en la sección de 1.6 y Fitano/nC18 (0.4 a 2.5, con un promedio de 0.9), evaluados en el análisis Whole oil (descrito anteriormente), los cuales presentaron valores moderados, y comparados con las secciones anteriormente descritas dichos resultados son bajos, con lo que indicaría que esta sección presenta un nivel superior de madurez termal, ya que estas relaciones disminuyen al aumentar el nivel de madurez termal (Peters y Moldowan, 1993).

En resumen los biomarcadores indicadores de madurez termal, sugieren que dicha sección se encuentra en fases iniciales de ventana de generación, con valores de reflectancia de vitrinita equivalente (%Ro. Eq) entre 0.73 a 0.80%, lo que concuerda con los análisis realizados directamente sobre la roca donde el Tmax presento valores entre 432 y 446°C. (Los datos reflectancia de vitrinita entre 0,58% y 0.45%Ro, sugiere supresión de la vitrinita, como se indico anteriormente).

Figura 43. Evolución térmica, a partir de las relaciones. S/S+R esteranos C29 vs bb/(bb+aa) esteranos C29



Biomarcadores En La Fracción Aromática.

En la figura 44, se observa el fragmentograma del ion m/z 192, representado por los *metilfenantrenos*, dentro de los cuales se encuentra los isómeros 9-1-2-3MF, de las muestras analizadas las localizadas hacia la base y centro de la sección, el isómero 9MF está en mayor proporción con respecto a los demás compuestos metilfenantrenos, de acuerdo a Alexander, *et al.*, 1987, el isómero 9MF, es asociado como indicador de origen marino y el 1MP aparece como un indicador terrestre, es decir existe predominancia de materia orgánica de origen marino en estas muestras. Lo anterior concuerda con los biomarcadores de la fracción saturada los cuales han indicado un aporte mayoritariamente de materia orgánica marina. Las muestras **SC-C-59.5**, **SC-C-87** y **SC-C-88.5 -1** en las que se han encontrado importantes diferencias con respecto a las demás muestras analizadas, no se pudieron determinar por el bajo desarrollo de sus compuestos o posiblemente debido a procesos de biodegradación. El valor de %Ro equivalente, calculado a partir del Índice de los Metilfenantrenos (MPI), (según la fórmula propuesta por Radke, 1982), es entre 0.65 a 0.82%, de acuerdo a este valor se puede decir que este parámetro en este caso, no funciona para determinar la madurez termal, muy posiblemente está afectado por el tipo de materia orgánica.

También, se observa el ion m/z 170, representado por los trimetilnaftalenos, dentro de los cuales, el isómero 1,3,7 (aabb-sustituido) se encuentra en bajas a similares proporciones con respecto al 1,2,5 trimetilnaftaleno (aba-sustituido), lo cual es asociado a muestras con un moderado a bajo grado de madurez termal (Van Aarssen *et al.*, 1999), con lo que concuerda con los biomarcadores saturados y análisis directos en la roca, sin embargo estos valores igualmente pueden estar influenciados por el tipo de materia orgánica, en especial los trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 ya que pueden formarse de productos diagenéticos del triterpanoide tipo oleanano (Chaffe y Johns, 1983; Chaffe *et al.*, 1984). El uso y limitaciones de estos últimos compuestos como marcadores moleculares de entrada de angiospermas fue demostrado por Strachen *et al.* (1988). Sugiriendo que existe un ligero aporte de materia orgánica terrígena en estas muestras.

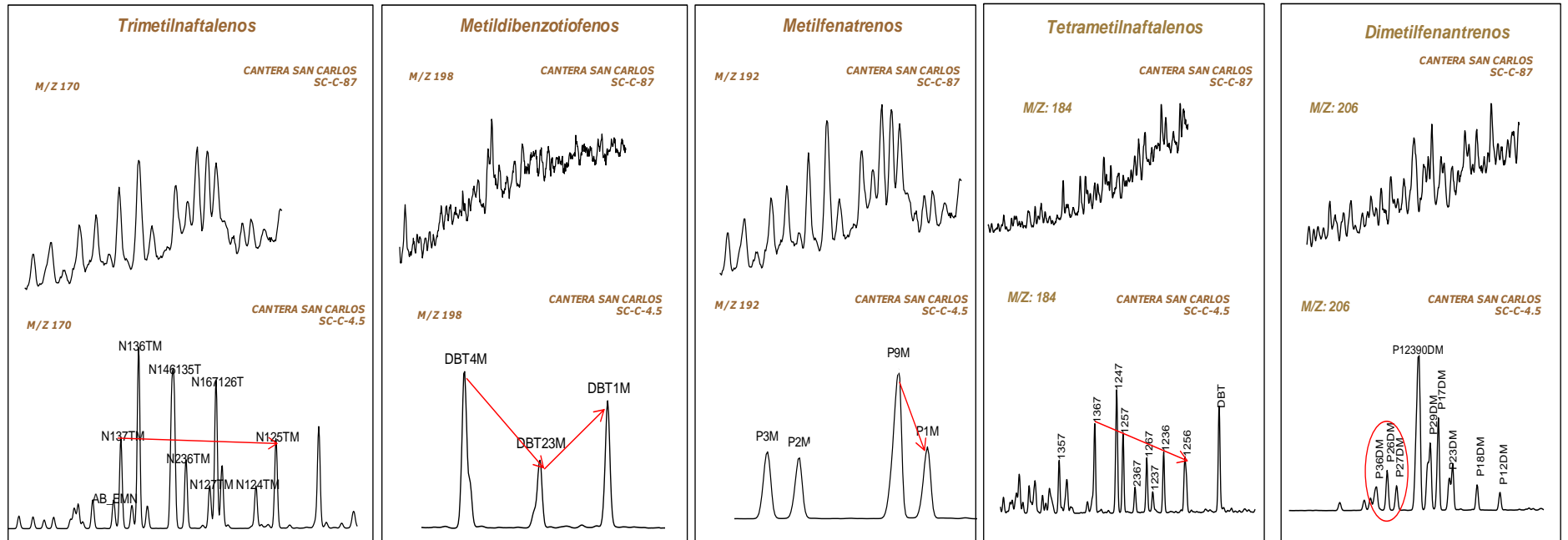
De otra parte se aprecia el fragmentograma del ion m/z 206, representado por los *Dimetilfenantrenos*, de acuerdo con Budzinski *et al.*, 1993, los isómeros 2.6, 3.6 y 2.7 fueron encontrados en altas concentraciones en muestras con aporte de materia orgánica de origen terrestre. En este caso dichos compuestos se presentan en cantidades bajas a moderadas, sin embargo en las tres muestras analizadas localizadas hacia el tope de esta sección, no se pudo apreciar, como se ha indicado anteriormente, muy posiblemente debido a procesos de biodegradación.

Se observa en la fracción aromática los Metildibenzotiofenos presentes en el ion m/z 198 (ver figura 44), los isómeros presentaron un patrón de distribución de acuerdo a su abundancia, de la forma 4-MDBT > 2+3MDBT < 1-MDBT en la mayoría de las muestras localizadas hacia la base de la sección, dicha distribución de acuerdo a Hughes, 1984, sugiere un ambiente carbonático. No fue posible la identificación de estos compuestos en las muestras localizadas hacia el tope de la sección, muy posiblemente debido a procesos de biodegradación, como se ha mencionado anteriormente.

En el ion m/z 184, representado por los Tetrametilnaftalenos (ver figura 44), se observa el isómero 1,3,6,7 TeMN en mayor proporción que el 1,2,5,6 TeMN, sugiriendo madurez termal (Van Aarssen *et al.*, 1999). Con lo que concuerda

con los biomarcadores de la fracción saturada y Tmax descritos anteriormente, sin embargo dichos compuestos como se ha mencionado anteriormente podrían estar influenciados por el ambiente de depositación.

Figura 44. Fracción aromática, ion m/z 192, metilfenantrenos, ion 184. Tetrametilnaftalenos, ion 198. Metildibenzotiofenos, ion 206. Dimetilfenantrenos, ion 198. Metildibenzotiofenos



Cantera El Clan.

En este sector se analizaron 10 muestras de extractos de bitumen localizadas en la base de Cantera el Clan

Análisis Bulk

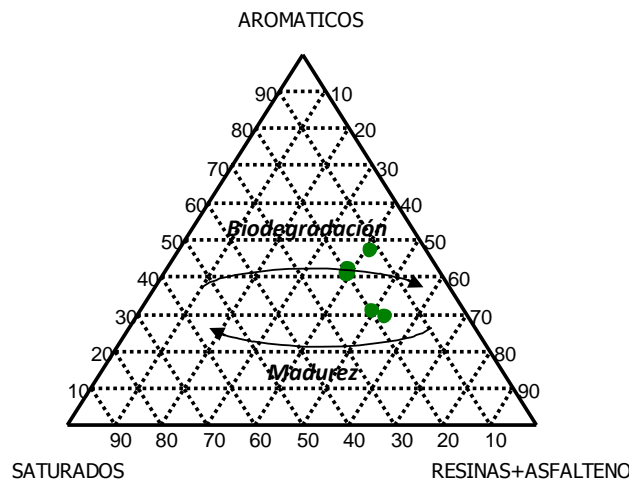
SAR. La cromatografía líquida de los extractos pertenecientes a la sección El Clan, permitió identificar un incremento en el porcentaje de aromáticos (29%-47%), con respecto al porcentaje de Resinas + Asfaltenos (39% - 53%) y la fracción de hidrocarburos saturados (12%-20%), (Figura 45). Dichos porcentajes posiblemente son producto de un aumento en el nivel de madurez termal o de procesos de biodegradación. Sin embargo como se ha mencionado anteriormente, es posiblemente producto del grado de madurez ya que los análisis realizados directamente sobre la roca, como el caso del Tmax, indican que dicha sección se encuentra entre etapa de madurez temprana y pico de generación, el dato de %Ro (0.59 %) sugiere supresión de la vitrinita. Ver resultados en la tabla 21 y figura 45. (Solo se pudo obtener seis resultados de las 10 muestras de bitumen, debido al bajo porcentaje de bitumen recuperado en las cuatro muestras restantes).

Tabla 21. Resultados de los análisis de Cromatografía Líquida (CL), este último también conocido como SARA, con el que se obtiene los porcentajes de Saturados, Aromáticos y Resinas + Asfaltenos, para la sección El Clan. Las casillas con n.d indican para cuales muestras no fue posible obtener el dato.

Cromatografía Líquida (SAR)

ID CAMPO	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas+ Asfaltenos (%)
CCL-C-0.8	n.d	n.d	n.d
CCL-C-1.5	n.d	n.d	n.d
CCL-C-3	n.d	n.d	n.d
CCL-C-4.5	n.d	n.d	n.d
CCL-C-5	19	42	39
CCL-C-7.5	20	40	39
CCL-C-9.5	18	29	53
CCL-C-10.5	20	41	40
CCL-C-12.5	20	31	50
CCL-C-15	12	47	41

Figura 45. Diagrama triangular SAR, muestra la composición de las 6 muestras de bitumen de la sección El Clan. Los mayores valores corresponden a las fracción Resinas + Asfaltenos, producto de la baja madurez termal.



Los resultados obtenidos del análisis de los cromatogramas (*Whole oil*) para los diez extractos de la sección Cantera El Clan, permitieron identificar las parafinas normales (n-alcanos), los isoprenoides (pristano y fitano), estos últimos se encuentran con mayor abundancia que los n-alcanos. Igualmente las relaciones tales P/F, P/nC17 y F/nC18, además los valores del radio (TAR), a través de la ecuación $TAR = \frac{nC27+nC29+nC31}{nC15+nC17+nC19}$ propuesta por Bourbonniere y Meyers (1996) y el Índice preferencial del carbono (CPI), dado por Bray y Evans, 196. (Ver tabla 22).

Tabla 22. Valores del análisis de Cromatografía de Gases (GC), de los extractos de roca evaluados de la sección Cantera El Clan.

Cromatografía Gaseosa (Whole oil)

ID CAMPO	nC18/ nC19	nC17/ nC29	CPI	TAR	P/F	Pris/ nC17	Fit/ nC18
CCL-C-0.8	0,71	0,49	1,06	2,04	4,10	2,34	0,59
CCL-C-1.5	0,99	0,94	1,04	1,20	2,78	0,81	0,30
CCL-C-3	0,88	0,64	1,06	1,60	3,18	2,00	0,55
CCL-C-4.5	0,96	0,86	1,05	1,21	3,35	1,60	0,49
CCL-C-5	1,05	2,01	1,04	0,53	2,81	0,68	0,30
CCL-C-7.5	0,88	0,74	1,08	1,33	3,67	2,05	0,51
CCL-C-9.5	0,91	0,72	1,07	1,48	2,65	1,01	0,36
CCL-C-10.5	0,96	0,55	1,08	2,02	2,79	1,09	0,40
CCL-C-12.5	0,90	0,51	1,06	2,14	2,41	1,10	0,40
CCL-C-15	0,85	0,58	1,05	1,80	4,73	2,56	0,56

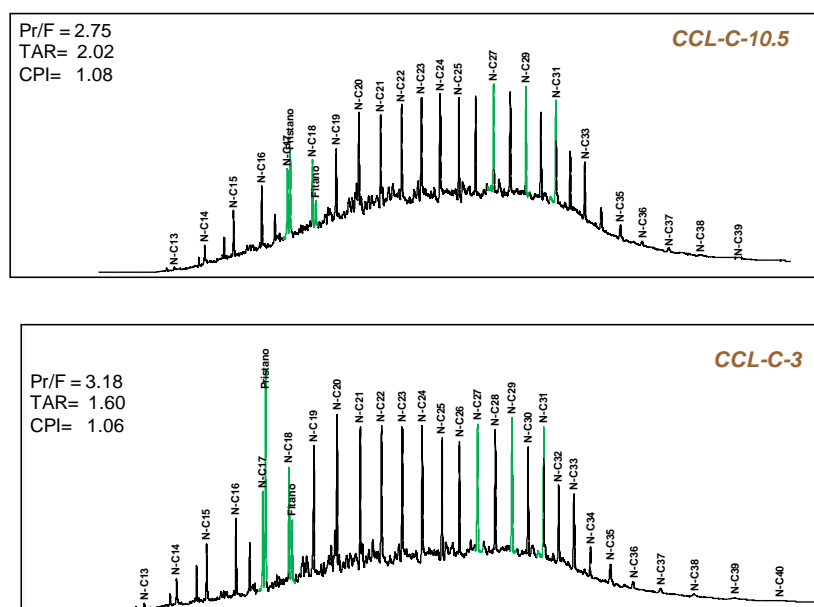
Se observa que los perfiles cromatográficos en las diez muestras, presentan grandes similitudes entre sí (ver figura 46), la línea base se encuentra ligeramente levantada (“hump”), las distribuciones de los n-alcenos, van desde nC15 hasta nC40, en la mayoría sobresale el rango entre nC20 hasta nC31, predominando los n-alcenos de número impar de mayor peso molecular (nC27, nC29 y nC31) en los isoprenoides, predomina de manera significativa el pristano sobre el fitano, y en algunos casos por encima de los n-alcenos. la relación P/F, presento valores altos, característico de depositación de la materia orgánica bajo condiciones principalmente oxidantes (Peters y Moldowan, 1993) (entre 2.4 y 4.7). Dichos valores comparados con los de las demás secciones descritas anteriormente, son significativamente más altos. Los resultados de las relaciones Pristano/nC17 y Fitano/nC18, disminuyen al aumentar el nivel de madurez termal (Peters y Moldowan, 1993). La relación Pristano/nC17, varía entre 0.7 a 2.6, con un promedio de 1.5, la relación F/nC18, entre 0.3 a 0.6 con un promedio en la sección de 0,4. Dichos valores son variables, pero en general están relativamente en menor proporción que los que presentaron las secciones anteriores, lo que sugiere un aumento en el

nivel de madurez termal. Los valores del Índice preferencial del carbono (CPI) (Bray y Evans, 1961), presentó valores entre 1.04 y 1.08, y de acuerdo a Peters y Moldowan *et al.*, 2005, cuando en dicho parámetro los valores son más o menos 1, puede sugerir la predominancia en la entrada marina y/o a la madurez termal. Dichos resultados podrían estar influenciados por la madurez termal.

Los valores del radio TAR $(nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})/(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19})$, fueron entre 3 y 4, lo cual se asociaría un predominio de fuentes terrígenas sobre las marinas hacia el tope de la sección marinas (Bourbonniere y Meyers, 1996). Sin embargo como se ha mencionado anteriormente, este parámetro debe ser usado con precaución porque es sensible a la madurez termal y a la biodegradación (Peters y Moldowan *et al.*, 2005).

En resumen los parámetros de Whole oil, indican preliminarmente que existe un posible ambiente marino, bajo condiciones redox de depositación, predominantemente óxicas, con un aporte de materia orgánica predominante de tipo terrígeno (plantas superiores), evidenciado entre otras cosas por los altos valores del TAR, que junto con Cerro Cansona y algunas muestras de Peñitas presentaron los valores más altos, hasta ahora descritos.

Figura 46. Whole oil de las más representativas muestras de bitumen, localizadas en la base (CCL-C-1.5), media (CCL-C-5) y tope (CCL-C-15), de la sección El Clan de la Formación Cansona.



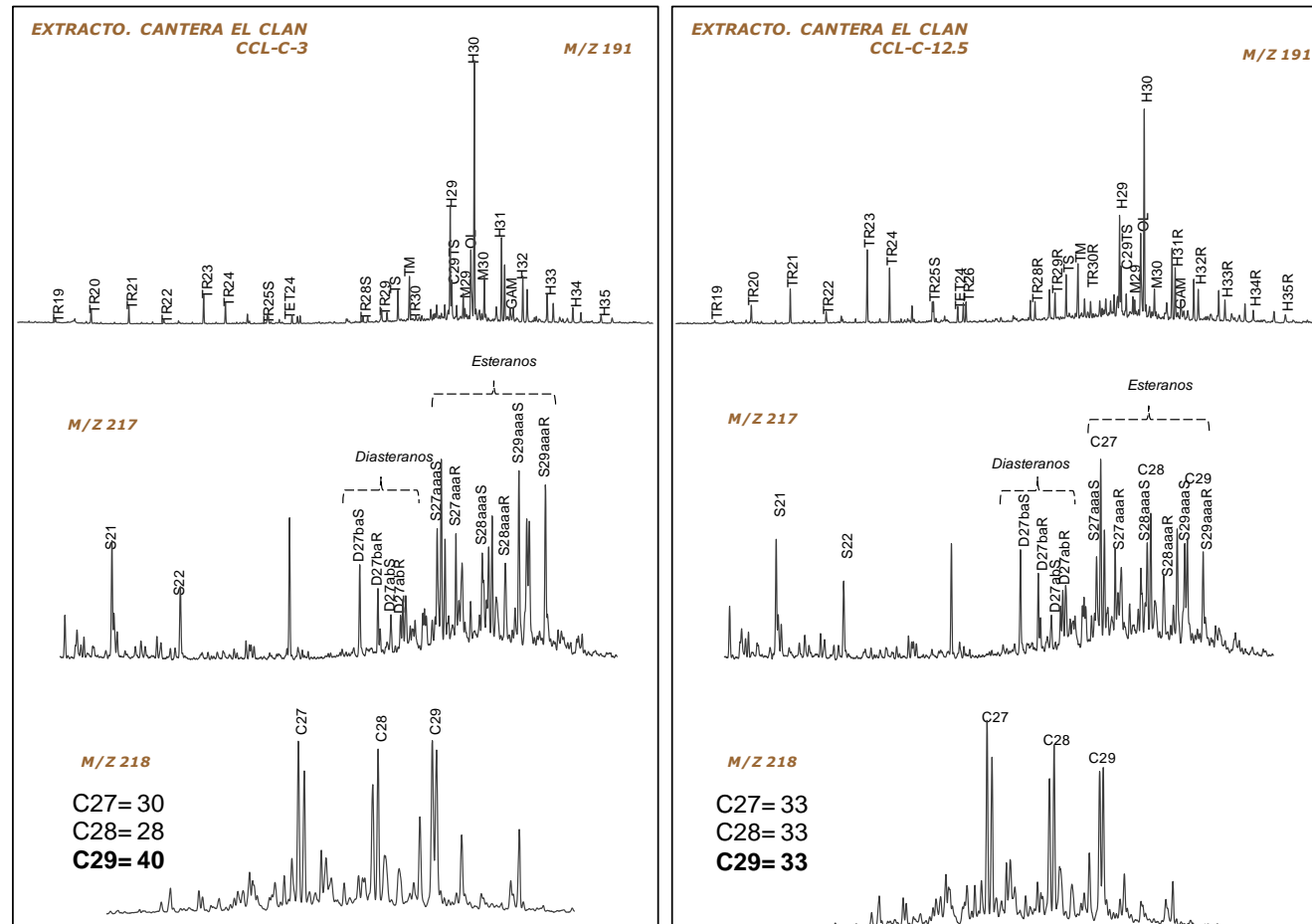
Biomarcadores En La Fracción Saturada.

A continuación se describen los principales compuestos presentes en los iones m/z 191, 217 y 218. (Ver figura 47).

Para el caso de las muestras de extractos de Cantera El Clan en el fragmentograma del ion m/z 19 se aprecia los terpanos tricíclicos en bajas cantidades, con respecto a los hopanos sin embargo hacia el tope se observa un ligero aumento. El terpano tetracíclico TT24 igualmente está en bajas concentraciones. Por parte de los hopanos, sobresale de manera importante el H30, y el oleanano se presenta en cantidades relativamente altas, el gammacerano está en muy bajas concentraciones. Los moretanos (M30 y M29) se presentan en moderadas proporciones. Adicionalmente se puede observar las altas proporciones del Tm y Ts en comparado con los hopanos, observándose un ligero predominio del Tm sobre el Ts, es importante resaltar que esta característica no es tan notoria como en las secciones descritas en párrafos anteriores. De otra parte en los hopanos extendidos se observa la serie completa (H31 –H35), donde el H35 está en menor concentración que el H34.

Analizando el fragmentograma del ion m/z 217, se observan similitudes entre todas las muestras. Predomina la estereoquímica aaa20S con relación a la aaa20R y los diasteranos están en concentraciones moderadas, comparados con los esteranos. De otro lado, en el ion m/z 218, se aprecia los esteranos regulares C27, C28 y C29 en similares proporciones sin embargo el C29 predomina ligeramente.

Figura 47. Biomarcadores de la fracción saturada. Cromatograma de masas de los iones m/z 191, 217 y 218 de la sección El Clan, se presentan las más representativas muestras de bitumen.



Tipo de materia orgánica y Ambiente de Depositación.

Con relación al tipo de materia orgánica, los principales parámetros en la fracción saturada demostraron que existe un mayor aporte de material continental evidenciado en los siguiente biomarcadores:

La distribución de los estéranos regulares C27, C28 y C29 (ver figura 47), se presentan en similares cantidades, sin embargo el esterano C29 está ligeramente en mayor proporción, sugiriendo aporte de plantas superiores (Peters y Moldowan, 1993; Hunt, 1999). Los valores del oleanano son bastante altos, comparados con las secciones anteriormente descritas, el valor de la relación Oleanano/Hopano, estuvo entre 0.2 a 0.54, lo que indica que existe aporte de plantas superiores (Ekweozor *et al.*, 1988; Ekweozor y Telnaes, 1990). Adicionalmente se tuvo en cuenta el radio TAR, para estos extractos los valores estuvieron relativamente altos, que van desde 1,20 a 2,04, se asociaría a un predominio de fuentes terrígenas sobre las marinas, (Bourbonniere y Meyers, 1996). Sin embargo dicho parámetro debe ser analizado con precaución porque es sensible a procesos de madurez termal (peters y Moldowan,. 2005). De otra parte en la relación Hopanos/Estéranos presento valores entre 3.08 a 6.19, y como se indico anteriormente valores (<4) indicarían depositación de materia orgánica marina con una mayor contribución de organismos plantónicos y/o algas, (Mello *et al.*, 1988, Peters *et al.*, 2005). En los hopanos, la relación H31/H30 presento un promedio de 0.57, lo que sugiere un ambiente de depositación marino (>0.25 , Peters y Moldowan., *et al.*, 2005). Adicionalmente el origen marino se demostró a través de la relación de los terpanos tricíclicos 26/25Tri la cual estuvo cercano a la unidad, entre 0.86 a 0.98 (<1 Permanyer *et al.*, 2000), solo dos muestras presentaron valores superiores a la unidad (1.07 y 1.90).

El terpano tetracíclico TT24, es un compuesto que se presenta en cantidades moderadas a altas en rocas generadoras carbonáticas, y en cantidades medias a bajas en shales (Palacas 1984 y Connan *et al.*, 1986). Sin embargo, Philp y Gilbert (1986), encontraron a este compuesto en aceites australianos

originados de materia orgánica terrígena. La relación TT24/26 varío entre 0.41 a 0.95 (promedio de 0.65, menor que en Columbitas) lo que sugiere un ligero aporte de carbonatos (Palacas *et al.*, 1984; Connan *et al.*, 1986; Dessort., 1987; Clark y Philip., 1989 y Quino Neto *et al.*, 1983). Es importante señalar que comparado con la sección Columbitas la cual tiene una alta influencia carbonática, estos valores son relativamente bajos. La relación H29/H30, es muy utilizada como indicador de rocas generadoras carbonáticas (Hughes, 1984). De acuerdo a Ten Haven *et al.*, 1988 y Fan Pu *et al.*, 1987, cuando existen valores mayores a 1, es característico rocas generadoras carbonáticas, en este caso la relación H29/H30 presento valores entre 0.43 y 0,51, con lo que se podría decir que la influencia carbonática a partir de este parámetro es baja. Adicionalmente la relación C29Ts/H29, presento un rango entre 0.28 a 0.47, algunos autores relacionan estos compuestos con la madurez termal (Hughes *et al.*, 1985; Sofer *et al.*, 1986), aunque también pueden verse afectados por el ambiente depositacional según algunos autores. La relación Diasteranos/Estéranos refleja nivel bajo de madurez aunque también, esta relación depende del ambiente de depositación (Peters and Moldowan *et al.*, 2005), ya que los diasteranos son comúnmente usados para distinguir petróleo derivado de rocas generadoras carbonáticas versus clásticas (Mello *et al.*, 1988). Cuando existen bajos valores de la relación diasteranos/esteranos, es característico de petróleo derivados de rocas generadoras carbonáticas mientras que altos valores se asocia rocas siliciclásticas (Hughes, 1984), las muestras analizadas de Cantera El Clan, presentaron valores relativamente altos, los cuales varían entre 0.61 a 1.13, con lo que se podría decir que dichos valores sugieren una fuente asociada a rocas siliciclásticas (Hughes, 1984).

Las condiciones redox en el ambiente de depositación se determinaron a partir de la relación la relación P/F, la cual varía, entre 2.4 y 4.7, característico de depositación de materia orgánica bajo condiciones entre disóxicas a oxidantes (Peters y Moldowan, 1993). En los hopanos una abundancia del H35, sugiere condiciones principalmente anóxicas durante la depositación de la materia orgánica (de acuerdo a Peters *et al.*, 2005). En las muestras analizadas el H35

está en menor concentración que el H34, y la relación H35/H34, presento un rango entre 0.42 y 0,57. Sugiriendo condiciones principalmente disóxicas. Por otra parte el gammacerano, está en muy bajas concentraciones (Gam/H30= 0.02).

En resumen, los parámetros más importantes del ambiente de depositación expuestos anteriormente, indicaron que estas muestras son pertenecientes a una roca marina, los parámetros de origen, más importantes mencionados anteriormente, identifican que existe predominancia en el aporte de materia orgánica de origen terrígeno (plantas superiores), evidenciado principalmente por la abundancia del esterano C29 sobre los C27 y C28, por los valores relativamente altos de la relación oleanano/hopano (0.2 a 0.54), los cuales son los más altos con respecto a las demás secciones analizadas. Las condiciones redox en el ambiente de depositación fueron principalmente disóxicas, evidenciado en la relación P/F ($\gg 1$) y H35/H34 (0.42 a 0.57). La influencia carbonática es muy baja a casi nula, evidenciado en los relativamente altos valores de la relación diasteranos/esteranos (entre 0.61 a 1.13). Para corroborar dicha influencia se analizo directamente en la roca, a partir del cálculo del contenido de carbono inorgánico, el cual presento valores muy bajos, entre 0.01 y 0.05 (con una excepción en la muestra CCL-C-12.5 la cual tuvo un valor de 2,9) en general la sección presentaría un influencia mayoritariamente siliciclástica en el ambiente depositacional (Ver figura 48, 49 y 50).

Figura 48. Diagrama triangular para la distribución de los esteranos, en términos de origen marino, terrestre y material fuente orgánica lacustre.

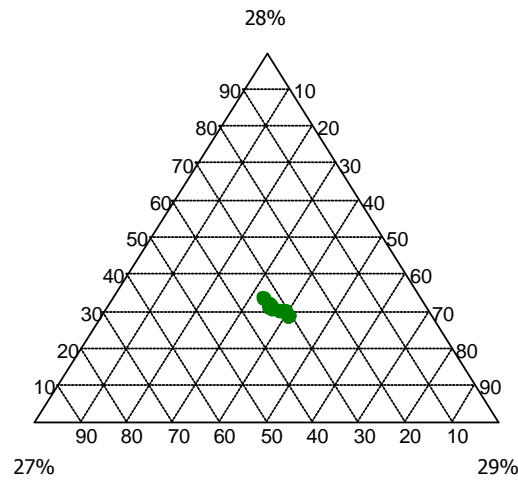


Figura 49. Diagrama de P/F vs nC17/nC29, ilustrando el tipo de materia orgánica para las muestras del Clan.

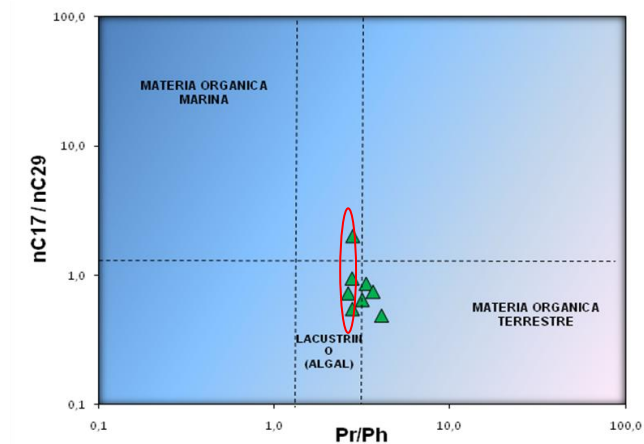
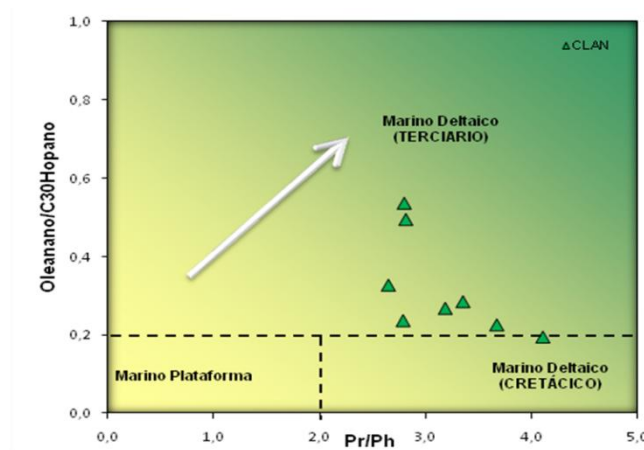


Figura 50. Relación P/F Versus OI/H30. Las franjas representan los tipos ambiente de depositación. En los extractos de las muestras del Clan han caído en la zona de Marino Deltaico (Cretácico) y algunas otras se ubican en la zona de ambiente marino Deltaico (Terciario).



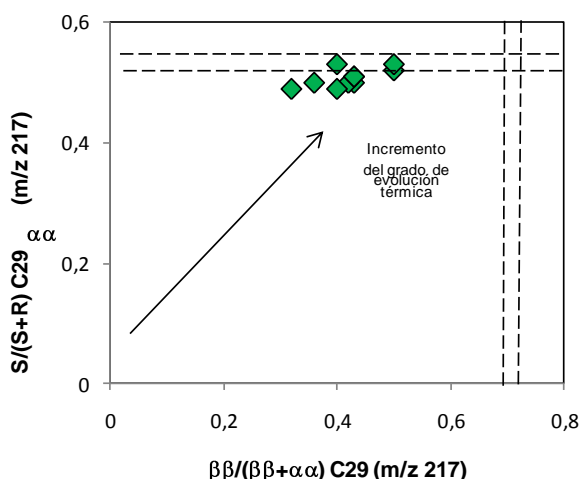
Madurez Termal.

Los parámetros de la fracción saturada indicadores del nivel de madurez termal, muestran que esta sección presenta un mayor nivel de madurez termal, demostrado a partir de los siguiente biomarcadores.

Los resultados de la relación S/S+R esteranos C29, muestran que estos bitúmenes se encuentran muy próximos al equilibrio térmico (ver figura 51), con un valor entre 0.50 y 0.54, dicho equilibrio se alcanza entre 0,52 y 0,55 (Seifert y Moldowan, 1986). Igualmente la relación bb/(bb+aa) esteranos C29, el equilibrio térmico es entre 0,67 y 0,71(Seifert y Moldowan, 1986), dichas muestras, presentaron un valor entre 0.36 y 0.44 (similares a San Carlos), sugiriendo que no han alcanzado el equilibrio (ver figura 51). Los valores de reflectancia de vitrinita equivalente (%Ro. Eq) calculado en función del C29 esteranos, según la fórmula $(C29\alpha\alpha \text{ esteranos } [(20S/20R)/2]+0,35)$ propuesta por Sofer (1988), fueron entre 0.84 a 0.95% (valores más altos, comparados con las secciones), lo que sugiere un alto grado de madurez termal, adicionalmente la distribución de los epímeros dominada por la forma “aaaS” sobre la “abbR”. La relación Moretano/Hop presento valores entre 0.14 a 0.22, con lo que se sugiere mayor madurez termal. La relación Triciclicos/Hopanos presento variabilidad entre 0.17 a 0.52, esta relación aumenta con la madurez termal (con Seifer y Moldowan, 1978, Peters *et al.*, 2005), lo que sugiere mayor madurez termal. El Ts/Tm presento un promedio relativamente alto (0.73, mayores que los de las secciones anteriormente descritas). Adicionalmente es importante mencionar los resultados de la relación Pristano/nC17 (0.7 a 2.6, con un promedio en la sección de 1.5 y Fitano/nC18 (0.3 a 0.6, con un promedio de 0.4), evaluados en el análisis Whole oil (descrito anteriormente), los cuales presentaron valores moderados a bajos, y comparados con las secciones anteriormente descritas dichos resultados son bajos, con lo que corroboraría que esta sección presenta un mayor grado de madurez termal, ya que estas relaciones disminuyen al aumentar el nivel de madurez termal (Peters y Moldowan, 1993).

En resumen esta secuencia se encuentra cerca al pico de generación, con valores de reflectancia de vitrinita equivalente (%Ro. Eq) entre 0.84 a 0.95%, lo cual se confirma con el parámetro Tmax (441 a 448°C) evaluado directamente sobre la roca.

Figura 51. Evolución térmica, a partir de las relaciones. S/S+R esteranos C29 vs bb/(bb+aa) esteranos C29



Biomarcadores En La Fracción Aromática.

En la figura 52, se observa el fragmentograma del ion m/z 192, representado por los *metilfenantrenos*, dentro de los cuales se encuentra los isómeros 9-1-2-3MF. De acuerdo a Alexander, *et al.*, 1987, el isómero 9MF, es asociado como indicador de origen marino y el 1MP aparece como un indicador terrestre. En este caso el isómero que presenta mayor proporción es el 9MP, es decir existe una ligera predominancia de materia orgánica de origen marino. El valor de %Ro equivalente, calculado a partir del Índice de los Metilfenantrenos (MPI), (según la fórmula propuesta por Radke, 1982), es entre 0.82 a 1.32%, de acuerdo a este valor se puede decir que este parámetro en este caso, no funciona para determinar la madurez termal, muy posiblemente está afectado por el tipo de materia orgánica.

También se observa el ion m/z 170, representado por los trimetilnaftalenos, dentro de los cuales, el isómero 1,3,7 (aabb-sustituido) (señalado en un círculo rojo) se encuentra en mayor proporción con respecto al 1,2,5 trimetilnaftaleno (aba-sustituido) (señalado en un círculo azul). Lo cual es asociado a muestras

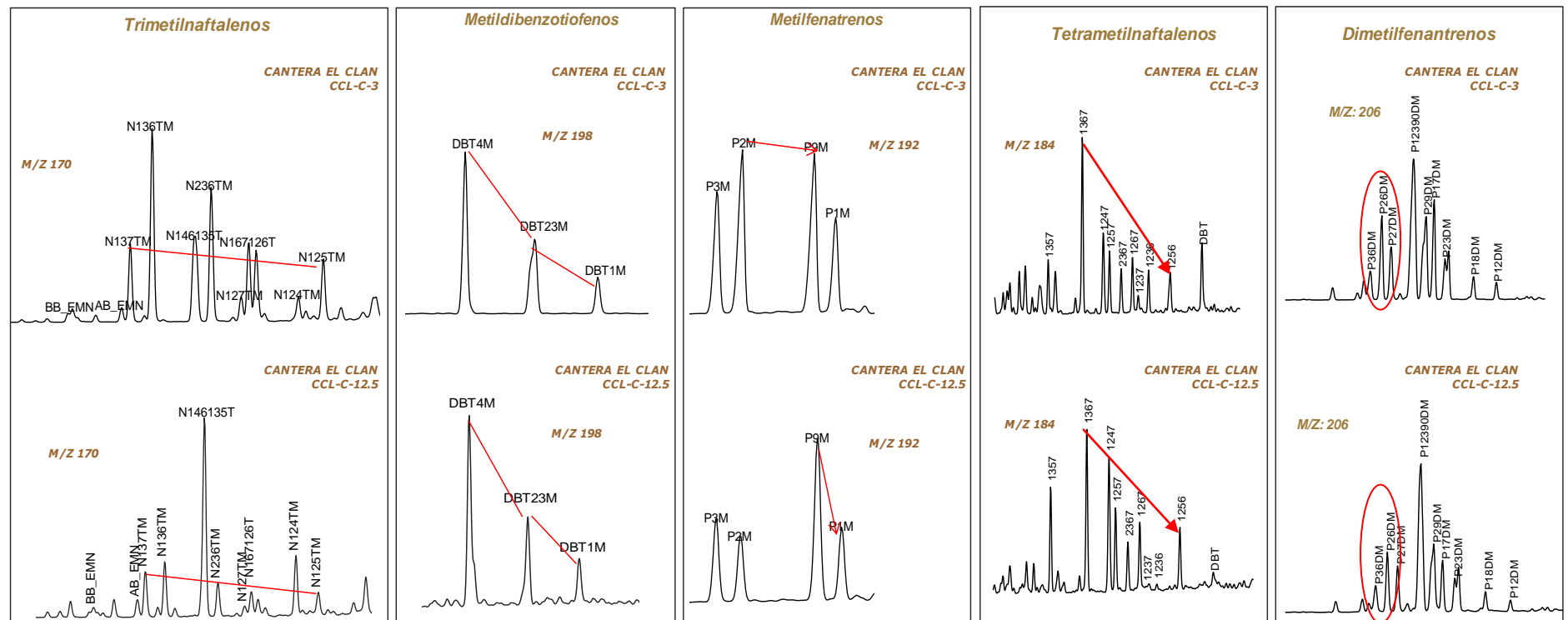
con un mayor grado de madurez termal (Van Aarssen *et al.*, 1999), con lo que concuerda con los biomarcadores saturados y análisis directos en la roca, que indican que dicha sección se encuentra cercana al pico de generación. sin embargo estos valores igualmente pueden estar influenciados por el tipo de materia orgánica ya que los trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 pueden formarse de productos diagenéticos del triterpanoide tipo oleanano (Chaffe y Johns, 1983; Chaffe *et al.*, 1984). El uso y limitaciones de estos últimos compuestos como marcadores moleculares de entrada de angiospermas fue demostrado por Strachen *et al.*, 1988. Esta característica concuerda igualmente con el aporte de origen continental predominante que presenta esta sección y que se demostró en los biomarcadores de la fracción saturada

De otra parte se aprecia el fragmentograma del ion m/z 206, representado por los *Dimetilfenantrenos*, de acuerdo con Budzinski *et al.*, 1993, los isómeros 2.6, 3,6 y 2.7 fueron encontrados en altas concentraciones en muestras con aporte de materia orgánica de origen terrestre. En este caso dichos compuestos se presentan en proporciones relativamente altas (mayores que en las secciones anteriores), lo que corrobora el aporte predominante de materia orgánica continental evaluado en la fracción saturada.

Igualmente se observa en la figura 52, los Metildibenzotiofenos presentes en el ion m/z 198, los isómeros presentaron un patrón de distribución de acuerdo a su abundancia, de la forma 4-MDBT>2+3MDBT>1-MDBT, característico de ambientes de depositación con aporte siliciclástico (Hughes, 1984).

En el ion m/z 184, representado por los Tetrametilnaftalenos (ver figura 52), se observa el isómero 1,3,6,7 TeMN en mayor proporción que el 1,2,5,6 TeMN, sugiriendo alta madurez termal (Van Aarssen *et al.*, 1999). Con lo que concuerda con los biomarcadores de la fracción saturada y Tmax descritos anteriormente, sin embargo dichos compuestos como se ha mencionado anteriormente podrían estar influenciados por el ambiente de depositación.

Figura 52. Fracción aromática, ion m/z 192, metilfenantrenos, ion 184. Tetrametilnaftalenos (MDBT), ion 198. Metildibenzotiofenos, ion 206. Dimetilfenantrenos, ion 198. Metildibenzotiofenos



CANTERA EL PURGATORIO.

En esta sección se analizaron 28 muestras de extractos localizadas en la columna estratigráfica en la parte basal, media y tope, las características geoquímicas más importantes de los extractos de esta sección son descritas a continuación.

Análisis Bulk

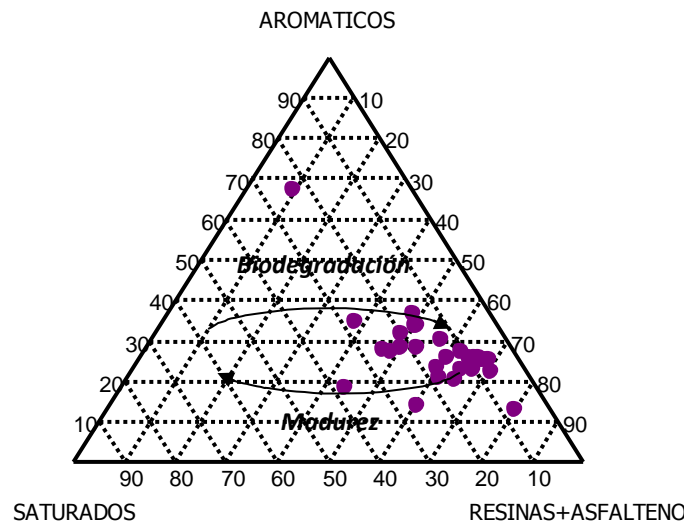
SAR. La cromatografía líquida de los extractos pertenecientes a la sección Purgatorio, permitió identificar un aumento en los porcentajes de las fracciones saturados (varía entre 6% - 37%) y Aromáticos (varía entre 13% - 37%), la fracción Resinas + Asfaltenos presento valores altos (varía entre 50% - 71%), En la figura 53 se observa a dichos porcentajes distribuidos en un diagrama triangular, el resultado de estos valores, pueden ser producto de procesos de biodegradación o de un aumento en el nivel de madurez termal. Posiblemente es debido al grado de madurez ya que el parámetro Tmax descrito en párrafos anteriores (437 a 446°C), y la reflectancia de la vitrinita (0.64 y 0.75 %Ro), indican que esta sección se encuentra entre ventana y pico de generación. Ver resultados en la tabla 23.

Tabla 23. Resultados de los análisis de Cromatografía Líquida (CL), este último también conocido como SARA, con el que se obtiene los porcentajes de Saturados, Aromáticos y Resinas + Asfaltenos, para la sección Purgatorio.

Cromatografía Líquida (SAR)

ID CAMPO	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas+ Asfaltenos (%)
CP-C-25.5	13	23	64
CP2-C-0.0	24	27	49
CP2-C-1.6	8	26	66
CP2-C-2	37	19	44
CP2-C-3	27	35	38
CP2-C-6	13	30	57
CP2-C-6.1	25	28	47
CP2-C-7	15	37	48
CP2-C-7.5	10	27	63
CP2-C-8	16	34	51
CP2-C-9	26	14	60
CP2-C-11	8	26	67
CP2-C-11.5	10	23	67
CP2-C-13.5	7	13	80
CP2-C-15	15	20	65
CP2-C-16.7	22	28	50
CP2-C-18	18	21	61
CP2-C-19.5	17	23	60
CP2-C-20	18	28	53
CP2-C-20	20	32	49
CP2-C-21	7	25	68
CP2-C-22.5	14	26	60
CP2-C-23	16	34	50
CP2-C-25.5	23	68	9
CP2-C-29	6	25	69
CP2-C-32	7	25	68
CP2-C-37.5 CHERT	7	23	71
CP2-C-37.5	9	26	65

Figura 53. Diagrama triangular SAR, muestra la composición de las 27 muestras de bitumen de la sección Purgatorio. Los mayores valores corresponden a las fracción Resinas + Asfaltenos, producto de la baja madurez termal.



Los resultados obtenidos del análisis de los cromatogramas (*Whole oil*) para los veintiocho extractos, permitieron identificar las parafinas normales (*n*-alcanos), los isoprenoides (pristano y fitano), que en particular se encuentran más pronunciados que en los *n*-alcanos. Además las relaciones P/F, P/*n*C17 y F/*n*C18, y los valores del radio (TAR), a través de la ecuación $TAR = (nC27+nC29+nC31)/(nC15+nC17+nC19)$ propuesta por Bourbonniere y Meyers (1996) y el Índice preferencial del carbono (CPI), dado por Bray y Evans, 1961, (Ver tabla 23).

Tabla 24. Valores del análisis de Cromatografía de Gases (GC), de los extractos de roca evaluados de la sección Cantera El Purgatorio 2.

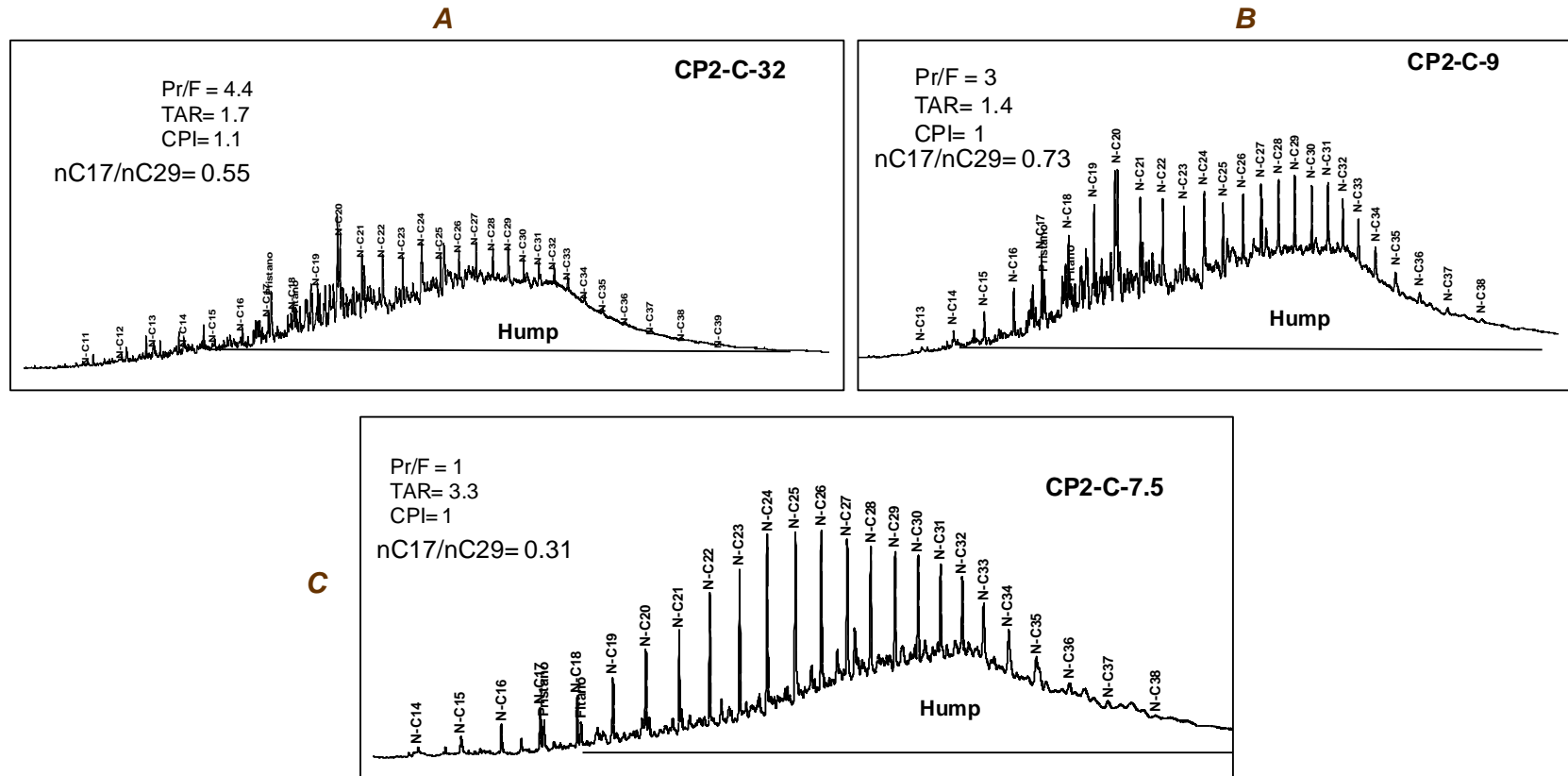
ID CAMPO	nC18/ nC19	nC17/ nC29	CPI	TAR	P/F	Pris/ nC17	Fit/ nC18
CP-C-25.5	0,90	1,14	1,02	0,98	1,63	1,26	0,65
CP2-C-0.0	0,92	0,89	1,02	1,26	1,57	0,37	0,21
CP2-C-1.6	0,85	2,74	0,98	0,40	1,09	0,20	0,23
CP2-C-2	0,84	0,47	1,28	2,45	1,19	0,37	0,31
CP2-C-3	0,90	1,76	0,99	0,60	1,27	0,31	0,28
CP2-C-6	0,94	3,64	0,98	0,28	0,88	0,20	0,28
CP2-C-6.1	0,96	1,56	1,01	0,68	0,87	0,22	0,29
CP2-C-7	0,94	3,43	0,99	0,31	0,81	0,18	0,28
CP2-C-7.5	0,81	0,31	0,99	3,30	1,04	0,58	0,48
CP2-C-8	0,52	0,59	0,98	1,60	5,13	1,08	0,19
CP2-C-9	0,79	0,73	1,02	1,38	2,96	0,55	0,17
CP2-C-11	0,86	1,49	0,98	0,78	2,03	0,33	0,17
CP2-C-11.5	0,85	1,39	0,99	0,80	1,76	0,32	0,17
CP2-C-13.5	0,78	1,42	1,01	0,89	4,12	0,85	0,25
CP2-C-15	0,80	0,76	1,09	1,41	1,40	0,42	0,22
CP2-C-16.7	0,47	0,19	0,83	2,67	1,82	15,56	5,80
CP2-C-18	0,76	0,31	1,03	2,73	1,04	0,72	0,40
CP2-C-19.5	0,84	0,69	1,00	1,49	1,44	0,59	0,32
CP2-C-20	0,95	0,74	1,04	1,44	1,71	0,64	0,38
CP2-C-20	0,75	0,26	1,05	3,68	0,97	0,81	0,70
CP2-C-21	0,69	0,44	1,15	1,91	2,07	2,30	1,05
CP2-C-22.5	0,94	1,78	1,04	0,59	1,89	0,34	0,17
CP2-C-23	0,93	0,92	1,03	1,22	1,34	0,36	0,23
CP2-C-25.5	0,78	0,23	1,08	3,43	0,83	0,31	0,18
CP2-C-29	0,84	1,10	1,01	0,95	2,20	0,53	0,24
CP2-C-32	0,65	0,55	1,11	1,69	4,45	1,91	0,43
CP2-C-37.5	0,80	1,66	1,07	0,62	1,59	0,49	0,38
CHERT							
CP2-C-37.5	0,81	1,55	1,04	0,79	1,14	0,41	0,47

Se observa que los perfiles cromatográficos (ver figura 55) de dicha sección presentan línea base ligeramente levantada (“hump”), las distribuciones de los n-alcenos, van desde nC13 hasta nC40, en la mayoría sobresale el rango entre nC15 hasta nC20, y con disminución de los n-alcenos de mayor peso molecular, sin embargo existe excepción en las muestras **CP2-C-7.5** y **CP2-C-20**, donde los n-alcenos predominantes son los de mayor peso molecular en el rango que va desde nC27 hasta nC33. También es importante destacar que en las muestras **CP2-C-37.5**, **CP2-C-32**, **CP2-C-25.5**, **CP2-C-23**, **CP2-C-37.5**, **CP2-C-22.5**, **CP2-C-21**, **CP2-C-16.7**, **CP2-C-13.5** y **CP2-C-8**, los compuestos están disminuidos. Se observa en general el buen desarrollo en la mayoría de los compuestos n-alcenos. En los isoprenoides, se presenta un predominio importante del pristano sobre el fitano, y en algunos casos por encima de los compuestos n-alcenos. Los valores de la relación P/F, en la mayoría de las muestras estuvieron entre 0.81 a 2,20 característico de depositación de la materia orgánica bajo condiciones entre anóxicas a disóxicas (Peters y Moldowan, 1993), sin embargo hubo valores altos ($P/F \gg 1$), en las muestras **CP2-C-8** ($P/F = 5.1$); **CP2-C-32** ($P/F = 4.4$); y **CP2-C-13.5** ($P/F = 4.1$), indicando un aumento del contenido de oxígeno en el ambiente de depositación, sin embargo dichas muestras coinciden con la baja definición observada en los compuestos, y por ello se deben tomar con precaución estos valores. Con esto se concluye que la depositación de la materia orgánica es bajo condiciones redox variables. Los valores de la relación Pristano/nC17, fueron entre 0.2 a 2.3, con un promedio de 1.1, y para el caso de la relación F/nC18, entre 0.2 a 0.7, y con un promedio de 0,5 (caso especial en la muestra AP2-C-16.7 presento el valor más alto, 15.6), dichos valores estuvieron relativamente bajos, lo que sugiere un mayor nivel de madurez termal (Peters y Moldowan, 1993). Los valores del Índice preferencial del carbono (CPI) (Bray y Evans, 1961), estuvieron cercanos a la unidad, varían entre 0.98 a 1.09, y de acuerdo a Peters y Moldowan *et al.*, 2005, cuando en dicho parámetro los valores son más o menos 1, puede sugerir la predominancia en la entrada marina y/o a la madurez termal. Dichos resultados podrían estar influenciados por la madurez termal.

Los valores del radio TAR, $(nC27+nC29+nC31)/(nC15+nC17+nC19)$ variaron entre 0.28 a 2,73 los más altos valores se presentaron en las muestras **CP2-C-16.7** (TAR=2.67), **CP2-C-18** (TAR= 2.73); **CP2-C-20** (TAR=3.68) y **CP2-C-25.5** (TAR= 3.43), con lo cual se asociaría a una predominancia de fuentes terrígenas sobre las marinas (Bourbonniere y Meyers,1996). Aunque este parámetro debe ser usado con precaución porque es sensible a la madurez termal y a la biodegradación (Peters y Moldowan *et al.*, 2005).

En resumen los parámetros de Whole oil, indican preliminarmente que existe un posible ambiente marino, bajo condiciones redox de depositación variables, sin embargo principalmente disóxicas, con un aporte de materia orgánica de tipo marino y con un moderado a alto grado de evolución termal, (mayor con respecto a las demás secciones).

Figura 54. Perfiles cromatográficos similares. Condiciones anóxicas a disóxicas. Pr/Ft, la mayoría entre 0.81 a 2,20. Algunos con altos valores, (P/F>>1), CP2-C-8 (P/F= 5.1); CP2-C-32 (P/F= 4.4); y CP2-C-13.5 (P/F= 4.1)

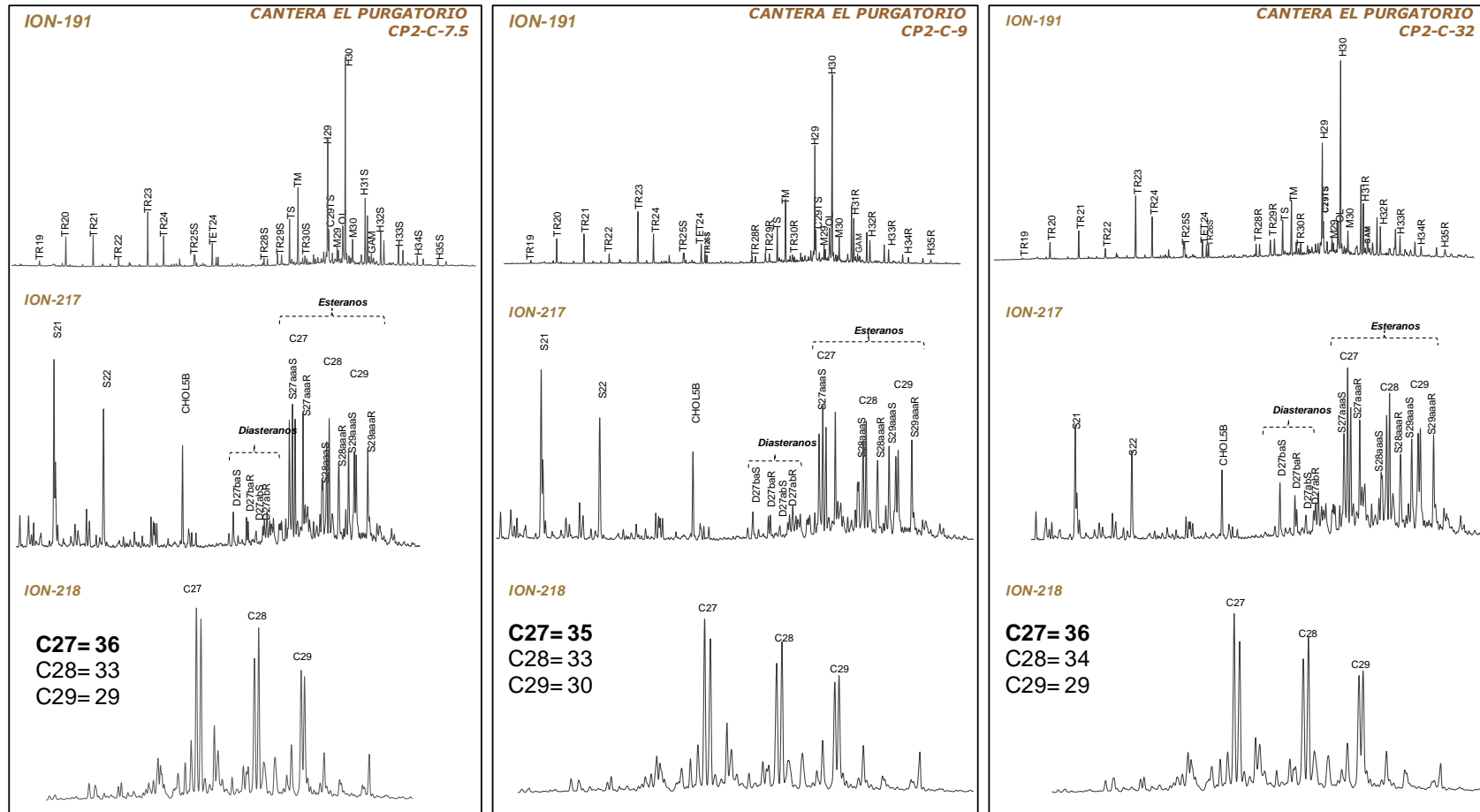


Biomarcadores En La Fracción Saturada.

A continuación se describen los principales compuestos presentes en los iones m/z 191, 217 y 218.

Para el caso de las muestras de extractos de Cantera El Purgatorio en el fragmentograma del ion m/z 191 (figura 55), se aprecia la predominancia en los terpanos tricíclicos del TR23, el terpano tetracíclico TT24 igualmente esta sobresaliendo con respecto al TR26. En Los hopanos resalta el H30, y el H29 (H30>H29). El oleanano se presenta en bajas a moderadas concentraciones. El gammacerano se observa en muy bajas cantidades. Los moretanos, (M30 y M29) se presentan en moderadas a bajas proporciones. Adicionalmente se puede observar que el Tm y Ts en altas proporciones, observándose un ligero predominio del Tm sobre el Ts. De otra parte en los hopanos extendidos se observa la serie completa (H31 –H35), donde el H35 está en concentraciones similares que el H34.

Figura 55. Biomarcadores de la fracción saturada. Fragmentograma de masas de los iones m/z 191, 217 y 218. **Extractos similares: M.O** marina (algas/bacterias). Ambiente bajo condiciones disóxicas (P/F= promedio 1,79). moderada a alta influencia carbonática (diasteranos/esteranos= 0.22 a 0.57 y carbono inorgánico = 0.13 a 7.79).



Analizando el fragmentograma del ion m/z 217 (ver figura 55), se observan similitudes entre las muestras, predominando de manera importante la estereoquímica aaa20S con relación a la aaa20R. Los diasteranos están en concentraciones relativamente bajas, con relación a los esteranos. De otro lado, en el ion m/z 218, se aprecia la abundancia relativa del esterano C27 comparado con el C28 y el C29, esta tendencia es vista en toda la sección. Es importante resaltar que la mayoría de estas características son apreciables en todas las muestras de esta sección, e igualmente muy similares a las características presentes en las muestras de la sección San Carlos, especialmente las localizadas hacia la base.

Tipo de materia orgánica y Ambiente de Depositación.

Con relación al tipo de materia orgánica, los principales parámetros en la fracción saturada y Whole oil, mostraron que existe aporte de materia orgánica marina algal y/o de bacterias marinas, lo cual se identificó a partir de las relaciones de los siguiente biomarcadores.

Los terpanos tricíclicos 26/25Tri con un promedio en la sección de 0.86 (<1 , Permanyer *et al.*, 2000), los estéranos regulares se distribuyen en la forma C27>C28>C29 (ver figura 55), siendo el C27 el de mayor abundancia, característico de aporte de materia orgánica marina (algas) (ver figura 87), los Hopanos/Estéranos con un promedio en la sección de 2.87, (<4) indicarían depositación de materia orgánica marina con una mayor contribución de organismos plantónicos y/o algas, (Mello *et al.*, 1988, Peters *et al.*, 2005). Adicionalmente, sobresale el terpano tricíclico TR23, reflejado con bajos valores en la relación TR19/23, con un promedio de 0,06.

Esta sección presenta un leve aporte de materia orgánica de origen terrestre, evidenciado principalmente en las siguientes relaciones. La relación TR(19+20)/TR23, los fueron valores fueron variables, entre 0.13 y 0.91 (promedio de 0.49), indicando que existe aporte de material terrígeno ya que el Tr19-20, son asociados a plantas vasculares (Barnes y Barnes, 1983). El radio TAR, es usado como un indicador de input de materia orgánica terrígena vs

marina, pero debe ser analizado con precaución porque es sensible a procesos de madurez termal (Peters y Moldowan, 2005), para estos extractos el valor fue variable, entre 0.28 a 3.43 lo que sugiere una variabilidad en el aporte de materia orgánica tanto marina como terrígena.

En los hopanos los valores de la relación H31/H30 en las muestras analizadas fueron entre 0.46 y 0.86, (>0.25 se asocia a ambientes marinos, Peters y Moldowan, *et al.*, 2005). El terpano tetracíclico TT24, se presenta en cantidades moderadas a altas en rocas generadoras carbonáticas, y en cantidades medias a bajas en shales (Palacas 1984 y Connan *et al.*, 1986). Sin embargo, Philp y Gilbert (1986), encontraron a este compuesto en aceites australianos originados de materia orgánica terrígena. La relación TT24/26 presentó variabilidad entre 0.26 a 1.28 (promedio 0.81), lo que sugiere variabilidad en el aporte de carbonatos (Palacas *et al.*, 1984; Connan *et al.*, 1986; Dessort, 1987; Clark y Philip, 1989 y Quino Neto *et al.*, 1983). Los valores de la relación diasteranos/esteranos, estuvieron moderados, entre 0.22 a 0.57 (valores menores que en San Carlos), lo que sugiere que existe una ligera influencia carbonática ya que bajos valores de dicha relación es característico de petróleo derivados de rocas generadoras carbonáticas (Hughes, 1984). La relación H29/H30, es muy utilizada como indicador de rocas generadoras carbonáticas (Hughes, 1984). De acuerdo a Ten Haven *et al.*, 1988 y Fan Pu *et al.*, 1987, cuando existen valores mayores a 1, es característico rocas generadoras carbonáticas, en este caso la relación H29/H30 presentó valores moderados (entre 0.52 y 0.60), con lo que se puede decir que a partir de este parámetro existe una baja influencia carbonática. De otra parte el C29Ts/H29, presentó valores entre 0.22 a 0.33, algunos autores relacionan estos compuestos con la madurez termal (Hughes *et al.*, 1985; Sofer *et al.*, 1986), ya que el C29Ts es más estable que el H29. Sin embargo algunos autores mencionan que estos valores pueden verse afectados igualmente por el ambiente depositacional.

Figura 56. Diagrama triangular para la distribución de los esteranos, en términos de origen marino, terrestre y material fuente orgánica lacustre

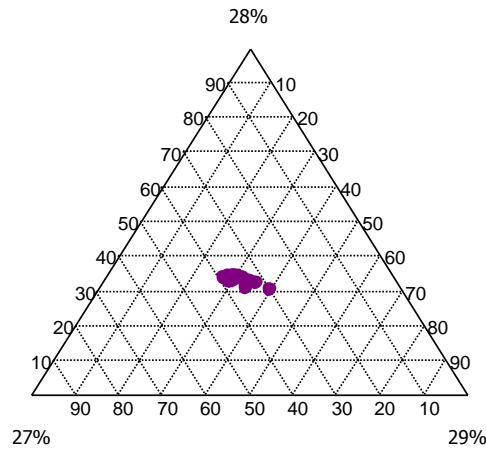


Figura 57. Diagrama de P/F vs nC17/nC29, ilustrando el tipo de materia orgánica para las muestras de Purgatorio.

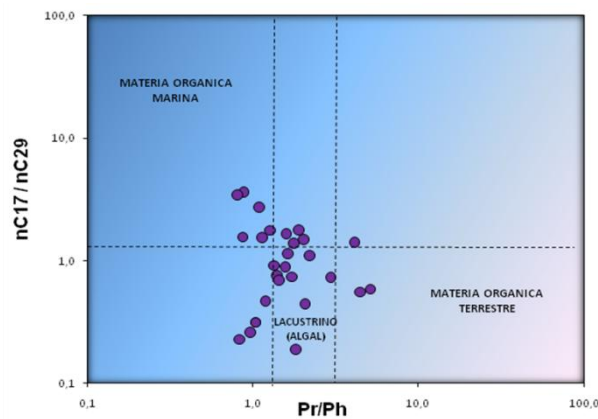
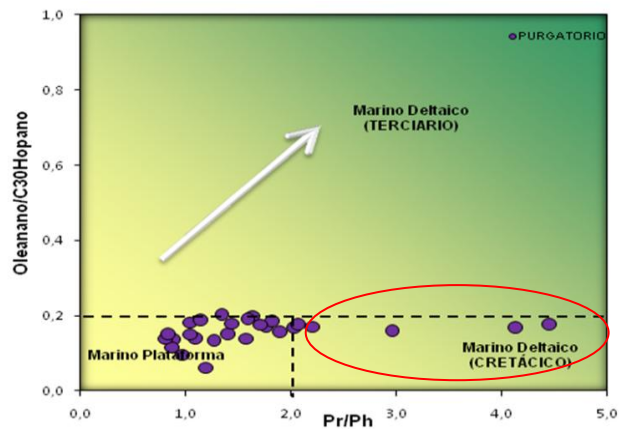


Figura 58. Relación P/F Versus OI/H30. Las franjas representan los tipos ambiente de depositación. En los extractos de las muestras de Purgatorio han caído en la zona de Plataforma Marina y dos de ellas están cercanas a la zona de ambiente marino Deltaico (Cretácico).



las condiciones redox en el ambiente de depositación se identificó a partir de la relación P/F presento un valor promedio en la sección de 1,79, es importante mencionar que en tres muestras los valores fueron $\gg 1$, las muestras son **CP2-C-8**, localizada hacia la base de la sección, la cual presenta un valor de 5.13, la muestra **CP2-C-13.5** con un valor de P/F de 4.12 y la muestra **CP2-C-32** con un valor de 4.45, dichos (>3) valores se asocian a ambientes oxidantes, sin embargo es importante anotar que estos altos valores no son muy confiables, ya que pueden estar influenciados por la baja definición que se observo en los cromatogramas. Con respecto a los hopanos extendidos, se puede apreciar la serie completa (H31 –H35), el H35 se encuentra ligeramente en menores concentraciones que el H34, (H35/H34, entre 0.63 y 0.83) (similares valores a Cantera San Carlos), una abundancia en el homohopano H35 indicaría condiciones principalmente anóxicas durante la depositación de la materia orgánica (de acuerdo a Peters *et al.*, 2005), lo que sugiere condiciones disóxicas. El gammacerano, está en muy bajas concentraciones (Gam/H30 =0.02 a 0.04), dicho compuesto se presenta en muestras asociadas a ambientes marinos y no marinos, con alta salinidad (Moldowan, 1985; Mello, 1988; Ten Haven, 1989), también es asociado con la estratificación en la columna de agua (Sinninghe Damste *et al.*, 1995).

En resumen, los parámetros más importantes del ambiente de depositación expuestos anteriormente, indicaron que estas muestras son pertenecientes a una roca marina, los parámetros de origen, más importantes mencionados anteriormente, identifican que existe un aporte importante de materia orgánica de origen marino, evidenciada principalmente por la abundancia del esterano C27 sobre los C28 y C29, el valor de la relación Tr26/25 (>1), sin embargo existe aporte de material terrígeno, evidenciado principalmente en la relación Oleanano/Hopano (0,12 a 0,20). La depositación fue bajo condiciones redox que van de anóxicas a disóxicas, indicado en las relaciones P/F (promedio 1.79) y H35/H34 (0.63 y 0.83). La influencia carbonática es variable en toda la sección, lo cual se identifico a partir de La relación diasteranos/esteranos (0.22 a 0.57), en la relación TT24/26 (0.26 a 1.28 con promedio de 0.81) además se

considero el contenido de carbono inorgánico, el cual presento variabilidad, entre 0.13 a 7.79, las muestras que presentaron valores cercanos a 0.13 son **CP2-C-21; CP2-C-23 y CP2-C-25.5**. Es importante señalar que las muestras analizadas de Cantera El Purgatorio, presentan grandes similitudes con la sección Cantera San Carlos, sin embargo en esta sección se presenta un ligero mayor aporte de materia orgánica terrígena. (Ver figura 56, 57 y 58).

Madurez Termal.

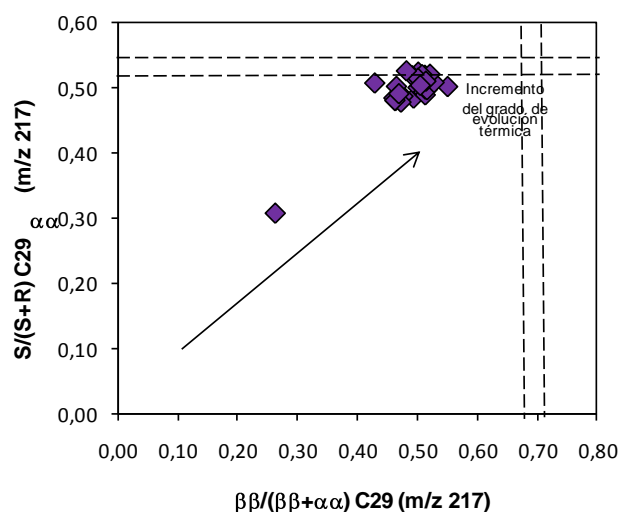
Con relación al nivel de madurez termal, a partir de los biomarcadores en la fracción saturada, indicaron que esta sección, se encuentra madura, demostrado a partir de los siguientes biomarcadores:

Los resultados de la relación S/S+R esteranos C29, demuestran que la mayoría de las muestras analizadas se encuentran cercanas al equilibrio térmico, (ver figura 59), con valores entre 0.31 a 0.69, 9 de las 28 muestras alcanzaron el equilibrio térmico, entre 0,52 y 0,55 (Seifert y Moldowan, 1986). La relación bb/(bb+aa) esteranos C29, indica que las muestras analizadas se encuentran por debajo del equilibrio térmico, ya que los valores variaron entre 0.46 a 0.55, dicho equilibrio se alcanza entre 0,67 y 0,71(Seifert y Moldowan, 1986), sin embargo es importante resaltar que dichos valores son los más altos encontrados en todas las secciones analizadas. Los valores de reflectancia de vitrinita equivalente (%Ro. Eq) calculado en función del C29 esteranos, según la fórmula $(C29\alpha \text{ esteranos } [(20S/20R)/2]+0,35)$ propuesta por Sofer (1988), fueron altos 0.73 a 0.91% (los más altos encontrados en todas las secciones analizadas). Adicionalmente la distribución de los epímeros dominada por la forma “aaaS” sobre la “abbR”. En los moretanos (M29 y M30) se presentan en moderadas proporciones, la relación Moretano/Hop son relativamente bajos 0.11 a 0.13, lo que sugiere un aumento en la madurez termal ya que, la abundancia de los moretanos 29 y 30, decrece con respecto a los hopanos, cuando aumenta la madurez termal. (Peters *et al.*, 2005). La relación Triciclicos/Hopanos presento valores moderados, en un rango entre 0.36 a 0.63, dicha relación aumenta con la madurez termal (con Seifer y Moldowan,

1978, Peters *et al.*, 2005), lo que sugiere variabilidad en la madurez termal. El parámetro termal T_s/T_m depende tanto de la fuente como de la madurez, siendo el T_m termalmente menos estable que el T_s , (Moldowan, *et al.*, 1986). Las muestras analizadas presentaron el T_m ligeramente en mayor proporción que el T_s , (T_s/T_m , varía entre 0.57 a 0.92), dichos valores son los más altos encontrados en todas las secciones analizadas. Sugiriendo un mayor nivel de madurez termal, comparado con las secciones anteriormente descritas. Adicionalmente es importante mencionar los resultados evaluados en el análisis Whole oil, la relación Pristano/ nC_{17} (0.4 a 2.5, con un promedio de 0.7) y Fitano/ nC_{18} (varía entre 0.17 a 1.05, con un promedio de 0.38), dichos valores en general son bajos a moderados, estas relaciones disminuyen al aumentar el nivel de madurez termal (Peters y Moldowan, 1993).

En resumen los biomarcadores indicadores de madurez termal, sugieren que dicha sección se encuentra en ventana de generación, con valores de reflectancia de vitrinita equivalente (% R_o . Eq) entre 0.73 a 0.91%, lo que concuerda con los análisis realizados directamente sobre la roca donde el T_{max} presento valores entre 437 a 446°C. (los datos reflectancia de vitrinita entre 0.64 y 0.75% R_o , sugiere supresión de la vitrinita, como se indico anteriormente).

Figura 59. Evolución térmica, a partir de las relaciones. $S/(S+R)$ esteranos C_{29} vs $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ esteranos C_{29}



Biomarcadores En La Fracción Aromática.

En la figura 60, se observa el fragmentograma del ion m/z 192, representado por los *metilfenantrenos*, dentro de los cuales se encuentra los isómeros 9-1-2-3MF. De acuerdo a Alexander, *et al.*, 1987, el isómero 9MF, es asociado como indicador de origen marino y el 1MP aparece como un indicador terrestre. En este caso el isómero que presenta mayor proporción es el 9MP, es decir existe predominancia de materia orgánica de origen marino. El valor de %Ro equivalente, calculado a partir del Índice de los Metilfenantrenos (MPI), (según la fórmula propuesta por Radke, 1982), es entre 0.83 a 1.32%, de acuerdo a este valor se puede decir que este parámetro en este caso, no funciona para determinar la madurez termal, muy posiblemente está afectado por el tipo de materia orgánica.

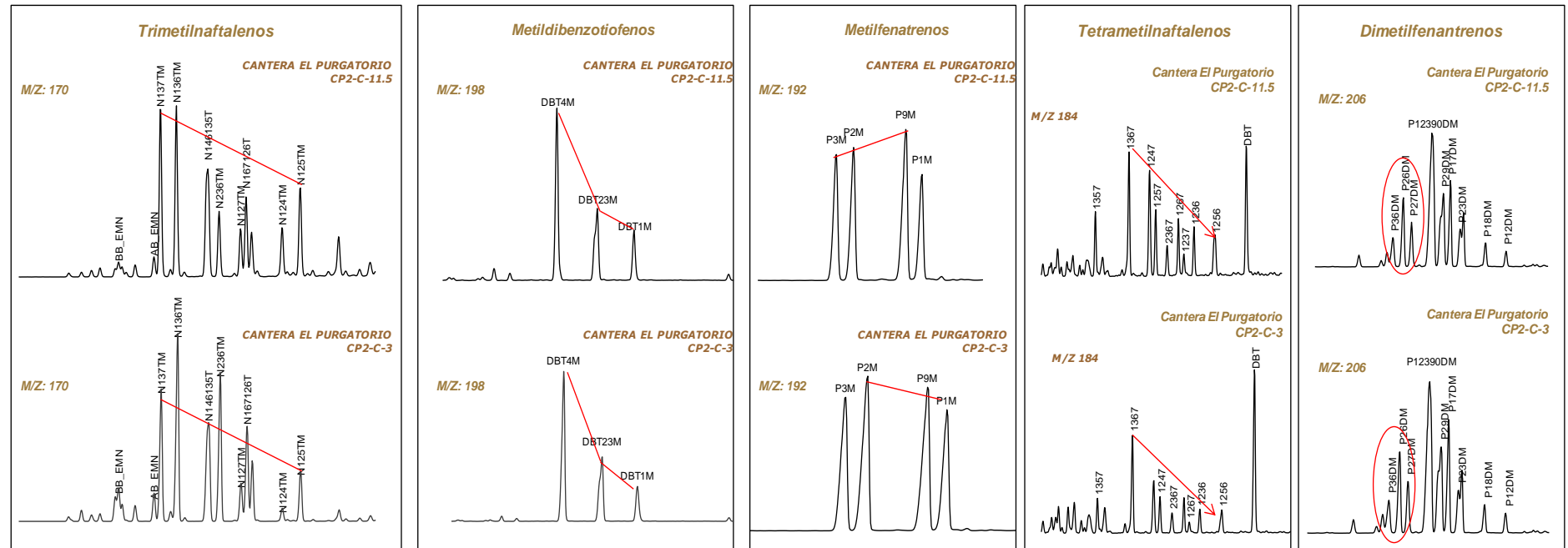
En la figura 60, el fragmentograma del ion m/z 206, se aprecian los compuestos *Dimetilfenantrenos*, en donde los isómeros DMFs 2,6 Y 3,6 se presentan moderadas proporciones Según Budzinski *et al.*, 1993, estos isómeros, siendo más estables, se encontraban en altas concentraciones en muestras con aporte de materia orgánica terrígena en comparación con los aceites marinos. Lo cual concuerda con el aporte de tipo de materia orgánica terrígeno encontrado en algunas muestras.

También se observa el ion m/z 170, representado por los trimetilnaftalenos, dentro de los cuales, el isómero 1,3,7 (aabb-sustituido) se encuentra en altas proporciones con respecto al 1,2,5 trimetilnaftaleno (aba-sustituido), lo cual es asociado a muestras con un alto grado de madurez termal (Van Aarssen *et al.*, 1999), con lo que concuerda con los biomarcadores y análisis directos en la roca, sin embargo estos valores igualmente pueden estar influenciados por el tipo de materia orgánica ya que los trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 pueden formarse de productos diagenéticos del triterpanoide tipo oleanano (Chaffe y Johns, 1983; Chaffe *et al.*, 1984). El uso y limitaciones de estos últimos compuestos como marcadores moleculares de entrada de angiospermas fue demostrado por Strachen *et al.*, 1988. Sugiriendo que existe igualmente aporte de materia orgánica terrígena en estas muestras.

Igualmente en la figura 60, Se observa en la fracción aromática los Metildibenzotiofenos presentes en el ion m/z 198, los isómeros presentaron un patrón de distribución de acuerdo a su abundancia, de la forma 4-MDBT>2+3MDBT>1-MDBT, característico de ambientes de depositación con aporte siliciclástico (Hughes, 1984), sin embargo el contenido de carbono inorgánico en estas muestras varía entre 0.13 a 7.79, lo cual indica que existe aporte carbonatico.

Por otra parte el ion m/z 184, representado por los Tretrametilnaftalenos (ver figura 60), se aprecia el isómero 1,3,6,7 TeMN en mayor proporción que el 1,2,5,6 TeMN, indicando madurez termal (Van Aarssen *et al.*, 1999). Con lo que concuerda con los biomarcadores de la fracción saturada y Tmax descritos anteriormente, sin embargo dichos compuestos como se ha mencionado anteriormente podrían estar influenciados por el ambiente de depositación.

Figura 60. Fracción aromática, ion m/z 192, metilfenantrenos, ion 206. Dimetilfenantrenos, ion 198. Metildibenzotiofenos, ion 170. Trimetilnaftalenos, ion 184. Tetrametilnaftalenos



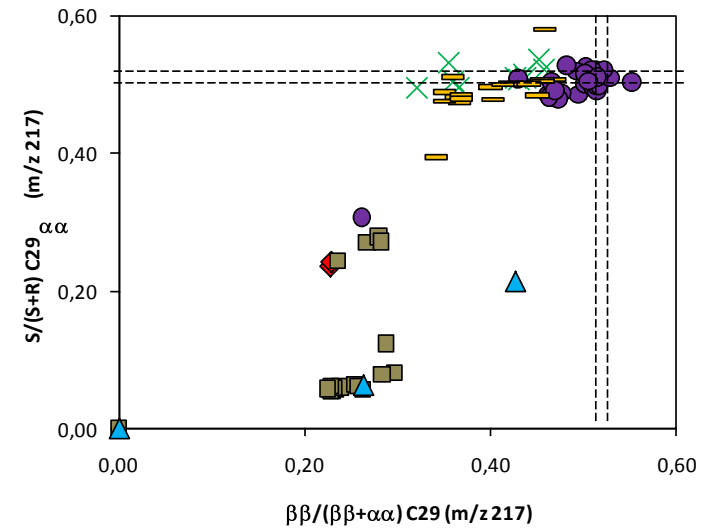
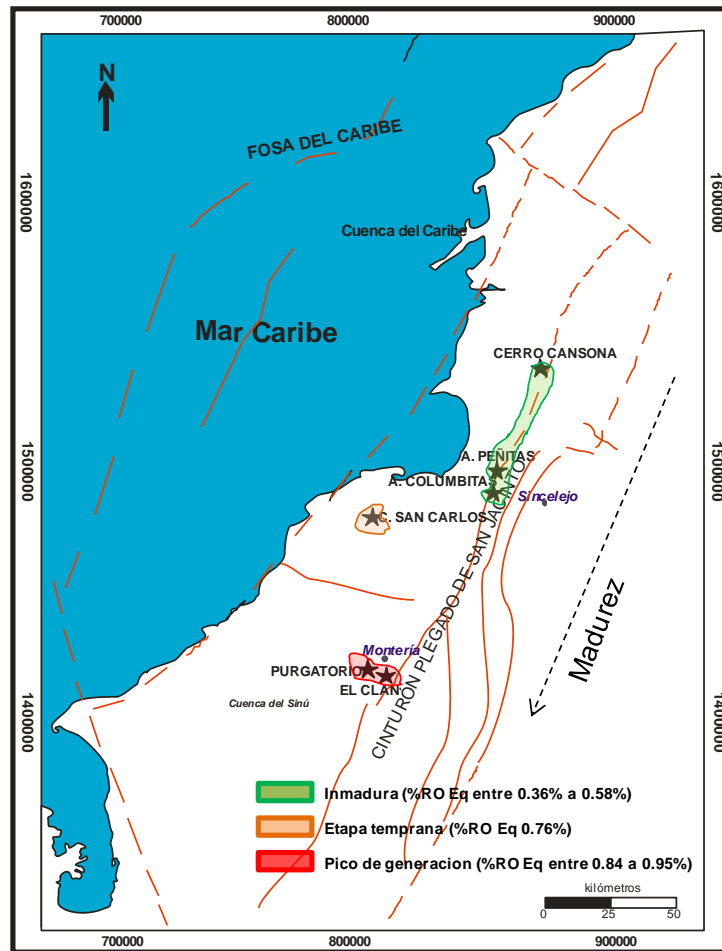
8.4 VARIACIÓN LATERAL DE LAS CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE LA “FORMACIÓN CANSONA”

El análisis conjunto de los parámetros geoquímicos estudiados y descritos anteriormente, permitió estudiar las características geoquímicas de la variación lateral de la Formación Cansona en el área estudiada. Los parámetros obtenidos a partir de los extractos de rocas de dicha Formación, permitieron identificar entre otros aspectos, una diferencia en el nivel de madurez termal alcanzado, el aporte variable de materia orgánica y la distribución del ambiente de depositación en los sectores estudiados.

En tres secciones del norte del área, en los sectores, Cerro Cansona, Arroyo Columbitas y Arroyo Peñitas, los parámetros indican el nivel de madurez más bajo, con un %Ro equivalente entre % 0.35%, a 0.40% respectivamente, lo cual corrobora con la data obtenida directamente sobre la roca ya que en el sector Cerro Cansona, el Tmax es de 429°C, con un %Ro de 0.3%. En el sector de Arroyos Columbitas se presenta un promedio de Tmax de 412°C, (dato de %Ro no pudo ser estimado), y por ultimo en el sector de Arroyo Peñitas la madurez se determinó a partir del %Ro entre 0.45 y 0.53% indicando que la sección se encuentra inmadura. Todo lo anterior indica que estos sectores no han alcanzado la ventana de generación de hidrocarburos, (Ver figura 61). De acuerdo a los parámetros evaluados, los niveles de madurez termal aumentan, hacia la zona central y sur del área de estudio, que va de madurez temprana a pico de generación. El sector de Cantera San Carlos, los principales parámetros evidenciaron que presenta un nivel de madurez temprana, identificado entre otros aspectos por el %Ro equivalente, el cual fue de 0.76%, y con respecto a la data obtenida directamente de la roca, el Tmax presento una variabilidad, entre 432°C a 446°C (la mayoría >435°C), sin embargo los valores de la reflectancia de vitrinita (%Ro), no se correlacionaron completamente, ya que fueron entre 0.45% a 0.58%, sugieren supresión de la vitrinita, por ende el valor de Tmax es el que mejor se ajusta a dichos valores de %Roeq. En el sector Cantera El Purgatorio (hacia el sur), el promedio de

%Ro equivalente fue de 0.82%, indicando que se encuentra con un mayor nivel de madurez (no alcanza el pico máximo de generación), y de acuerdo a los análisis petrográficos y de pirolisis, donde el Tmax estuvo entre 437 a 446°C y el 0.64% y 0.75%Ro señalando que en general dicha sección se encuentra entre ventana y pico de generación. Y por ultimo en el sector de Cantera El Clan, los valores de Tmax entre 441 a 448°C sugieren que dicha sección se encuentran entre etapa de madurez temprana y pico de generación, (dato de %Ro, 0.59% sugiere supresión en la vitrinita). Por todo lo anterior, se llega a concluir que la madurez termal aumenta en la zona de estudio, de norte a sur. (Ver figura 61).

Figura 61. Mapa de la variación de la Madurez termal en la componente lateral de La Formación Cansona



Extractos	
◆	Cerro Cansona
×	Clan
■	Peñitas
●	Purgatorio
▲	Columbitas
—	San Carlos

Igualmente se analizó como varía en la componente lateral, el predominio de la materia orgánica en la zona de estudio, teniendo en cuenta que en dichas secciones estudiadas, está presente ambos aportes (materia orgánica marina y terrígena).

En los sectores Cantera San Carlos, Cantera El Purgatorio y Arroyo Columbitas, zonas centro y sur, la Formación Cansona en el área de estudio, presenta predominancia de materia orgánica de origen marino. Entre las tres secciones la que mayor contribución de materia orgánica marina fue Cantera San Carlos, ya que presenta, entre otras cosas, la relación Hop/este con valores menores <4 , la relación $Tr_{26/25} (>1)$, muy bajas concentraciones de la relación en los terpanos tricíclicos $TR_{19/23}$, destacándose en particular el TR_{23} , adicionalmente esta en mayor proporción el esterano C_{27} sobre los C_{28} y C_{29} . Cantera El Purgatorio, se diferencia de la anterior, en cuanto a que presenta un ligero aumento en el contenido del compuesto oleanano, característico de materia orgánica terrestre, ya que Cantera San Carlos, dicho contenido es escaso a casi nulo, adicionalmente a esto, se encontró valores del parámetro TAR relativamente altos, que van desde 3.3 a 3.68 en tres muestras de dicho segmento (**CP2-C-7.5; CP2-C-20 y CP2-C-25.5**). Para el caso de Arroyo Columbitas, se diferencia básicamente con las demás, en la distribución de los esteranos regulares, donde es el C_{28} , predomina sobre el C_{27} y C_{29} , siendo este relacionado con el incremento en la diversificación del fitoplancton, incluyendo diatomeas, coccolithophores, y dinoflagelados en períodos del jurásico y cretácico (Peters y Moldowan *et al.*, 2005).

En los sectores de Arroyo Peñitas, Cerro Cansona y Cantera El Clan la Formación Cansona en el área de estudio, predomina la materia orgánica de origen continental, entre estas tres secciones la que presenta una mayor contribución de materia orgánica terrestre, está representado por Cantera El Clan (sur del área), ya que comparado con las demás secciones, esta contiene los más altos valores del compuesto oleanano (0.2 a 0.54), TAR, $Tr_{19/23}$, Hop/Est >4 , y en la distribución de los esteranos regulares es de la forma $C_{29}>C_{27}$. Arroyo peñitas, por su parte, presenta el esterano C_{28} en mayor abundancia, seguido del C_{29} y el de menor proporción es el C_{27} . Para el caso

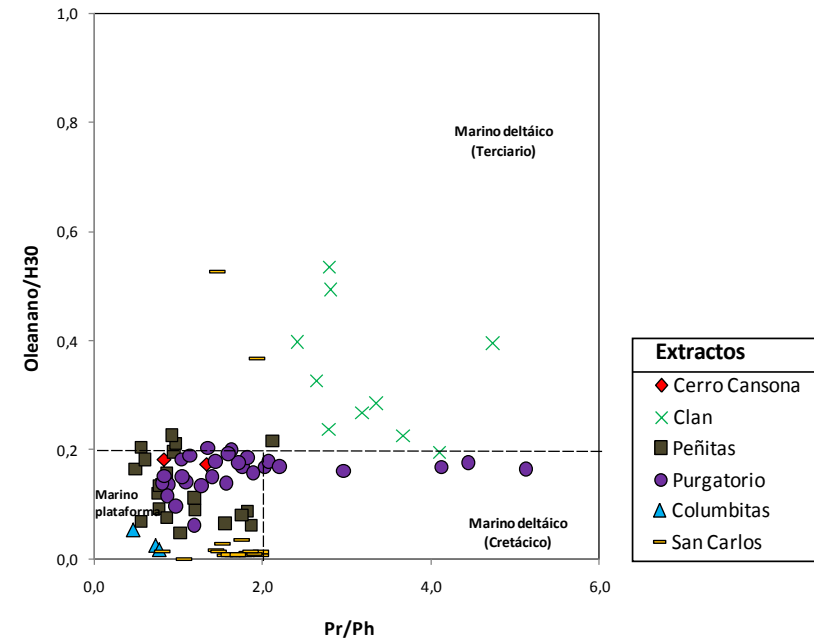
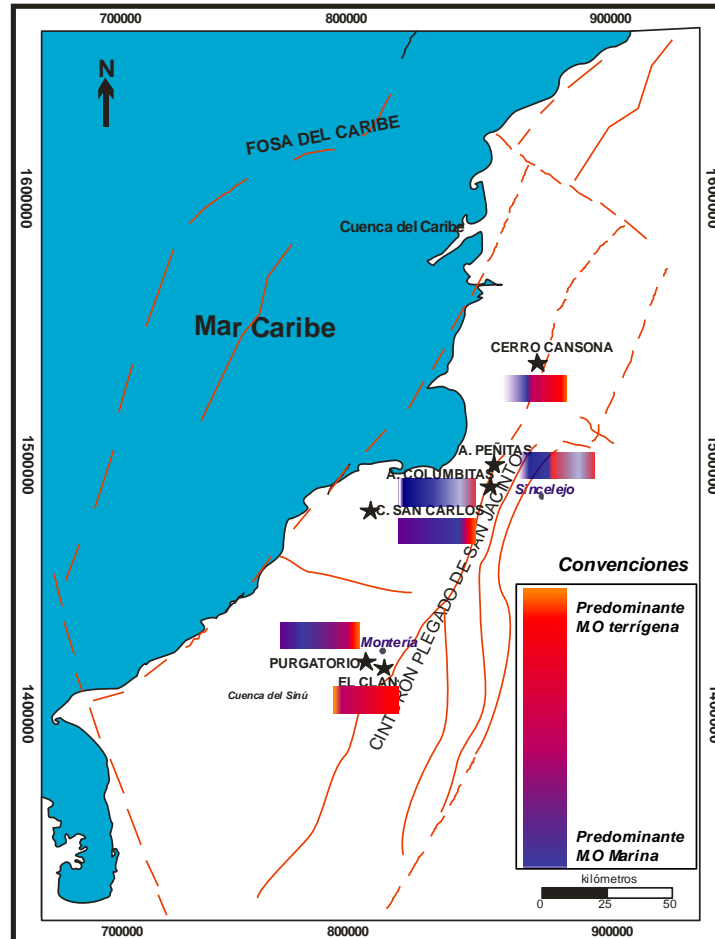
de Cerro Cansona, dicha sección se destaca entre las tres por presentar aporte tanto de materia orgánica marina como terrígena sin embargo en ella predomina el origen continental, evidenciado en gran parte por los relativamente altos contenidos del Oleanano y TAR.

Los parámetros geoquímicos también permitieron determinar la distribución de los ambientes de depositación en la zona de estudio. La Formación Cansona representada por dichas secciones, y con base en los parámetros obtenidos de los extractos, presenta un ambiente que va desde plataforma marino a transicional. El ambiente marino con una influencia carbonática importante, está representado en los sectores de Arroyo Columbitas, Cantera San Carlos y Cantera El Purgatorio, ubicados hacia la zona central y sur. Entre las tres secciones, la que representa una mayor influencia carbonática está en el sector de Arroyo Columbitas, demostrado por la relación TT24/tr26 (0.88; 1.04 y 0.77) y la relación diasteranos/esteranos (0.06; 0.03 y 0.05), y corroborado por los altos porcentajes de carbonatos reportados a partir de los datos de carbono inorgánico los cuales fueron entre 1.4, 8.8 y 7,7. Adicionalmente los valores de la relaciones H31/H30 (entre 0.5 y 0.8) y TR26/25 (entre 0.8 a 0.9), otra característica importante que la hace destacarse de todas las secciones estudiadas, son las altas concentraciones del gamacerano, el cual algunos autores, sugiere estratificación en la columna de agua, también se presenta un ambiente reductor en cuanto a los valores en la relación H35/H34 (>1). Para el sector de Cantera San Carlos, tiene igualmente una influencia carbonática importante, evidenciado en el contenido de carbono inorgánico (1.51 a 7.29, con promedio de 2.49 y hacia el tope disminuyen de manera significativa 0.03 y 0.04), mas sin embargo, las tres últimas muestras de dicha sección, presentan variabilidad en casi todas las relaciones de los diferentes biomarcadores, como se menciona en el capítulo anterior, lo que puede deberse a un cambio importante facial o a un alto nivel de biodegradación en superficie, en dicho segmento. En cuanto al sector de Cantera El Purgatorio, se destacó igualmente por las relativamente altas concentraciones del contenido de carbono inorgánico (1.51 a 7,29, con promedio de 2.49, en algunas muestras este valor

es menor a la unidad), TR26/25 (Entre 0.83 y 1.09) y la relación H31/H30, entre 0.46 a 0.86, las condiciones redox del ambiente van de anóxicas a disóxicas (H35/H34 entre 0.6 a 0,8).

En los sectores de Arroyo Peñitas, Cerro Cansona (norte del área de estudio) y Cantera El Clan (hacia el sur), se aproximan a un ambiente con características transicionales, de las tres localidades la que representa un ambiente más proximal, es la Cantera El Clan, la cual por el alto contenido de materia orgánica de origen terrestre como se indico anteriormente, La influencia carbonática es muy baja a casi nula, evidenciado en los relativamente altos valores de la relación diasteranos/esteranos (entre 0.61 a 1.13). Para corroborar dicha influencia se analizo directamente en la roca, a partir del cálculo del contenido de carbono inorgánico, el cual presento valores muy bajos, entre 0.01 y 0.05. Adicional a esto los valores de las relaciones H31/H30 (0.57) y TR26/25 (0.90). Seguida a dicha sección esta Cerro Cansona, que igualmente presenta un aporte importante de materia orgánica de origen terrestre, junto con materia orgánica de origen marino lo que la hace menos proximal que la primera. Por último Arroyo Peñitas, que igualmente presenta aporte de materia orgánica de origen continental mas sin embargo no es tan pronunciado como en las anteriores. La influencia carbonática en el ambiente de depositación de dicha sección es en general baja, Bajos valores de la relación diasteranos/esteranos 0.10 y 0.43, y corroborado por los bajos porcentajes de carbonatos reportados a partir de los datos de carbono inorgánico los cuales variaron entre 0.03 y 0.74, (Ver figura 62).

Figura 62. Mapa de la variación de la materia orgánica en la componente lateral de La Formación Cansona.



8.5 EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE LOS EXTRACTOS CON RESPECTO A LAS FACIES ORGÁNICAS DE LA FORMACIÓN CANSONA.

Los principales biomarcadores analizados en los cromatogramas y fragmentogramas de los extractos de la Fm. Cansona, permitieron definir características geoquímicas tales como el tipo de materia orgánica predominante y el ambiente de depositación. Estos resultados fueron comparados con las características de cuatro organofacies identificadas en la Formación Cansona, por la tesista Jael Pacheco, en el año 2011, con base en las siete organofacies definidas por Jones (1987). Dicho estudio se titula CARACTERIZACIÓN DE FACIES ORGÁNICAS DE LA FORMACIÓN CANSONA, CUENCA SINÚ-SAN JACINTO A PARTIR DE MUESTRAS DE AFLORAMIENTO.

Facies Orgánicas.

Facies orgánicas u “organofacies” es definido por Tyson (1995) como “un cuerpo de sedimentos que contienen una asociación distintiva de constituyentes orgánicos, los cuales pueden ser reconocidos por microscopia, o está asociado con la composición característica geoquímicas de un cuerpo de roca”.

Jael Pacheco (2011), determinó las facies orgánicas de la Formación Cansona empleando la clasificación de Jones (1984; 1987), quien definió 7 facies orgánicas, A a D. A continuación se mencionan las cuatro facies orgánicas B, BC, C y CD, propuestas por Jael Pacheco (2011) en dicha Formación.

Facies B. Caracterizada por presentar aunque TOC muy bajos (0,56 a 0,74), una calidad de la materia orgánica muy buena, cuyos Índices de Hidrogeno oscilan entre 410 y 618 mg HC/gTOC; IO que oscilan entre 41 y 52. La distinción que se realiza entre esta facies y la AB es el IH, el cual es mayor en la facies AB que en esta, aunque el análisis visual demuestra que es el mismo tipo de materia orgánica el que se encuentra presente en ambas facies.

Al observar la materia orgánica en luz transmitida, la materia orgánica de esta facies es de excelente calidad, siendo más del 60% de la materia orgánica dominada por MOA (Materia orgánica amorfa) cuya fluorescencia se estima en moderada; el contenido de fitoclastos es muy reducido, predominando los fitoclastos opacos equidimensionales; adicionalmente, el contenido de palinomorfos no supera el 7%. Esta facies se puede interpretar como depositada en un ambiente marino de plataforma externa en un régimen de oxígeno de anóxico a disódico, cuya tasa de depositación se estima como variable, de acuerdo con Tyson (1995), esta facies orgánica se presenta cuando el suministro de fitoclastos es relativamente bajo (debido al clima o a distancia de las fuentes fluvio-deltaicas). Tal facies orgánica fue encontrada en las secciones Arroyo Columbita y Cantera San Carlos.

Facies BC. Esta facies es la más predominante en la Formación Cansona, se caracteriza por presentar contenidos de carbono orgánico que oscilan entre 1,19 hasta 11,97 %wt; IH de 496 mgHC/gTOC; IO muy bajos, desde 6 mgCO₂/gTOC, sin embargo, la materia orgánica predominante en esta facies se caracteriza por presentar predominio de MOA (Materia orgánica amorfa) no fluorescente y fitoclastos amorfizados (láminas E.8 a E.14); adicionalmente, el recobro de palinomorfos es casi nulo en estas muestras. La facies BC fue encontrada predominante en la sección Cantera Purgatorio y hacia la base de la sección Cantera San Carlos. Paleambientalmente, esta facies representa unas condiciones disódicas en un ambiente de depositación marino de plataforma donde el suministro de fitoclastos relativamente alto. De acuerdo con los parámetros geoquímicos, las rocas que contienen estas facies orgánicas, que son predominantemente shale carbonosos y lodolitas carbonosas cuya laminación es plano paralela a ondulosa, tienen un buen potencial para generar hidrocarburos, sin embargo, se espera obtener hidrocarburos gaseosos más que líquidos de estas rocas. Esta facies orgánica es la que representa la mayor prospectividad para generación de hidrocarburos en la Formación Cansona principalmente debido

a que se encuentra más ampliamente distribuida en la Formación y porque reúne las condiciones para generar hidrocarburos.

Facies AB. Esta primera facies representa la mejor calidad de la materia orgánica encontrada en la Formación Cansona. Tal facies fue identificada únicamente hacia la base de la sección Arroyo Columbita. Consiste de MOA (Materia orgánica amorfa) fluorescente, predominantemente (85%), con un aporte de fitoclastos muy bajo (8%) principalmente por opacos equidimensionales y translucidos amorfizados; el recobro de palinomorfos en esta facies indica un ambiente marino con base en la presencia de dinoflagelados y FTL (Forams Test Lining). La alta fluorescencia que presentan las partículas de MOA (Materia orgánica amorfa) indican un ambiente marino altamente reductor con buena preservación de materiales ricos en lípidos (Tyson, 1995). Esta facies tiene dentro de sus propiedades químicas, un IH de 717mgHC/gTOC, lo que se constituye como una excelente calidad, sin embargo, la litología con la que se encuentra asociada esta facies es de lodolita ligeramente arenosa, por lo que la materia orgánica no se concentró en estas rocas.

Facies C. Esta facies está gobernada por contenidos de carbono orgánico inferiores a 1% (0,52 a 0,85%wt); el IH varía de 100 a 148 mgHC/gTOC; mientras que los Índices de Oxígeno son muy bajos (no superan 35mgCO₂/gTOC). Por su parte, el análisis visual del kerógeno refleja un alto contenido de fitoclastos amorfizados principalmente, seguido en abundancia de materia orgánica amorfa no fluorescente (laminas E.8, E.9 y E.10). Esta facies fue encontrada en pequeños intervalos de El Clan y en un intervalo muy reducido de la sección Cantera El Purgatorio. En cuanto al ambiente de depositación que se le atribuye a esta facies, es marino de plataforma, donde el suministro de oxígeno es alto, la tasa de sedimentación es alta, muy probablemente el ambiente que se le asocia a esta facies es deltaico. El kerógeno esperado de esta facies es tipo III, por lo tanto, las

rocas pertenecientes a esta facies tienen potencial para generar gas, más que aceite.

Facies CD. Esta facies es la más proximal de las facies que fueron asociadas a la Formación Cansona, correspondiendo a un ambiente proximal. La facies CD fue encontrada en toda la sección Arroyo Peñitas y en la base de la Cantera El Clan, donde se caracteriza por presentar contenidos de TOC predominantemente inferiores a 1%, aunque hay algunas muestras que alcanzan hasta 1,69% (0,50 a 1,69%wt); los índices de Hidrógeno no superan 150mgHC/gTOC y los índices de Oxígeno son muy bajos en la Cantera El Clan (6 a 26mgCO₂/gTOC), mientras que en la sección Arroyo Peñitas son correspondientes con los IH (70 a 160mgCO₂/gTOC). El análisis visual del kerógeno de estas secciones muestra el más alto aporte de fitoclastos translucidos no bioestructurados en la Formación Cansona. la MOA (Materia orgánica amorfa) es escasa en ambas secciones; mientras que el recobro de palinomorfos es bastante alto en Arroyo Peñitas y prácticamente nulo en Cantera El Clan. Gran cantidad de palinomorfos marinos fueron encontrados en la sección Arroyo Peñitas, esto indica que esta facies fue depositada en un ambiente marino de plataforma interna donde la influencia de un aporte fluvial es muy marcado debido a la abundancia de fitoclastos translucidos y palinomorfos continentales. Esta facies representa kerógeno tipo III/IV, lo que indica que tiene potencial para generar gas.

De acuerdo con la identificación de los biomarcadores encontrados en los extractos presentes en las secciones, se puede establecer la comparación con las facies orgánicas definidas en el estudio de Jael Pacheco, (2011). La comparación se realiza con el fin de evaluar la correspondencia entre las facies orgánicas identificadas y los extractos caracterizados, a partir de parámetros geoquímicos empleados en la definición del tipo de materia orgánica y ambiente de depositación.

La comparación se realizará para la sección Arroyo Columbitas, Arroyo Peñitas, Cantera San Carlos, Cantera El Clan y Cantera El Purgatorio.

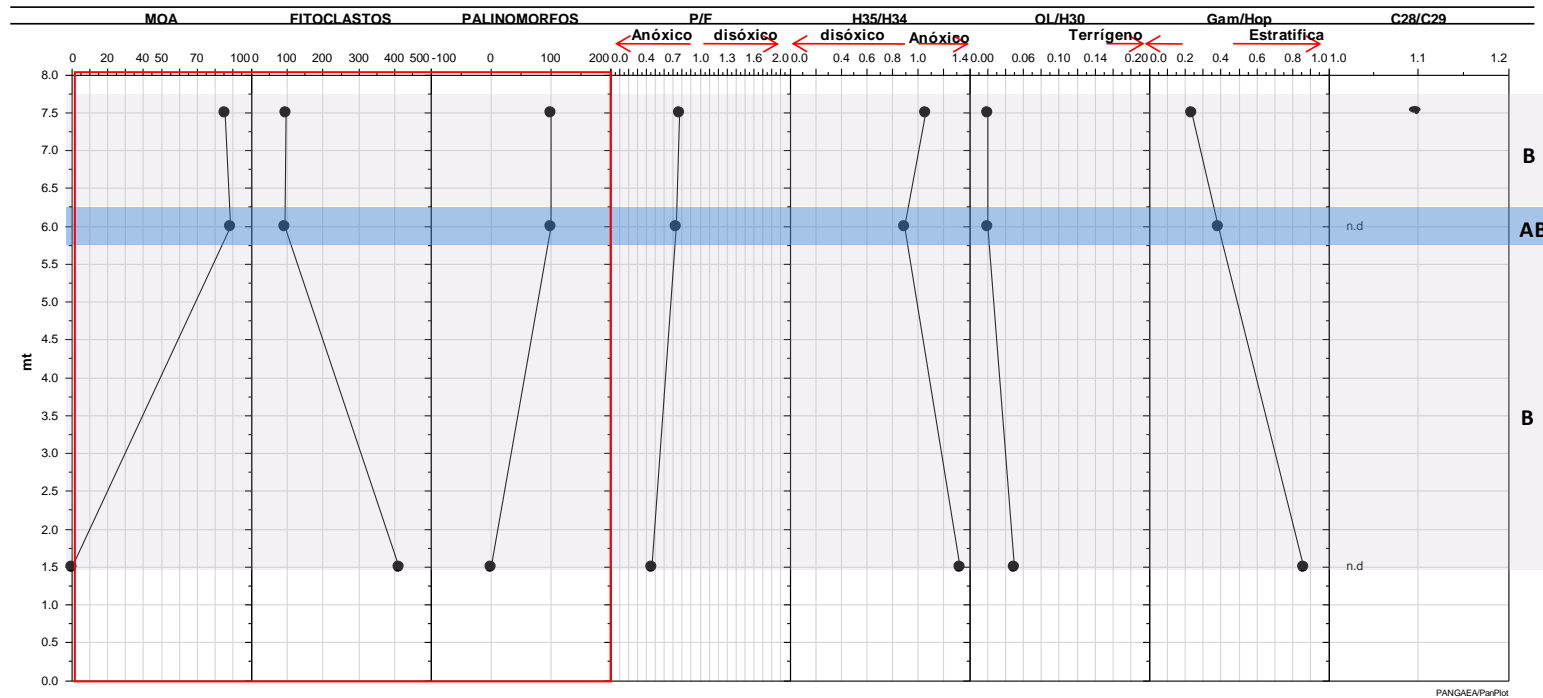
ARROYO COLUMBITAS

Para el caso de la sección Arroyo Columbitas la caracterización de los extractos, presento una clara correspondencia, con las características geoquímicas de la facies AB identificada por Jael Pacheco (2011), la cual consiste de MOA (Materia orgánica amorfa) fluorescente, predominantemente (85%); el recobro de palinomorfos en esta facies indica un ambiente marino con base en la presencia de dinoflagelados y FTL (Forams Test Lining). En tanto los biomarcadores de la fracción saturada, indicaron igualmente altas concentraciones del esterano regular C28, sobre el C27 y C29, lo cual es relacionado con el incremento en la diversificación del fitoplancton, incluyendo diatomeas, coccolithophores, y dinoflagelados en períodos del jurásico y cretácico (Peters y Moldowan *et al.*, 2005), de igual modo la fracción aromática se evidencio con base en la predominancia del Metilfenantreno 9MF, sobre el isómero 1-MF. La materia orgánica encontrada en las facies AB, es típica de un ambiente marino de plataforma de aguas tranquilas (Jael Pacheco, 2011). Del mismo modo los biomarcadores indicaron un ambiente marino, evidenciado en la relación de los hopanos H31/H30 (>0.25) y en los terpanos tricíclicos 26/25Tri, los cuales presentaron valores menores a la unidad. Las condiciones principalmente reductoras en la facies AB, concuerda con las condiciones redox anóxicas, evidenciado por el predominio del H35 sobre el H34 ($H35/H34= 0.9$ y 1.3), y por los bajos valores de la relación P/F (<1). Adicionalmente es importante destacar las altas concentraciones del gamacerano, el cual sugiere columna de agua estratificada (Sinninghe Damste *et al.*, 1995). De otra parte en la facies AB, el aporte de fitoclastos es muy bajo (8%), principalmente por opacos equidimensionales y translucidos amorfizados (Jael Pacheco, 2011), lo cual concuerda con el bajo aporte de materia orgánica de origen terrígeno, sugerido por las bajas a nulas cantidades del esterano regular C29. La fracción aromática

por su parte sugiere aporte de materia orgánica terrígena con base en la presencia de los trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 y Dimetilfenantrenos 2,6, 3,6 y 2,7.

Es importante señalar que además de la facies AB, Jael Pacheco (2011) identificó la facies B, la cual se diferencia de la primera por el IH, el cual es mayor en la facies AB. Sin embargo en este estudio de acuerdo a los parámetros geoquímicos no se encontró correspondencia con dicha facies. Adicionalmente se identificó en un pequeño intervalo de la facies BC, aunque no hubo correspondencia con las características de los biomarcadores analizados. (Ver figura 63)

Figura 63. Porcentajes de MOA, Fitoclastos, palinomorfos (Jael Pacheco, 2011), junto con los parámetros de los biomarcadores, Gam/hop, esteranos C28 -C29, las relaciones P/F y H35/H34, para la sección Arroyo Columbitas



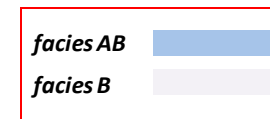
Clara correspondencia, con las características geoquímicas de la facies AB

EXTRACTOS

Predominio del esterano C28
 OI/Hop bajos a nulos (0.02 a 0.05)
 Condiciones de anóxia (P/F < 1) y
 H35/H34 (0.9 y 1.3)
Alto Gammacerano

FACIES ORGÁNICAS (Jael Pacheco (2011))

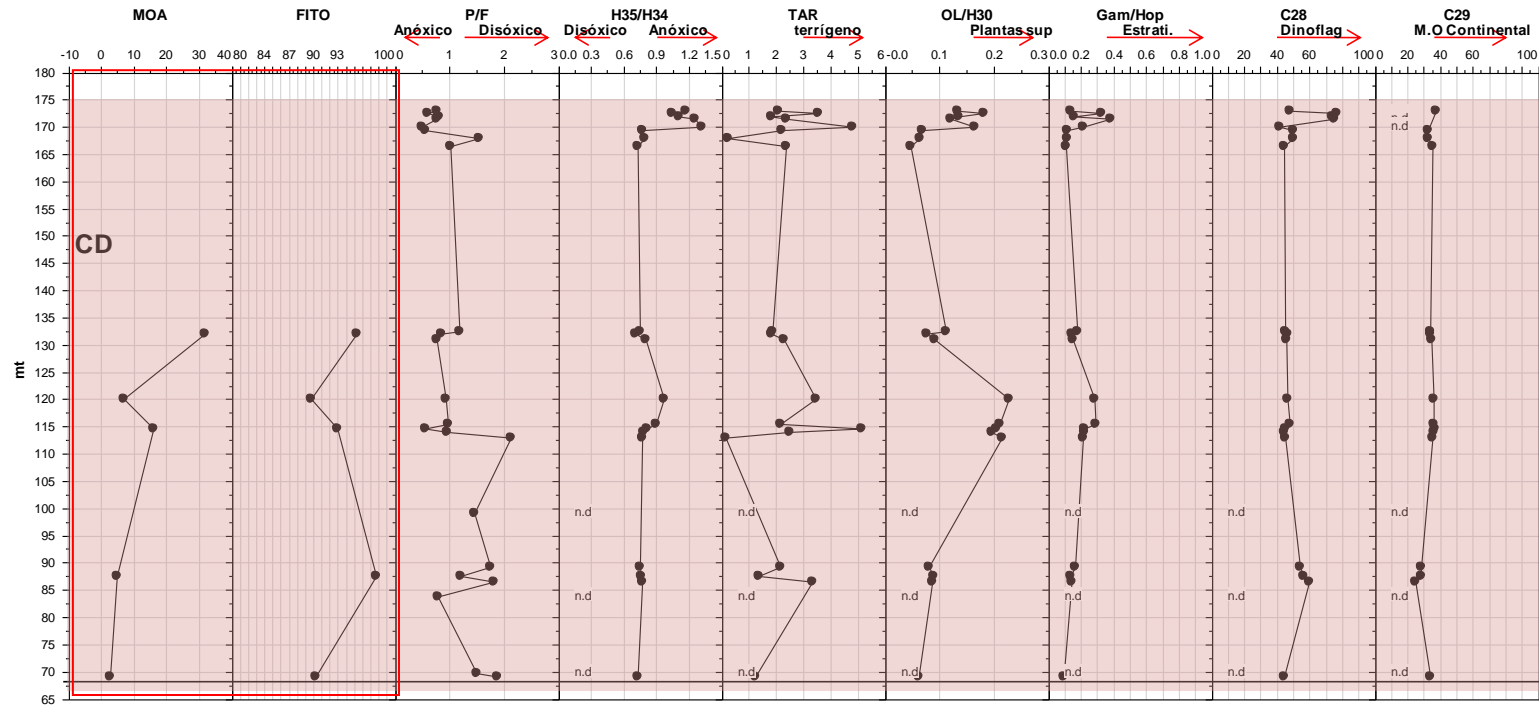
facies AB
facies B (mayor IH)
 M.OA fluorescente (85%)
 Muy bajo aporte de fitoclastos (8%)
 Ambiente marino (dinoflagelados y FTL)
 Alta fluorescencia. Ambiente plataforma externa de aguas muy tranquilas alta/reductor.



ARROYO PEÑITAS.

Para el caso de la sección Arroyo Peñitas la caracterización de los extractos, presento similitudes, con las características geoquímicas de la facies CD identificada por Jael Pacheco (2011), la materia orgánica predominante en esta facies se caracteriza por presentar, el más alto aporte de fitoclastos translucidos no bioestructurados en la Formación Cansona. la MOA (Materia orgánica amorfa) es escasa. lo que asociaría con los biomarcadores analizados, donde se evidencia un relativamente alto aporte de materia orgánica de origen terrígeno, sugerido en la relación Oleanano/Hopano la cual varía entre 0,06 a 0,22 (promedio 0.13). Con respecto a la fracción aromática, se evidencio con base en la presencia de los trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 y Dimetilfenantrenos 2,6, 3,6 y 2,7. De otra parte en dicha facies, gran cantidad de palinomorfos marinos fueron encontrados (Jael Pacheco, 2011), lo que relacionaría con los biomarcadores analizados, donde se evidencia aporte de materia orgánica marina, evidenciado por los Hopanos/Estéranos entre 0.3 a 0.6 (<4), indicaría depositación de materia orgánica marina con una mayor contribución de organismos plantónicos y/o algas, (Mello *et al.*, 1988, Peters *et al.*, 2005). En cuanto a la fracción aromática, se evidencio a partir de ligero predominio del Metilfenantreno 9MF, sobre el isómero 1MF. La depositación de dicha facies fue en un ambiente marino de plataforma interna donde la influencia de un aporte fluvial es muy marcado debido a la abundancia de fitoclastos translucidos y palinomorfos continentales (Jael Pacheco, 2011), dicha característica no es tan marcada en la caracterización realizada a las muestras de extractos de dicha sección, sin embargo existen similitudes en cuanto a que existe aporte terrígeno y marino en las muestras analizadas (Ver figura 64).

Figura 64. Porcentajes de MOA, Fitoclastos (Jael Pacheco, 2011), junto con los parámetros de los biomarcadores, esteranos P/F, H35/H34, esteranos C28-C29, TAR y OI/Hop de la sección Arroyo Peñitas



Algunas similitudes con las características geoquímicas de la facies CD.

EXTRACTOS

Predominio del esterano C28
Base = OI/Hop valores moderados (0.12 a 0.23)
Techo = OI/Hop valores bajos (0.06 a 0.09)
 Condiciones variables de oxidación (Pr/Ft, entre 0.56 y 1,87)
 Tope es mas anóxico

FIACIES ORGÁNICAS (Jael Pacheco (2011))

facies CD = alto aporte de fitoclastos translucidos no bioestructurados.
 Alto aporte de palinomorfos marinos
 Ambiente marino de plataforma interna, con influencia fluvial.

facies CD

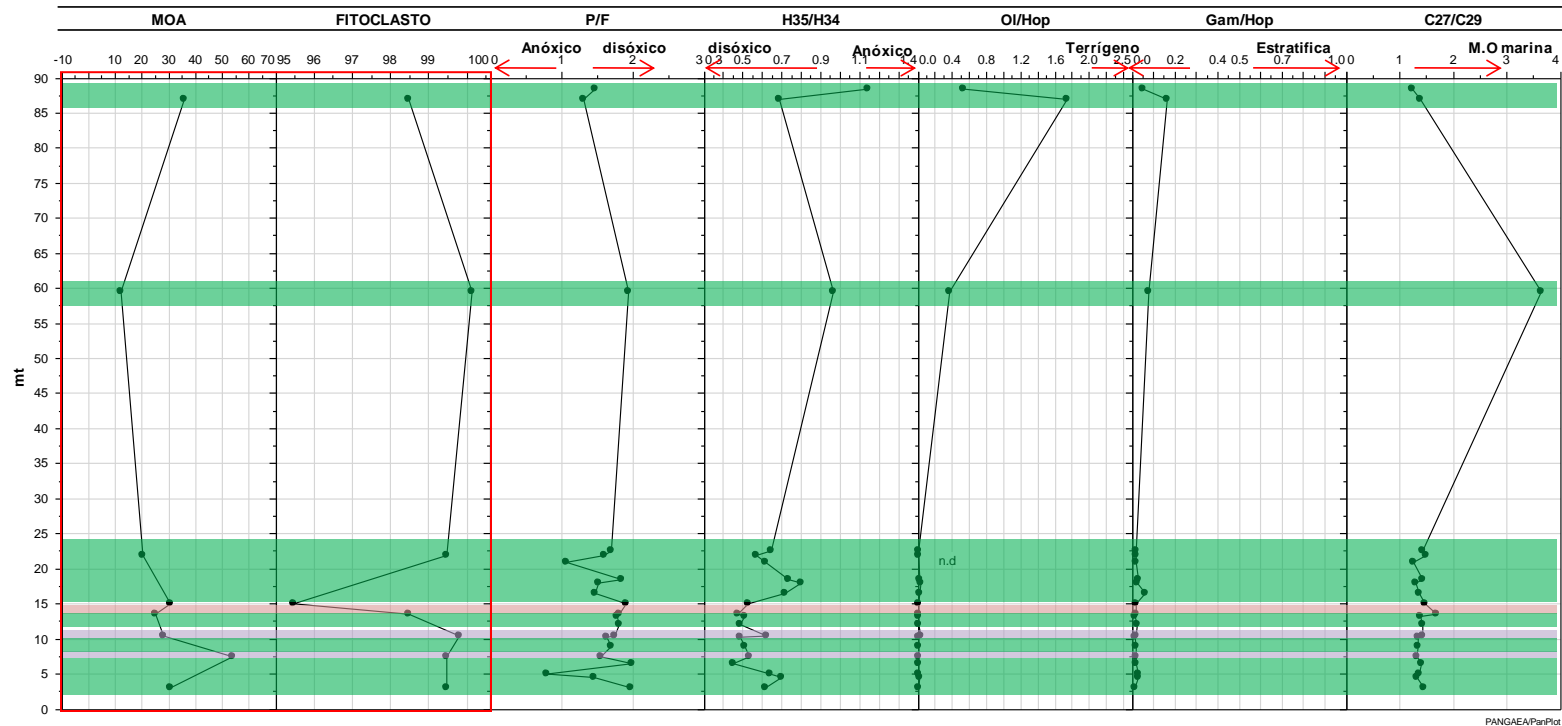
CANTERA SAN CARLOS.

Para el caso de la sección Cantera San Carlos la caracterización de los extractos, presento algunas similitudes y diferencias, con la facies BC identificada por Jael Pacheco (2011) esta facies se caracteriza por presentar predominio de MOA (Materia orgánica amorfa) no fluorescente y fitoclastos amorfizados, lo que no concuerda completamente con los biomarcadores analizados, donde se evidencia un predominio de materia orgánica marina, sin embargo existe aporte de materia orgánica terrígena pero es relativamente menor, evidenciado por las bajas concentraciones del índice del oleanano, donde la relación Oleanano/Hopano oscila entre 0,01 a 0,03 (en el tope aumenta a 0.53) y en el esterano C29 presente en bajas cantidades con respecto a los esteranos C27 y C28. En cuanto a la fracción aromática por su parte sugiere aporte de materia orgánica terrígena con base en la presencia de los trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 y Dimetilfenantrenos 2.6, 3,6 y 2,7. De otra parte en dicha facies, el recobro de palinomorfos es casi nulo en estas muestras (Jael Pacheco, 2011). lo cual no se asocia con el aporte relativamente alto de materia orgánica de origen marino, sugerido por la abundancia del esterano regular C27 sobre los C28 y C29, además por el valor de la relación Tr26/25 (<1), la relación Hopanos/Estéranos con un promedio de 2.95, (<4). Y en la relación de los hopanos H31/H30, la cual presento valores mayores a 0.25. En cuanto a la fracción aromática se evidencia a partir de la predominancia del isómero 9MF con respecto al compuesto metilfenantrenos 1-MF. Paleambientalmente, esta facies representa unas condiciones disóxicas en un ambiente de depositación marino de plataforma (Jael Pacheco, 2011). En cuanto al análisis de biomarcadores, indicaron que las condiciones redox en el ambiente de depositación varían entre anóxicas a disóxicas, evidenciado por la relación P/F, (entre 0.80 y 1.99) y en los hopanos extendidos, el H35 se presenta en similares concentraciones que el H34, (H35/H34, entre 0.69 y 0.80).

Es importante señalar dos cosas la primera, que además de la facies BC, Jael Pacheco identifico en pequeños intervalos la facies B, la cual no presento

asociación con las muestras de extractos analizados en dichos intervalos. La segunda, que los valores de las tres muestras localizadas hacia el tope de la sección presentaron concentraciones en los biomarcadores que indicarían un aumento en el aporte terrígeno en el ambiente de depositación, es decir un posible cambio facial y/o debido a procesos de biodegradación en superficie, (Ver figura 65).

Figura 65. Porcentajes de MOA, Fitoclastos (Jael Pacheco, 2011), junto con los parámetros de los biomarcadores, esteranos regulares C28 -C29, las relaciones P/F y TR19/23, de la sección Cantera San Carlos



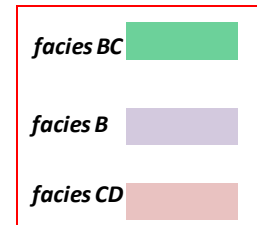
Algunas diferencias, con las características geoquímicas de la facies BC

EXTRACTOS

Predominio del esterano C27
Base= Ol/Hop bajos a nulos (0.01 a 0.03)
Techo= Ol/Hop moderados (0.37 a 0.53)
 Condiciones entre anóxicas a disóxicas (P/F 0.80 y 1.99)

FACIES ORGÁNICAS (Jael Pacheco (2011))

facies BC= predominio de M.OA no fluorescente y fitoclastos amorfizados
 Palinomorfos es nulo.
 Ambiente disóxicas marino plataforma, donde el suministro de fitoclastos es relativamente alto.



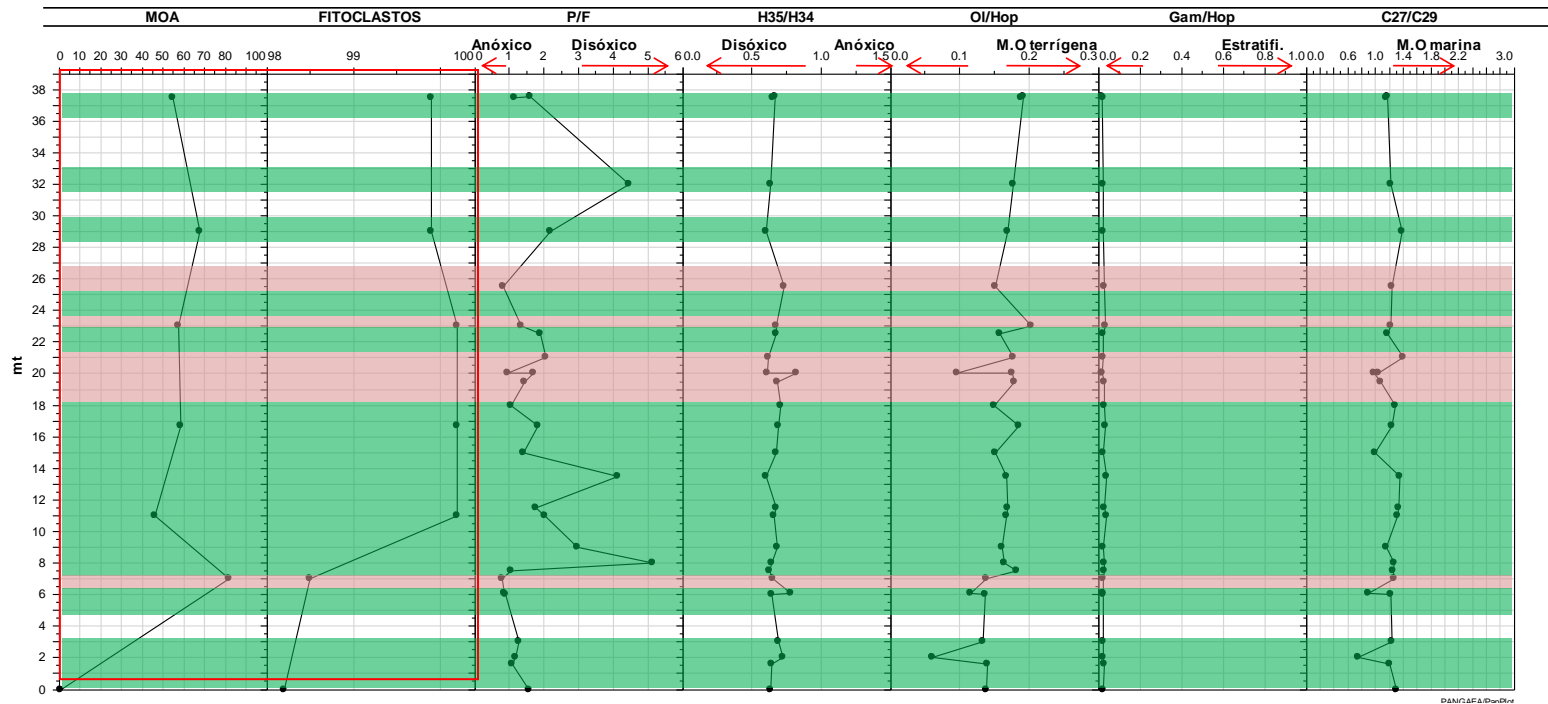
CANTERA EL PURGATORIO.

Para el caso de la sección Cantera El Purgatorio la caracterización de los extractos, presento algunas similitudes y diferencias, con la facies BC identificada por Jael Pacheco (2011), la materia orgánica predominante en esta facies se caracteriza por presentar predominio de MOA (Materia orgánica amorfa) no fluorescente y fitoclastos amorfizados, lo cual no concuerda completamente con los biomarcadores analizados, donde se evidencia un predominio de materia orgánica marina, sin embargo existe aporte de materia orgánica terrígena pero es moderada, evidenciado por las moderadas concentraciones del índice del oleanano, cuya relación Oleanano/Hopano oscila entre 0,12 a 0,20 y en las bajas concentraciones del esterano regular C29 con respecto al C28 y C27. En cuanto a la fracción aromática sugiere aporte de materia orgánica terrígena con base en la presencia de los trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 y Dimetilfenantrenos 2,6, 3,6 y 2,7. De otra parte en dicha facies, el recobro de palinomorfos es casi nulo en estas muestras (Jael Pacheco, 2011), lo cual se no asocia con el aporte relativamente alto de materia orgánica de origen marino, sugerido por la abundancia del esterano regular C27 sobre el C28 y C29, además por el valor de la relación $Tr_{26/25} (<1)$, la relación Hopanos/Estéranos con un promedio de 2.87, (<4), y en la relación de los hopanos H31/H30, la cual presento valores mayores a 0.25. Por su parte la fracción aromática evidencio dicho aporte a partir de la predominancia del isómero 9MF con respecto al isómero metilfenantrenos 1-MF. Paleambientalmente, esta facies representa unas condiciones disóxicas en un ambiente de depositación marino de plataforma (Jael Pacheco, 2011). En cuanto al análisis de biomarcadores, indicaron que las condiciones redox en el ambiente de depositación varían entre anóxicas a disóxicas, evidenciado por la relación P/F la cual presento un valor promedio en la sección de 1,79, es importante mencionar que en tres muestras los valores fueron $\gg 1$, dichas muestras son **CP2-C-8** (P/F=5.13), **CP2-C-13.5** (P/F=4.12) y **CP2-C-32** (P/F=4.45), estos valores se asocian a ambientes oxidantes. En los hopanos extendidos, el H35 se encuentra

ligeramente en menor concentración que el H34, (H35/H34, entre 0.63 y 0.83) (similares valores a Cantera San Carlos), lo que sugiere condiciones disóxicas.

Igualmente en la sección Cantera El Purgatorio, Jael Pacheco (2011), identifico un pequeño intervalo de la facies C, la cual presenta un alto contenido de fitoclastos amorfizados principalmente, seguido en abundancia de materia orgánica amorfa no fluorescente, lo anterior se asociaría con las muestras **CP2-C-16.7** (TAR=2.67), **CP2-C-18** (TAR= 2.73); **CP2-C-20** (TAR=3.68) y **CP2-C-25.5** (TAR= 3.43), las cuales presentaron los más altos valores del TAR (Terrígeno/Acuático), comúnmente asociado a un mayor aporte de material terrígeno sobre el marino, ya que los valores en las demás muestras oscilaron entre 0.28 a 1,60. En cuanto al ambiente de depositación que se le atribuye a esta facies, es marino de plataforma, donde el suministro de oxígeno es alto, la tasa de sedimentación es alta, muy probablemente el ambiente que se le asocia a esta facies es deltaico (Jael Pacheco, 2011). Por su parte la relación P/F, como se indico anteriormente presento valores altos ($P/F \gg 1$) en las muestra **CP2-C-8** (P/F= 5.1); **CP2-C-32** (P/F= 4.4); y **CP2-C-13.5** (P/F= 4.1), reflejando el aumento del contenido de oxígeno en el ambiente de depositación. Sin embargo dichas muestras coinciden con la baja definición observada en sus compuestos, señalado anteriormente, y por ello se hacen poco confiables dichos valores. (Ver figura 66).

Figura 66. Porcentajes de MOA, Fitoclastos (Jael Pacheco, 2011), junto con los parámetros de los biomarcadores, esteranos P/F, H35/H34, H31/H30, TAR y OI/Hop de la sección Cantera El Purgatorio



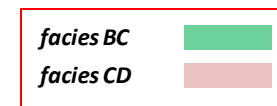
Algunas diferencias, con las características geoquímicas de la facies BC

EXTRACTOS

Predominio del esterano C27
 OI/Hop bajos a moderados (0.06 a 0.20)
 Condiciones variables de oxidadad, anóxicas a
 disóxicas (P/F 0.81 a 2,20)

FACIES ORGÁNICAS (Jael Pacheco (2011))

facies BC = predominio de M.OA no
 fluorescente y fitoclastos amorzizados
 Palinomorfos es nulo.
 Ambiente disóxico marino plataforma, donde
 el suministro de fitoclastos es relativamente
 alto.

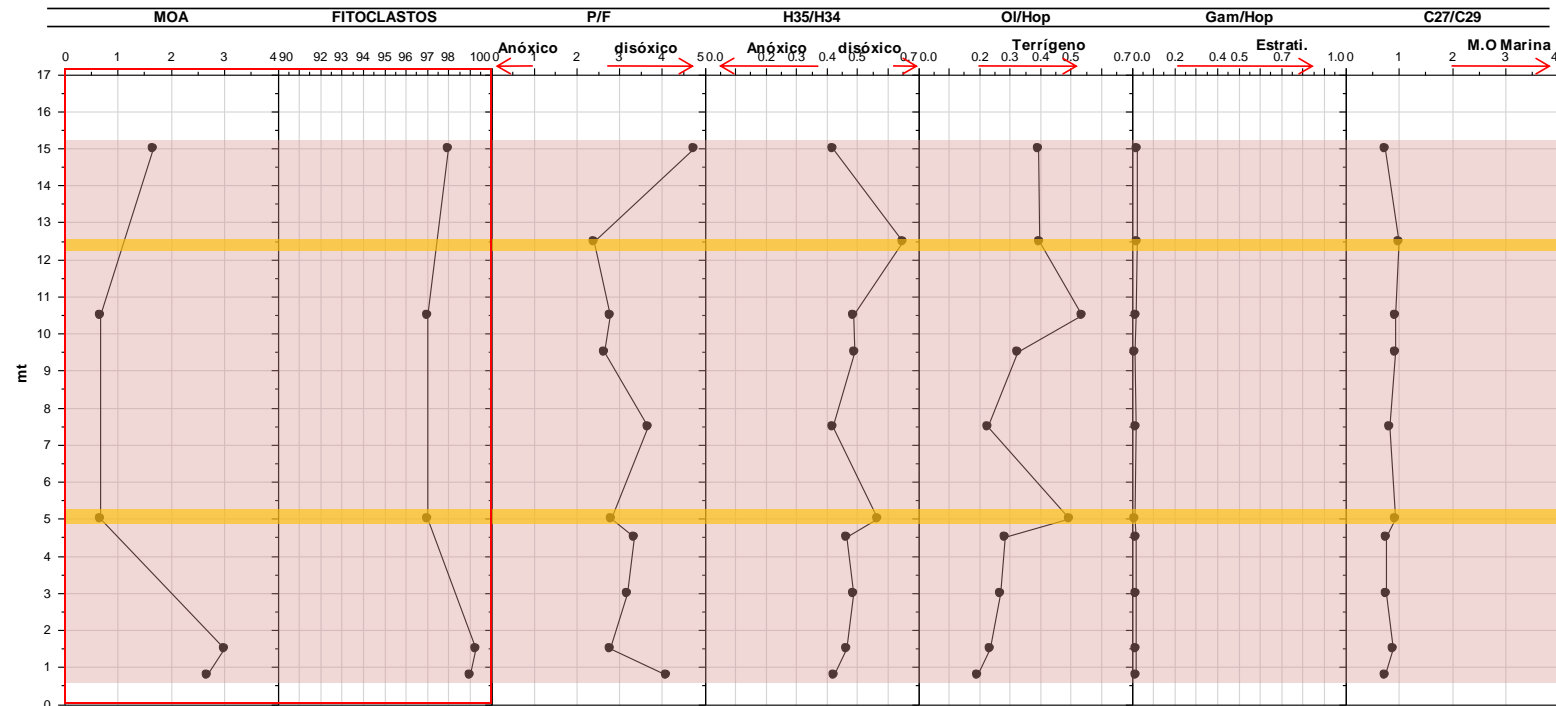


CANTERA EL CLAN.

Para el caso de la sección Cantera El Clan la caracterización de los extractos, presento una clara correspondencia, con las características geoquímicas de la facies CD identificada por Jael Pacheco (2011 muestra el más alto aporte de fitoclastos translucidos no bioestructurados en la Formación Cansona, de acuerdo a los parámetros geoquímicos en los biomarcadores, existe un predominio de materia orgánica terrígena, evidenciado en la distribución de los esteranos regulares, donde el esterano C29 se encuentra ligeramente en mayor proporción, sugiriendo aporte de plantas superiores (Peters y Moldowan, 1993; Hunt, 1999). Adicionalmente se destaca el compuesto oleanano, el cual presenta los valores más altos en la Formación Cansona, indicando aporte de plantas superiores (Ekweozor *et al.*, 1988; Ekweozor y Telnaes, 1990), es importante señalar que dichos valores son los más altos encontrados en las secciones analizadas, donde la relación Oleanano/Hopano, estuvo entre 0.2 a 0.54. Con respecto a la fracción aromática, se evidencia con base en la presencia de los trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 y Dimetilfenantrenos 2,6, 3,6 y 2,7, estos últimos se presentan ligeramente en mayor proporción con relación a las demás secciones. De otra parte en dicha facies, el recobro de palinomorfos es casi nulo en estas muestras (Jael Pacheco, 2011), lo cual concuerda con el bajo aporte de materia orgánica marina, evidenciado en la relación Hopanos/Estéranos la cual presento valores entre 3.08 a 6.19, valores (<4) indicarían depositación de materia orgánica marina con una mayor contribución de organismos plantónicos y/o algas, (Mello *et al.*, 1988, Peters *et al.*, 2005). En cuanto a la fracción aromática, se evidencio a partir de ligero predominio del Metilfenantreno 9MF, sobre el isómero 1-MF. Esta facies representa un ambiente marino de plataforma interna donde la influencia de un aporte fluvial es muy marcado debido a la abundancia de fitoclastos translucidos y palinomorfos continentales alto (Jael Pacheco, 2011). Con lo que se relacionaría en el análisis de biomarcadores, los cuales indicaron condiciones redox óxicas en el ambiente de depositación, evidenciado por los altos valores de la relación P/F ($>>1$) y en la relación H35/H34 (0.42 a 0.57).

Es importante señalar que además de la facies CD, Jael Pacheco (2011), encontró en pequeños intervalos la facies C, la cual no presentó asociación importante con las características geoquímicas de los biomarcadores analizados en dicha sección. (Ver figura 67)

Figura 67. Porcentajes de MOA, Fitoclastos (Jael Pacheco, 2011), junto con los parámetros de los biomarcadores, esteranos P/F, H35/H34, esteranos C27-C29, TAR y OI/Hop de la sección Cantera El Clan



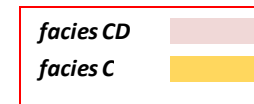
Clara correspondencia con las características geoquímicas de la facies CD

EXTRACTOS

Predominio del esterano C29
 OI/Hop valores moderados a altos (0.24 a 0.54)
 Condiciones altas de oxidación (Pr/Ft, entre 2,81 a 4,73)

FACIES ORGÁNICAS (Jael Pacheco (2011))

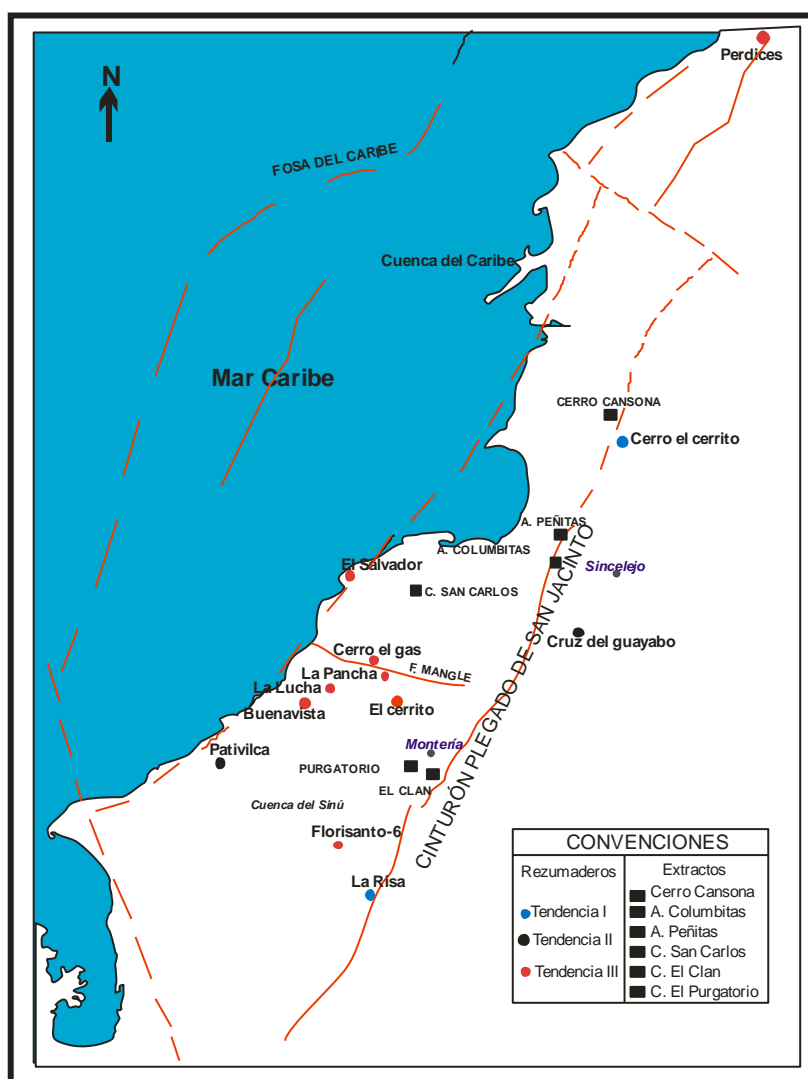
*facies CD Y C = alto aporte de fitoclastos traslucidos no bioestructurados.
 Nulo aporte de palinomorfos marinos
 Ambiente marino de plataforma interna, con influencia fluvial.*



9. CORRELACIÓN ENTRE LAS MANIFESTACIONES DE ACEITE DEL SECTOR Y EXTRACTOS DE LAS FORMACION CANSONA

Para realizar la correlación en este trabajo, fueron seleccionadas 91 muestras de extractos de las seis secciones estratigráficas de la Formación Cansona (caracterizadas en párrafos anteriores), junto con 17 rezumaderos ubicados a lo largo de toda la cuenca Sinú San Jacinto (ver figura 68).

Figura 68. Mapa de localización de las manifestaciones de hidrocarburos (rezumaderos y/o crudos de pozos) en la cuenca Sinú San Jacinto.



Fuente: modificado de Ecopetrol.ICP, informe Evaluación Potencial Petrolífero Sinú-Urabá. (1999)

La correlación geoquímica, entre los extractos de la Formación Cansona y los crudos (rezumaderos y/o pozos) del área, es evaluada en primer lugar, a partir de los perfiles cromatográficos, en un análisis cualitativo, donde se analizan las distribuciones y abundancias en cada uno de los compuestos correspondientes a las fracciones saturada y aromática. De igual modo se realiza un análisis cuantitativo con base en las relaciones de los principales biomarcadores y representándolos en gráficos x/y , y por último a través de un análisis estadístico multivariable (clúster), donde permite agrupar de acuerdo a las características geoquímicas semejantes, tales como el tipo de materia orgánica y ambiente de depositación, entre los crudos (rezumaderos y/o pozos) de la cuenca y los extractos de las seis secciones estratigráficas de la Formación Cansona. Todo esto con el fin de llegar a determinar el grado de afinidad genética existente, objetivo del presente estudio.

A continuación se describirá las características geoquímicas más importantes de cada uno de las manifestaciones de crudos (rezumaderos y/o pozos) del área, la caracterización de éstos es basada en el último informe de ICP-ECOPETROL en los años 2008-2009. Este trabajo agrupa a dichos crudos (rezumaderos y/o pozos) de la cuenca Sinú-San Jacinto a partir de los parámetros físico-químicos, biomarcadores saturados, aromáticos y la composición isotópica de carbono. Para la elaboración de este estudio, se consultó la data de dicho informe y se analizó en conjunto los diferentes parámetros geoquímicos, permitiendo con ello establecer, la existencia de tres tendencias principales que agrupan a los respectivos crudos (rezumaderos y/o pozos) del área.

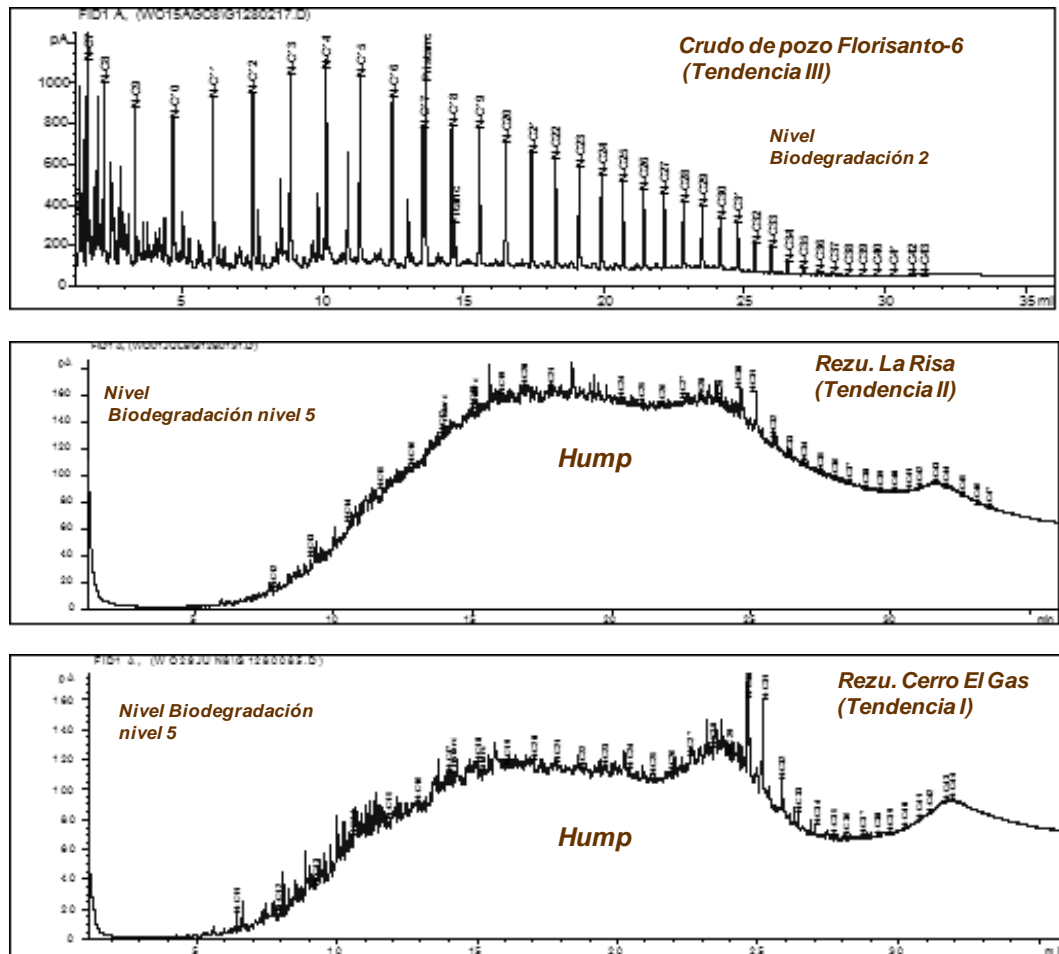
La mayoría de los crudos (rezumaderos y/o pozos), presentaron varios niveles de biodegradación (nivel 3-7 de biodegradación, Peters *et al.*, 2005), (ver tabla 25). En la mayoría de los cromatogramas Whole oil, se presenta una remoción total de los n-e isoalcanos e isoprenoides, con una línea base levantada y UCM

de forma bimodal, con excepción en los crudos de los pozos Florisanto-6, Perdices West y en el rezumadero El Tesoro (ver figura 69). En cuanto a la presencia y distribución de los isoprenoides pristano y fitano, en la mayoría de los crudos (rezumaderos y/o pozos) analizados, el de mayor concentración fue el isoprenoide pristano con respecto al fitano ($P>F$), sin embargo en los rezumaderos Pativilca, El Salvador y La Risa, se presenta de forma contraria siendo el de mayor proporción el isoprenoide fitano ($P<F$).

Tabla 25. 17 manifestaciones de aceite (rezumaderos y/o crudos de pozos) en la cuenca Sinú San Jacinto y las tendencias (I, II y III) a las cuales pertenecen. Los Niveles de biodegradación es de acuerdo a Peters *et al.*, 2005.

Tendencia	Rezumaderos/crudos	biodegradación
I	El Tesoro	3
	Cerro El Cerrito	3
	La Risa	5
II	Pativilca	5
	Cruz del Guayabo	4
	Cienaguita	6
	Guáimaro	6
	Finca El Rubí	6
	La Pancha	6
III	Perdices	2
	El Cerrito	4
	Macayepo	4
	La Lucha	4
	El Salvador	3
	Cerro El Gas	5
	Buenavista	4
	Florisanto-6	3

Figura 69. Cromatogramas de Whole oil de tres rezumaderos, Niveles de biodegradación (nivel 2-6 en escala de nivel de biodegradación, Peters *et al.*, 2005)



Tendencia I.

Lo conforman los rezumaderos Cerro El Cerrito, La Risa, y El Tesoro, estos fueron originados a partir de materia orgánica marina. En esta tendencia, los rezumaderos presentaron en la fracción saturada, un predominio de los terpanos tricíclicos en especial el compuesto TR23 (19/23Tri entre 0.02 a 0.2), en los hopanos, la relación H29/H30 fue entre 0.57 a 0.71, la distribución en los homohopanos indica que las condiciones redox fueron de subóxicas a anóxicas (H35/H34 entre 0.51 a 0.88). El índice de gammacerano, presentó bajas concentraciones, como lo indica la relación gammacerano/hopano C30, de 0.06 y 0.08, igualmente presentó bajos valores el compuesto oleanano, con una relación Oleanano/Hopano C30 que oscila entre 0.05 a 0.27. De otro lado, la relación Diasteranos/Esteranos en todos es menor a la unidad, adicionalmente

se observa en los esteranos regulares el predominio del compuesto C27 sobre C28 y C29. Y en cuanto a la madurez termal, la mayoría de estos crudos, mostraron que han alcanzado el equilibrio térmico, los estereoisómeros “S” son mayores a los “R”, Igualmente los moretanos M29 y M30 se presentan en relativamente bajas proporciones, con respecto a los hopanos, y la relación Moretano/Hop varía entre 0.01 a 0.24. (ver figura 70).

Es importante aclarar que los rezumaderos pertenecientes a esta tendencia se correlacionan con el grupo I, clasificado en el reporte interno mencionado en párrafos anteriores, sin embargo se hicieron unos ajustes, ya que se observaron ciertas discrepancias principalmente con el rezumadero EL Cerrito, el cual presenta características geoquímicas que lo hace correlacionarse con la tendencia III, dicha discrepancia se evidencia en especial, en el ion m/z 191, donde el compuesto oleanano está presente en concentraciones relativamente altas, siendo esto característico de la tendencia III, y asociado a aporte de materia orgánica terrígena, contrario ocurre con los demás rezumaderos de la tendencia I, donde este compuesto está presente en concentraciones relativamente bajas a casi nulas.

Tendencia II.

En esta tendencia se agrupan los rezumaderos Cienaguita, Guáimaro, Finca El Rubí, La Pancha, Cruz del guayabo y Pativilca, los cuales fueron clasificados con el más alto grado de biodegradación (6 en escala de nivel de biodegradación, Peters *et al.*, 2005), ya que presentan parcialmente removidos los hopanos extendidos, los esteranos regulares y los diasteranos, igualmente en la fracción aromática los biomarcadores están en su mayoría severamente afectados por la biodegradación. Dentro de este grupo de rezumaderos, fueron seleccionados, para este estudio, los dos últimos correspondientes a Cruz del Guayabo y Pativilca, ya que prestan un menor grado de biodegradación (4 y 6 respectivamente) comparado con los demás rezumaderos. (ver figura 70).

Tendencia III.

Esta tendencia lo conforman los rezumaderos, Cerro el gas, La Lucha, Macayepo, El Salvador, Buenavista, El Cerrito y los crudos de los pozos, Perdices West, y Florisanto-6, estos últimos no son considerados pozos de producción, sin embargo se ha alcanzado a recuperar crudo.

Los rezumaderos presentaron en la fracción saturada, un predominio de los compuestos terpanos tricíclicos y hopanos, el TR23, se presenta en menor proporción (comparado con la tendencia I), la relación 19/23Tri oscila entre 0.18 a 0.21, en los hopanos, la relación H29/H30 estuvo entre 0.38 a 0.58 la distribución en los homohopanos indica que las condiciones redox fueron de subóxicas a anóxicas ($H_{35} > H_{34}$), con una relación H_{35}/H_{34} entre 0.38 a 0.67. El índice de gammacerano, presentó bajas concentraciones, como lo indica la relación gammacerano/hopano C30, entre 0.01 a 0.06. Es importante resaltar las altas concentraciones del compuesto oleanano en todos los crudos de esta tendencia, con una relación Oleanano/Hopano-C30 que varía entre 0.52 a 0,93. De otro lado, la relación Diasteranos/Esteranos en todos fue cercana y superior a la unidad (entre 0.7 a 1.32), adicionalmente se presentan dos predominios en la distribución de los esteranos, la primera es de la forma $C_{27} < C_{29}$ y la segunda es $C_{27} > C_{29}$, indicando ambos aportes de materia orgánica (terrágena y marina algal). En cuanto a la madurez, los valores estuvieron variables, muy posiblemente por el nivel de biodegradación, reflejado en el Ro equivalente, entre 0.6 a 0.9%, calculado en función del C29 esteranos, según la fórmula ($C_{29\alpha}$ esteranos $[(20S/20R)/2]+0,35$) propuesta por Sofer (1988), donde la distribución de los epímeros dominada por la forma "aaaR" sobre la "abbS", siendo "R" la forma biológica (aaaR > abbR > aaaS > abbS). El Ro utilizado en la fórmula propuesta por Radke (1982) a partir del Metilfenantreno (MPI), encontrándose valores entre 0.8 a 1.8 %, el cual está influenciada muy posiblemente por el tipo de materia orgánica, como se vio en el análisis de los extractos de la Fm Cansona, anteriormente descrito (ver figura 70).

Figura 70. Fragmentogramas de los iones 191, 217, 218 y 259 de la fracción saturada, pertenecientes a las tres tendencias (I, II y III)

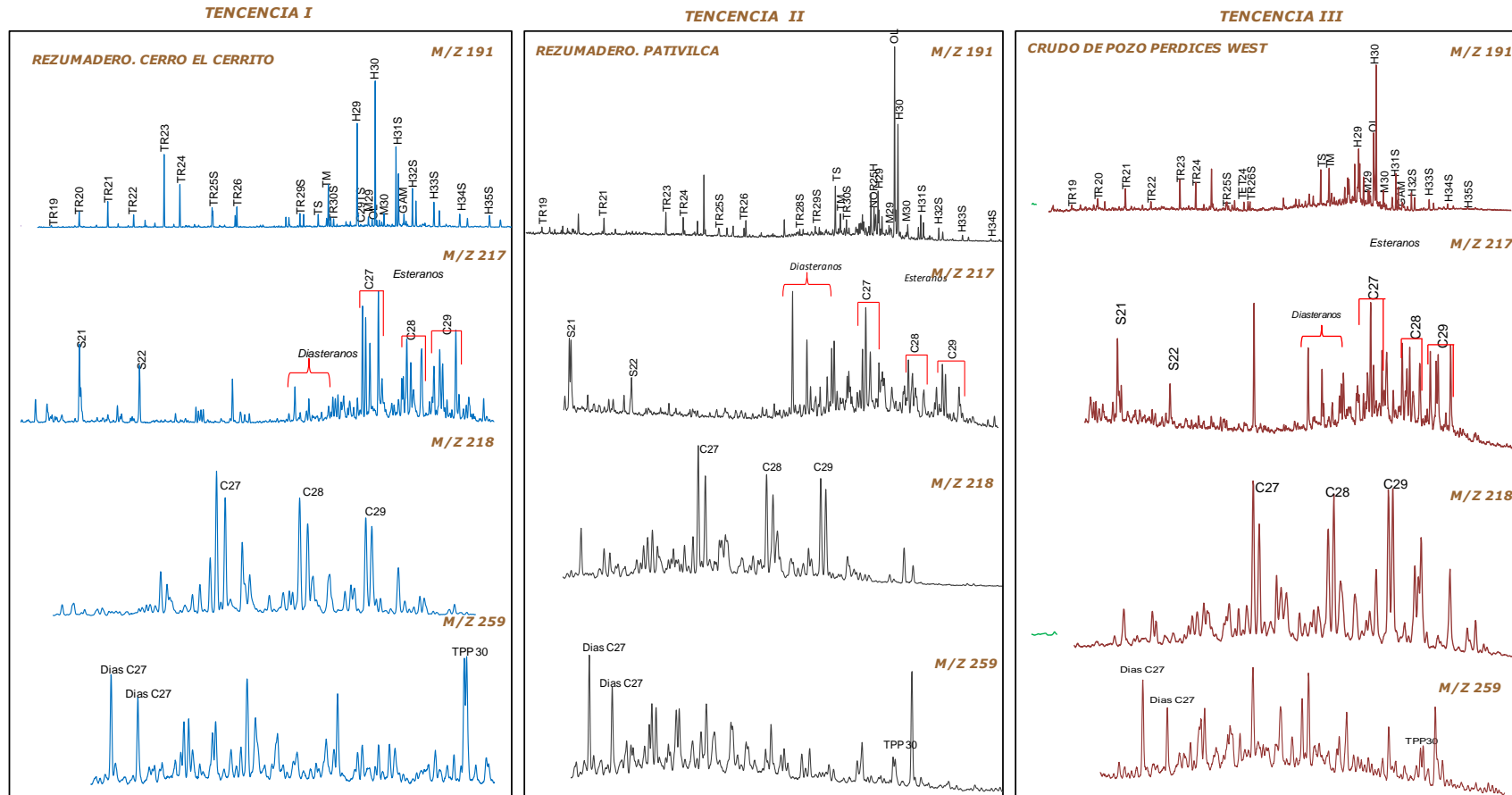
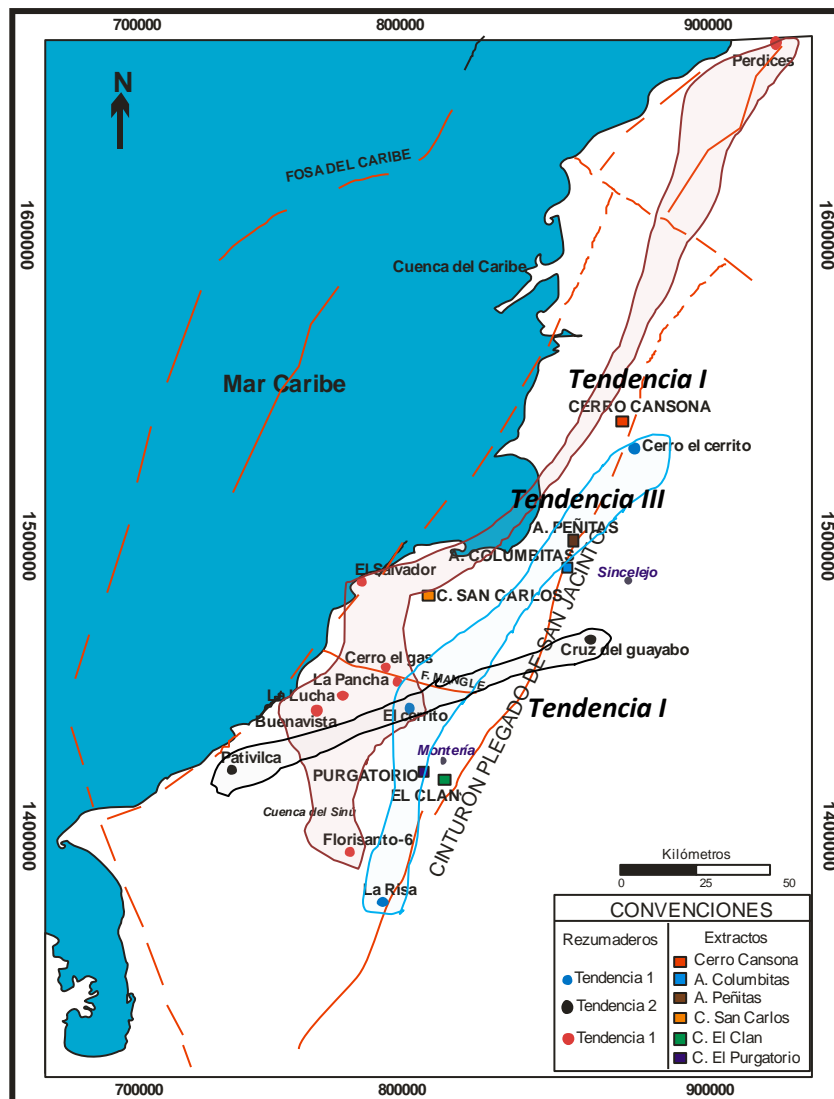
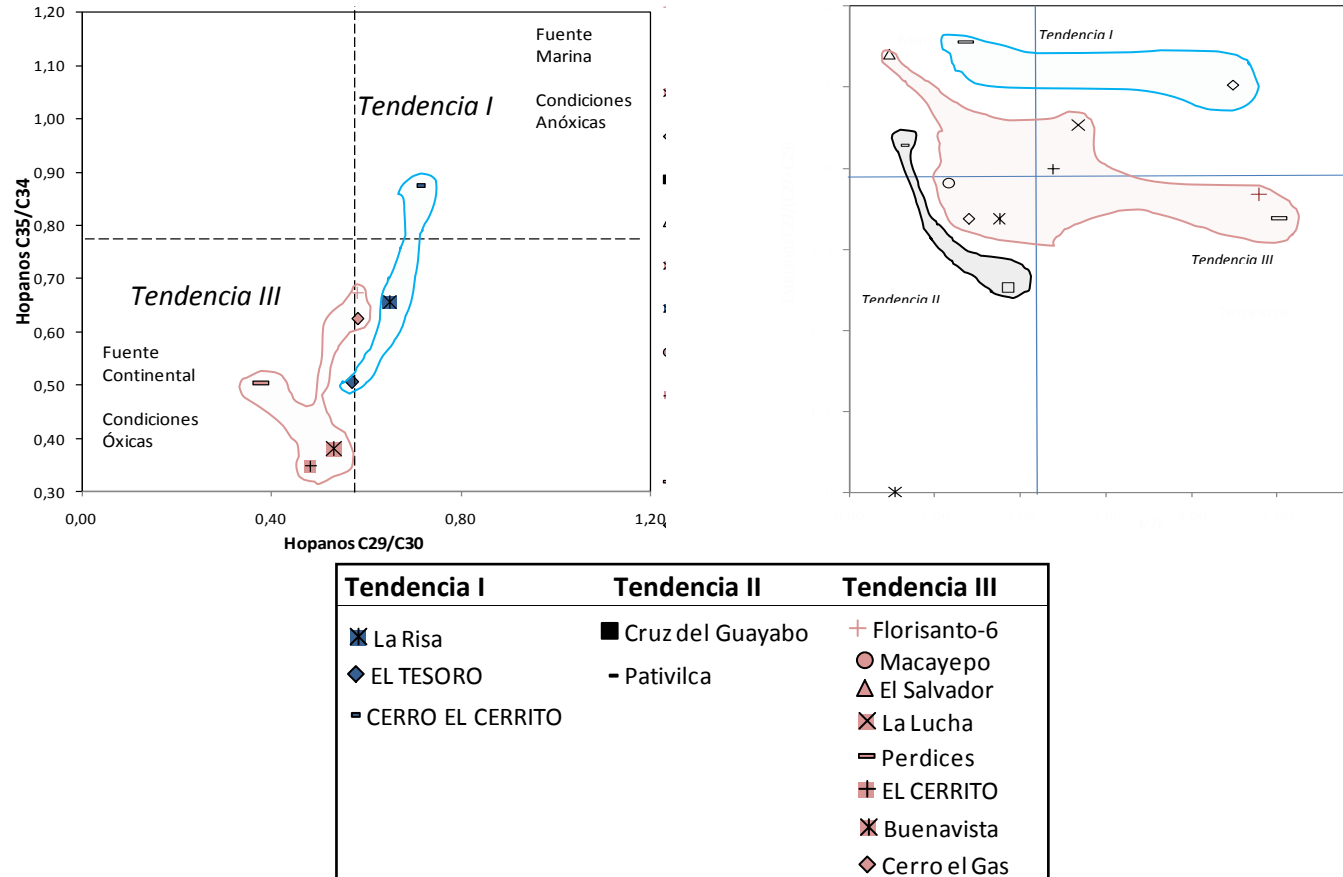


Figura 71. Mapa de localización de las manifestaciones de hidrocarburos (rezumaderos y/o crudos de pozos), y a las tendencias (I, II y III).



Fuente: modificado de Ecopetrol.ICP, informe Evaluación Potencial Petrolífero Sinú-Urabá. (1999)

Figura 72. Graficas hopanos C35/C34 VS hopanos C29/C30 y Esteranos C27/(C27/C29) VS P/F, estas graficas muestran las 3 tendencias (I, II y III).



9.1 ANÁLISIS DE LOS FRAGMENTOGRAMAS DE LOS CRUDOS Y EXTRACTOS DE LA FORMACIÓN CANSONA.

CANTERA EL CLAN

Comparando los fragmentogramas del ion 191, correspondientes a las diez (10) muestras de la sección El Clan, y los crudos (rezumaderos y/o pozos) del sector, se observaron semejanzas con la tendencia III, dentro del cual se observa una mayor correspondencia, con los crudos de los pozos Perdices west y Florisanto-6, mientras que los rezumaderos Cerro El Gas y Buenavista se observan algunas semejanzas con menor grado. Las características geoquímicas en común se describen a continuación tanto en la fracción saturada como en la aromática.

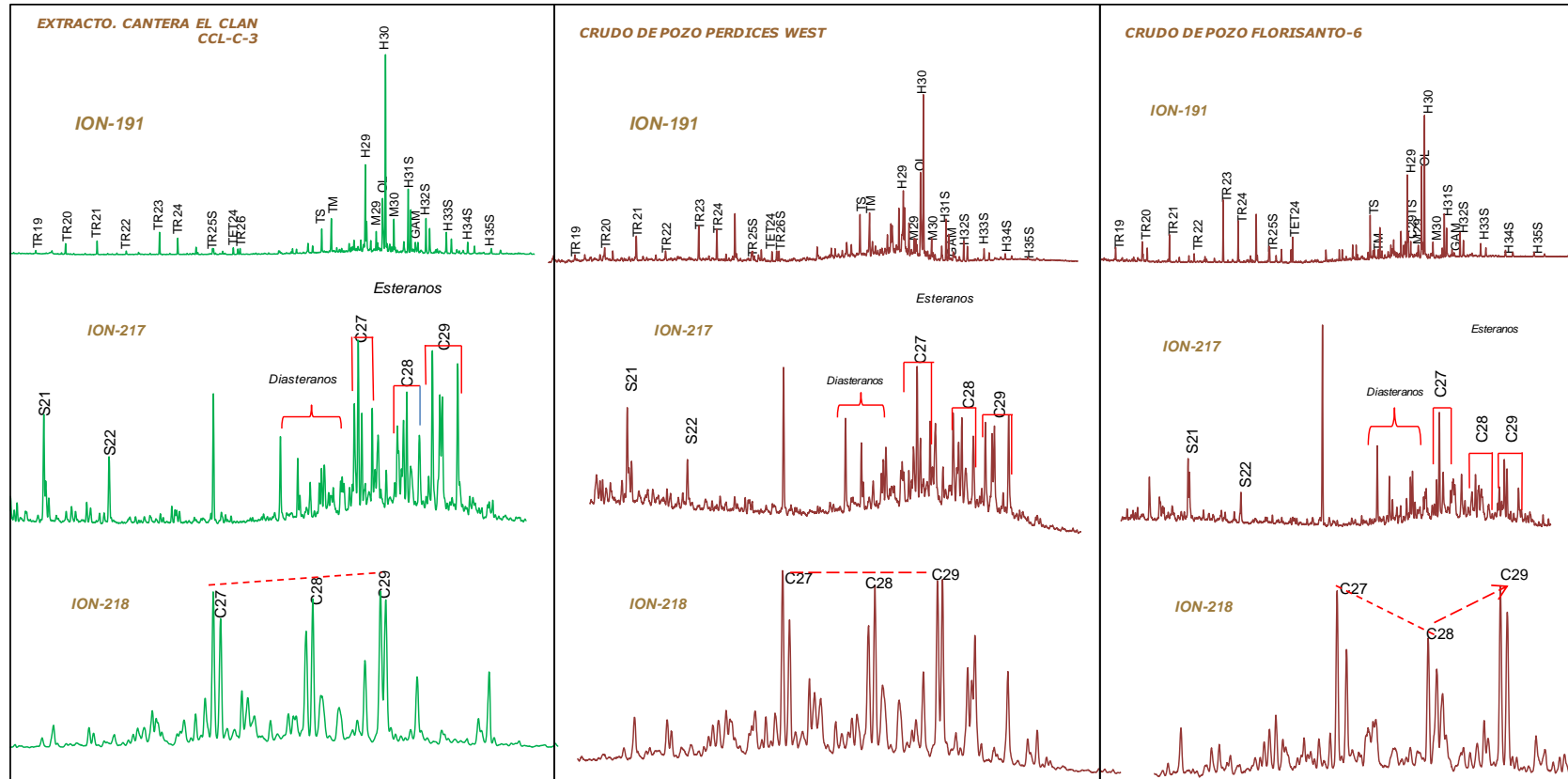
Fracción Saturada:

En el caso del ion m/z 191, se observa a los terpanos tricíclicos y los hopanos en moderadas proporciones, donde predomina ligeramente el terpano tricíclico TR23, donde la relación $19/23_{tri}$, estuvo entre 0,06 a 0,21 en los rezumaderos de la tendencia III, y oscilo entre 0,03 a 0,15 en los extractos de esta sección. En cuanto al Terpano tetracíclico TT24, se presenta en proporciones similares ya que en la relación $TT24/TR26$, en las muestras analizadas en la sección El Clan oscilo entre 0.41 a 0.78, y en las muestras de los crudos correspondientes a la tendencia III, varió entre 0.49 y 0.60. En los hopanos, la relación $H29/H30$ estuvo entre 0.43 a 0.49 en El Clan y en los rezumaderos de la tendencia III entre 0.38 a 0.58. En los homohopanos la relación $H35/H34$, oscila entre 0.42 a 0.65 en los crudos del sector (tendencia III) y para los extractos del Clan el valor varía entre 0.38 a 0.67. Se observa de manera de manera especial las altas concentraciones del compuesto oleanano, tanto en los extractos de la Cantera El Clan (Oleanano/Hopano entre 0.20 a 0.54) como en todos los crudos de la tendencia III (Oleanano/Hopano entre 0.52 a 0.78), siendo este considerado por varios autores como indicador de aporte de plantas superiores. De igual modo sobresale tanto en los crudos de la tendencia III como en todos los extractos de la Cantera El Clan, la concentración del compuesto

gammacerano en proporciones muy bajas, evidenciado en la relación Gam/Hop30, cercana a 0.02 en las muestras del Clan y un promedio de 0.04 en los crudos de la tendencia III.

En cuanto al ion m/z 217 (Ver figura 73), los diasteranos están en menor proporción con respecto a los esteranos, tanto en los crudos del sector pertenecientes a la tendencia III, como en los extractos correspondientes a la sección El Clan, en el ion 218 se observa en las muestras del Clan, la distribución de los esteranos regulares de la forma C27<C29, característico de aporte de materia orgánica terrígena. Por su parte los rezumaderos de la tendencia III, presentan ambas distribuciones, donde el C27<C29 y C27>C29. Los crudos del sector que presentaron la primera distribución (C27<C29), similar a la tendencia que presenta las muestras del Clan, fueron Buenavista, Perdices west y Florisanto-6. En la figura 73 se muestra la comparación de los fragmentogramas del ion 191, correspondientes a la muestra CCL-C-3 representativa de la sección Cantera El Clan y los rezumaderos, Buenavista y Cerro El Gas, junto con los crudos de los pozos Perdices west, y Florisanto-6, estos dos últimos como se menciona anteriormente presentan mayores semejanzas, lo que los hace tener una mejor correspondencia con la sección Cantera El Clan.

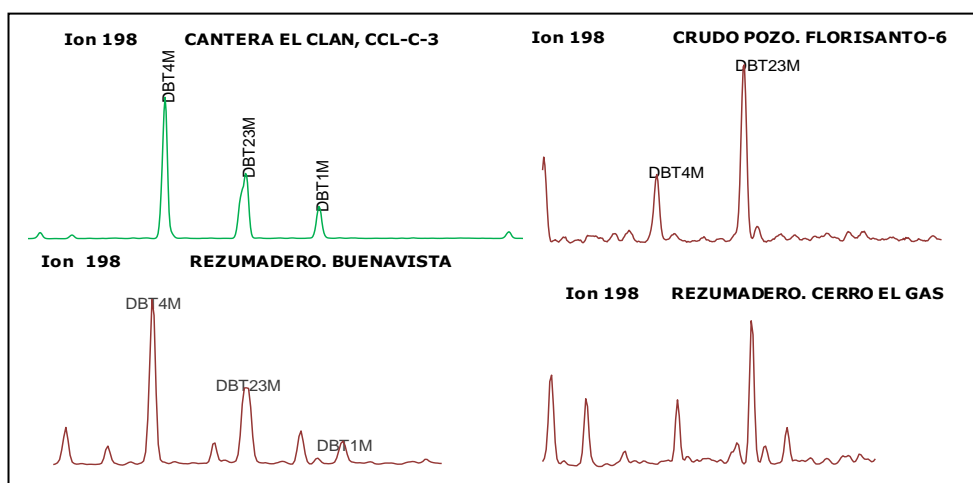
Figura 73. Comparación de los Fragmentogramas de los iones 191, 217y 218, de la fracción saturada, pertenecientes a la tendencia III (Rosado) y la muestra representativa CCL-C-3 (verde) de la Cantera El Clan. Se muestran claras semejanzas con el crudo de pozo Perdices West.



Fracción Aromática:

se observa en la figura 74, la comparación de los Metildibenzotiofenos presentes en el ion m/z 198 de la muestra representativa de Cantera El Clan CCL-C-3, junto con los rezumaderos Buenavista y Cerro El Gas, además del crudo del pozo Florisanto-6, es importante señalar que el crudo del pozo Perdices West, presenta en la mayoría de los iones de la fracción aromática una baja abundancia de los compuestos, posiblemente debido al grado de biodegradación, con lo cual no fue posible la comparación en dicha fracción. En dicha figura, la muestra CCL-C-3 correspondiente a Cantera El Clan, presenta un patrón de distribución de acuerdo a su abundancia de la forma 4-MDBT > 2+3MDBT > 1-MDBT, característico de ambientes de depositación con aporte siliciclástico (Hughes, 1984), dicha característica se observa únicamente en el rezumadero Buenavista, ya que en el crudo del pozo Florisanto-6 el isómero de mayor proporción es el 2-3MDBT y el de menor el isómero 4-MDBT, en el rezumadero El Gas, no fue posible la identificación de los compuestos debido posiblemente al alto grado de biodegradación que presenta dicho rezumadero.

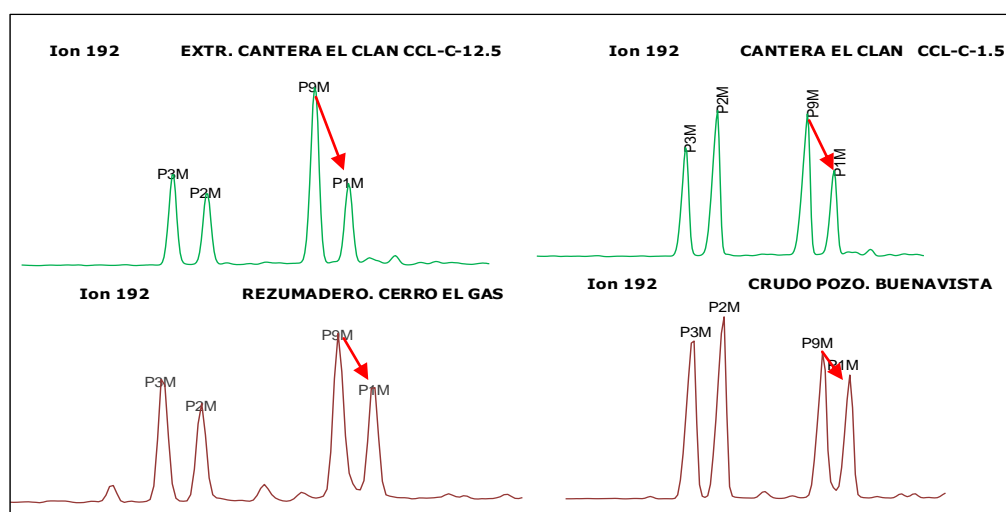
Figura 74. Comparación de los Fragmentogramas del ion 198 (Metildibenzotiofenos), de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia III (Rosado) y la muestra representativa CCL-C-3 (verde) de la Cantera El Clan.



se observa en la figura 75, la comparación de los compuestos *metilfenantrenos* presentes en el ion m/z 192, de las muestras representativas de Cantera El

Clan, CCL-C-3, y CCL-C-1.5, junto con los rezumaderos Buenavista y Cerro El Gas. En la figura 75, las muestras de cantera El Clan, el isómero 9MF está en mayor proporción que el isómero 1 MF, lo cual es notorio en los rezumaderos Cerro El Gas y Buenavista.

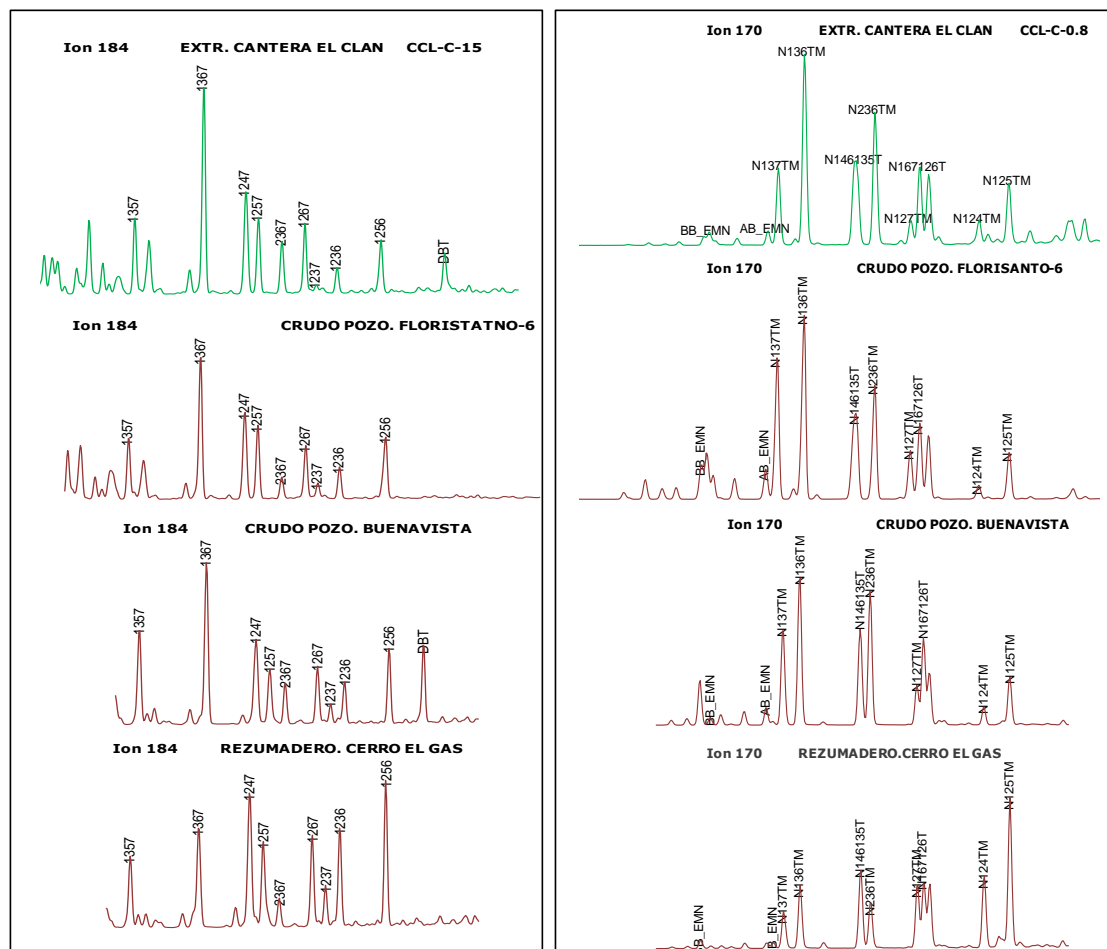
Figura 75. Comparación de los Fragmentogramas del ion 192 (metilfenantrenos), de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia III (Rosado) y la muestra representativa CCL-C-12.5 (verde) de la Cantera El Clan.



En la figura 76, se observa la comparación del ion m/z 170 y 184, en el caso del ion 170, representado por los trimetilnaftalenos, el isómero 1,3,7 se encuentra ligeramente en mayor proporción con respecto al 1,2,5 trimetilnaftaleno, lo cual es asociado a muestras con un moderado grado de madurez termal (Van Aarssen *et al.*, 1999). Dicha distribución se observa de forma similar en el crudo de pozo Florisanto-6 y en el rezumadero Buenavista, mientras el rezumadero Cerro El Gas, dicho patrón se presenta en forma opuesta, siendo el de mayor proporción el isómero 1,2,5, lo cual podría deberse al nivel de biodegradación de este rezumadero, como se ha mencionado anteriormente. De igual modo es importante señalar que estos compuestos, como lo mencionan algunos autores, pueden estar afectados por el tipo de materia orgánica, teniendo en cuenta los trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 los cuales se encuentran en moderadas a bajas cantidades en las muestras analizadas de Cantera EL Clan y en el rezumadero Buenavista y en el crudo de pozo Florisanto-6. De otra parte el ion 184, representado por los

Tetrametilnaftalenos (TeMN) se observa el isómero 1,3,6,7 TeMN en mayor proporción que el 1,2,5,6 TeMN, mientras que en el rezumadero Cerro El Gas ocurre lo contrario.

Figura 76. Comparación de los Fragmentogramas del ion 184 (Tetrametilnaftalenos) y el ion 170 (trimetilnaftalenos), de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia III (Rosado) y las muestras representativa CCL-C-15 y CCL-C-0.8 (verde) de la Cantera El Clan.



CANTERA EL PURGATORIO.

Comparando los fragmentogramas del ion 191 (ver figura 77), correspondientes a las veintiocho (28) muestras de la sección Cantera el Purgatorio, y los crudos (rezumaderos y/o pozos) del sector, se observan semejanzas con la tendencia I, dentro del cual se observa una mayor correspondencia, con el rezumadero Cerro el Cerrito y EL Tesoro. A continuación se mencionan las características geoquímicas en común que presentan en la fracción saturada y aromática.

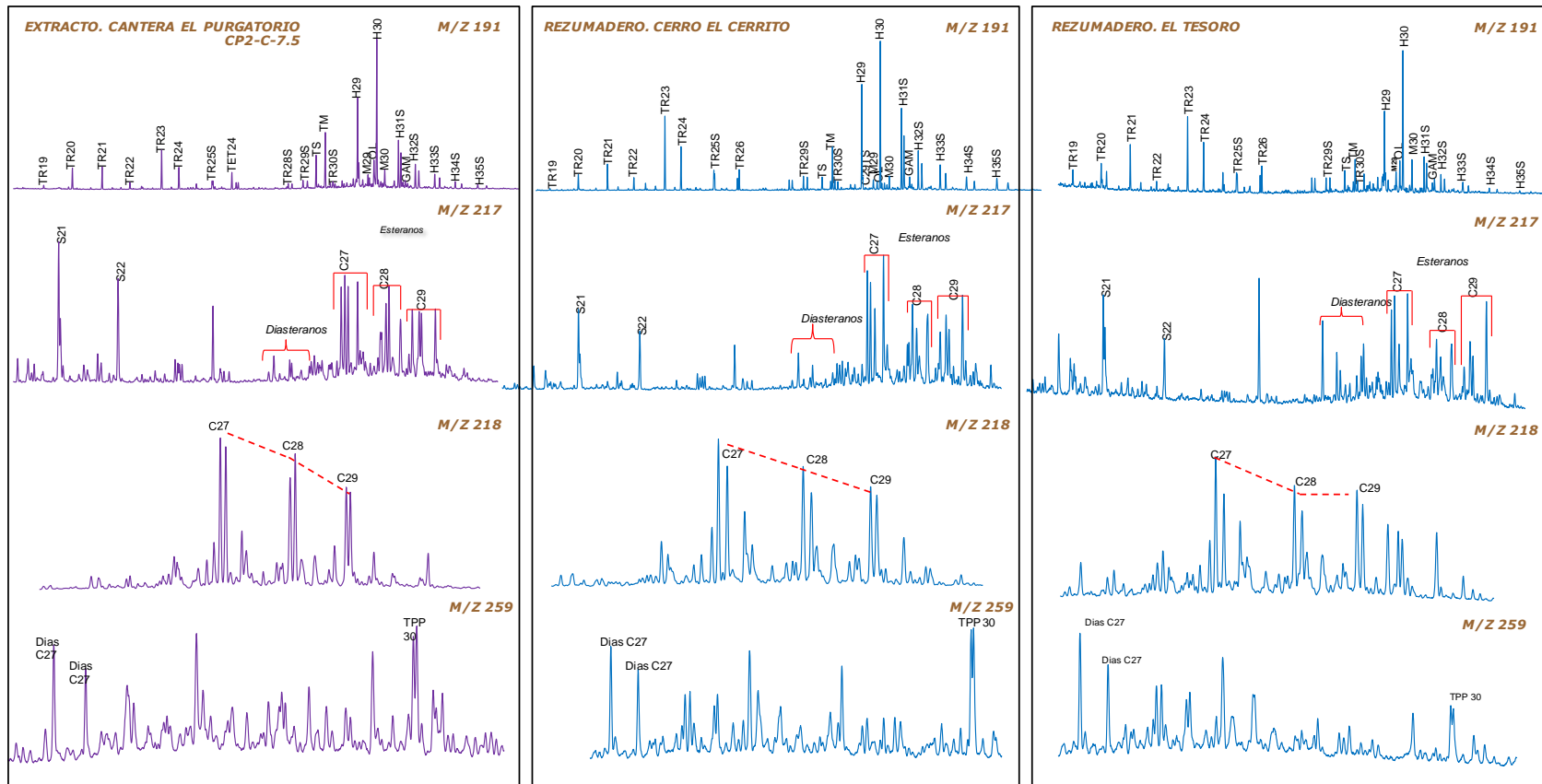
Fracción Saturada:

En el caso del ion m/z 191 (ver figura 77), se observa a los terpanos tricíclicos y los hopanos. En relativamente altas proporciones, donde predomina el terpano tricíclico TR23, la relación $19/23_{tri}$, es alrededor de 0,094 en los rezumaderos de la tendencia I, y oscilo entre 0,04 a 0,08 en los extractos de la sección Purgatorio (estos valores son muy bajos comparado con los de la sección el Clan y la mayoría de los rezumaderos de la tendencia III). La relación $TT24/TR26$, para las muestras de la Cantera El Purgatorio varió entre 0.26 a 1.28 y para las muestras de crudo de la tendencia I, este valor oscilo entre 0.49 a 0.60. En los hopanos, la relación $H29/H30$ estuvo entre 0.52 a 0.62 en extractos de Purgatorio y entre 0.57 a 0.71 en los crudos de la tendencia I. En los homohopanos la relación $H35/H34$ oscila entre 0.51 a 0.88 para los crudos del sector (tendencia I) y para los extractos de dicha sección, entre 0.62 a 0,78. El compuesto oleanano no presenta altas concentraciones, la relación Oleanano/hopano para los crudos de la tendencia oscilo entre 0.05 a 0.27 y en los extractos de Cantera El Purgatorio oscilo entre 0.12 a 0.20 (menor que en la tendencia III y Cantera El Clan). La concentración del compuesto gammacerano en proporciones relativamente bajas, indicado en la relación $Gam/Hop30$ entre 0.02 a 0.04, en las muestras de dicha sección y entre 0.06 a 0.08 en los crudos de la tendencia I.

En cuanto al ion m/z 217 (ver figura 77), los diasteranos están en menor proporción con respecto a los esteranos, tanto en los crudos del sector (tendencia I), como en los extractos de la Cantera El Purgatorio, en el ion 218 (ver figura 77) se observa en todas las muestras analizadas, una predominancia del esteranos regular C27 sobre el C28 y C29 ($C27 > C28 > C29$), característico según algunos autores de aporte de materia orgánica marina (algas). En cuanto a los rezumaderos de la tendencia I (Rezumaderos Cerro El Cerrito y El Tesoro), igualmente se caracterizan por tener ésta misma característica. Sin embargo el rezumadero La Risa, no fueron identificados dichos compuestos, debido muy posiblemente por el grado de biodegradación (5, según Peters y Moldowan 1993)

En resumen se aprecian similitudes con las muestras analizadas de la Cantera El Purgatorio 2 (muestra representativa CP2-C-7.5) y los rezumaderos, El Tesoro y Cerro el cerrito, el rezumadero la Risa, presento similitudes en especial el ion 191 de la fracción saturada, sin embargo en los demás iones tanto de la fracción saturada, como en la aromática, no es muy confiable la correlación ya que la mayoría de los compuestos no están claramente definidos.

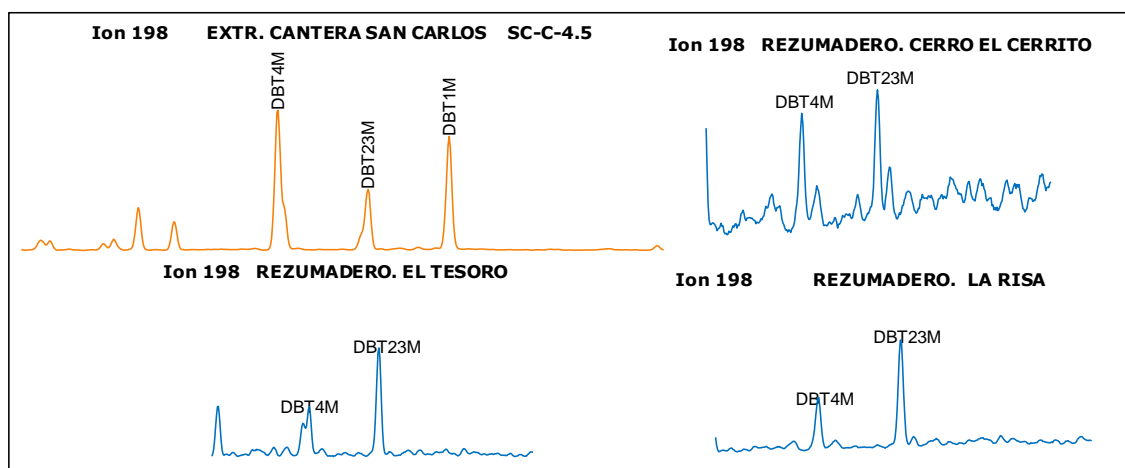
Figura 77. Comparación de los Fragmentogramas de los iones 191, 217y 218, de la fracción saturada, pertenecientes a la tendencia I (Azul) y la muestra representativa CP2-C-7.5 (Morado) de la Cantera El Purgatorio. Se muestra claras semejanzas con el rezumadero Cerro El Cerrito.



Fracción Aromática:

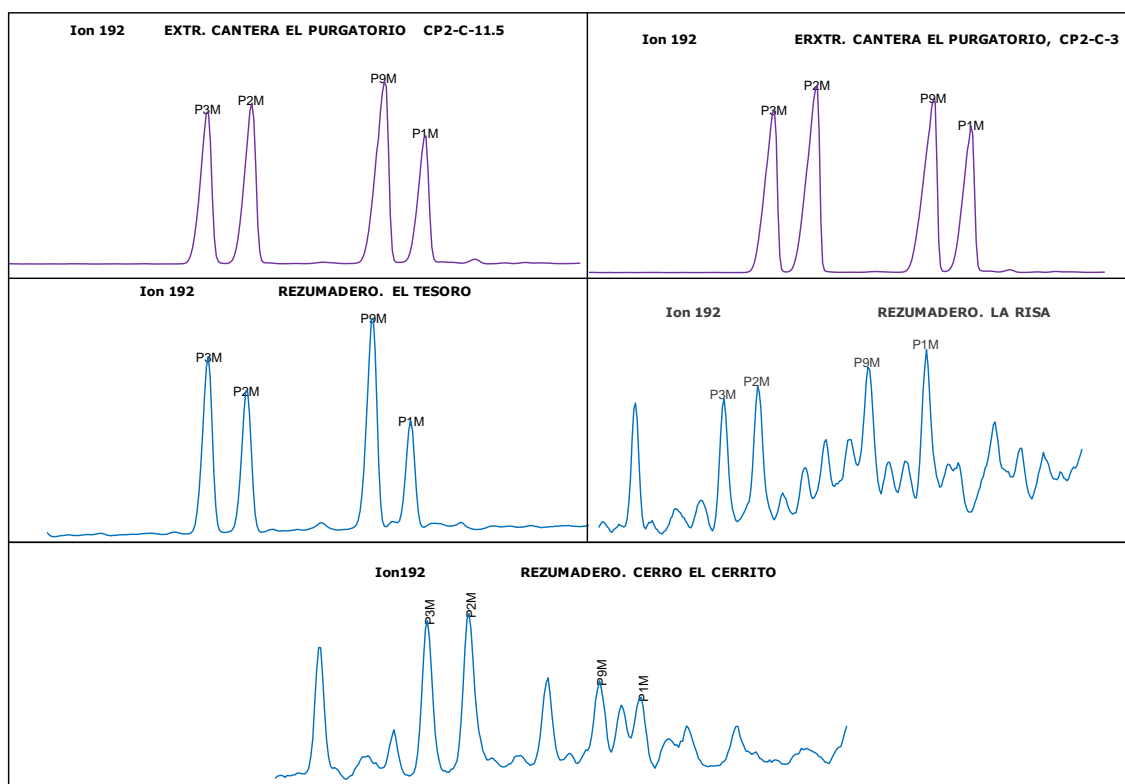
Se observa en la figura 78, la comparación de los compuestos Metildibenzotiofenos presentes en el ion m/z 198 de la muestra representativa de la sección Cantera El Purgatorio (CP2-C-37.5), en ella se observa el isómero 4MDBT en mayor proporción con respecto a los isómeros 2+3 y 1MDBT. Mientras que en los rezumaderos La Risa, El Tesoro y Cerro EL Cerrito, el de menor concentración es el 4MDBT y está ausente el isómero 1MDBT, dicha característica es debida muy posiblemente por que dichos rezumaderos están ligeramente afectados por procesos de biodegradación.

Figura 78. Comparación del Fragmentograma del ion 198, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y la muestra representativa CP2-C-37.5 (morado) de la Cantera El Purgatorio.



se observa en la figura 79, la comparación de los compuestos *metilfenantrenos* presentes en el ion m/z 192, de las muestras representativas de Cantera El Purgatorio 2 (CP2-C-3 y CP2-C-11.5), junto con los rezumaderos El Tesoro, La Risa y Cerro El Cerrito. Las muestras de Purgatorio 2, presentan el isómero 9MF en mayor proporción que el isómero 1MF, lo cual es notorio en el rezumadero El Tesoro, mientras que en los demás rezumaderos no se aprecia de forma clara los compuestos y sus abundancias.

Figura 79. Comparación del Fragmentograma del ion 192, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y las muestras representativas CP2-C-11.5 y CP2-C-11.5 (morado) de la Cantera El Purgatorio.



En la figura 80, se observa la comparación de los compuestos presentes en el ion m/z 170 representado por los trimetilnaftalenos, la muestra representativa de Cantera El Purgatorio (CP2-C-11.5) junto con los rezumaderos El Tesoro, La Risa y Cerro El Cerrito. En la muestra CP2-C-11.5, se presenta el isómero 1,3,7 en mayor proporción con respecto al 1,2,5 trimetilnaftaleno, lo cual es asociado a muestras con un mayor grado de madurez termal (Van Aarssen *et al.*, 1999). Dicha distribución se observa de forma similar en el crudo de pozo Florisanto-6 y en el rezumadero Buenavista, mientras el rezumadero Cerro El Gas, dicho patrón está en forma opuesta, siendo el de mayor proporción el isómero 1,2,5, lo cual podría deberse al nivel de biodegradación. De igual modo es importante señalar que estos compuestos pueden estar afectados por el tipo de materia orgánica, de acuerdo a algunos autores, teniendo en cuenta los trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 los cuales se encuentran en moderadas

cantidades en las muestras analizadas de Cantera EL Clan y al rezumadero Buenavista y el crudo de pozo Florisanto-6.

En la figura 80, se observa también la comparación del ion 184, , representado por los Tetrametilnaftalenos (TeMN), donde el isómero 1,3,6,7 TeMN está en mayor proporción que el 1,2,5,6 TeMN, tanto en la muestra representativa de El Purgatorio como en el rezumadero El Tesoro y Cerro EL Cerrito, mientras que el rezumadero La Risa es contraria dicha distribución.

Figura 80. Comparación del Fragmentograma del ion 170, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y las muestras representativas CP2-C-11.5 y CP2-C-11.5 (morado) de la Cantera El Purgatorio.



CANTERA SAN CARLOS.

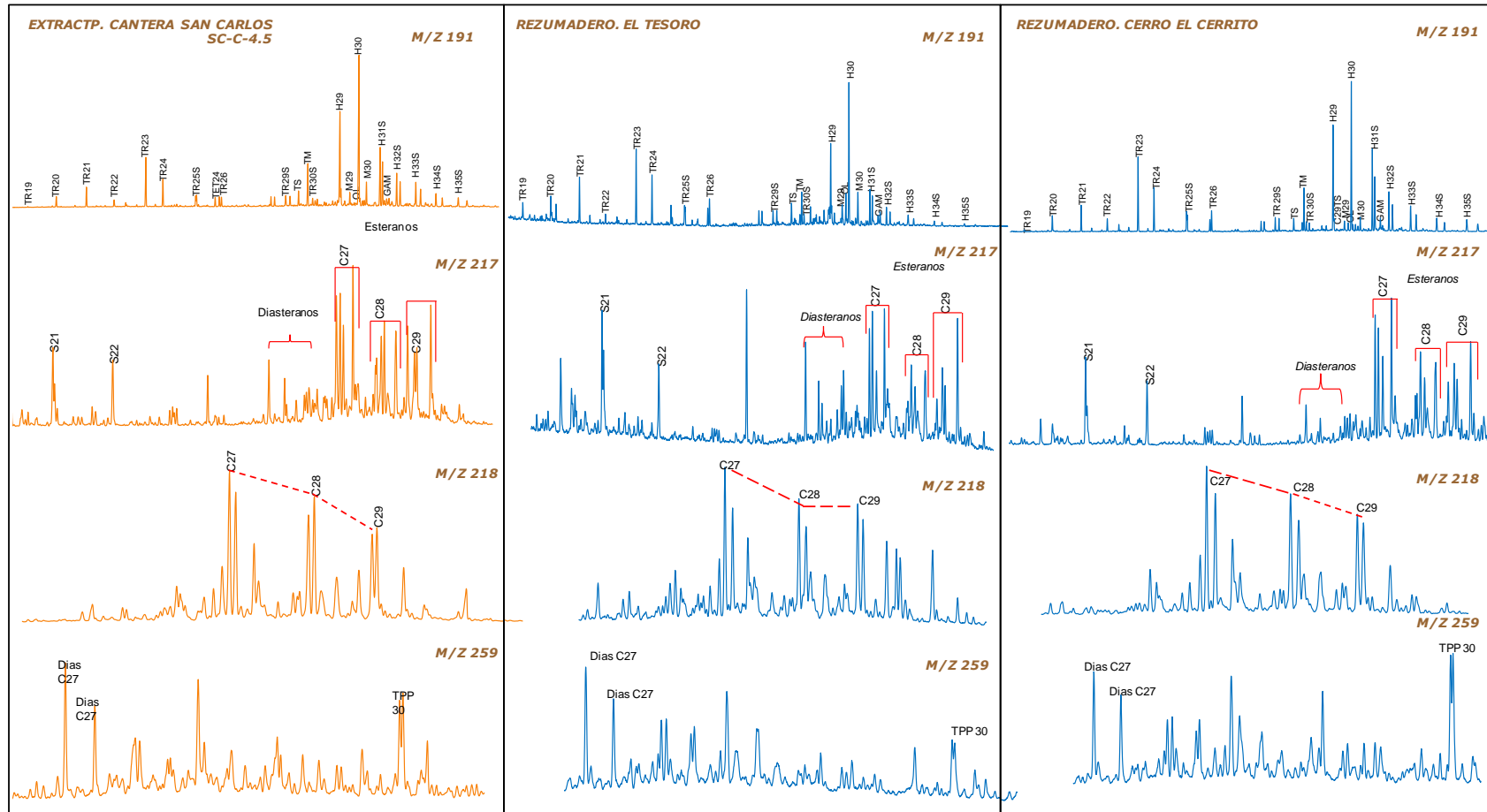
Fracción Saturada:

Comparando los fragmentogramas del ion 191 (ver figura 81), correspondientes a las veintiún (21) muestras de la sección Cantera San Carlos, y los crudos (rezumaderos y/o pozos) del sector, se observaron características similares con la tendencia I, dentro del cual se observa una mayor correspondencia, con los crudos Cerro el Cerrito. En el ion m/z 191, se observa a los terpanos tricíclicos y los hopanos en relativamente altas proporciones, donde predomina el terpano tricíclico TR23, la relación $19/23_{tri}$, es alrededor de 0,094 en los rezumaderos de la tendencia I, y oscilo entre 0,01 a 0,06 en los extractos de la sección Cantera San Carlos, (similares con los de la Cantera El Purgatorio). En cuanto al Terpano tetracíclico TT24, se presenta en moderadas a altas proporciones, la relación $TT24/TR26$, para las muestras de la Cantera San Carlos varía entre 0.03 a 0.57 (menores valores hacia el tope) y para las muestras de crudo de la tendencia I dicha relación oscila entre 0.49 a 0.60. En los hopanos, la relación $H29/H30$ oscilo entre 0,37 a 0,74 para los extractos de San Carlos y para la mayoría de los crudos de la tendencia varía entre 0.57 a 0.71. En los homohopanos la relación $H35/H34$ oscila entre 0.51 a 0.88 para los crudos del sector (tendencia I) y para los extractos de dicha sección, oscilo entre 0.45 a 1. El compuesto oleanano no presenta altas concentraciones, la relación Oleanano/hopano para los extractos de Cantera San Carlos oscilo entre 0.01 a 0.03 (menor que en la tendencia III y Cantera El Clan). Con excepción de las tres últimas muestras hacia el tope, donde se presentaron valores entre 0.3 a 1.7, en tanto en los crudos pertenecientes a la tendencia I, la relación $Olea/Hop$ vario entre 0.05 a 0.27. La concentración del compuesto gammacerano en proporciones relativamente bajas, evidenciado en la relación $Gam/Hop30$ entre 0.02 a 0.08 en las muestras de dicha sección y entre 0.06 a 0.08 en los crudos de la tendencia I.

En cuanto al ion m/z 217 (ver figura 81), los diasteranos están en menor proporción con respecto a los esteranos, tanto en los extractos de la Cantera

San Carlos, como los crudos del sector (tendencia I), con la excepción del rezumadero La Risa el cual no presenta dicha característica debido que no se pudieron identificar sus compuestos. En el ion 218 (ver figura 81) se observa en todas las muestras analizadas de la Cantera San Carlos, una predominancia del esterano regular C27 sobre el C28 y C29 (C27>C28>C29), característico de aporte de materia orgánica marina (algas). Dicha característica se aprecia de igual modo en los Rezumaderos Cerro El Cerrito y El Tesoro (tendencia I). Sin embargo el rezumadero La Risa, no fueron identificados dichos compuestos, debido muy posiblemente por el grado de biodegradación (Nivel 5, según Peters y Moldowan 1993).

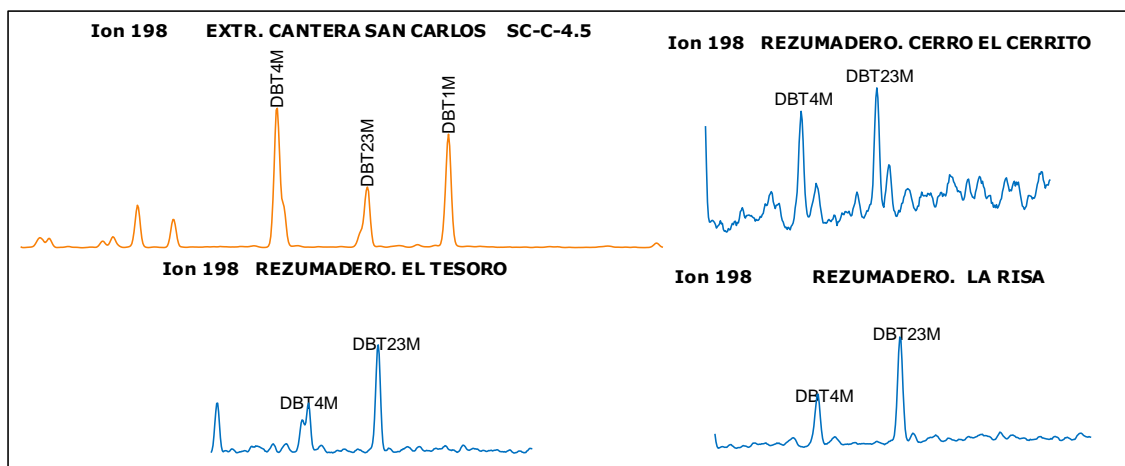
Figura 81. Comparación de los Fragmentogramas de los iones 191, 217 y 218, de la fracción saturada, pertenecientes a la tendencia I (Azul) y la muestra representativa SC-C-4.5 (Naranja) de la Cantera San Carlos. Se muestran claras semejanzas con el rezumadero Cerro El Cerrito



Fracción Aromática:

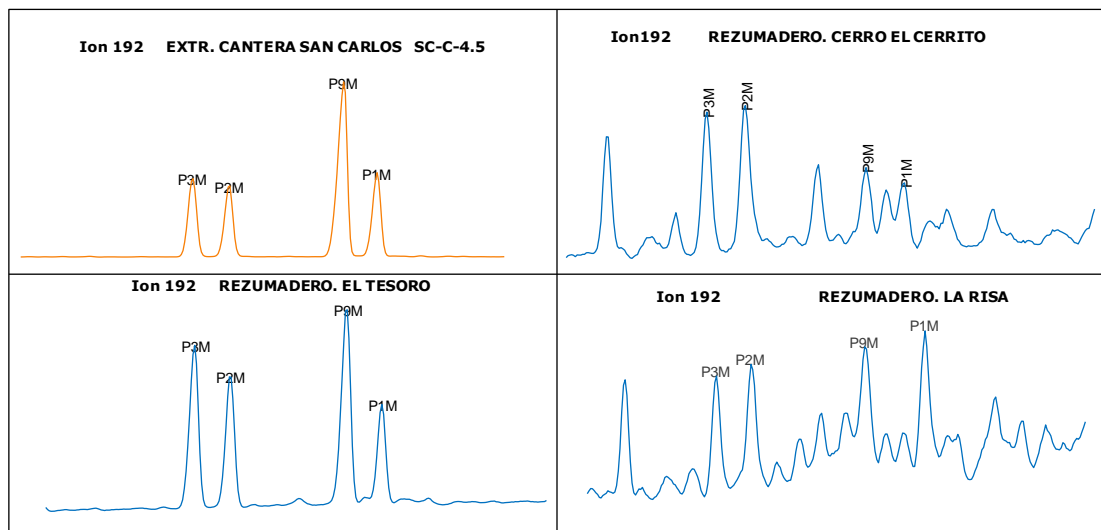
En la fracción aromática, los compuestos Metildibenzotiofenos presentes en el ion m/z 198 (ver figura 82), presentan en todos los extractos de San Carlos, un patrón de distribución de la siguiente forma, $4\text{-MDBT} > 2+3\text{MDBT} < 1\text{-MDBT}$, siendo éste patrón característico según HUGHES, (1984) de ambientes carbonaticos. Sin embargo esta característica no está presente en las tres últimas muestras localizadas hacia el tope de dicha sección. Debido posiblemente a un cambio facial y/o a procesos de biodegradación, como se mencionó en párrafos anteriores. En cuanto a los crudos del sector en este ion, no presentaron esta misma distribución, posiblemente debido a procesos de biodegradación.

Figura 82. Comparación del Fragmentograma del ion 198, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y la muestra SC-C-4.5 (Naranja) de la Cantera San Carlos.



Igualmente se analizaron los compuestos *metilfenantrenos*, presentes en el ion m/z 192, donde el isómero 9MF está en mayor proporción que el isómero 1MF, lo cual es notorio en los rezumaderos El Tesoro y Cerro EL Cerrito, mientras que en el rezumadero La Risa no se observa una clara distribución. (ver figura 83).

Figura 83. Comparación del Fragmentograma del ion 192, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y la muestra SC-C-4.5 (Naranja) de la Cantera San Carlos. Semejanzas con el rezumadero El Tesoro.



En la figura 84, se observa la comparación del ion m/z 170, representado por los trimetilnaftalenos, dentro de los cuales, el isómero 1,3,7 se encuentra ligeramente en mayor proporción con respecto al 1,2,5 trimetilnaftaleno, lo cual es asociado a muestras con un moderado grado de madurez termal (Van Aarssen *et al.*, 1999). Dicha distribución se observa de forma similar en el rezumadero El Tesoro, mientras que en el rezumadero La Risa no se identificaron los compuestos. De igual modo es importante señalar que estos compuestos pueden estar afectados por el tipo de materia orgánica, teniendo en cuenta los trimetilnaftalenos 1,2,7 y 1,2,5 los cuales se encuentran en moderadas a bajas cantidades en las muestras analizadas de Cantera EL Purgatorio y en el rezumadero El Tesoro.

Figura 84. Comparación del Fragmentograma del ion 170, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y la muestra SC-C-4.5 (Naranja) de la Cantera San Carlos.

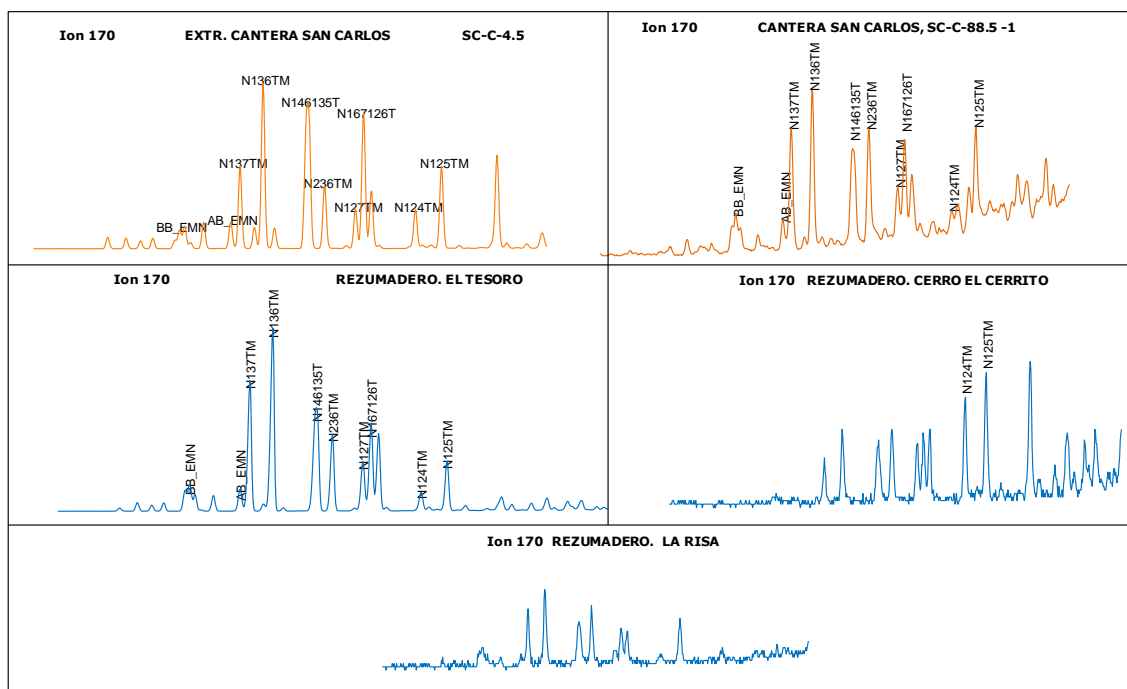
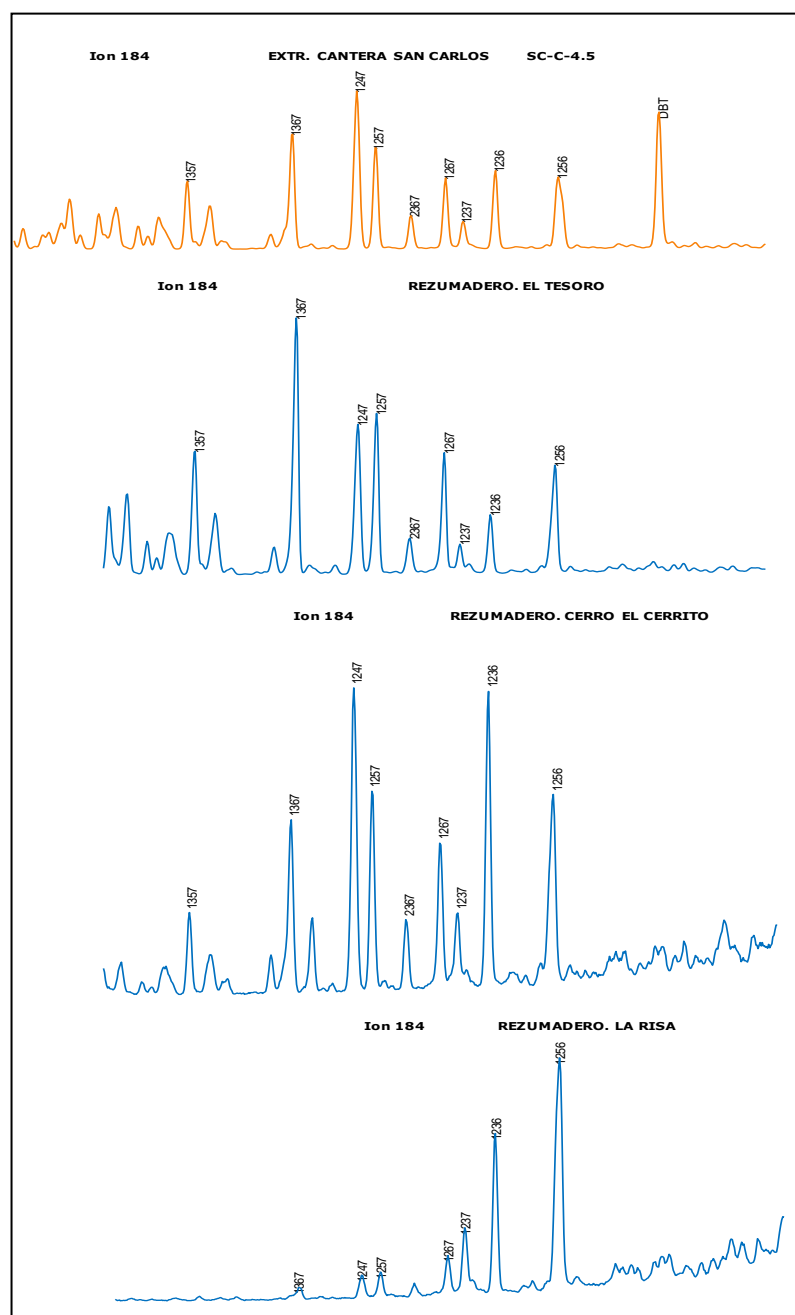


Figura 85. Comparación del Fragmentograma del ion 170, de la fracción aromática, pertenecientes a la tendencia I (azul) y la muestra SC-C-4.5 (Naranja) de la Cantera San Carlos.



Es importante anotar que los rezumaderos pertenecientes a la tendencia II tales como La Pancha, Finca el rubí, Guáimaro, Pativilca, Cruz del guayabo y Cienaguita-2, se caracterizan entre otras cosas, por presentar una severa biodegradación, es por esto que se dificulta la comparación entre cualquier muestra, razón por la cual no se hace confiable la correlación con cada uno de de ellos. Igualmente para los casos de las muestras de las secciones

Columbitas, Cerro Cansona y Peñitas de la Formación Cansona, pero en estos casos, la razón es debida posiblemente al bajo grado de evolución térmica que presentan dichas secciones, lo cual igualmente no hace confiable la correlación.

Análisis De Los Biomarcadores En Gráficas 2D.

Figura 86. Graficas C28/C26 STA VS Oleanano/hopa y Esteranos C27/(C27+C29) VS P/F, estas graficas muestran como se agrupan los extractos y las tendencias (I, y III).

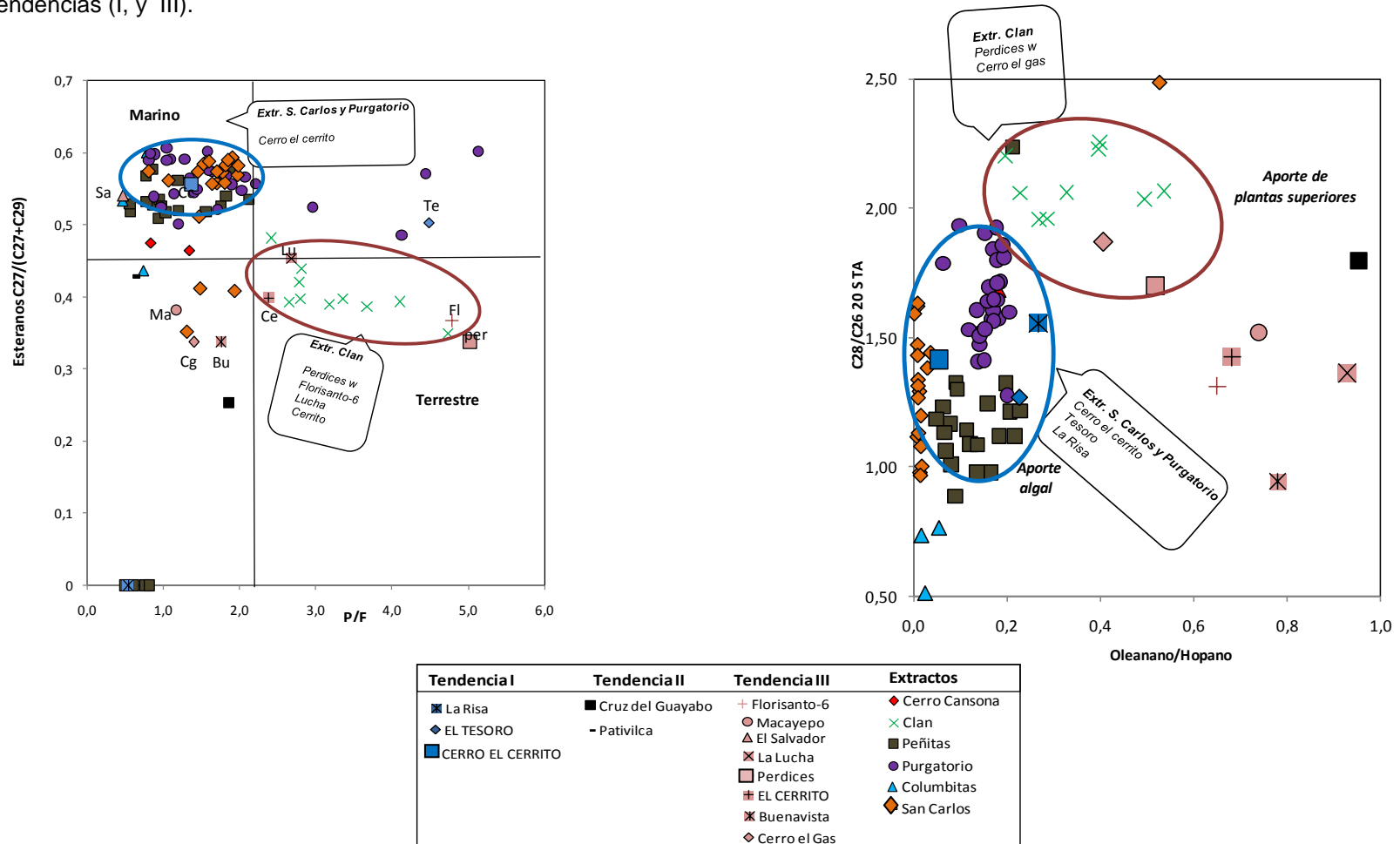


Figura 87. Graficas p/f VS H35/H34 y Esteranos %C27 VS Esteranos %C29. Estas graficas muestran como se agrupan los extractos y las tendencias (I, y III).

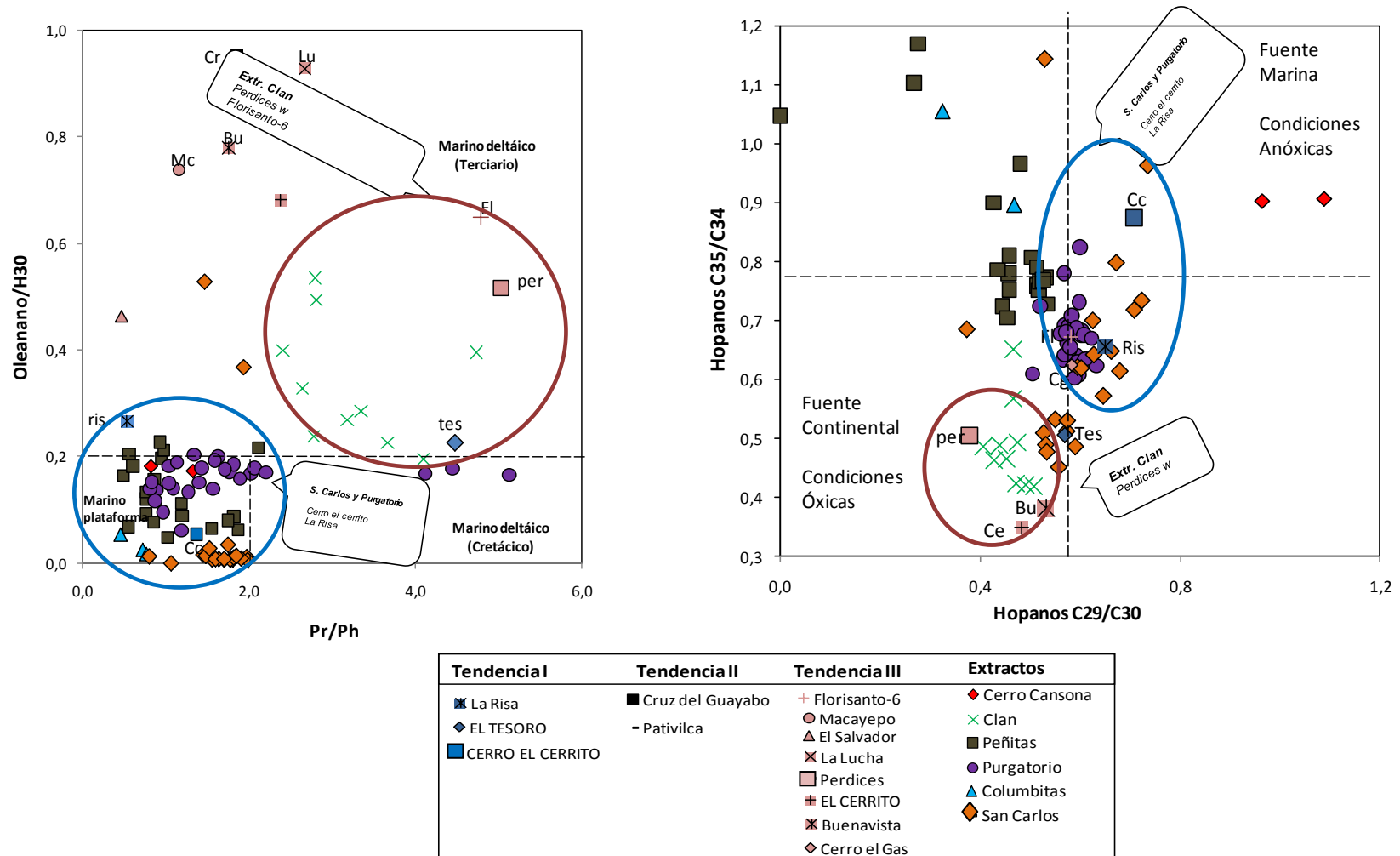
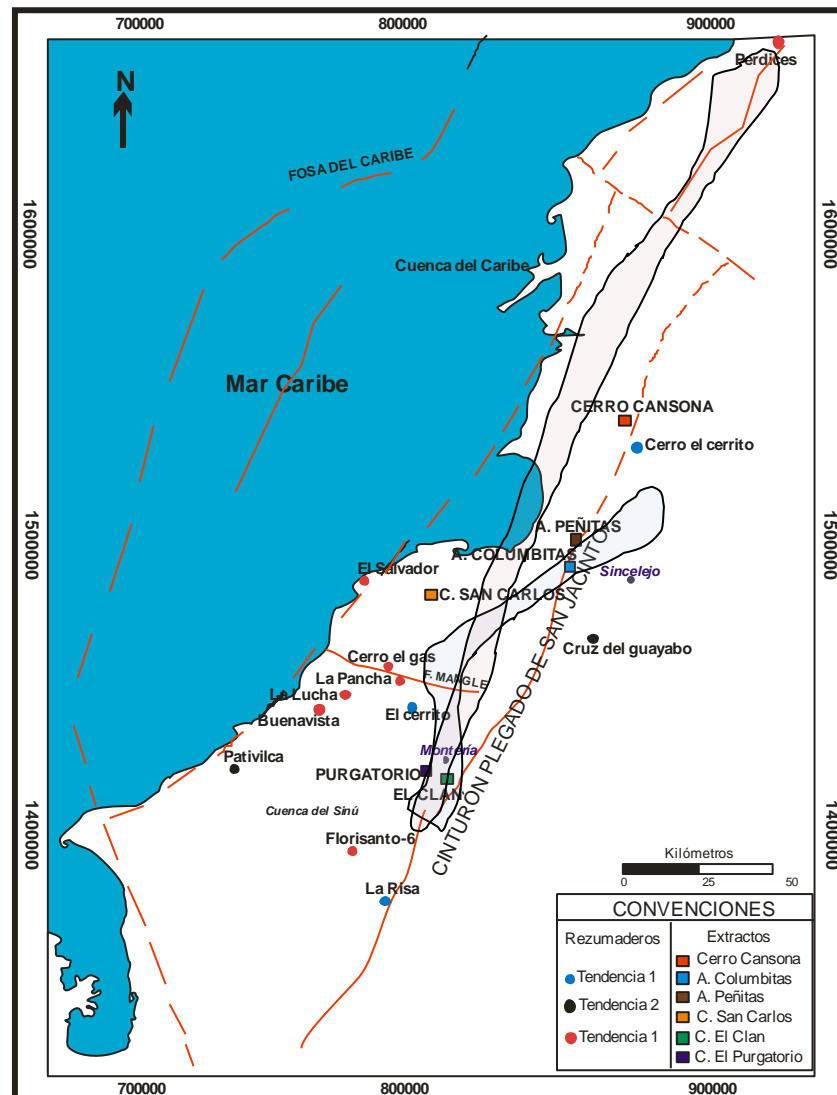


Figura 88. Mapa de localización del agrupamiento de las manifestaciones de hidrocarburos (rezumaderos y/o crudos de pozos), en las tendencias (I de color azul y III de color rosado).



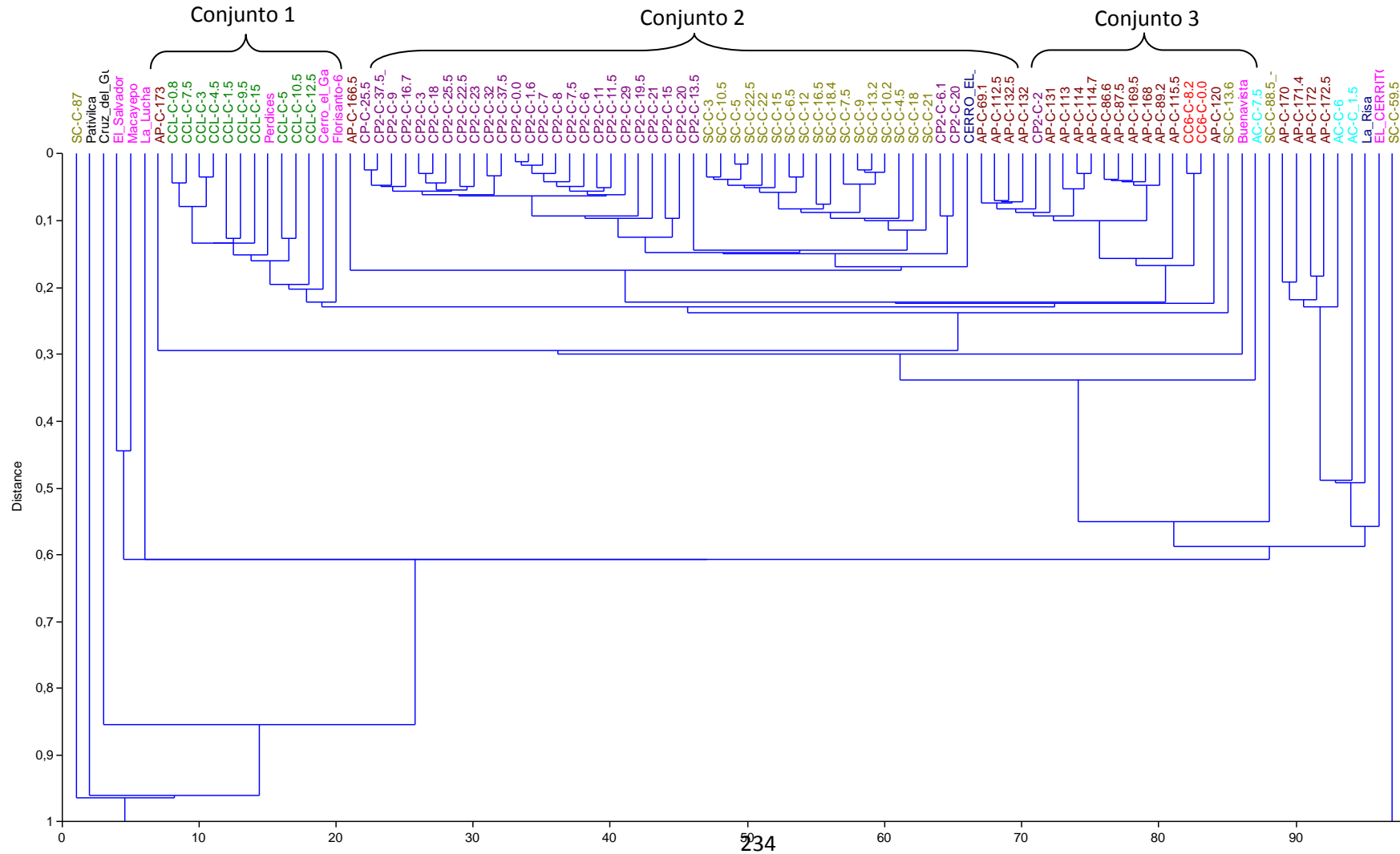
Fuente: modificado de Ecopetrol.ICP, informe Evaluación Potencial Petrolífero Sinú-Urabá. (1999)

9.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO CLUSTER

El procesamiento estadístico fue realizado mediante un análisis clúster, la agrupación de los datos se realizó mediante el método de distancia euclidiana en Modo single linkage o vecino más cercano, sin restricción estratigráfica y tomando en cuenta las variables más representativas las cuales son las relaciones de los biomarcadores, 19Tr/23; Ol/hop; Gamm/Hop; H35/H34 y C27/C29, las cuales ayudan a determinar el ambiente de depositación y tipo de

materia orgánica predominante. En la figura 89 se muestra el dendograma resultante, donde se aprecia que el conjunto de muestras fue dividido en tres grupos. El primero de ellos es constituido por las muestras de los extractos de Cantera El Clan (color verde), y junto a estos, los crudos de pozos Perdices West, Florisanto-6 y el rezumadero Cerro El Gas (color rosado), todos ellos pertenecientes a los rezumaderos y crudos con características terrígenas y marinas (tendencia III). El segundo conjunto se subdivide en dos subgrupos representados por los extractos de Cantera El Purgatorio (color morado) y Cantera San Carlos (color amarillo verdoso), esta cercanía evidencia en gran parte las claras semejanzas que presentan dichas secciones, y junto a estos se encuentra el rezumadero Cerro El Cerrito (color azul) perteneciente a los rezumaderos de origen marino (tendencia I). El tercer y último conjunto, está conformado por los extractos de las secciones Peñitas (color marrón) y Cerro Cansona (color rojo), los cuales se encuentran próximos y distantes de los rezumaderos o crudos, muy posiblemente sea el reflejo del bajo grado de madurez termal que presentan. Estas agrupaciones, son igualmente visibles en las graficas 86 y 87.

Figura 89. Análisis clúster, MODO SINGLE LINKAGE, los parámetros utilizados son las relaciones Tr19/23; OI/Hop; Gam/H30; H35/H34 y C27/C29



CONCLUSIONES

- Los extractos analizados permitieron definir una variabilidad en el aporte de carbonatos y una contribución de materia orgánica tanto de origen terrígeno como marino.
- La Formación Cansona en la sección Cantera El Clan, siendo esta analizada por primera vez, predomina el aporte de materia orgánica terrígena, con los más altos contenidos del oleanano ($OL/Hop = 0.23$ a 0.54).
- La sección que presenta las condiciones de mayor oxigenación en el ambiente, es Cantera El Clan, mientras que Arroyo Columbitas presenta los menores contenidos de oxígeno en el ambiente de depositación.
- El nivel de madurez termal varía de inmadura en la zona norte (secciones Cerro Cansona, Peñitas y Columbitas) a pico de generación en la zona sur del área de estudio (sectores Purgatorio y El Clan).
- El parámetro de madurez termal $\%Ro_{eq}$ de los esteranos permitió ser usado con confiabilidad, mientras que el $\%Ro$ calculado en función de IMP presentó en algunos casos inconsistencias.
- La caracterización geoquímica de las seis secciones estratigráficas permite identificar una variabilidad en las facies orgánicas en la Formación Cansona, que correlaciona con la variabilidad descrita para algunas facies orgánicas.
- Se identificó una clara correspondencia entre las características geoquímicas de los extractos de la sección Columbitas con las facies AB, en cuanto a la predominancia del esterano C28 sobre el C29 en los extractos, lo que se

asociaría con la alta presencia de dinoflagelados en la facies AB, también coinciden las condiciones anóxicas en el ambiente de depositación, sugeridas en las relaciones P/F (<1) y H35/H34 (0.9 y 1.3), lo cual correlaciona con las condiciones reductoras de la facies AB.

- Se identificó una clara correspondencia entre las características geoquímicas de los extractos de la sección El Clan con las facies CD, en cuanto al moderado a alto contenido del oleanano (OI/Hop, 0.33) en los extractos, lo que se asociaría con el alto aporte de fitoclastos en la facies CD.
- El predominio de materia orgánica continental de las facies BC en las secciones Purgatorio y San Carlos, difiere de las características de los biomarcadores que indican un bajo a moderado aporte terrígeno. Sin embargo coinciden las condiciones disóxicas en el ambiente, sugeridos a partir de los valores P/F (>1) en ambas secciones.
- Los rezumaderos de origen marino (tendencia I) correlacionan con algunas diferencias con los extractos de las secciones San Carlos y El Purgatorio, siendo los rezumaderos Cerro El Cerrito y El Tesoro, los que presentaron una correlación óptima, principalmente por el predominio del TR23, la distribución de los esteranos regulares C27>C28>C29, y las bajas concentraciones de los compuestos oleanano y gammacerano.
- Los rezumaderos y crudos con características terrígenas y marinas (tendencia III) correlacionan con algunas diferencias con los extractos de la sección Cantera El Clan, siendo los crudos de pozo Perdices West y Florisanto-6 los que presentaron una correlación, principalmente por las altas concentraciones del compuesto oleanano, y por la distribución de los esteranos regulares de la forma C29>C28>C29.

RECOMENDACIONES

- Realizar hidropirólisis a algunas muestras de roca de la Formación Cansona, obteniendo fluidos líquidos y gaseosos y caracterizarlos para contribuir en el objetivo de establecer el origen de las manifestaciones de hidrocarburos en la cuenca Sinú San Jacinto.
- Realizar un estudio isotópico a un grupo de muestras de extractos de las seis secciones estratigráficas, para complementar las características de las condiciones del ambiente de depositación de las mismas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alexander, R., Kagi, R. I., Woodhouse, G. W. and Volkman, J. K. (1983). Identification of the bicyclic sesquiterpenes, drimane, and eudesmane in petroleum. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 226-8.

Alexander R., Noble R. A., and Kagi R. I. (1987) Fossil resin biomarkers and their application in oil to source-rock correlation, Gippsland Basin, Australia. *APEA Journal*, v 27, pp. 63-72.

Bourbonniere, R.A. y Meyers, P.A. (1996). Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography*, 41, 352-9.

Bowland, C.L., (1993). Depositional history of the western Colombian Basin Caribbean Sea, revealed by seismic stratigraphy. *Geological Society of America Bulletin* 105, 1321– 1345.

Blanc, P. and Connan, J. (1994). Preservation, degradation and destruction of trapped oil. En: *The Petroleum Systems-From Source to Trap* (L. B. Magoon and W. G. Dow, eds.), American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, pp. 237-47.

Bray, E. E., y Evans, E., D. (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.

Budzinski, H., Garrigues, P., Radke, M., et al., 1993. ``Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons'', *Organic geochemistry*, v 20, pp. 917-926.

Caro, M., Spratt, D., 2003. Tectonic evolution of the San Jacinto fold belt, NW Colombia. CSEG Recorder, February, 2003, pp. 36–43.

Chaffee, A. L. and Johns, R. B. (1983) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetraaromatic components of Victorian brown coal. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 47, 2141-55.

Chaffee, A. L., et al. (1984). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals: II. Novel tetracyclic components from Victorian brown coal. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 48, 2037-43.

Chevron Overseas Petroleum Inc., 1986. Northwest Colombia hydrocarbon evaluation. Reporte Técnico for Ecopetrol, Bogotá.

Ckark, J.P. and Philip, R. P. (1989) Geochemical characterization of evaporate and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta. *Canadian Petroleum Geologists Bulletin*, 37, 401-16.

Connan, J. (1984). Biodegradation of crude oils in reservoirs. En *Advances in Petroleum Geochemistry*, Vol. 1 (J. Brooks and D. H. Welte, eds.), Academic Press, London, pp. 229-335.

Connan, J., Bouroullac, J., Dessort, D., Albrecht, P., (1986). “The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach, *Organic Geochemistry*, 10, 29-50.

Connan, J., and Dessort, D. (1987) Novel family of hexacyclic hopanoid alkanes (C32-C35) occurring in sediments and oils from anoxic paleoenvironments. *Organic Geochemistry*, 11, 103-13.

Duque-Caro, C., (1980). Geotectónica y Evolución de la Región Noroccidental Colombiana. Boletín Geológico Colombiano, vol. 23(3), pp. 4-37.

Ecopetrol-Instituto Colombiano del Petróleo, (1999). Evaluación del Potencial Petrolífero del área Sinú- Urabá'. Informe Técnico, Piedecuesta.

Ecopetrol, Mora C, Reyes A, Escobar C, Jaramillo C, Giraldo, B, Sarmiento L, (2003). Descripción De Corazones Y Análisis Petrológico-Petrofísico Y Geoquímico Cuenca Sinú. Reporte Técnico, Piedecuesta. P.204

Ecopetrol-Instituto Colombiano del Petróleo y Ecopetrol-División Adjunta de Exploración, 2000. Evaluación Regional Integrada Cuenca Valle Inferior del Magdalena. Informe Final. Piedecuesta, p. 367.

ESRI-ILEX (García M, Wavrek d y Curtiss D). (1995). Evaluación Regional Sinú-San Jacinto, Empresa Colombiana De Petróleos, Gerencia De Exploración; Earth Sciences And Resources Institute; University Of South Caroline; University Of Utah; ILEX Ltda.

Fan, P., King, J. D. and Claypool, G. E. (1987) Characteristics of biomarkers compounds in Chinese crude oils. En: Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region (R. K. Kumar, P. Dwivedi, V. Banerjee and V. Gupta, eds.), Balkema, Rotterdam, pp. 197-202.

Gómez *et al.*, 2007. Mapa Geológico de Colombia. Escala 1: 2'800.000. INGEOMINAS, 2 edición. Bogotá.

Gulf Oil Exploration And Production Company, 1983, Geology And Hydrocarbon Evaluation Of Northwest Colombia, Central Exploration Technology Center. P 6-11.

Guzmán, G, Gómez, E., Serrano, B., 2004, Geología De Los Cinturones Del Sinú, San Jacinto Y Borde Occidental Del Valle Inferior Del Magdalena Caribe Colombiano-Escala 1:300.000, BOGOTÁ D. C., Ingeominas.

Guzmán, G.; Gómez, E. y Serrano, B.E., 2003. Geología de los Cinturones Sinú, San Jacinto. Memorias del Mapa Caribe, Escala 1:100.000, BOGOTÁ D. C., Ingeominas.

Haffer, J., (1963). On the stratigraphy of the Upper Sinu-Upper San Jorge Region. Northwest Colombia. Colombian Petroleum Company, Geologic Report No. 302.

Hughes, W.B., (1984). "Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources". En: Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks (J. G. Palacas, ed.) American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, pp. 181-196.

Hughes, W.B., Holba, A.G., Mueller, D.E., Richardson, J.S., (1985). "Geochemistry of greater ekofisk crude oils. In: Thomas, B.M. (eds), Geochemistry in exploration of the Norwegian shelf, Graham and Trotman, London. Pp. 75-92.

Milner, C.W.D., Rogers, M. A. and Evans, C. R. (1977). Petroleum Transformations in reservoirs. Journal of Geochemical Exploration, 7, 101-53.

Mogollón L., Jaimes Y., C. Zambrano y Torres E, (2009). Caracterización Geoquímica de Crudos y Extractos de Roca. Cuenca Sinú San Jacinto. Reporte Interno Ecopetrol-ICP. Piedecuesta.

Moldowan, J.M., Sundararaman, P. and Schoell, M. (1986). Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S. W. Germany. *Organic Geochemistry*, 10, 915-26

Moldowan, J.M., Lee, C. Y., Sundararaman, P., *et al* (1992). Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia). En: *Biological Markers in Sediments and Petroleum* (J. M. Moldowan, P. Albrecht and R. P. Philip, eds.), Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp. 370-401.

Moldowan, J. M., Dahl, J., Huizinga, B. J. et al., 1994, "The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms". *Science*, v. 265, pp. 768-771.

Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985. "Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rock", *AAPG Bull* v.69, N8, pp. 1255 – 1268.

Moldowan, J.M. Fago, F.J., 1986. "Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum", *Geochemica et Cosmochimica Acta*, v 50 pp. 343-351.

Magoon, L.B., & Dow, W.G., 1994, *The Petroleum System-From Source to Trap*. American Association of Petroleum Geologists. Tulsa, OK

Niño Christian. (2005). *Sistemas Petrolíferos Da Parte Norte Da Bacia De Sinú-San Jacinto, Colombia: uma Avaliação Geológica E Geoquímica Integrada*. Tesis de Maestría / marzo 2005. 198p.

Ourisson, G., Albrecht, P. and Rohmer, M (1982) Predictive microbial biochemistry- from molecular fossils to prokaryotic membranes. Trends in Biochemical Sciences, 7, 236-9.

Pacheco, J. Caracterización de Facies Orgánicas de la Formación Cansona, Cuenca Sinú-San Jacinto a Partir de Muestras de Afloramiento. Proyecto de pregrado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Geología. 2011.135p.

Palacas, J.G., Anders, D.E. and King, J.D. (1984). South Florida basin - a prime example of carbonate source rocks in petroleum. En: Petroleum Geochemistry and Source Rocks Potential of Carbonate Rocks.(J.G Palacas, ed.), American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, pp. 71-96

Palmer, S. E. (1993). Effect of biodegradation and water washing on crude oil composition. En: Organic Geochemistry (M. H. Engel and S. A. Macko, eds), Plenum Press, New York, pp. 511-33.

Peters, K.E., Kontorovich, A.E., Moldowan, J.M., *et al.* (1993). Geochemistry of selected oils and rocks from the central portion of the West Siberian Basin, Russia. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 77, 863-87.

Peters, K.E. (2000) Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations. Organic Geochemistry, 31, 497-507.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., (2005). The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History, 2nd Edition, Vol.2, Cambridge University Press.

Peters, K. y Cassa, M., 1994, "Applied source rock geochemistry", In: The petroleum system – from source to trap, A.A.P.G. Memoir 60, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, pp. 93-120.

Philp, R. P. and Gilbert, T. D. (1986). Biomarkers Distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. *Organic Geochemistry*, 10, 73-84

Radke, M. y Welte, D. H., 1983, "The Methylphenanthrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons", In: *Advances in Organic Geochemistry 1981*, Wiley, pp. 504-512.

Sanchez C, Permanyer A. (2006). Origin and alteration of oils and oil seeps from the Sinu´-San Jacinto Basin, Colombia. Elsevier Science Ltd, 1831–1845.

Seifert, W. K. and Moldowan, J. M. (1979). The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 111-26.

Seifert, W. K., Moldowan, J. M. and Demaison, G. J. (1984). Source correlation of biodegradation oils. *Organic Geochemistry*, 6, 633-43.

Seifert, W.K., Moldowan, J.M., (1986). "Use of biological markers in petroleum exploration". En: Jonhs, R.B. (eds), *Methods in Geochemistry and Geophysics*, v.24, Elsevier, Amsterdam, pp. 261-90.

Seifert, W.K., Moldowan, J.M., (1978). "Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 77-95.

Sinninghe Damsté, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., et al., (1995). "Evidence for gammacerane as an indicator of water-column stratification", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 59. pp.1895-1900.

Sofer, Z., Zumberge, J. E., Lay, V., (1986). "Stable carbon isotopes and biomarkers as tools in understanding genetic relationship, maturation, biodegradation, and migration in crude oils in the Northern Peruvian Oriente (Maranon) basin". *Organic Geochemistry*, v.10, 377-89.

Sofer, Z., 1988, "Biomarkers and carbon isotopes of oils in the Jurassic Smackover Trend of the Gulf Coast States, U.S.A.", *Organic Geochemistry*, v. 12, pp. 421-432.

Ten Haven, H.L., Rohmer, J., Rullkötter, P. B., 1989. "Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediment", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 53, pp. 3073-3079.

Ten Haven, H. L., de Leeuw, J. W., Sinninghe Damsté, J. S., et al. (1988). Application of biological markers in the recognition of paleohypersaline environments, En: *Lacustrine Petroleum Source Rocks* (A. J. Fleet, K. Kelts and M. R. Talbot, eds.), Blackwell, London, pp. 123-30.

Tissot, B., Welte, D., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, New York.

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

Van Aarssen, B.G.K., Bastow, T.P., Alexander, R, et al., 1999. "Distribution of methylated naphthalenes in crude oils: indicator of maturity, biodegradation and mixing", *Organic Geochemistry*, pp. 1213-1227

Waples, D. W. (1985) *Geochemistry in Petroleum Exploration*, 232p.

Waples, D.W., and Machihara, T. (1991) *Biomarkers for Geologist*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK.

