

**INTERPRETACIÓN DE LA MADUREZ TERMAL Y DISCUSIÓN SOBRE LA
GÉNESIS A PARTIR DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS
HIDROCARBUROS SÓLIDOS (BITUMEN SÓLIDO) HOSPEDADOS EN ROCAS
SEDIMENTARIAS CRETÁICAS Y CENOZOICAS EN EL LÍMITE DE LAS
CUENCAS DEL VALLE MEDIO DEL MAGDALENA Y CORDILLERA
ORIENTAL, COLOMBIA.**

**JONATHAN ANDRÉS GARCÍA CASTILLO
MAYRA ALEJANDRA VARGAS ESCUDERO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE GEOLOGÍA
BUCARAMANGA**

2015

INTERPRETACIÓN DE LA MADUREZ TERMAL Y DISCUSIÓN SOBRE LA GÉNESIS A PARTIR DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS HIDROCARBUROS SÓLIDOS (BITUMEN SÓLIDO) HOSPEDADOS EN ROCAS SEDIMENTARIAS CRETÁICAS Y CENOZOICAS EN EL LÍMITE DE LAS CUENCAS DEL VALLE MEDIO DEL MAGDALENA Y CORDILLERA ORIENTAL, COLOMBIA.

**JONATHAN ANDRÉS GARCÍA CASTILLO
MAYRA ALEJANDRA VARGAS ESCUDERO**

Proyecto de grado en modalidad de investigación para optar al Título de Geólogo(a)

DIRECTOR
MARIO GARCIA GONZÁLEZ
Geólogo Ph.D

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE GEOLOGÍA
BUCARAMANGA**

2015

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto no hubiese sido posible sin la colaboración de familiares, amigos y profesionales en cada una de las etapas de nuestro proyecto:

De la etapa de campo agradecemos al señor Anatolio Sandoval por su gran colaboración y paciencia a la hora de transportarnos; a los señores Alcibiades Gamboa, José León, Don Chucho, y al pequeño Jonathan por guiarnos y permitirnos acceder a puntos de muestreo. Un agradecimiento a la familia Franco y en especial a Alejandra por su ayuda desinteresada. Del municipio La Esperanza agradecemos a Don Concio y al señor Henry.

Al Geólogo Diego Torres por sus aportes y sugerencias a lo largo del proyecto. Al profesor y director del proyecto Mario García por brindarnos la oportunidad de trabajar en este interesante tema dentro del grupo de investigación GIGHC (Grupo de Investigación en Geología de los Hidrocarburos y Carbones) y la financiación del mismo.

Al profesor Juan Carlos Poveda de la Escuela de Química por la colaboración prestada en las técnicas de análisis.

A Tatiana Juliao del ICP, Enrique Mejia y Lesli Melendez del laboratorio de espectroscopia infrarroja de Guatiguará por sus aportes durante la investigación.

Agradecemos al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico de Guatiguará y su personal, por el servicio de microscopía suministrado para la adquisición de datos.

A nuestros compañeros y amigos con quienes compartimos durante esta importante etapa en especial a: Julián De Bedout, José Porras, Daniel Piamonte, María Fuentes, José Gonzales, Ronny Medina, Luis Mayorga, Juliana Herrera, Angela Rincón, Ricardo (Tunja), Alejo Fayad (Coste), William Avellaneda, Camilo Garzón y Héctor Galvis.

Y no se nos puede escapar un agradecimiento muy especial a “el padrecito”, Ambrosio Carrillo de la Escuela de Metalúrgica por su gran cooperación, paciencia y buen sentido del humor. A los laboratoristas Don Adolfo y Don Jorge por la ayuda prestada.

A la Universidad Industrial de Santander por acogernos durante este tiempo en el cual crecimos tanto intelectualmente como personalmente. A los profesores de la Escuela de Geología en especial al profesor Luis Carlos Mantilla, Jairo Clavijo, Juan Carlos Ramírez, Ricardo Mier y Javier Jerez porque han dejado en nosotros un gran legado de conocimiento.

*A DIOS POR ACOMPAÑARME EN CADA PASO DE MI VIDA,
A MIS PADRES, HERMANO Y ABUELOS POR SER MI MOTIVACIÓN,
A JONATHAN MI AMIGO Y COMPAÑERO DE TESIS
Y FINALMENTE A JULIÁN POR SU AMOR INCONDICIONAL, PACIENCIA Y
COMPRENSIÓN.*

MAYRA

*A mi Madre y Hermano mayor por su apoyo incondicional durante todos estos años, sin ellos la culminación de mi carrera no hubiese sido posible,
A mi hermano Anderson porque a pesar de que no somos tan cercanos lo
aprecio mucho y le deseo lo mejor.*

*A mis amigos y compañeros por todas las experiencias y buenos recuerdos
que marcaron nuestro paso por la universidad José Luis, Ronny, Alejo,
Perras, Daniel, Mayorga y en especial a Julián de Bedout por su apoyo y
amistad a lo largo de estos años.*

*A los profesores de la escuela de geología en especial a Javier Jerez, Jairo
Clavijo, Luis C. Mantilla, Jaime Gelvez, Ricardo Mier, Juan Carlos R. a
quienes admiro y respeto inmensamente; por ser nuestra principal fuente de
conocimiento y adentrarnos en el maravilloso mundo de las ciencias de la
tierra, siempre alentándonos a ir más allá.*

*A mi querida Juliana por soportarme y darme su amor incondicional estos
últimos años acompañándome de la mano por el camino.*

*A Dariá por ser fuente de energía, por haber cambiado mi vida y enseñarme
que no solo se puede querer a los humanos y lo maravillosa que es la
naturaleza.*

*A mi compañera de tesis Mayra Alejandra, por que más que compañeros
somos y seguiremos siendo buenos amigos, muchos éxitos churca.*

*A la Universidad Industrial de Santander, y a todos los contribuyentes que
permiten que las universidades públicas sean un medio para que jóvenes
como yo pueden salir adelante.*

Jonathan

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	32
1. OBJETIVOS.....	35
1.1 OBJETIVO GENERAL	35
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	35
2. GENERALIDADES DEL ÁREA DE TRABAJO	37
2.1 LOCALIZACIÓN Y VÍAS	37
2.2 FISIOGRAFÍA Y CLIMA	40
3. METODOLOGÍA	43
3.1 FASE DE PRECAMPO	43
3.2 FASE DE CAMPO	44
3.3 FASE DE LABORATORIO.....	80
3.3.1 Densidad, Solubilidad y Punto de Ablandamiento	80
3.3.2 Análisis Próximos y Poder Calorífico	83
3.3.3 Carbono Orgánico Total (%TOC)	85
3.3.4 Pirólisis Rock Eval	86
3.3.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN ¹³ C)	89
3.3.6 Difracción de Rayos X (DRX).....	92
3.3.7 Espectroscopia Infrarroja FTIR-ATR	96
3.3.8 Fluorescencia de Rayos X	97
3.3.9 Análisis Elemental (%C, %H, %O, %N, %S).....	98
3.3.10 Espectroscopía Raman.....	99
3.3.11 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	100
3.4 FASE DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	102

4. ANTECEDENTES	103
4.1 MARCO GEOLÓGICO REGIONAL	103
4.2 MARCO GEOLÓGICO LOCAL	109
4.2.1 Zonas Norte y Centro.....	113
4.2.2 Zona Sur	139
4.3 INTRODUCCIÓN Y ASPECTOS PRELIMINARES DE LOS H.S.....	174
4.3.1 Generalidades de los Hidrocarburos Sólidos	174
4.3.2 Clasificación.....	175
4.3.3 Modelos Genéticos y Mecanismos de Formación.....	184
4.3.4 Formas Como se Presentan	191
4.3.5 Petrografía y Ecuaciones de Correlación.....	193
4.3.6 Hidrocarburos Sólidos Asociados a Yacimientos Minerales	200
4.3.7 Hidrocarburos Sólidos en el Mundo	202
4.3.8 Hidrocarburos Sólidos en Colombia.....	202
4.3.9 Aplicaciones.....	206
5. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	210
5.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS H.S	210
5.1.1 Propiedades Físicas	211
5.1.2 Propiedades Fisicoquímicas por Zonas	219
5.1.3 Análisis Próximos Completos.....	222
5.1.4 Clasificación de los H.S de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas	237
5.1.5 ¿Cómo diferenciar un H.S de un carbón?	241
5.1.6 El coque del petróleo como un material análogo a los H.S del sur	245
5.2 GEOQUÍMICA DE LOS H.S Y ROCAS ASOCIADAS.....	248

5.2.1 Carbono Orgánico Total (%TOC)	248
5.2.2 Pirólisis Rock Eval	255
5.3 GEOQUÍMICA ELEMENTAL DE LOS HIDROCARBUROS SÓLIDOS.....	275
5.3.1 Elementos Mayores, Menores y Traza	275
5.3.2 Análisis de Vanadio, Níquel y Azufre	280
5.3.3 Concentración de los elementos con respecto al Clark	282
5.3.4 Clasificación y madurez de los H.S Usando Análisis Elemental	288
5.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA-ESTRUCTURAL Y MADUREZ TERMAL DE LOS H.S.....	292
5.4.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN ¹³ C)	292
5.4.2 Espectroscopia Raman	306
5.4.3 Espectroscopia FTIR-ATR	325
5.4.4 Difracción de Rayos X (DRX)	339
5.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	344
5.5 INTERPRETACIÓN ESTRUCTURAL Y MODELADO GEOQUÍMICO	351
5.6 DISCUSIÓN SOBRE LA GÉNESIS DE LOS H.S EN LAS CUENCAS DE ESTUDIO.....	364
6. CONCLUSIONES	399
7. RECOMENDACIONES.....	402
BIBLIOGRAFÍA.....	404

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Localización del área de estudio donde se observan las 3 zonas de muestreo.....	38
FIGURA 2: Mapa de accesibilidad y vías de las zonas de estudio.....	41
FIGURA 3: Fotografías tomadas en campo que representan la fisiografía de las zonas muestreadas.....	42
FIGURA 4: Esquema general de la metodología aplicada para el desarrollo de la investigación.....	43
FIGURA 5: Ubicación de la zonas de estudio con respecto a las cuencas del VMM y C.O.....	44
FIGURA 6: Mapa de Santander donde se aprecia los municipios visitados y la localización de las estaciones	45
FIGURA 7: Columna estratigráfica generalizada de la zona de estudio	48
FIGURA 8: Fotografías tomadas de la estación JM-26. Vereda La Tigra, Hacienda Campo Alegre.....	51
FIGURA 9: Fotografías tomadas de la estación JM-27. Vereda La Tigra.....	53
FIGURA 10: Fotografías representativas tomadas para la estación JM-28, vereda Campo Alegre.....	57
FIGURA 11: Fotografías representativas de la estaciones JM-22, JM-23 y JM-24, quebrada La Sorda.....	60
FIGURA 12: Fotografías representativas de la estación JM-25, quebrada Agua Blanca.....	61
FIGURA 13: Fotografías representativas de la estación JM-03, mina La Cuba.....	64

FIGURA 14: Fotografías representativas de las estaciones JM-04, JM-05 y JM-06, vereda Paloblanco.....	69
FIGURA 15: Fotografías representativas de las estaciones JM-08 y JM-09.....	71
FIGURA 16: Fotografías representativas de la estación JM-10.....	73
FIGURA 17: Fotografías representativas de la estación JM-21, municipio de Chipatá.....	76
FIGURA 18: Fotografías representativas de la estaciones JM-07, JM-11, JM-12 y JM-13, formación Rosablanca.....	77
FIGURA 19: Fotografías representativas de las estaciones JM-14 y JM-20, formación Paja.....	79
FIGURA 20: Horno de alta temperatura con rampa de calentamiento usado en la determinación del punto de ablandamiento de las muestra de H.S.....	81
FIGURA 21: Instrumentos y disolvente principal utilizados en los ensayos de solubilidad de los H.S.....	82
FIGURA 22: Equipos utilizados en los análisis próximos de las muestras de hidrocarburo sólido.....	85
FIGURA 23: Equipo LECO SC-144R utilizado en la determinación de % de TOC.....	86
FIGURA 24: Pirolizador anhídrido marca Rock-Eval 6 Turbo utilizado en la determinación los parámetros S1, S2, S3 y Tmax.....	87
FIGURA 25: Pirograma donde se muestran los tres picos más representativos de una experiencia de Pirólisis Rock-Eval.....	88
FIGURA 26: Espectrómetro Bruker Avance III utilizado en el análisis de RMN ¹³ C..	92
FIGURA 27: Comparación de los distintos tamaños de longitudes de onda con escalas aproximadas conocidas.....	92

FIGURA 28: Difractogramas típicos de una fase cristalina y de un sólido amorfo.....	94
FIGURA 29: Equipo Bruker modelo D8 Advance con geometría DaVinci utilizado en las mediciones de DRX-P.....	95
FIGURA 30: Equipo de espectroscopia infrarroja atenuada FTIR-ATR marca Shimadzu Nicolet is50.....	96
FIGURA 31: Espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4KW marca BRUKER modelo S8 TIGER.....	98
FIGURA 32: Equipo Leco ® CHN-600 empleado en el análisis último.....	99
FIGURA 33: Equipo LabRAM Aramis Horiba Jobin Yvon micro-Raman system..	100
FIGURA 34: Microscopio electrónico de barrido de marca QUANTA FEG 650...	101
FIGURA 35: Mapa de paleofacies del Berriasiano-Valanginiano donde se muestran las 3 zonas de estudio y la profundización de las facies en dirección Sur.....	105
FIGURA 36: Corte esquemático del depocentro de la Cordillera Oriental. Nótese la cercanía de la zona de Vélez con el depocentro de Bogotá.....	105
FIGURA 37: Mapa de Anomalía de Bouguer donde se muestran las 3 zonas de estudio.....	106
FIGURA 38: Ubicación del Rift abortado del Jurásico donde se resalta la presencia de la zona central más adelgazada en cercanías a la ciudad de Bogotá.....	108
FIGURA 39: Mapa de flujo de calor con las 3 zonas de estudio y Mapa del Rift y zonas adelgazadas donde se muestran las 3 áreas de estudio.....	109
FIGURA 40: Mapa geológico de Colombia a escala 1:1.000.000 donde se localizan la muestras (roca e hidrocarburo sólido) relacionadas al presente estudio.....	111
FIGURA 41: Diagrama de la cronoestratigrafía regional desde el VMM hasta los Llanos Orientales.....	112

FIGURA 42: Distribución espacial de las cuencas y subcuencas en el VMM y C.O.....	113
FIGURA 43: Mapa geológico modificado del Cuadrángulo H-12 con los puntos de muestreo en las zonas correspondientes al presente estudio.....	115
FIGURA 44: Rasgos estratigráficos distintivos encontrados en la fase de campo del presente proyecto para la formación la Luna.....	118
FIGURA 45: Evidencias litológicas de la formación Lisama-Esmeralda.....	120
FIGURA 46: Evidencias litológicas de un afloramiento de la formación Esmeralda.....	122
FIGURA 47: Cortes geológicos modificados del cuadrángulo H-12 y Plancha 97 de Cáchira.....	124
FIGURA 48: Cortes geológicos de la FIGURA 49.....	124
FIGURA 49: Mapa geológico de la zona oriental del sinclinal de Nuevo Mundo y occidental del anticlinal de los Cobardes, donde se resaltan las principales fallas asociadas con la evolución de las estructuras mayores (pliegues).....	127
FIGURA 50: Mapa geológico modificado de la plancha 97 de Cáchira donde se muestran los puntos rojos que corresponden a rezumaderos de hidrocarburo asociados principalmente a la falla inversa de la Tigra.....	129
FIGURA 51: Esquema ilustrativo generalizado de las relaciones entre pliegues y diaclasas, mostrando la hipótesis para las fracturas abiertas por donde ascienden los hidrocarburos.....	135
FIGURA 52: Proyección estereográfica de la orientación de los diques de H.S correspondientes a la zona norte.....	136
FIGURA 53: Modelo ilustrativo de la situación estructural actual de la cantera la Tigra, donde se explotan activamente varios diques de H.S.....	137
FIGURA 54: Rasgos estructurales más representativos de la zona centro y sur reportados en el presente estudio.....	138

FIGURA 55: Mapa geológico compuesto a partir de las planchas geológicas: Vélez 170 y Cimitarra 50 (Ingeominas, 1984; 2008) respectivamente; donde se muestran los muestreos de roca e H.S realizados en la denominada zona sur (de Santander).....	140
FIGURA 56: Formación Rosablanca en el área de estudio.....	143
FIGURA 57: Formación Paja en la zona de estudio.....	145
FIGURA 58: Rasgos distintivos observados en la formación Tablazo durante la fase de campo.....	148
FIGURA 59: Mapa con los principales rasgos morfo-estructurales y estructuras geológicas de carácter regional en la zona occidental de la Cordillera Oriental y zona oriental del Valle Medio.....	149
FIGURA 60: Cortes geológicos modificados de las planchas 170 y 150 de Vélez y Cimitarra.....	151
FIGURA 61: Mapa geológico del área sur del proyecto elaborado durante el trabajo de campo de (Mantilla <i>et al</i> , 2003 en Nolasco, 2004).....	153
FIGURA 62: Afloramiento de la formación Rosablanca en una cantera ubicada en la vía Vélez -Bolívar, donde se observa de manera clara la foliación So y S1, foliaciones de carga y tectónica.....	154
FIGURA 63: Rasgo estructurales representativos para la zona de estudio.....	158
FIGURA 64: Proyección estereográfica de los datos estructurales de la estación JM-03 mina la Cuba.....	162
FIGURA 65: Imagen ilustrativa donde se representan las relaciones espaciales entre los distintos rasgos estructurales. Se destaca el paralelismo entre las estructuras S1 y el dique de H.S.....	163
FIGURA 66: Rasgos estructurales más importantes de las estación JM-03 Mina la Cuba, vía Vélez – Landázuri.....	164

FIGURA 67: Proyección estereográfica de los datos estructurales de H.S en la zona sur.....	166
FIGURA 68: Evidencias estructurales del presente estudio.....	170
FIGURA 69: Elipse de deformación para la zona sur de acuerdo al tensor de esfuerzos NW-SE.....	172
FIGURA 70: Modelo de elevación digital del terreno con interpretación de patrones de lineamientos para la zona sur (Vélez, Bolívar, Guavatá, Sucre, Chipatá.....	173
FIGURA 71: Gilsonitas provenientes de la cuenca Uinta en Utah.....	174
FIGURA 72: Clasificación de Abraham, 1960 de los hidrocarburos naturales de acuerdo a Hunt et al, 1954.....	177
FIGURA 73: Primera clasificación conocida de los H.S que incorpora el criterio genético para un sistema de clasificación de uso geológico.....	177
FIGURA 74: Clasificación de los H.S y carbones de Hunt, 1979. H/C es el radio atómico del hidrogeno sobre el carbono.....	178
FIGURA 75: Segunda clasificación de los H.S propuesta por King et al, 1963 en donde tiene en cuenta la solubilidad, materia volátil y porcentaje de carbono atómico.....	179
FIGURA 76: Clasificación de los H.S propuesta por Meyer & De Witt, 1990 que diferencio claramente el petróleo (crudo) de los bitúmenes sólidos y carbones....	180
FIGURA 77: Grafica que muestra el intento fallido de Orhun, 1969 por clasificar H.S provenientes de Turquía.....	181
FIGURA 78: Clasificación de los H.S propuesta por Jacob, 1989.....	182
FIGURA 79: Clasificación genética de los H.S propuesta por Jacob, 1989.....	183
FIGURA 80: Clasificación de los hidrocarburos solidos con respecto a la reflectancia medida en estos, propuesta por Landis & Castaño, 1995.....	184

FIGURA 81: Graficas que muestran como varían distintos parámetros durante la madurez de los H.S.....	186
FIGURA 82: Esquema de los principales mecanismos que generan H.S.....	189
FIGURA 83: Relación de la profundidad y el grado API con los principales mecanismos.....	190
FIGURA 84: Esquema de los diversos orígenes de los H.S propuesto por Parnell, 1993.....	190
FIGURA 85: Recopilación de imágenes de diferentes artículos donde se muestran las distintas formas en las que se presentan los H.S.....	193
FIGURA 86: Comparación de las relaciones entre la reflectancia del H.S y la reflectancia de la vitrinita.....	195
FIGURA 87: Comparación de las relaciones entre la reflectancia del H.S y la reflectancia de la vitrinita en calizas, shales y areniscas.....	195
FIGURA 88: Comparación de las relaciones entre la reflectancia del H.S y de la vitrinita.....	196
FIGURA 89: Grafica que muestra la correlación que existe entre la aromaticidad y la reflectancia de los H.S.....	197
FIGURA 90: Valores de parámetros petrográficos como la reflectancia del H.S y la fluorescencia.....	198
FIGURA 91: Clasificación de los H.S con respecto a la reflectancia y fluorescencia.....	199
FIGURA 92: Diagrama ternario que muestra la relación entre las principales sustancias carbonosas.....	201
FIGURA 93: Muestras macroscópicas de H.S representativas de las distintas zonas de muestreo.....	210
FIGURA 94: Observaciones importantes durante el ensayo de ablandamiento.....	212

FIGURA 95: Imágenes de las prueba de solubilidad en CS ₂ realizada a los H.S..	214
FIGURA 96: Clasificación de bitúmenes naturales y carbones tomado de (Hunt, 1979).....	215
FIGURA 97: Espectros IR de las disoluciones y muestra pura de la zona sur.....	216
FIGURA 98: Graficas de barras donde se muestran los valores y tendencias de los diferentes parámetros calculados en los análisis próximos más densidad y P.C comparados por zonas	226
FIGURA 99: Clasificación de las familias de bitúmenes y rangos de carbones usando % M.V (daf) y reflectancia promedio en inmersión en aceite. Tomado de (Cornelius, 1987).....	228
FIGURA 100: Diagramas tipo “pie” con los resultados promedio por zonas de los análisis próximos.....	230
FIGURA 101: Variación del poder calorífico entre las distintas zonas.....	231
FIGURA 102: Clasificación de carbones por rangos de acuerdo a los estándares ASTM usando el poder calorífico.....	232
FIGURA 103: Poder calorífico de los principales combustibles en diferentes sistemas de unidades.....	233
FIGURA 104: Clasificación de rangos del carbón ASTM modificada añadiendo reflectancia de la vitrinita.....	237
FIGURA 105: Comparación macroscópica entre hidrocarburos sólidos y carbones de distinto rango.....	241
FIGURA 106: Gráfica de barras donde se observan los valores de % de TOC de las rocas y su correspondiente clasificación respecto a la cantidad de carbono orgánico.....	253
FIGURA 107: Gráfica de barras donde se observan los valores de % de TOC de los hidrocarburos sólidos.....	255

FIGURA 108: Gráfica donde se observan las principales fracciones de hidrocarburos producto de la pirólisis en sus diferentes estadios y a diferentes temperatura.....	257
FIGURA 109: Pirogramas de los hidrocarburos sólidos de la zona norte.....	258
FIGURA 110: Pirogramas de los hidrocarburos sólidos de la zona sur.....	259
FIGURA 111: Gráfica de barras donde se observan los parámetros S1, S2, y S3 de los hidrocarburos sólidos.....	262
FIGURA 112: Gráfica de barras donde se observan los parámetros T _{máx} y reflectancia de los H.S calculada a partir de la ecuación de Landis & Castaño, 1995.....	263
FIGURA 113: Pirogramas representativos de las rocas asociadas a los puntos de muestreo H.S.....	265
FIGURA 114: Gráfica de barras donde se observan los parámetros S1, S2 y S3 de las rocas muestreadas en el presente estudio.....	266
FIGURA 115: Gráfica de barras donde se observan los parámetros de madurez termal, T _{máx} , IP y VRo calculada, de las muestras de roca del presente estudio..	267
FIGURA 116: Gráfica de barras donde se observan los parámetros calculados índice de hidrógeno (HI), S2/S3 e índice de oxígeno (OI) de las muestras de roca del presente estudio.....	268
FIGURA 117: Gráfica HI vs OI de los valores de las muestras de roca del presente estudio.....	269
FIGURA 118: Gráfica S2 vs %TOC de los valores de las muestras de roca del presente estudio.....	270
FIGURA 119: Gráfica S1+S2 vs %TOC de los valores de las muestras de roca del presente estudio.....	271
FIGURA 120: Gráfica HI vs T _{máx} de los valores de las muestras de roca del presente estudio.....	272

FIGURA 121: Gráfica IP vs T _{máx} de los valores de las muestras de roca del presente estudio.....	273
FIGURA 122: Gráfica S ₂ vs %TOC de los valores de las muestras de roca del presente estudio.....	274
FIGURA 123: Graficas circulares y de barras que representan los valores elementales obtenidos en las muestras de H.S del sur.....	278
FIGURA 124: Graficas circulares y de barras que representan los valores elementales obtenidos en las muestras de H.S del norte y un carbón.....	279
FIGURA 125: Grafica de Vanadio vs Níquel de los H.S comparada con las familias de crudos del Cretácico.....	280
FIGURA 126: Mapa de familias de crudos en el VMM, según (Sarmiento, 2011)..	281
FIGURA 127: Grafica de Azufre vs Densidad comparada con las familias de crudo del Cretácico.....	282
FIGURA 128: Elementos mayores de los H.S comparados respecto al Clark.....	284
FIGURA 129: Elementos menores de los H.S comparados respecto al Clark.....	285
FIGURA 130: Elementos traza de los H.S comparados respecto al Clark.....	287
FIGURA 131: Relación H/C vs O/C de los H.S estudiados.....	288
FIGURA 132: Diagrama de Clasificación de los H.S utilizando relaciones H/C vs O/C (Cornelius, 1987).....	289
FIGURA 133: Relación H/C vs reflectancia calculada del H.S.....	291
FIGURA 134: Relación H/C vs factor de aromaticidad, mostrando la composición de los H.S en la cuenca de Neuquén.....	292
FIGURA 135: Esquema de los diferentes tipos de carbonos aromáticos.....	294
FIGURA 136: Espectro representativo en estado sólido de los H.S de la zona sur.....	296

FIGURA 137: Espectro representativo en estado sólido de los H.S de la zona norte.....	297
FIGURA 138: Espectro representativo en estado líquido de los H.S de la zona norte.....	297
FIGURA 139: Espectros de RMN13C para distintos materiales afines.....	300
FIGURA 140: Diagramas circulares que muestran las composiciones químicas promedio de las muestras de H.S.....	302
FIGURA 141: Graficas X vs Y que muestran la relación de diferentes parámetros de madurez con el factor de aromaticidad.....	304
FIGURA 142: Representaciones moleculares de carbones de diferente rango y una gilsonita.....	305
FIGURA 143: Espectros micro-Raman de los H.S tratados con Origin pro 8.....	309
FIGURA 144: Espectros Raman comparados por zonas.....	316
FIGURA 145: Espectros Raman comparativos.....	318
FIGURA 146: Espectros Raman de primer y segundo orden de una cata-impsonita.....	319
FIGURA 147: Relación de parámetros Raman y químicos para los H.S.....	321
FIGURA 148: Relación del porcentaje de carbono elemental vs el ancho de la banda G.....	323
FIGURA 149: Espectro sin corrección y con corrección de la línea base para una muestra de H.S del sur.....	327
FIGURA 150: Espectros FT-IR de una cata-impsonita de la zona sur.....	327
FIGURA 151: Espectros FT-IR de dos muestras de cata-impsonita de la zona sur.....	328
FIGURA 152: Espectros FT-IR de grafito puro y oxidado.....	330

FIGURA 153: Modelo esquemático de la estructura de una lámina de grafito oxidado.....	331
FIGURA 154: Espectros FT-IR comparados de la zona sur.....	332
FIGURA 155: Espectros FT-IR de dos muestras representativas de la zona centro.....	333
FIGURA 156: Espectros FT-IR de dos muestras representativas de la zona norte.....	335
FIGURA 157: Espectros FT-IR de sustancias relacionadas con los H.S.....	335
FIGURA 158: Espectros FT-IR comparados de la zona norte.....	336
FIGURA 159: Espectros FT-IR comparados de las muestras más representativas de cada zona.....	337
FIGURA 160: Difractograma tratado de una muestra representativa de la zona sur.....	342
FIGURA 161: Difractograma tratado de una muestra representativa de la zona norte.....	343
FIGURA 162: Imágenes SEM de la muestra de H.S JM-03-01.....	345
FIGURA 163: Análisis EDS del H.S de la zona sur y una fase mineral de vanadio.....	346
FIGURA 164: Imágenes SEM de la muestra de H.S JM-06-03.....	346
FIGURA 165: Imágenes SEM de la muestra de H.S JM-26-01.....	348
FIGURA 166: Análisis EDS del H.S de la zona norte y una fase mineral silicatada.....	348
FIGURA 167: Imágenes SEM de la muestra de roca JM-04-01.....	349
FIGURA 168: Imágenes SEM de la muestra de roca JM-22-23-24.....	350
FIGURA 169: Imágenes SEM de la muestra de roca JM-11-01.....	351

FIGURA 170: Vista en planta de la topografía de la sección estructural cargada sobre el mapa geológico.....	352
FIGURA 171: Interpretación estructural y localización de los pseudo pozos.....	353
FIGURA 172: Mapa del corte y pseudo pozo de la zona norte y sur.....	354
FIGURA 173: Corte A-A' de la zona norte.....	355
FIGURA 174: Corte B-B' de la zona sur.....	355
FIGURA 175: Valores de entrada para los modelos 1D de la zona norte y sur.....	356
FIGURA 176: Datos de las condiciones limite empleados en la generación del modelo geoquímico 1D.....	357
FIGURA 177: Diagrama de enterramiento y reflectancia de la vitrinita de la zona centro-norte.....	358
FIGURA 178: Diagrama de enterramiento y temperatura de la zona centro y norte.....	359
FIGURA 179: Diagrama de enterramiento y tasa de transformación de la zona centro-norte.....	360
FIGURA 180: Diagrama de enterramiento y generación de HC's de la zona centro norte.....	361
FIGURA 181: Diagrama de enterramiento y reflectancia de la vitrinita de la zona sur.....	362
FIGURA 182: Diagrama de enterramiento y temperatura de la zona sur.....	362
FIGURA 183: Diagrama de enterramiento y tasa de transformación de la zona sur.....	363
FIGURA 184: Diagrama de enterramiento y generación de HC's de la zona sur...	364
FIGURA 185: Espesores del Cretácico en la Cordillera Oriental en la zona de Vélez.....	370

FIGURA 186: Modelo digital de elevación donde se muestran los dominios de la C.O.....	373
FIGURA 187: Esquema representativo de un modelo de placas convergentes....	376
FIGURA 188: Cuadro esquemático evolutivo donde se muestra la formación de las estructuras que albergan los H.S.....	377
FIGURA 189: Modelo esquemático sobre la formación de foliaciones y brechas..	380
FIGURA 190: Modelo geoquímico 1D que muestra la madurez en VRo, con lo eventos más importantes relacionados al origen de los H.S de la zona sur.....	384
FIGURA 191: Mapa de madurez termal para la formación la Luna en la C.O y VMM.....	387
FIGURA 192: Espesores del cretácico en la C.O para el sector de Bucaramang.....	388
FIGURA 193: Modelo geoquímico 1D que muestra la madurez alcanzada a través del tiempo.....	390
FIGURA 194: Carta de eventos asociados a la génesis de los H.S hospedados en rocas Cretácicas y Cenozoicas en el límite de las cuencas del Valle Medio del Magdalena y Cordillera Oriental.....	392
FIGURA 195: Metodología propuesta para la identificación y clasificación de Hidrocarburos Sólidos con base en las técnicas de análisis realizadas.....	393
FIGURA 196: Cronoestratigrafía del VMM y C.O con manifestaciones de H.S.....	397

LISTA DE TABLAS

TABLA 1: Relación de ubicaciones geográficas de las zonas con respecto a las estaciones y número de muestras.....	46
TABLA 2: Relación de las técnicas y de las muestras de roca (azul claro) y de H.S (azul turquesa) seleccionadas para cada una de éstas.....	80
TABLA 3: Aspectos teóricos de la RMN.....	90
TABLA 4: Parámetros utilizados en el equipo BRUKER D8 ADVANCE.....	95
TABLA 5: Parámetros del equipo FTIR-ATR marca Shimadzu Nicolet is50 usados en la medición de los espectros para las muestras de H.S.....	96
TABLA 6: Condiciones del equipo LabRAM Aramis Horiba Jobin Yvon micro-Raman system, para la toma de los espectros Raman.....	100
TABLA 7: Coordenadas planas y puntos GPS de las muestras con presencia o manifestación de H.S identificados durante la fase de campo de la presente investigación.....	110
TABLA 8: Datos estructurales tomados en la fase de campo para las zonas centro y norte.....	132
TABLA 9: Datos estructurales recopilados durante la fase de campo de la presente investigación en la denominada zona sur (Vélez, Bolívar, Chipatá, La Cuba, etc.).....	160
TABLA 10: Principales yacimientos de H.S en el mundo.....	202
TABLA 11: Departamentos con ocurrencias de asfalto natural en Colombia.....	206
TABLA 12: Aplicaciones en la industria de las principales variedades de H.S.....	209
TABLA 13: Propiedades físicas generales de los hidrocarburos sólidos de acuerdo a las zonas de muestreo.....	217

TABLA 14: Características más distintivas de los bitúmenes naturales.....	222
TABLA 15: Resultado de los análisis próximos completos para 12 muestras de H.S y una muestra de carbón dividido por zonas de muestreo.....	223
TABLA 16: Clasificación generalizada de carbones por rango según la norma ASTM-388-777.....	224
TABLA 17: Clasificación ASTM D388-92 de los carbones según su rango.....	227
TABLA 18: Análisis último (daf) realizado en un H.S de la zona sur. Tomado y modificado de (Quintero y Wokittel, 1957).....	234
TABLA 19: Clasificación de las muestras de H.S usando algunos de los parámetros propuestos por (Jacob, 1989) y reflectancia del bitumen recalculada a partir del Tmax.....	239
TABLA 20: Recopilación de los parámetros físicos, químicos y petrográficos clasificatorios para “Migrabitúmenes” (hidrocarburos sólidos).....	240
TABLA 21: Composición de las variedades principales de coque de petróleo: Coque verde y Coque calcinado.....	246
TABLA 22: Resultado de los análisis próximos para algunas variedades de carbón colombiano y muestras de coque de petróleo.....	246
TABLA 23: Resumen de los parámetros utilizados en el capítulo de geoquímica con sus correspondientes rangos de caracterización.....	249
TABLA 24: Tabla de datos de porcentaje de carbono orgánico total (%TOC) para las muestras de roca.....	251
TABLA 25: Tabla de datos de porcentaje de carbono orgánico total (%TOC) para las muestras de hidrocarburo sólido y (1) carbón.....	254
TABLA 26: Tabla de datos de los resultados del análisis de pirolisis Rock Eval para las muestras de hidrocarburo sólido y un carbón.....	260
TABLA 27: Tabla de datos de los resultados del análisis de pirolisis Rock Eval para las muestras de roca del presente estudio.....	266

TABLA 28: Resultados de los análisis de FRX y análisis último aplicado a las muestras de H.S de las zonas de estudio.....	277
TABLA 29: Valores elementales promedio de la corteza terrestre según diferentes autores.....	283
TABLA 30: Clasificación de los H.S según el análisis último según (Jacob, 1989).....	290
TABLA 31: Áreas integradas y factores de aromaticidad de los espectros de RMN ¹³ C calculados en las muestras de H.S.....	293
TABLA 32: Grupos químicos dominantes identificados en los espectros RMN ¹³ C con sus respectivas regiones de integración.....	295
TABLA 33: Parámetros empleados para el análisis de madurez termal con respecto al factor de aromaticidad.....	303
TABLA 34: Resultados a partir del tratamiento espectral de las señales micro-Raman.....	311
TABLA 35: Asignación de bandas IR para crudos y fracciones.....	326
TABLA 36: Fases minerales identificadas en las muestras de H.S por zonas utilizando DRX.....	339
TABLA 37: Propiedades físicas principales del óxido de vanadio detectado mediante DRX.....	340
TABLA 38: Parámetros calculados a través del tratamiento de los difractogramas usando Origin Pro.....	343
TABLA 39: Temperaturas máximas de enterramiento calculadas para la zona sur.....	382
TABLA 40: Temperaturas máximas de enterramiento calculadas para la zona norte.....	386
TABLA 41: Criterios de campo para la identificación de H.S.....	395

RESUMEN

TITULO: INTERPRETACIÓN DE LA MADUREZ TERMAL Y DISCUSIÓN SOBRE LA GÉNESIS A PARTIR DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS HIDROCARBUROS SÓLIDOS (BITUMEN SÓLIDO) HOSPEDADOS EN ROCAS SEDIMENTARIAS CRETÁICAS Y CENOZOICAS EN EL LÍMITE DE LAS CUENCAS DEL VALLE MEDIO DEL MAGDALENA Y CORDILLERA ORIENTAL, COLOMBIA.*

AUTORES: Jonathan Andrés García Castillo** y Mayra Alejandra Vargas Escudero**

PALABRAS CLAVE: Hidrocarburo Sólido, Bitumen Sólido, Madurez Termal, RMN ¹³C, Espectroscopía Raman, Pirólisis Rock Eval, FTIR-ATR, Valle Medio del Magdalena, Cordillera Oriental.

Los hidrocarburos sólidos se encuentran asociados frecuentemente a los sistemas petrolíferos y pueden encontrarse tanto en la roca generadora, como en las vías de migración, reservorios y sellos. No obstante la génesis de las distintas variedades de H.S (Hidrocarburo Sólido) y sus propiedades son aún poco comprendidas. Por otro lado estos pueden tener efectos desfavorables en los reservorios reduciendo la calidad de sus propiedades o incluso causando problemas durante la perforación; pero también pueden ser aprovechados como combustibles y en una gran cantidad de procesos industriales. En Colombia los estudios de H.S apenas comienzan y buscan contribuir en primera instancia con la caracterización y el conocimiento de las propiedades de estos materiales, además de comprender su origen en un marco tectónico asociado a la evolución de las cuencas colombianas.

La presente investigación muestra la caracterización y posible génesis de los H.S ubicados en las cuencas del VMM (Valle Medio del Magdalena) y C.O (Cordillera Oriental), donde a través de diferentes técnicas espectroscópicas y geoquímicas (RMN¹³C, Raman, FTIR-ATR, DRX, FRX, SEM, Pirolisis Rock-Eval, Análisis próximos completos y Elemental) se evaluó la madurez y relación genética de los H.S con la evolución geológica de las cuencas; además se identificaron dos variedades principales: Cata-impsonitas y asphaltitas hacia las zonas sur y norte respectivamente. Finalmente se mencionan algunas implicaciones como paleotermómetro.

*Proyecto de Grado en la modalidad de Investigación

**Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Geología. Director: Mario García González

ABSTRACT

TITLE: INTERPRETATION OF THERMAL MATURITY AND DISCUSSION ABOUT THE ORIGIN FROM PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE SOLID HYDROCARBONS (SOLID BITUMEN) HOSTED IN CRETACEOUS AND CENOZOIC SEDIMENTARY ROCKS ON THE BASINAL BORDER BETWEEN THE MIDDLE MAGDALENA VALLEY AND THE EASTERN CORDILLERA, COLOMBIA.*

AUTHORS: Jonathan Andrés García Castillo** y Mayra Alejandra Vargas Escudero**

KEYWORDS: Solid Hydrocarbon, Solid Bitumen, Thermal Maturity, NMR¹³C, Raman Spectroscopy, Rock Eval Pyrolysis, FTIR-ATR, Middle Magdalena Valley, Eastern Cordillera

Solid hydrocarbons are often associated with petroleum systems and can be found in source rocks, migration pathways, reservoirs and seals. However, the origin of the different types and their properties are still poorly understood. On the other hand, these materials can have negative effects in the reservoirs, reducing the quality of their properties (e.g. permeability, porosity) or even causing issues while drilling; but they can also be used as fuels and in a many of Industrial processes. In Colombia, the research on S.H (Solid Hydrocarbon) is just starting and is trying to contribute primarily to the characterization and the knowledge of the properties of this materials, along with comprehending their origin in a tectonic setting related to the evolution of the Colombian basins.

This research shows the characterization and probable origin of the S.H located in the MMV (Middle Magdalena Valley) and the E.C (Eastern Cordillera), where using different spectroscopic and geochemical techniques (NMR¹³C, Raman, FTIR-ATR, XRD, XRF SEM, Rock Eval Pyrolysis, Proximate and Elemental Analysis) thermal maturity and genetic relationships of the S.H according to the geological evolution of the basins were assessed. Moreover two main types were identified: Cata-impsonite and asphaltite in the south and north zones respectively. Finally, some implications as a paleothermometer were mentioned.

*Proyecto de Grado en la modalidad de Investigación

**Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Geología. Director: Mario García González.

INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos sólidos son acumulaciones de petróleo con una fase sólida significativa (Landis & Castaño, 1995) que migran en estado líquido o semifluido tomando la forma de la cavidad que ocupan (Jacob *et al*, 1989). Las dimensiones en las que se presentan varían desde rellenos de poro intergranular ($< 10 \mu\text{m}$), de fracturas (10 cm), hasta relleno de venas y/o diques. Los mecanismos de formación y solidificación de los H.S son hasta ahora poco entendidos y pueden variar considerablemente uno del otro. Sin embargo los tres más divulgados y aceptados por la comunidad geocientífica son: el craqueo termal, que transforma el crudo en gas más un residuo de pirobitúmen; la biodegradación (incluyendo el *water washing*) y desasfaltación (precipitación de asfaltenos) por un incremento en el contenido de gas (Taylor *et al*, 1998); aunque nuevas investigaciones apuntan a otros mecanismos que involucran reacciones químicas sulfato reductoras (TSR) (Kelemen *et al*, 2010).

Los depósitos de H.S a pesar de estar ampliamente distribuidos en las cuencas sedimentarias también pueden encontrarse asociados a depósitos metálicos principalmente en depósitos tipo Mississippi Valley (Gentzis & Goodarzi, 1990). Su presencia en las rocas es una prueba visual de que alguna roca fuente dentro de una cuenca alcanzó el nivel apropiado de madurez para generar hidrocarburos líquidos. Por otro lado los H.S pueden ser usados como un indicador de madurez termal especialmente en rocas sedimentarias marinas o anteriores al Devónico que contienen escasa o nula vitrinita. En muestra de mano los H.S pueden confundirse fácilmente con carbones debido a que tienen propiedades físicas similares, no obstante existen algunos criterios de campo y parámetros químico-estructurales que permiten diferenciarlos (Landis & Castaño, 1995); (Kwiecinska *et al*, 2010); (Márquez *et al*, 2013).

Diques de H.S ocurren a gran escala en muchas partes del mundo. Los más conocidos y mejor documentados son las de Norte América que incluye los depósitos de gilsonita de la cuenca Uinta en Utah, los depósitos de grahamita de Oklahoma y los depósitos de albertita en New Brunswick. Sin embargo, posiblemente los más grandes depósitos en forma de diques en el mundo son los de la cuenca Neuquén en el sur oeste de Argentina (Parnell & Carey, 1995).

A nivel mundial se adelantan investigaciones sobre su papel en los yacimientos no convencionales tipo gas shale sirviendo principalmente como reservorio debido al desarrollo porosidad secundaria con el aumento de la madurez termal (Cardott *et al*, 2013) (Bernard *et al*, 2012). No obstante en Colombia el estudio de los hidrocarburos sólidos y la difusión de esta información es poco conocida lo que sugiere que otro tipo de ocurrencias tales como rezumaderos, tar sands, e incluso carbones pueden dar a equivocaciones y confusiones (Acevedo *et al*, 2008).

A pesar de esto el presente proyecto expone parte del gran potencial tanto para usos industriales como en la exploración y prospección de nuevas áreas. De acuerdo con algunos reportes el interés por este material en las cuencas colombianas ha resurgido hasta hace muy poco tiempo por parte de la industria debido en gran parte a la búsqueda de nuevas fuentes de energía (Bright, 2011) y sus potenciales aplicaciones entre las que destaca su adición en lodos de perforación.

Conforme a los resultados alcanzados en la presente investigación y en acuerdo con las ideas propuestas por (Landis & Castaño, 1995), se empleó el término hidrocarburo sólido al considerarse más general ya que abarca tanto variedades insolubles (pirobitúmen) como solubles (asfaltitas).

En la presente investigación se estudió la madurez del sector limítrofe entre las cuencas del VMM y C.O a través de sólidos orgánicos que involucran rocas cretácicas y cenozoicas; para lo cual se realizó un muestreo sistemático de H.S en

tres zonas que de sur a norte comprenden los sectores de Bolívar, Vélez, Chipatá, Lebrija, La Tigra y La Esperanza. A las muestras seleccionadas se les realizaron análisis fisicoquímicos (e.g. %TOC, Pirolisis Rock Eval, FTIR-ATR, Espectroscopía Raman, etc.) con el objetivo de caracterizarlas y evaluar su grado de alteración termal en las distintas zonas contextualizando con la evolución geológica de las cuencas.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Caracterizar física, química y estructuralmente hidrocarburos sólidos hospedados en rocas del Cretácico inferior, superior y Cenozoico, aplicando técnicas espectroscópicas y geoquímicas con el propósito de calcular y analizar su grado de evolución termal; planteando además una hipótesis sobre su origen, asociado a la evolución geológica de las cuencas del VMM (Valle Medio del Magdalena) y C.O. (Cordillera Oriental).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- 1) Caracterizar y clasificar los hidrocarburos sólidos a partir de análisis próximos completos, solubilidad y punto de ablandamiento.
- 2) Determinar y analizar la madurez termal de los H.S aplicando técnicas como RMN 13 C, espectroscopia Raman, Pirólisis Rock Eval.
- 3) Proponer una metodología práctica para la identificación de los H.S con base en las técnicas realizadas.
- 4) Diferenciar por medio de espectroscopía (FTIR-ATR) y elementos mayores, menores y traza (FRX y análisis último) las variedades de H.S.
- 5) Caracterizar estructuralmente las diferentes variedades de H.S teniendo en cuenta el grado de ordenamiento molecular, características morfológicas y microtexturales (DRX, Raman, SEM, RMN 13C).
- 6) Realizar un modelo geoquímico 1D para las zonas de estudio (norte y sur) que contribuya a la hipótesis sobre el origen y madurez termal de los H.S.

- 7) Discutir y proponer una hipótesis para la génesis de los H.S en un contexto tectónico regional.
- 8) Documentar las observaciones estratigráficas y estructurales asociadas a los H.S recopiladas durante la fase de campo.
- 9) Realizar una revisión bibliográfica sobre los aspectos más representativos de los H.S.

2. GENERALIDADES DEL ÁREA DE TRABAJO

2.1 LOCALIZACIÓN Y VÍAS

El área de estudio se localiza geográficamente en el departamento de Santander, el cual a su vez se encuentra en la región centro oriental de Colombia. Geológicamente la zona de estudio se ubica en el límite tectónico de las cuencas Valle Medio del Magdalena y Cordillera Oriental.

Como se observa en la **FIGURA 1**, el área de estudio se dividió en tres (3) zonas:

El área denominada como **Zona Norte** corresponde a la región que se encuentra al Norte del departamento de Santander en límites con el departamento de Norte de Santander, Municipios Rionegro y La Esperanza. Se realizaron muestreos más específicamente en las veredas La Tigra y Campo Alegre. Las coordenadas geográficas que corresponden a los límites de la Zona Norte son:

$$X_1= 1'075.000 \quad Y_1= 1'220.000$$

$$X_2= 1'082.000 \quad Y_2= 1'335.000$$

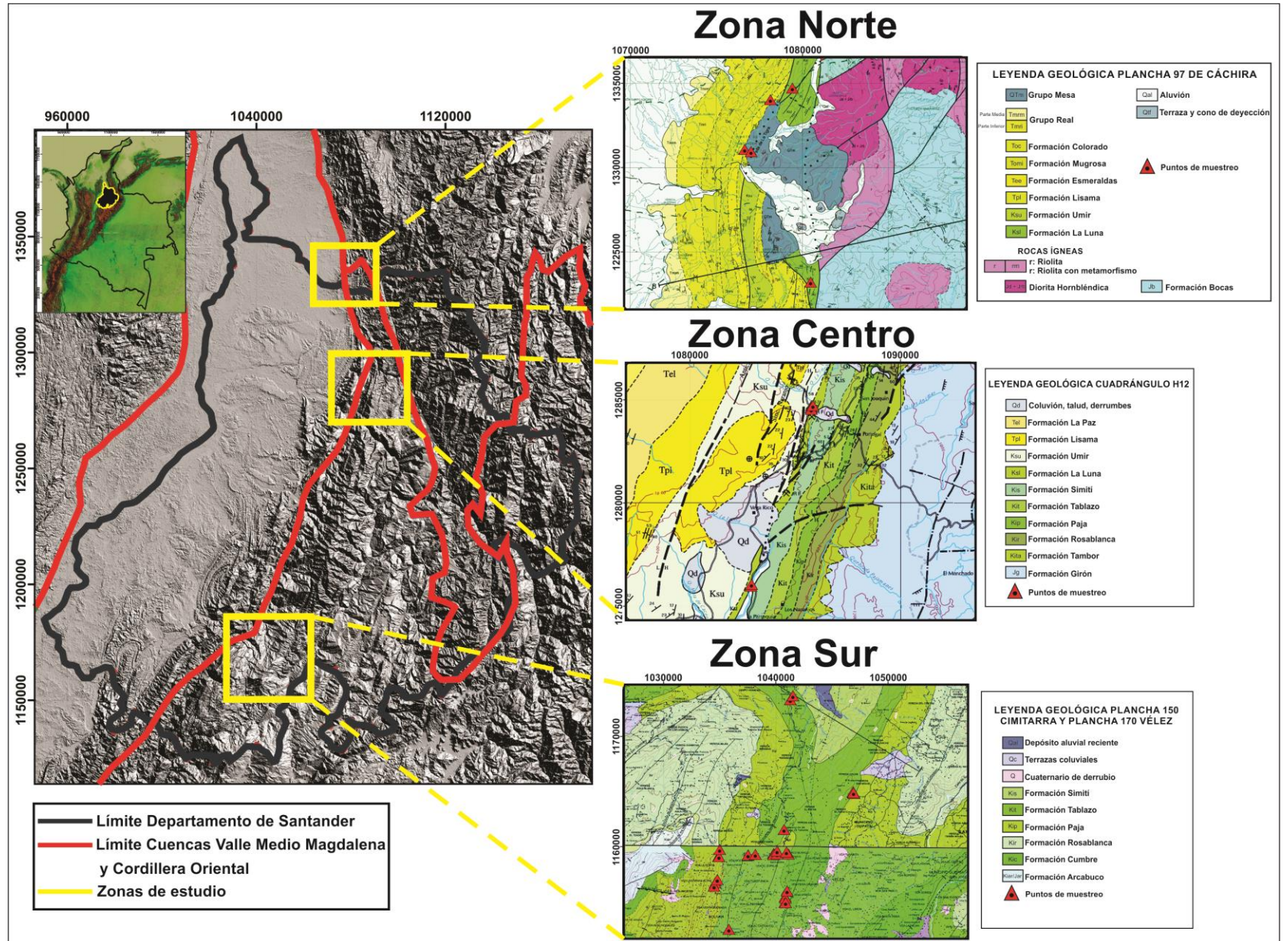
La **Zona Centro** se encuentra ubicada a 25 km al occidente del municipio de Bucaramanga y corresponde a los muestreos realizados en los Municipios de Lebrija (Vereda La Renta, Quebrada La Sorda) y Girón (en la vía que conduce al municipio de San Vicente del Chucurí, Quebrada Aguablanca, sector del Tablazo). Las coordenadas geográficas que corresponden a los límites de la Zona Centro son:

$$X_1= 1'080.000 \quad Y_1= 1'275.000$$

$$X_2= 1'090.000 \quad Y_2= 1'285.000$$

La **Zona Sur** corresponde principalmente a los municipios de Bolívar y Vélez con algunos muestreos en el Municipio de Chipatá. Se visitaron las veredas El Caciquito (Bolívar), Paloblanco, El Espejo, La Cuba (Vélez) y El Mulatál (Chipatá). Las coordenadas geográficas que corresponden a los límites de la Zona Sur son:

FIGURA 1. Localización del área de estudio donde se observan las 3 zonas de muestreo. Nótese la ubicación de los puntos de muestreo en color rojo para cada una de las 3 zonas.



$X_1= 1'030.000$ $Y_1= 1'150.000$

$X_2= 1'050.000$ $Y_2= 1'175.000$

Las planchas geológicas escala 1:100.000 referentes a esta investigación son: Plancha 97 de Cáchira (Zona Norte), Cuadrángulo H12 (Zona Centro), y las planchas 170 de Vélez y 150 de Cimitarra (Zona Sur).

- ACCESIBILIDAD Y VÍAS

Las tres zonas de estudio se acceden por la troncal central conocida también como ruta nacional 45A como se observa en la **FIGURA 2**, que inicia en Bogotá y termina en el municipio de San Alberto, Cesar. Para llegar a la zona de estudio sur se toma la anterior ruta desde Bucaramanga realizando un desvío en Barbosa por la troncal del Carare, que comunica el municipio de Vélez con Landázuri y Cimitarra; ya en la zona se toman vía alternas y secundarias para ir a los distintos puntos de muestreo. En general las vías se encuentran en buen estado.

Para acceder a la zona centro partimos desde el municipio de Bucaramanga por la vía que conduce a Barrancabermeja y pasando por Lebrija más exactamente a la altura de la vereda Portugal se toma una desviación a mano derecha para ir a la Quebrada la Sorda; esta vía secundaria se encuentra sin pavimentar. Para llegar hasta el punto de la quebrada Aguablanca, se va por la misma vía que conduce hacia Barrancabermeja y se toma el desvío que conduce al municipio de San Vicente del Chucurí (carretera que en la actualidad ha sido inundada por el embalse del proyecto Hidrosogamoso), aproximadamente a media hora de carretera se llega al puente El Tablazo por donde corre la Quebrada Aguablanca, allí fue realizada una estación.

Y finalmente a la zona norte se llega por la ruta nacional 45A, realizando un desvío hacia la izquierda en sentido sur-norte unos 15 kilómetros después de pasar por el municipio del Playón, por donde se accede a la vereda la Tigra y Campo Alegre a través de vías rurales secundarias sin pavimentar. Al municipio de la Esperanza se

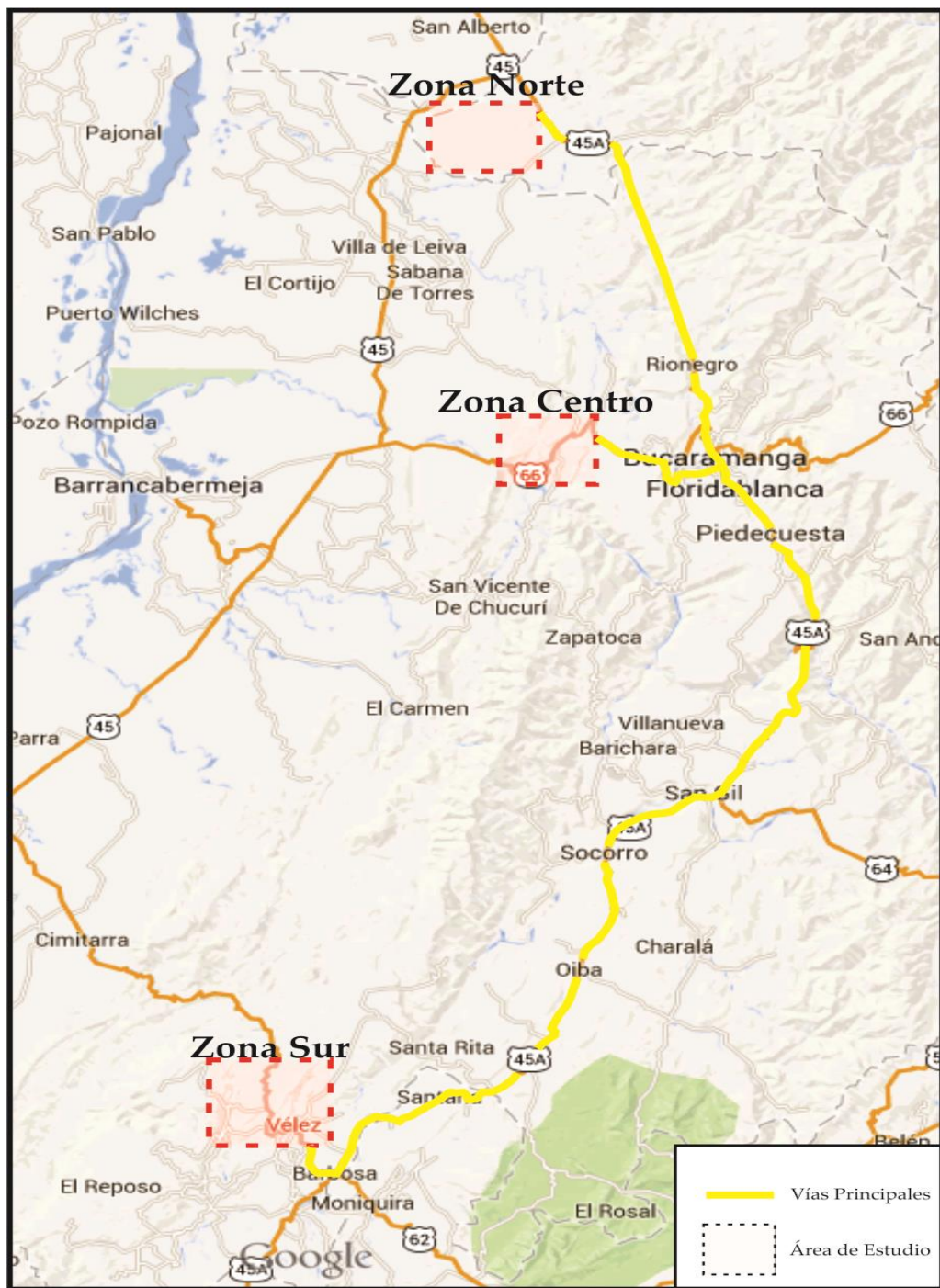
arriba por la misma vía principal (45A), 25km antes de llegar al municipio de San Alberto, Cesar, allí se toma un carreteable que conduce a Sabana de Torres y se accede a los puntos de muestreos a 20 minutos del municipio.

2.2 FISIOGRAFÍA Y CLIMA

Santander es uno de los departamentos más montañosos del país y gran parte de su territorio corresponde a la Cordillera Oriental, donde el relieve es escarpado a moderado; sin embargo, en el extremo occidental posee una amplia zona baja y plana que corresponde al Valle Medio del Magdalena (Royero & Clavijo, 2001).

Como se planteó anteriormente el área de estudio que corresponde a esta investigación se dividió en tres zonas; la **Zona Norte** y la **Zona Centro** se encuentran ubicadas en el Valle Medio del Magdalena, muy cerca del límite con la Cordillera Oriental. El Valle Medio del Magdalena se caracteriza por ser una región de topografía suave y ondulada, cuyas alturas en su mayor parte no sobrepasan 100 m.s.n.m., esta región se destaca por ser una zona de valles aluviales, que corresponde a las partes más bajas de los principales ríos que desembocan en el Río Magdalena donde tienen marcada influencia las corrientes cálidas y húmedas del Magdalena Medio. La temperatura de esta zona es característica de clima tropical; varía de templada a cálida dependiendo de la altitud con una temperatura promedio de 25 ° C (Royero & Clavijo, 2001) (Lebrija.gov.co, 2014).

FIGURA 2. Mapa de accesibilidad y vías de las zonas de estudio

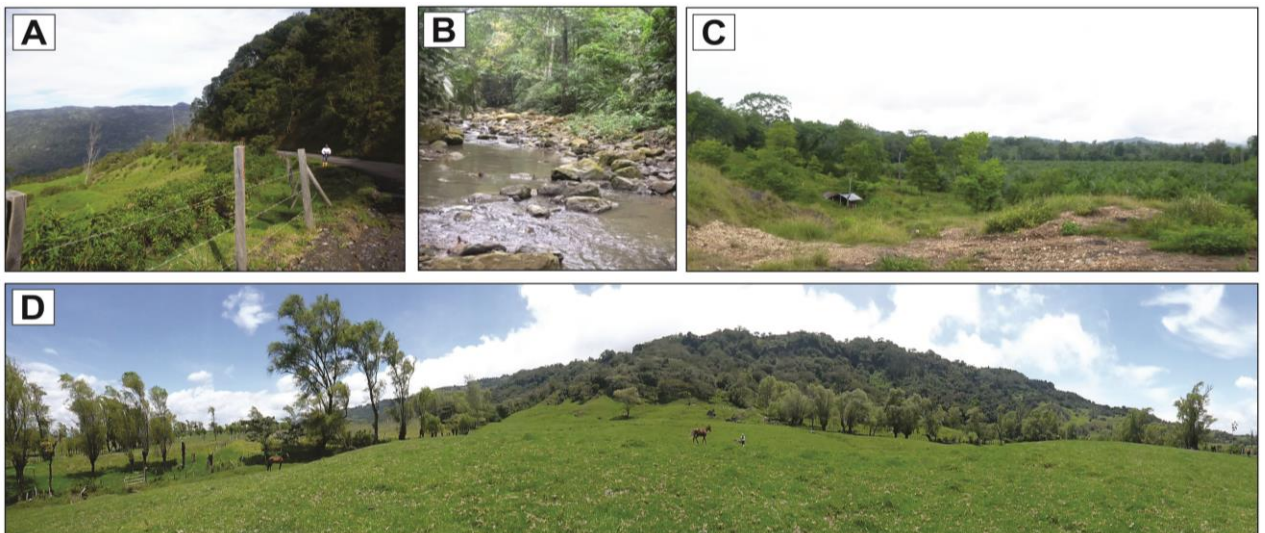


Fuente. Google Maps, 2014. Modificado por los autores.

Por el contrario la **Zona Sur** se encuentra ubicada en las estribaciones occidentales de la región montañosa de la Cordillera Oriental. De acuerdo a las diferencias de relieve del área, entre 1.000 y 2.800 m.s.n.m., su clima varía de templado a frío, con temperaturas que oscilan entre 22 y 15 ° C. La precipitación anual promedio es de 11.514 mm, siendo los meses de abril, mayo y junio los de mayor pluviosidad (Ulloa y Rodríguez, 1978).

En la **FIGURA 3** se observa la fisiografía de algunas de las zonas visitadas. La **FIGURA 3 (A)** corresponde a una de las vías que comunica los municipios de Vélez y Bolívar en donde se observa una pendiente bastante alta al costado izquierdo de la carretera que representa una de las regiones montañosas de la Cordillera Oriental. La **FIGURA 3 (B)** se localiza en la Quebrada La Sorda en el municipio de Lebrija, esta zona se caracteriza por ser de pendientes bastante bajas lo cual se ve reflejado en un clima cálido y húmedo. La **FIGURA 3 (C)** corresponde al municipio de La Esperanza al norte de Santander que exhibe un relieve generalmente plano. La **FIGURA 3 (D)** se localiza en el municipio de Chipatá al sur de Santander en donde se observa un relieve que varía de pendientes bastante planas a escarpadas.

FIGURA 3. Fotografías tomadas en campo que representan la fisiografía de las zonas muestreadas. **A)** Vía que comunica los municipios de Vélez y Bolívar. **B)** Quebrada La Sorda, Municipio de Lebrija. **C)** Municipio La Esperanza, en límites con Norte de Santander. **D)** Municipio de Chipatá, sur de Santander.



3. METODOLOGÍA

La metodología que se llevó a cabo para el desarrollo de este proyecto se dividió en cuatro etapas tal y como se observa en la **FIGURA 4**. Estas abarcan las fases de Precampo, Campo, Laboratorio y Análisis e Interpretación de resultados.

FIGURA 4. Esquema general de la metodología aplicada para el desarrollo de la investigación.



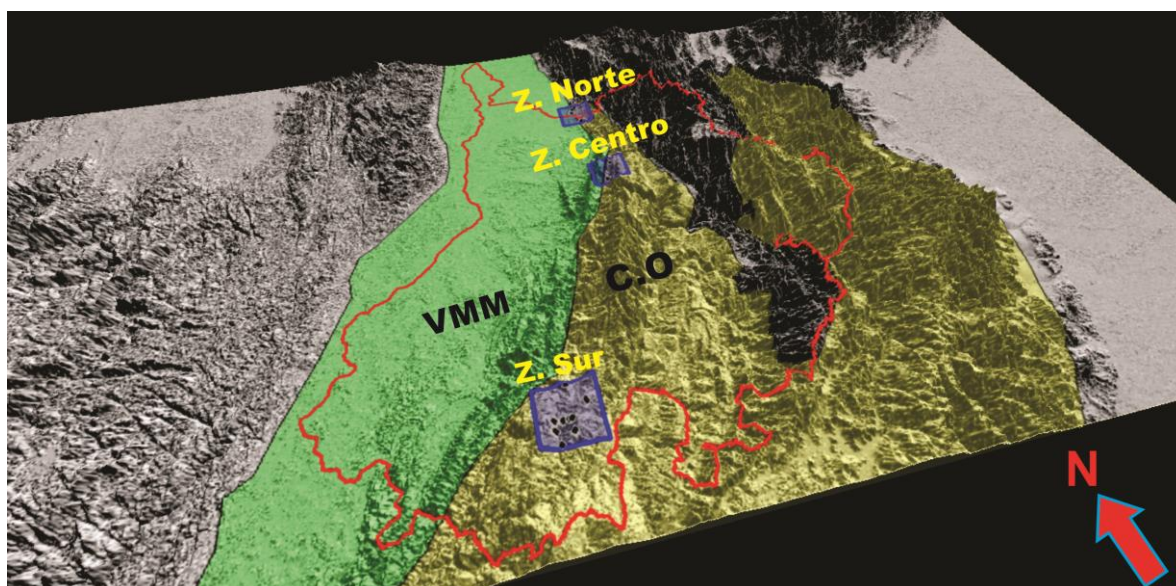
3.1 FASE DE PRECAMPO

Comprende la búsqueda, revisión y clasificación de material bibliográfico, acerca del tópico a investigar, mapas geológicos y topográficos de la zona de estudio con sus correspondientes memorias explicativas para el trabajo en campo, así como trabajos de grado realizados en las zonas de estudio. Además se efectuó comunicación verbal con expertos en el área para sus opiniones preliminares y demás.

3.2 FASE DE CAMPO

La fase de campo corresponde a muestreos hechos en el departamento de Santander. De norte a sur los municipios visitados fueron: La Esperanza, Rionegro, Lebrija, Girón, Chipatá, Vélez y Bolívar (Ver **FIGURAS 5 y 6**).

FIGURA 5. Ubicación de las zonas de estudio con respecto a las cuencas del VMM y C.O



El área de estudio se dividió en tres zonas: Zona Norte, Zona Centro y Zona Sur como se detalla en la **FIGURA 1**. Además, se realizó más detalle dividiendo éstas en subzonas para mayor facilidad al momento de la interpretación de los resultados. Según el procedimiento de muestreo utilizado en campo, la nomenclatura que se relaciona con esta investigación es JM. Asimismo se realizaron un total de 29 estaciones de campo, de las cuales se seleccionaron 26 con un total de 44 muestras para análisis de laboratorio (Ver **TABLA 1**).

FIGURA 6. Mapa de Santander donde se aprecian los municipios visitados y la localización de las estaciones.

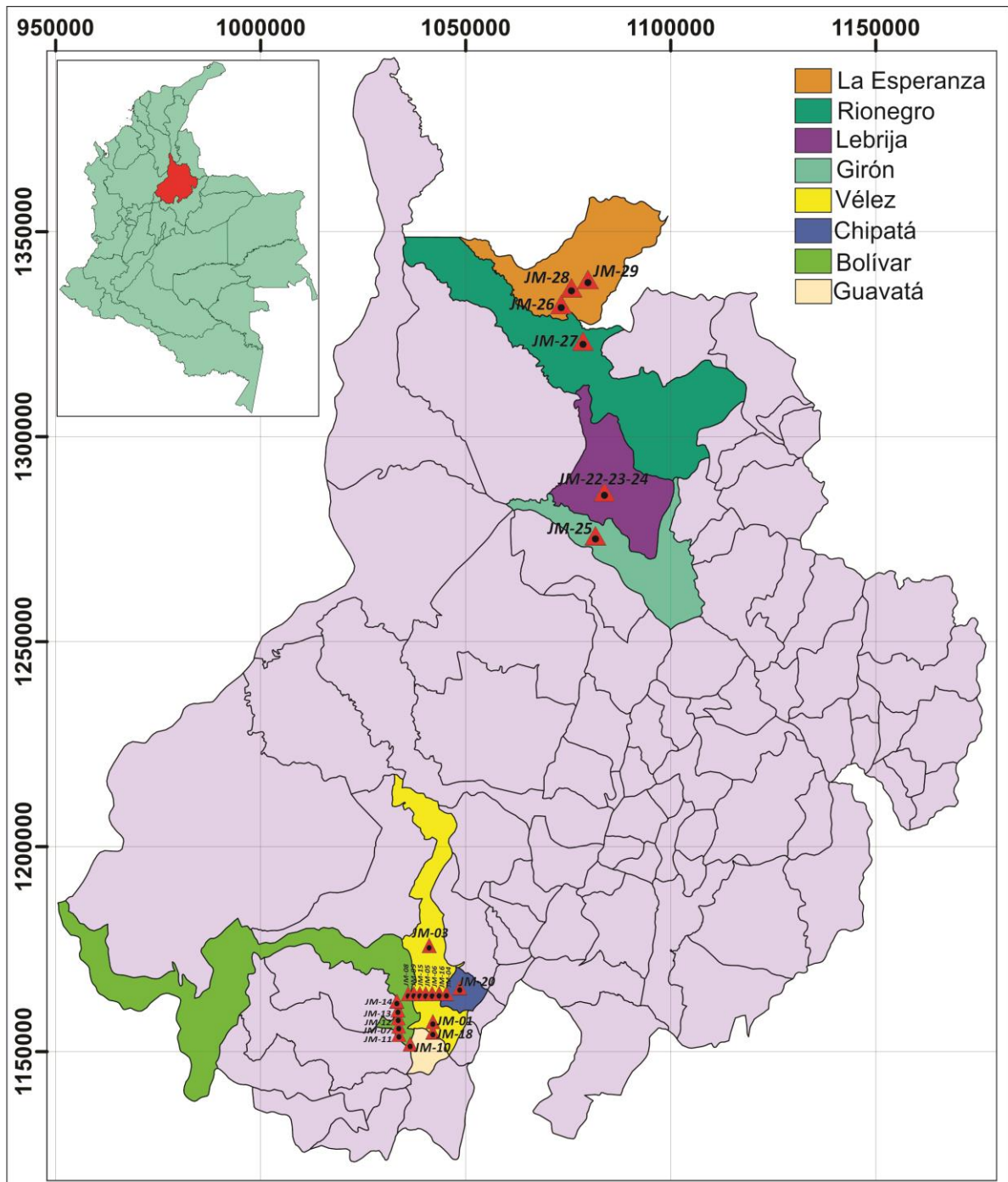


TABLA 1. Relación de ubicaciones geográficas de las zonas con respecto a las estaciones y número de muestras. Las muestras de H.S se indican en color **azul oscuro** y las muestras de roca en color **azul claro**.

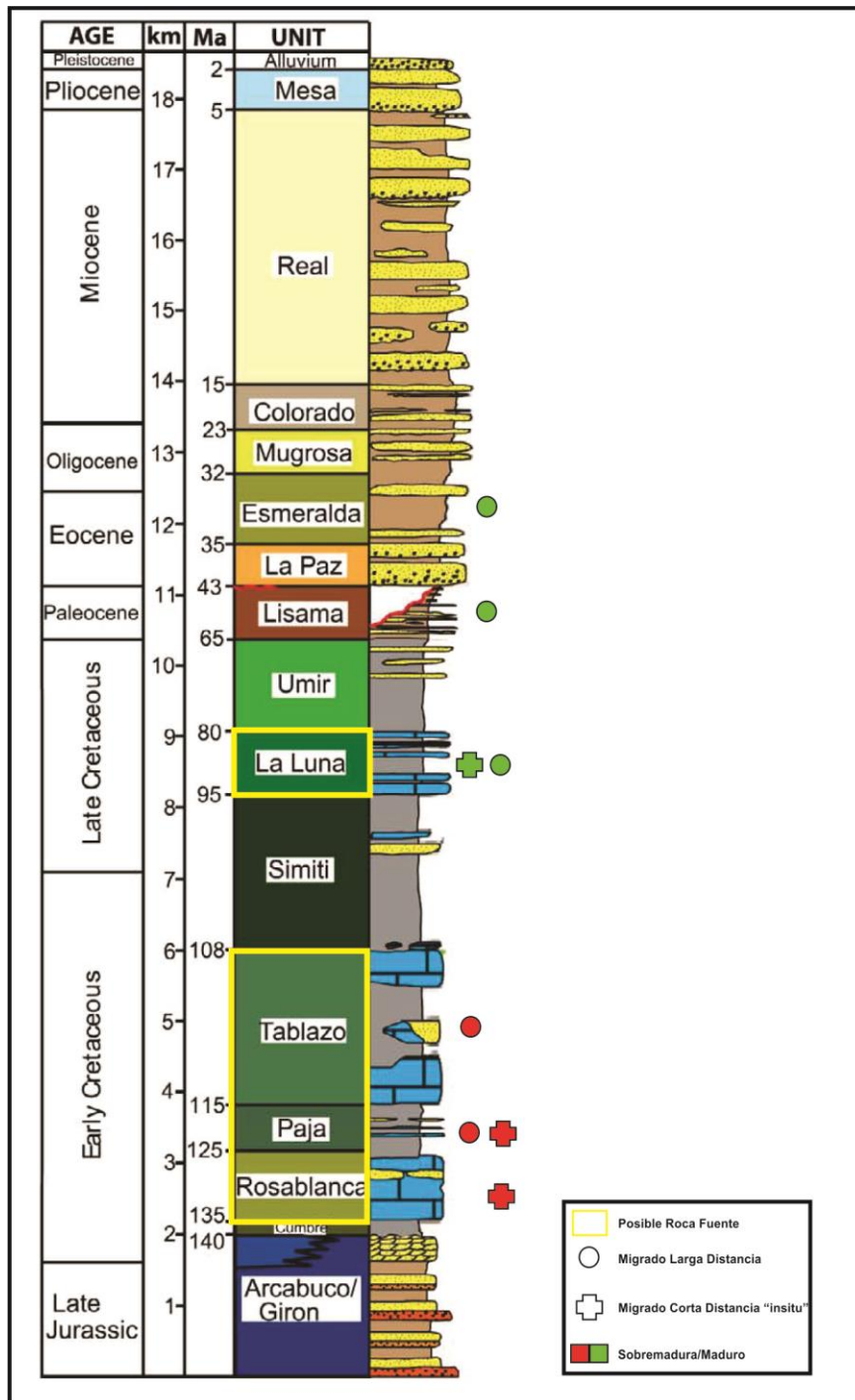
ZONA	SUBZONA	MUNICIPIO	NOMBRE ESTACIÓN	# ESTACIONES	ESTACIÓN	MUESTRAS			
ZONA NORTE	1	LA ESPERANZA	FM. LA LUNA	1	JM-29	JM-29-01			
	2	LA ESPERANZA	MINA EL LOCO ELIAS	1	JM-28	JM-28-01/02	JM-28-03		
	3	LA ESPERANZA	VDA. LA TIGRA, MINAS DON CONCIO Y JUAN PABLO II	2	JM-26	JM-26-01	JM-26-02	JM-26-03	
LA ESPERANZA		VDA. LA TIGRA, CANTERA FM LA LUNA	JM-27		JM-27-01/02	JM-27-03			
ZONA CENTRO	4	LEBRIJA	QDA. LA SORDA	3	JM-22	JM-22-23-24			
		LEBRIJA	QDA. LA SORDA		JM-23				
		LEBRIJA	QDA. LA SORDA		JM-24		JM-24-02		
5	LEBRIJA	QDA. AGUA BLANCA	1	JM-25	JM-25-02	JM-25-01	JM-25-03	JM-25-04	
ZONA SUR	6	VÉLEZ	CASERIO LA CUBA, MINA LA CUBA	1	JM-03	JM-03-01	JM-03-05		
	7	CHIPATÁ	ESTACIÓN EN VDA. EL MULATAL	2	JM-20	JM-20-01	JM-20-02		
		CHIPATÁ	ESTACIÓN EN VDA. EL MULATAL		JM-21	JM-21-01			
	8	VÉLEZ	ESTACIÓN EN VDA. PALOBLANCO	7	JM-15	JM-15-01			
		VÉLEZ	ESTACIÓN EN VDA. PALOBLANCO		JM-16	JM-16-01			
		VÉLEZ	ESTACIÓN EN VDA. PALOBLANCO		JM-08	JM-08-01			
		VÉLEZ	ESTACIÓN EN VDA. PALOBLANCO		JM-09	JM-09-01	JM-09-02		
		VÉLEZ	ESTACIÓN EN VDA. PALOBLANCO		JM-04	JM-04-01			
		VÉLEZ	ESTACIÓN EN VDA. PALOBLANCO		JM-05	JM-05-01	JM-05-02		
	9	VÉLEZ	ESTACIÓN EN SECTOR DE FUNCIALITO	2	JM-14	JM-14-01			
		VÉLEZ	ESTACIÓN EN SECTOR DE FUNCIALITO		JM-13	JM-13-01	JM-13-02		
	10	VÉLEZ	ESTACIÓN EN VDA. LAS MINAS ALTAS	3	JM-12	JM-12-01			
VÉLEZ		ESTACIÓN EN VDA. LAS MINAS ALTAS	JM-07		JM-07-03				
VÉLEZ		ESTACIÓN EN VDA. LAS MINAS ALTAS	JM-11		JM-11-01				
11	VÉLEZ	SINCLINAL DE VÉLEZ, VDA PEÑA GRANDE	2	JM-01	JM-01-04	JM-01-05	JM-01-03		
	VÉLEZ	SINCLINAL DE VÉLEZ, VDA PEÑA GRANDE		JM-18	JM-18-01	JM-18-02			
12	BOLÍVAR	VDA EL CACIQUITO MINA EL PORVENIR	1	JM-10	JM-10-01	JM-10-04	JM-10-06		

La **FIGURA 7** muestra la columna estratigráfica generalizada (Sánchez *et al*, 2012), que corresponde con la nomenclatura de las formaciones de la cuenca del VMM y Subcuenca Tablazo-Magdalena que serán tratadas a lo largo de esta sección. Asimismo se presenta la ubicación estratigráfica por formaciones de los H.S reportados en el presente estudio haciendo distinción entre el grado de madurez térmico y la distancia de migración de la roca parental.

Es así como todas las manifestaciones visitadas y detalladas en la fase de campo se consideran migraciones a partir de una roca fuente ya sean largas o cortas distancias. Una distinción con respecto al tipo de migración primaria o secundaria no fue llevada a cabo, se recomienda para tal fin realizar correlaciones H.S - extracto de roca. Sin embargo a los H.S migrados cortas distancias del orden de unos cuantos milímetros o centímetros se optó por denominarlos "insitu", ya que su relación con la roca en la cual se encontraban (roca fuente) era inequívoca. De acuerdo a lo que se reporta en la literatura estos diques pueden alcanzar varias decenas de metros, casi siempre muy cerca de su roca madre.

Finalmente se destaca lo que podrían ser dos potenciales rocas generadoras: en la zona sur (Rosablanca, Paja, Tablazo), donde rocas del Cretácico inferior generan una variedad de H.S que en la actualidad se encuentra sobremadura y otra ya probada en la formación la Luna del Cretácico superior, donde esta genera una variedad H.S, termalmente menos maduro.

FIGURA 7. Columna estratigráfica generalizada de la zona de estudio.



Fuente. Sánchez *et al*, 2012. Modificado por los autores.

A continuación se muestra una descripción generalizada de los principales afloramientos de hidrocarburo sólido observados en campo:

ZONA NORTE

Se encuentra ubicada en el extremo más norte del departamento de Santander, en límites con el departamento de Norte de Santander y comprende los municipios de Rionegro (vereda la Tigra) y la Esperanza (vereda Campo Alegre). Fisiográficamente se localiza en la parte norte del flanco oriental del Sinclinal de Nuevo Mundo, al oeste del sistema de fallas de Bucaramanga-Santa Marta, que sirve de límite tectónico para la cuenca del Valle Medio del Magdalena. En el sector de estudio aflora una franja de rocas sedimentarias que se extiende de sur a norte, con edades que van desde el Cretácico Superior hasta el Cenozoico, de ambientes marinos a continentales. En algunos sectores la secuencia se encuentra fuertemente plegada y afectada por fallas inversas, debido principalmente a la acción del sistema de fallas de Bucaramanga Santa Marta y a los distintos eventos tectónicos de la región. Mas localmente los sitios de muestreo se encuentran muy cerca al trazo de la falla La Tigra de cinemática inversa que cabalga rocas del Cretácico superior (Fm La Luna) sobre rocas del Cenozoico y de la falla Lebrija también de cinemática inversa. Las unidades litoestratigráficas más importantes de la zona y de interés para el presente estudio son la formación La Luna, Lisama y Esmeralda.

Los hidrocarburos sólidos de la zona norte se observan relleno de vetas y fracturas con espesores que van desde varios centímetros hasta varios metros, se encuentran cortando la sucesión de capas de forma perpendicular y ocasionalmente paralela. Macroscópicamente es de apariencia masiva y homogénea, compacto y quebradizo, de color negro, con brillo vítreo diferente al que presentan las muestras del sur, posee fractura concoidea y un olor característico a hidrocarburo; su

densidad es muy baja, ligeramente superior a la del agua. En esta región el bitumen no se encuentra asociado a algún mineral en particular. En la región es conocido por los habitantes como un tipo de asfalto, y además cabe mencionar que en la zona existen gran cantidad de rezumaderos de petróleo. Según algunos análisis y observaciones preliminares del material, se plantea que este pertenece a un tipo de bitumen sólido de más baja madurez que los colectados en la zona sur y con un contenido de hidrocarburos livianos mucho mayor; al parecer estos H.S son de edad más reciente.

En la zona norte se hicieron tres (3) estaciones donde se muestrearon H.S, de JM-26 a JM-28.

A continuación se destacan los rasgos geológicos más importantes relacionados a la génesis de los hidrocarburos sólidos para cada una de las estaciones:

En la estación **JM-26** vereda La Tigra, Hacienda Campo Alegre se visitaron las minas denominadas para esta investigación “Don Concio” y Juan Pablo II. Según las características de las muestras colectadas y la nomenclatura de la plancha 97 de Cáchira correspondería a una sucesión de rocas sedimentarias siliciclásticas cenozoicas. Al parecer en este punto se presentan dos variedades de H.S según información preliminar de la zona: gilsonita y grahamita.

En la mina Don Concio se observó una veta de H.S de 50 cm de ancho con una extensión lateral de varias decenas de metros según los trabajadores de la mina. Esta se encuentra inclinada aproximadamente 45° con respecto al nivel del suelo y hospedada en areniscas poco consolidadas de grano fino a medio, impregnadas casi en su totalidad de hidrocarburo, posiblemente pertenecientes a la formación Lisama de edad Paleoceno. Esta generación de hidrocarburo mantiene un espesor constante y se encuentra en contacto recto y neto con la roca encajante, es decir su geometría es tabular similar a la de una capa de roca. La mina presenta una explotación en clavada debido a inclinación de la veta (Ver **FIGURA 8**).

FIGURA 8. Fotografías tomadas de la estación JM-26. Vereda La Tigra, Hacienda Campo Alegre. **A)** Vista exterior de la bocamina “Don Concio” donde se aprecia la veta inclinada de geometría tabular y contacto neto. **B)** Acopio del H.S mina “Don Concio” junto a la bocamina. **C)** Centro de acopio mina Juan Pablo II. **D)** Entrada al socavón mina Juan Pablo II a la cual no se tuvo acceso por gran concentración de gases.



En el yacimiento denominado Juan Pablo II no se tuvo acceso a la veta de H.S debido a una gran concentración de gases en el socavón, pero se observó la entrada de la mina que al igual que la de Don Concio se explota en clavada lo que hace suponer que esta veta también se encuentra inclinada. Se colectaron muestras frescas del centro de acopio (Ver **FIGURA 8**).

Un análisis de la posible edad de estas vetas de hidrocarburo sólido sugiere que si éstas cortan rocas del Paleoceno su edad debe ser posterior.

La estación **JM-27** corresponde a una cantera de la Formación La Luna la cual es cortada perpendicularmente por una serie de vetas de H.S en ocasiones paralelas de espesor variable entre 30 cm y 1 m, geometría irregular y de contactos netos. Dentro de las vetas de mayor espesor se observa una variación del H.S del borde al centro, siendo mucho más masivo y homogéneo en este último, y bastante fracturado hacia los extremos. Las capas de roca de esta estación se observan fuertemente plegadas, fracturadas (posiblemente por su cercanía de la falla Lebrija) con buzamientos cercanos a los 90° y de geometría tabular. La litología de la roca encajante corresponde a un shale calcáreo rico en MO con concreciones de tamaño variable (hasta de 1 m) e intercalaciones de chert, además posee un olor característico a hidrocarburo.

Respecto a un posible origen hidromecánico para el afloramiento, no se encontraron evidencias de clastos de roca encajante embebidos en el hidrocarburo sólido, por lo que una brechificación por sobrepresión de fluido aun no es muy clara. Se sugiere sin embargo una migración de hidrocarburos en estado líquido aprovechando canales de fracturas abiertas y su posterior solidificación (Ver **FIGURA 9**).

FIGURA 9. Fotografías tomadas de la estación JM-27. Vereda La Tigra. **A)** Vista panorámica de la cantera **B)** Dique ubicado al costado izquierdo de la cantera que intruye perpendicularmente las capas de la Fm La Luna (líneas blancas). **C)** Explotación adyacente a la cantera donde se observaron dos diques más de H.S intruyendo rocas de la Fm La Luna. **D)** Dique ubicado al fondo de la cantera que presenta dos tipos texturales de H.S. **E)** Vista de mayor detalle donde se observa la intrusión de H.S ubicada al fondo de la cantera con sus dos tipos texturales. **F)** Vista con mayor detalle del dique de H.S que corta perpendicularmente la roca encajante, ubicado en la explotación adyacente a la cantera. **G)** Vista de mayor detalle de la intrusión del dique ubicado al costado izquierdo de la cantera.



La **FIGURA 9 (A)** corresponde a una foto panorámica de la cantera de H.S ubicada en la vereda la Tigra, municipio de Rionegro, donde se observan varias vetas de H.S, cortando perpendicularmente la capas de shale calcáreo con concreciones de tamaños variables y chert de la formación la Luna, esta inyecciones a veces no son continuas y varían en su espesor, acuñaándose en alguna dirección. Se aprecia además que la sucesión de capas se encuentra verticalizada con buzamientos

mayores a 80° formando una estructura tumbada que bien podría corresponder a un sinclinal o anticlinal. Algunas de estas inyecciones de H.S, son paralelas a los planos de estratificación, pero de menor tamaño como se puede ver en la **FIGURA 9 (C) y (F)**, muy probablemente se deban a la sobrepresión que generaba la gran disponibilidad de fluido. Un rasgo que vale la pena destacar en estas vetas es que no se evidencian fenómenos de brechamiento, es decir los contactos con la roca encajante son netos y rectos la mayoría de las veces, además no se han identificado clastos de roca dentro del H.S, al parecer estas inyecciones sucedieron cuando los canales de fracturas y diaclasas ya se encontraban abiertos, sin embargo no se descarta una sobrepresión de fluido que haya aumentado el tamaño de los conductos a medida que se iba rellenando el espacio.

Una de las vetas ubicada al fondo de la cantera (**FIGURA 9 (B)**), muestra una particularidad pues hacia los bordes exhibe un tipo de H.S con una estructura más frágil y fracturada Tipo I (pencilated) diferente al H.S que se ubicaba en el centro, que es plenamente masiva con un desarrollo más claro y prominente de fractura concoidea (Tipo II). Esto bien podría tratarse de dos fases de relleno, en la cual la tipo I fue afectada por algún tipo de proceso tectónico que le dio esa apariencia y posteriormente existió una nueva fase de relleno con material sin afectar (Tipo II).

La **FIGURA 9 (B)** muestra uno de los diques principales explotados en la cantera, que se encuentra intruyendo las capas de roca perpendicularmente a la estratificación y varía en espesor de 70 cm hasta 10 cm aproximadamente, Su geometría recuerda la intrusión de un dique ígneo, el H.S se presenta homogéneo y de color negro. Este dique parece cortar un flanco del pliegue tumbado, finalmente se acuña y desaparece. Algo particular es la dirección de acuñamiento de la veta, ya que podría sugerir un relleno posterior al plegamiento y volcamiento de la sucesión. En la **FIGURA 9 (G)** se observa un acercamiento al acuñamiento del dique, allí la textura del H.S es homogénea, pero su estructura es frágil, los

contactos netos y rectos son claramente visibles, intruye las capas de roca perpendicularmente.

El segundo dique de interés y también explotado (**FIGURA 9 (D)**) presenta una situación geométrica y estructural similar, se encuentra acuñándose en la misma dirección que el dique B pero su variación en espesor va de 1 m hasta unos 20 cm, desapareciendo en cierta parte de la sección. Ambos diques muestran paralelismo entre sí es decir posee el mismo rumbo. Este dique parece estar cortando el flanco contrario de la estructura tumbada. El H.S se presenta masivo y homogéneo en contacto neto con las capas de shale y chert.

Un acercamiento al dique numero dos se puede observar en la **FIGURA 9 (E)**, allí se aprecia una variación en la textura del H.S, Siendo más homogéneo y con fractura concoidea más desarrollada hacia el centro. Hacia los bordes presenta un H.S más irregular y frágil, altamente fracturado, desarrollando una estructura “*pencilated*”, posiblemente debido a esfuerzos. Estas variaciones entre borde y centro podrían sugerir además dos fases de inyección o pulsos de relleno para esta veta.

Una explotación adyacente a la cantera permite observar dos filones más (**FIGURA 9 (C) y (F)**); el primero y más grande de geometría tabular con pocas variaciones en su espesor aproximadamente 50 cm, que se encuentra cortando la estratificación perpendicularmente y se extiende por más de 10 m (**FIGURA 9 (F)**). El segundo y más pequeño, se encuentra paralelo a los planos de estratificación se extiende por varios centímetros y su espesor no supera los 10 cm. La inyección de H.S concordantes con las capas sugiere procesos de sobrepresión de fluido, posiblemente asociados a una alta tasa de generación y expulsión de hidrocarburo.

La última estación visitada en la denominada Zona Norte fue la **JM-28** que corresponde a una mina ubicada en la Vereda Campo Alegre, en la vía que conduce de la Esperanza a Sabana de Torres, allí se observaron rocas de la formación

Esmeralda, areniscas de grano fino bien calibradas con un grado de meteorización medio-alto siendo afectadas por una serie de diques de H.S de aproximadamente 5 a 20 cm de espesor que según las relaciones de corte observadas en campo se observan tanto paralelos como perpendiculares a la estratificación, estas inyecciones mantienen un espesor constante en contactos netos y rectos con respecto a la roca encajante. La inclinación medida para el socavón de la mina fue de aproximadamente 35°, a la cual no se tuvo acceso debido a que no se encontraba en explotación (**FIGURA 10**).

En la **FIGURA 10 (A)**, se detalla un dique y unas pequeñas inyecciones de H.S, que cortan rocas sedimentarias de color rojizo y gris, con una estratificación aparente de 45/50 azimut de rumbo; y de edad Cenozoica, posiblemente pertenecientes a la formación Esmeralda (**FIGURA 10 (B)**). El dique tiene un espesor ligeramente variable aproximadamente de 35 cm de ancho y se extiende alrededor de 3 m (aflorantes), su geometría es levemente irregular se presenta de color negro, masivo y homogéneo, de brillo mate y disgregado debido a efectos meteóricos. Éste se encuentra encajando concordantemente a la estratificación de las capas, en contacto neto y más o menos recto. Por el contrario las pequeñas inyecciones que no superan los 5 cm de ancho por 20 cm de largo, cortan una de las capas en varias direcciones y de forma perpendicular, el espesor de estas también es variable y sus bordes de contacto son bastante irregulares, lo que podría sugerir un emplazamiento singenético en la roca. Un mayor detalle de las inyecciones pequeñas se observa en la **FIGURA 10 (C)** y la relación con el dique y la roca encajante. La línea azul punteada marca una diaclasa que asociada a una inyección pero que no está rellenada. Asimismo se observa que dos de estas inyecciones se interconectan formando un ángulo casi de 90°. Cabe destacar que estas inyecciones se acuñan en una dirección, al igual que las intrusiones ígneas y muy probablemente el empuje ejercido por el fluido (hidrocarburo pesado) ayuda a abrir mucho más los conductos permeables y/o canales hasta estabilizar las presiones del fluido con las de la roca.

En la **FIGURA 10 (D)** se aprecia otro dique, muy cerca a la entrada de la mina, con dimensiones aproximadas de 30 cm de ancho por 6 m de largo (aflorante), con una geometría bastante irregular y sinuosa, que de nuevo podría indicar que estas inyecciones fueron singenéticas o por lo menos que la roca encajante no se había litificado en su totalidad.

FIGURA 10. Fotografías representativas tomadas para la estación JM-28, vereda Campo Alegre. **A)** Detalle del dique de H.S que intruye rocas de la formación Esmeralda. **B)** Areniscas de grano fino de la Fm Esmeralda, la ubicación de la persona en la imagen indica el lugar donde estaba intruyendo el dique de la FIGURA A y C. **C)** Mayor detalle de las pequeñas inyecciones y su relación con la roca encajante. **D)** Dique ubicado cerca de la entrada de la mina.



ZONA CENTRO

Se encuentra ubicada aproximadamente a 25 km al occidente del Municipio de Bucaramanga y comprende los municipios de Lebrija (Vereda la Renta, Quebrada la Sorda) y Girón (en la vía que conduce al municipio de San Vicente del Chucurí,

Quebrada Aguablanca, sector del Tablazo). Fisiográficamente se localiza al oeste del Macizo de Santander y hacia el flanco oriental del Sinclinal de Nuevo Mundo; en límites entre las cuencas del Valle Medio del Magdalena y Cordillera Oriental. Aparentemente no se observó fallamiento en ninguna de las estaciones de esta zona, pero si un fuerte plegamiento asociado a la estructura más regional (sinclinal de Nuevo Mundo), el cual inclina las capas más de 60° en los afloramientos, además de observarse gran variedad de fracturas y diaclasas, algunas rellenas por material de calcita e H.S.

Las rocas aflorantes en la zona centro hacen parte de la secuencia sedimentaria cretácica depositada en un ambiente marino somero transgresivo y posteriormente regresivo, con gran variedad de litologías y subambientes, que han sido deformadas durante las distintas fases de la orogenia andina. Las unidades litoestratigráficas que corresponden a esta sucesión son: Formación Tambor, Rosablanca, Tablazo, Simití, La Luna y Umir. La formación a la que hace referencia el presente estudio y de la cual se colectaron muestras es la formación La Luna.

El hidrocarburo sólido de esta zona se presenta esporádicamente de forma *insitu* dentro de la roca con tamaños inferiores a un centímetro, de formas circulares y elipsoidales asociado a la laminación muy fina de la roca. También aparece rellanando fracturas de poco espesor, menores a 0,5 cm. Posee un color negro homogéneo y brillo mate, además al partirse forma una fractura concoidea no muy prominente. Se encuentra relacionado a calcita traslucida hacia los bordes formando una corona. En el sector del Tablazo, se colectó la muestra JM-25-04 que correspondía a un fragmento rodado de la quebrada Aguablanca el cual en un principio se pensaba era bitumen sólido por su baja densidad y color, pero según los diferentes análisis químicos, se pudo constatar su naturaleza principalmente inorgánica, sin embargo esta muestra presentó una fracción orgánica de interés debido a la generación de hidrocarburo *insitu* que impregno toda la roca. Las muestras analizadas para esta zona corresponden a muestras de roca con

generación de bitumen sólido *insitu* y no a bitumen puro debido a los tamaños y a la difícil separación del material.

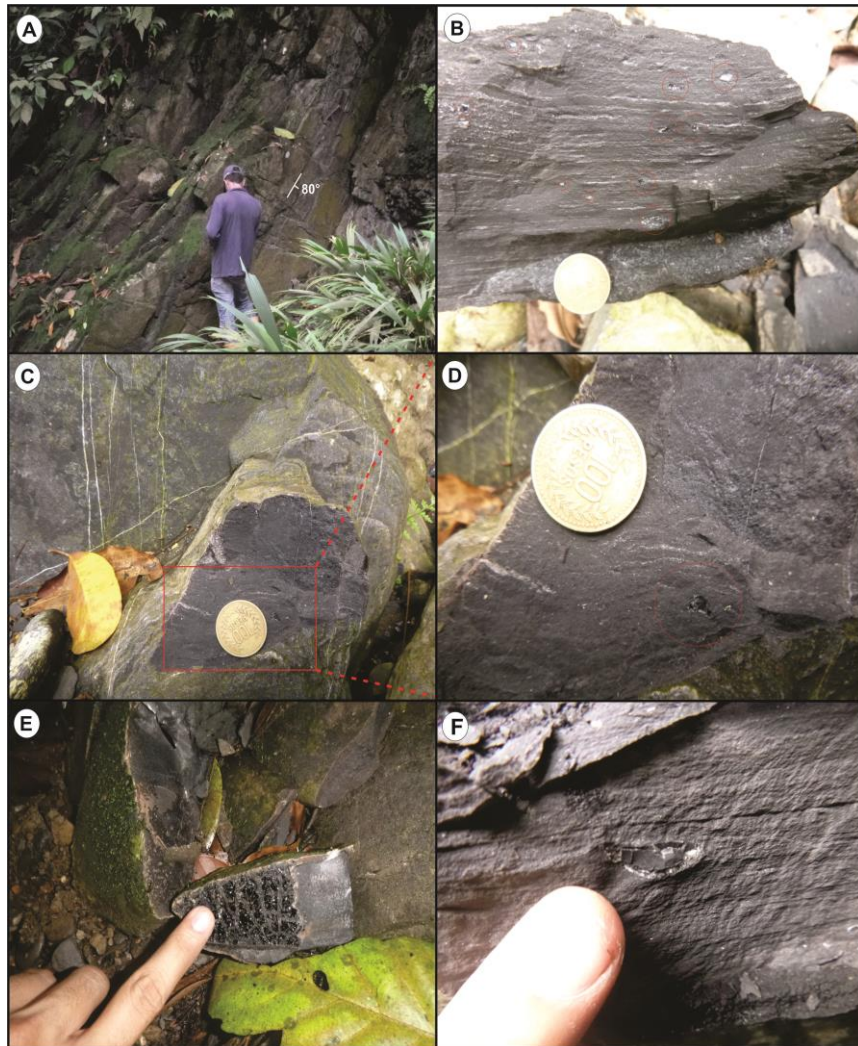
En la zona centro se hicieron cuatro (4) estaciones, de JM-22 a JM-25 donde se muestrearon rocas con H.S *insitu*.

Las estaciones **JM-22**, **JM-23** y **JM-24** corresponden a los muestreos realizados en la formación La Luna (miembro Galembo?) aflorante en la Quebrada La Sorda donde se observaron intercalaciones de lodolita calcárea gris oscura con chert negro y bloques de caliza rodados tipo wackestone con gran cantidad de conchillas fósiles. Las capas de esta formación se observaron casi verticales con estratificación plano-paralela y geometría tabular (**FIGURA 11 (A)**). Las lodolitas calcáreas presentan una laminación paralela bastante fina, reconocible por unas precipitaciones de calcita en las mismas (**FIGURA 11 (B) y (F)**), y asociada a ésta una generación de hidrocarburo sólido de tan solo unos cuantos mm de diámetro y con formas redondeadas de brillo mate, acompañado generalmente de calcita translúcida (**FIGURA 11 (B), (D) y (F)**). Este hidrocarburo sólido se encuentra haciendo parte de la matriz de las lodolitas calcáreas y en algunos sectores se encontró migrado a través de diaclasas presentes en la roca (**FIGURA 11 (E)**). En otras muestras se reconocieron vetillas rellenas de calcita blanca (no translúcida) de mm de espesor, pero estas aparentemente no se encontraron asociadas a bitumen sólido (**FIGURA 11 (C)**). En general todas las muestras asociadas a estas estaciones tienen un olor característico a hidrocarburo en muestra fresca. En las estaciones antes mencionada y en el recorrido realizado en la quebrada la sorda no se encontraron diques de gran dimensión o de interés económico para explotación, sin embargo se resalta la gran abundancia de estas generaciones dentro de la roca.

En la Zona Centro también se hicieron muestreos en el sector denominado el Tablazo, quebrada Agua Blanca, antigua vía a San Vicente de Chucurí y que corresponde a la estación **JM-25**; allí también se identificaron rocas de la formación La Luna (miembro Galembo?), compuestas por lodolitas calcáreas grises con gran

abundancia de concreciones intercaladas con chert negro (**FIGURA 12 (J)**); las capas se encuentran buzando casi 70° (**FIGURA 12 (A)**), y se presentan considerablemente tectonizadas afectadas por varias familias de diaclasas y alta profusión de venas y vetillas de calcita, algunas de estas transportan fragmentos de H.S. Los niveles de chert son más abundantes que los reconocidos en la quebrada

FIGURA 11. Fotografías representativas de la estaciones **JM-22**, **JM-23** y **JM-24**, quebrada La Sorda. **A)** Capas subverticales de la Fm La Luna en la quebrada La Sorda. **B)** Laminación de calcita (translúcida) fina presente en las lodolitas calcáreas asociada a la generación de H.S. **C)** Al lado izquierdo se observan las vetillas de calcita no translúcida y del lado derecho se aprecian las vetillas de calcita fina translúcida. **D)** Mayor detalle de las vetillas finas de calcita translúcida de la **FIGURA (C)** que están asociadas a la generación de H.S. **E)** Hidrocarburo sólido migrado a través de diaclasas presentes en la roca. **F)** Generación de H.S presente en las rocas de la Fm La Luna, nótese la precipitación de calcita alrededor del H.S.



La Sorda y el hidrocarburo sólido reconocido posee un brillo mucho más mate y se encuentra asociado también a calcita (**FIGURA 12 (B), (E) y (F)**). Las capas de esta estación poseen estratificación plano-paralela con laminación interna y geometría tabular (**FIGURA 12 (A), (D), y (K)**). Se reportó una generación de tamaño milimétrico y forma redondeada de hidrocarburo sólido en las lutitas calcáreas que parece ser más abundante al apreciado en la quebrada La Sorda y que al igual que en esta se encuentra asociado a una laminación fina con precipitación de calcita (**FIGURA 12 (B) y (F)**). En algunos sectores se observó una profusión de venas de calcita masiva predominantemente perpendicular a la estratificación, algunas veces transportando fragmentos de roca encajante o H.S (**FIGURA 12 (H), (I), (C) y (E)**).

Cabe resaltar que a diferencia de la quebrada La Sorda en esta estación hay más evidencias de tectonismo que se ven reflejadas en distintas familias de diaclasas, fracturas que mueven en pequeños bloques las rocas de la formación La Luna (**FIGURA 12 (G)**), algunas de estas diaclasas sirvieron como conducto para la migración del hidrocarburo generado (**FIGURA 12 (K)**). En esta estación también se recolectaron fragmentos rodados de lo que parece ser un carbón y no un hidrocarburo sólido ya que se reconoció laminación y textura de roca, estos rodados se avistaron de manera abundante a lo largo de toda la quebrada Agua Blanca y muy probablemente podrían estar asociados al desmantelamiento de capas de carbón pertenecientes a la formación Umir, que también es cortada por la quebrada aguas arriba (**FIGURA 12 (L)**).

FIGURA 12. Fotografías representativas de la estación **JM-25**, quebrada Agua Blanca. **A)** Capas de la Fm La Luna que se encuentran buzando casi 70°. **B)** Generaciones de H.S en rocas de la Fm La Luna. **C)** Hidrocarburo sólido, y asociado a éste precipitaciones de calcita. **D)** Lodolitas calcáreas de la Fm La Luna mostrando una de generación de H.S. **E)** Mayor detalle de la FIGURA (D), nótese el H.S con precipitaciones de calcita en su interior. **F)** H.S asociado a una laminación fina presente en las lodolitas calcáreas. **G)** Evidencias de tectonismo y diaclasamiento en rocas de la Fm La Luna. **H)** Venas de calcita masiva que en ocasiones transporta tanto fragmentos de roca encajante como de H.S. **I)** Calcita masiva presente en venas que cortan rocas de la Fm La Luna. **J)** Concreciones

intercaladas con capas de chert negro. **K)** Evidencias de migración de H.S encontrado en fracturas de rocas de la Fm La Luna. **L)** Fragmentos rodados de lo que parece ser un carbón perteneciente a la Fm Umir que se encuentra de manera abundante a lo largo de toda la quebrada Agua Blanca.



ZONA SUR

Se localiza hacia el sur del departamento de Santander y comprende los municipios de Vélez (Veredas: Paloblanco, Cuba, Espejo), Bolívar (Vereda: Caciquito) y Chipatá (Vereda: El Mulatál). Fisiográficamente se ubica en las estribaciones occidentales de la Cordillera Oriental, muy cerca del límite tectónico con la cuenca del Valle Medio del Magdalena. Las rocas aflorantes en el sector son el registro de una sedimentación de ambiente marino del Cretácico Inferior, representadas por cuatro unidades litoestratigráficas las cuales según la nomenclatura de la cuenca Tablazo-Magdalena son: Formación Cumbre, Rosablanca, Paja y Tablazo. Estas rocas fueron deformadas durante las distintas fases de la orogenia Andina, dando como resultado diferentes estructuras, tales como el sinclinal de Vélez y Jesús María, anticlinales de la Pradera, Jesús María y Vélez; y fallas como el Guamito, la Jabonera, la Salina y del Minero (Mantilla *et al*, 2003).

El hidrocarburo sólido de esta zona se muestra relleno de fracturas y venas de pocos centímetros hasta un metro de espesor, pueden llegar a alcanzar hasta varios cientos de metros de longitud, y su geometría es irregular con variaciones en el espesor acuñándose en diferentes direcciones. Su contacto es neto con la roca encajante e irregular, generalmente se presentan inyectando perpendicularmente pero también paralelo a la estratificación. En muestra de mano el bitumen se observa de color negro, brillo vítreo intenso, compacto, homogéneo con fractura concoidea y desarrollo de caras planas al partirse (frágil), la densidad de las muestras es inferior a la de una roca, pero mayor a la de un carbón promedio. Ocasionalmente se encuentra asociado a minerales como la calcita, dolomita, pirita y mica potásica. En la región este material suele confundirse en muestra de mano con carbones del tipo Antracita, pues comparten algunas propiedades físicas, pero en realidad se trata de dos materiales totalmente distintos en su origen y composición. Observaciones preliminares sugerirían que las muestras colectadas corresponden a un material bituminoso de alto peso molecular, producto del craqueo

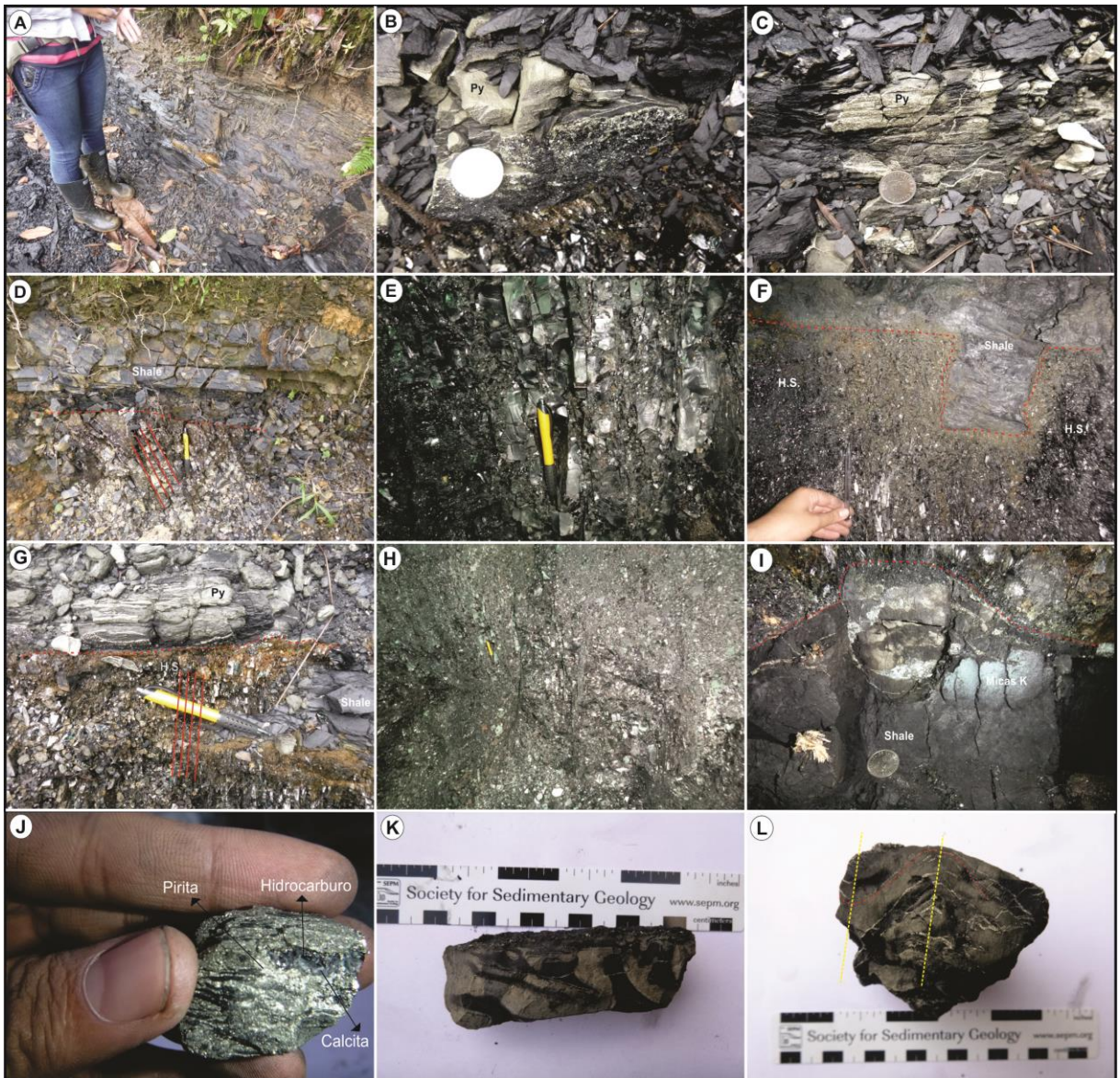
termal de hidrocarburos generados por las rocas de la región, las cuales alcanzaron altas temperaturas que favorecieron el enriquecimiento de las fracciones más pesadas (resinas, asfáltenos y aromáticos) y un empobrecimiento de las fracciones livianas (alifáticos).

En la zona sur se hicieron ocho (8) estaciones donde se muestrearon H.S, JM-03, JM-04, JM-05, JM-06, JM-08, JM-09, JM-10 y JM-21. Además se encontró H.S haciendo parte de la matriz de la roca de la Fm Rosablanca en las estaciones JM-07, JM-11, JM-12 y JM-13 y de la Fm Paja en las estaciones JM-14 y JM-20.

La estación **JM-03** se localiza en la Vía Vélez-Cimitarra, \pm 24 km de Paloblanco, Mina denominada La Cuba; esta se encuentra en explotación actualmente, las dimensiones de la entrada del socavón son dos metros de alto y un metro y medio de ancho. En esta se identificaron rocas de la formación Tablazo? (lodolitas y shales ligeramente calcáreos y carbonosos) (**FIGURA 13 (A)**); las cuales se encuentran afectadas por un dique de H.S masivo y homogéneo altamente diaclasado y con alta reflectividad (brillo vítreo) (**FIGURA 13 (E) y (H)**), que las intruye concordantemente a los planos de estratificación en contacto neto y más o menos recto (**FIGURA 13 (F)**), siendo estas diaclasas principalmente perpendiculares al contacto con la roca encajante (**FIGURA 13 (D) y (G)**). Con respecto al suelo el espesor del dique alcanza los dos metros de ancho y una extensión lateral que aparentemente podría ser de varias decenas de metros.

FIGURA 13. Fotografías representativas de la estación **JM-03**, mina La Cuba. **A)** Lodolitas y shales ligeramente calcáreos y carbonosos que corresponden a la roca encajante de esta estación. **B)** Contacto roca encajante-H.S donde se observan vetillas de pirita paralelas, y además pirita fina que reemplaza y afecta la matriz de las rocas cercanas al contacto. **C)** Rocas afectadas por remplazamiento de pirita fina en su matriz. **D)** Contacto H.S-roca encajante, nótese que ambas se encuentran afectadas por diaclasamiento que pudo haber sido posterior a la intrusión del H.S. **E)** Dique de H.S masivo y homogéneo que se encuentra altamente diaclasado y muestra alta reflectividad. **F)** Contacto H.S-roca encajante, nótese su forma irregular y el halo de oxidación generado por los sulfuros presentes en este contacto. **G)** Contacto H.S-roca encajante, nótese las

vetillas de pirita paralelas a este contacto, la forma irregular en que se emplazó el H.S y el halo de oxidación producido por los sulfuros. **H)** Dique de H.S que se muestra completamente diaclasado. **I)** Contacto H.S-roca encajante, nótese el shale que se muestra heterogéneamente afectado por pirita fina en su matriz, además de un agregado verde (mica potásica) que se observa generalmente hacia el contacto. **J)** Muestra de roca en la que se observa una vetilla de pirita con una oquedad rellena del agregado granular de micas junto con algo de calcita y unos pequeños fragmentos de H.S. **K)** Muestra de shale donde se muestra la afectación sectorizada de pirita fina en la matriz de la roca. **L)** Muestra de roca donde se observa que en corte transversal las vetillas de pirita se muestran sinuosas e irregulares.



En el contacto de la roca encajante con el hidrocarburo sólido se observaron vetillas de pirita paralelas a este contacto y sinuosas en corte transversal (**FIGURA 13 (L)**), además hacia los márgenes del emplazamiento también se identificó una costra de pirita (**FIGURA 13 (B), (C) y (G)**). Las rocas encajantes que se encuentran cerca del contacto han sido reemplazadas por una variedad de pirita fina brillante que afecto todos sus componentes haciéndola mucho más densa y que además borra por completo sus características de roca (**FIGURA 13 (B) y (G)**). Esta afectación por sulfuros de hierro parece ser sectorizada e irregular ya que se observaron muestras de la roca encajante (Shale) en la cual partes de esta se encuentran afectadas por la matriz de pirita fina y otras no (**FIGURA 13 (K)**). En algunas muestras se pudo determinar cierta temporalidad en los pulsos de vetillas de pirita y del remplazamiento en la matriz de la roca con el H.S ya que todos estos se encuentran asociados al contacto roca-hidrocarburo sólido; Sin embargo un estudio más detallado y preciso sobre la química y edad de estas mineralizaciones es necesario, para tener mayor certeza. Cabe resaltar además la presencia de un agregado blanco a verde (mica potásica), que aparecía esporádicamente en el centro dentro de algunas de las vetillas de pirita fina y en las lodolitas carbonosas de la roca encajante y que se debe posiblemente a la alteración supergénica de algunos minerales (**FIGURA 13 (I) y (J)**). Una muestra de unos 2 cm² especialmente evidencia una vetilla de pirita con una oquedad rellena de ese agregado granular de micas junto con algo de calcita y unos pequeños fragmentos de H.S, que podría sugerir eventos muy recientes de removilización, de sulfuros (**FIGURA 13 (J)**). Esta generación de sulfuros puede llegar a ser normal en rocas sedimentarias especialmente como las aquí expuestas pertenecientes a ambientes marinos anóxicos y con un alto contenido de materia orgánica, que se han sobrecalentado sin llegar al metamorfismo, es decir estas rocas se pueden calentar y producir aguas por reacciones mineralógicas de deshidratación generadas cuando la compactación del sedimento empieza a liberar estos fluidos intraformacionales. Estos paleofluidos

pueden ocurrir en ambientes de diagénesis a ambientes de anquizona e inclusive hasta de epizona.

En la vía que de Vélez comunica con la vereda Paloblanco, \pm a 500 m de la intersección “Y” que va hacia Bolívar y Landázuri se localiza al margen izquierdo de la carretera la estación **JM-04 (FIGURA 14 (C))**, ésta corresponde a un afloramiento de rocas de la formación Paja (Cerca al contacto con Tablazo) compuesta por gruesos paquetes de lodolitas físis carbonosas oxidadas con algunas concreciones y bastante meteorizadas, que se encuentran siendo afectadas por un pequeño dique de H.S de poco espesor (\pm 15 cm) fuertemente diaclasado y triturado conformando fragmentos de H.S de \pm 1cm, que atraviesa perpendicularmente las rocas de la Formación Paja. No se pudo observar de manera muy clara los contactos del H.S con la roca encajante debido a que en general tanto la roca como el hidrocarburo sólido se encuentran bastante meteorizados con halos de oxidación y triturados (**FIGURA 14 (A)**), pues la zona es considerablemente húmeda. El dique de H.S no se encuentra en explotación debido principalmente a sus dimensiones y por quedar junto a una vía principal. Ocasionalmente se observó un agregado mineral de textura granular de color verde manzana (micas potásicas) y calcita en pocas cantidades acompañando el emplazamiento del H.S. No se identificó pirita. Se lograron recuperar algunos fragmentos de H.S de varios centímetros como se aprecia en la (**FIGURA 14 (B)**).

La estación **JM-05** se ubica en la vía que comunica la vereda Paloblanco con el municipio de Bolívar, 30 m pendiente abajo luego de encontrar una estructura de madera por donde se extraía el H.S, la mina pertenece al señor Francisco. Las rocas muestreadas en esta estación pertenecen a la formación Paja por sus características litológicas y estratigráficas (lodolitas carbonosas medianamente oxidadas y meteorizadas) (**FIGURA 14 (D)**). Éstas se encuentran intruidas por un dique de H.S con características macroscópicas similares a los de la región (**FIGURA 14 (E)**) y que se emplaza perpendicular a la estratificación según lo

sugiere el modo de explotación. El túnel de la mina se encontraba inundado al momento de la visita y no se encontraba en explotación; por lo cual no nos fue posible acceder ni observar el dique de H.S (**FIGURA 14 (F)**), sin embargo se planteó la hipótesis de que la inyección probablemente siga la misma dirección del túnel de explotación, esto sustentado en que el criterio más lógico para este tipo de extracciones es seguir la dirección de la veta. Las muestras de hidrocarburo sólido se colectaron de acopios que se encontraban alrededor y muy cerca de la mina (**FIGURA 14 (E)**).

Muy cerca de la estación JM-05 y sobre la misma vía que conduce de Paloblanco a Bolívar, además tomando una desviación hacia el margen izquierdo por un camino de herradura y caminando aproximadamente durante 10 minutos, se localiza una mina abandonada conocida en la región como propiedad del señor Freddy Fonteche, y denominada para el presente estudio como la estación **JM-06**. Allí, se identificaron rocas de la formación Paja compuestas por potentes paquetes de lodolitas físis y carbonosas fuertemente meteorizadas con esporádicos moldes fósiles de bivalvos y conchillas (**FIGURAS 14 (G), (H), (I)**). Éstas capas estaban siendo intruidas de forma perpendicular a la estratificación por dos diques de H.S con diferente rumbo separados tan solo 3 m de distancia (**FIGURA 14 (G)**). Los diques tenían aproximadamente de 20 a 50 cm de ancho y una longitud vertical con respecto al suelo de aproximadamente 1 m (aflorante, puede ser mayor). Las relaciones del contacto roca-H.S no son muy claras debido al fracturamiento y diaclasamiento tanto de las lodolitas como del H.S, pero por lo que se ha observado en toda la región se suponen contactos netos y más o menos rectos. En uno de los diques se observó pirita fina y en cristales hacia sus bordes, en cantidades mínimas, no se encontró calcita asociada a los diques. Asimismo en una de las muestras se identificó un remplazamiento muy sutil de la pirita en la matriz de la roca (**FIGURA 14 (I)**). El H.S colectado presenta las mismas características macroscópicas que las demás muestras de la región, distintivas principalmente por su alta reflectividad a la luz incidente, fragilidad y desarrollo de fractura concoidea (**FIGURA 14 (J)**).

FIGURA 14. Fotografías representativas de las estaciones JM-04, JM-05 y JM-06, vereda Paloblanco. **A)** Mezcla de fragmentos de H.S con roca encajante (shale) que fueron observados en la estación JM-04 **B)** Dique de H.S fuertemente diaclasado, triturado y oxidado. **C)** Afloramiento parcialmente cubierto de rocas de la fm paja donde se encontró el dique de H.S altamente diaclasado de la estación JM-04. **D)** Roca encajante de la estación JM-05. Nótese que esta se encuentra medianamente oxidada. **E)** Fragmentos de H.S que pertenecen al dique de la estación JM-05. **F)** Entrada abandonada e inundada de la mina de Don Francisco. **G)** Shale de la fm paja que corresponde a la roca encajante de la estación JM-06. Nótese el dique de H.S que la intruye hacia la parte inferior. **H)** Muestra de shale donde se observa el agregado granular de micas potásicas (en color blanco verdoso a verde manzana) asociado también a fragmentos triturados de H.S. **I)** Roca encajante de la estación JM-06 donde se observa un remplazamiento de pirita en la matriz. **J)** Fragmento masivo de H.S. Nótese su fractura concoidea y colores marrones de oxidación.



La estación **JM-08** se ubica en la vía Bolívar-Paloblanco \pm 10 km del M/pio de Bolívar, la Mina se encuentra dentro de una hacienda llamada Villa Rita y se realizó en clavada, probablemente con el mismo buzamiento del dique. Las rocas identificadas en esta estación corresponden por sus características litológicas y relaciones estratigráficas a la formación Paja, compuestas de potentes niveles de shale carbonoso altamente meteorizado que fueron intruidos por un dique de H.S. La mina actualmente no está siendo explotada y se encuentra inundada ver **(FIGURA 15 (C))** por lo cual no fue posible acceder al dique, pero al igual que para las anteriores minas se sugirió que el dique probablemente siga la misma dirección del túnel de explotación. Las muestras de hidrocarburo sólido se tomaron de un acopio que se encontraba muy cerca de la mina **(FIGURA 15 (A) y (B))**. No se tomaron muestras de la roca encajante debido a que no fue posible entrar a la mina y en sus alrededores no había ningún afloramiento expuesto sin embargo toda la zona está dominada por la presencia de ésta litología lodolítica rica en materia orgánica, como se pudo comprobar en la siguiente estación.

En las afueras de la hacienda Villa Rita (estación JM-08) y adyacente a ésta, se localiza la estación **JM-09**, que corresponde a un afloramiento de rocas de la formación Paja (shale carbonoso) por sus características litológicas y relaciones estratigráficas locales; las cuales se encuentran cortadas por un pequeña manifestación en forma dique de H.S que al estar altamente fracturado y triturado en fragmentos muy pequeños se mezcla con el shale encajante y forma una especie de lodo. Según lo indican los lugareños algunas personas estuvieron intentando explotar esta manifestación y quizá removieron y fragmentaron toda esa roca formando ese flujo lodoso **(FIGURA 15 (D))**. Sin embargo se lograron recolectar algunos fragmentos de H.S de hasta 12 cm **(FIGURA 15 (E))**, que al estar expuesto en superficie se encuentra alterados por acción del agua meteórica, tomando tonalidades marrones como de oxidación. Se identificó un agregado mineral verde manzana reportado ya en otras estaciones **(FIGURA 15 (F))**, el cual podría corresponder a un agregado de micas potásicas por alteración supergénica o

influencia de fluidos hidrotermales? Este flujo de H.S se encuentra siguiendo la misma dirección del túnel abandonado de la mina ubicada en la hacienda Villa Rita (estación JM-08).

FIGURA 15. Fotografías representativas de las estaciones JM-08 y JM-09. **A)** Panorámica de la estación JM-08. Nótese al fondo las dos estructuras que quedan de la antigua explotación de la mina, una estructura de madera por donde se transportaba el H.S, y a la derecha la entrada de la bocamina ya cubierta por vegetación. **B)** Fragmentos de H.S tomados del antiguo centro de acopio. **C)** Túnel de explotación completamente inundado de la estación JM-08. **D)** Afloramiento a las afueras de la mina JM-08 donde se observó un dique de H.S triturado y mezclado con shale. **E)** Fragmentos de H.S tomados de la estación JM-09. **F)** Agregado granular de micas potásica presente en un shale de la estación JM-09



En la vereda El Caciquito, municipio de Guavatá, mina El Porvenir (**JM-10**) (**FIGURA 16 (A)**) se identificaron rocas de la formación Paja que corresponden a un shale carbonoso a veces calcáreo con alto contenido de materia orgánica (black shale) (**FIGURA 16 (B) y (C)**) que fueron afectadas en primera instancia por un evento de inyecciones y rellenos de diques de H.S a través de conductos permeables en la sucesión, asociados a la generación de hidrocarburos de una roca fuente próxima y posteriormente tanto la roca encajante (shales y lodolitas) como estos diques se vieron afectados por un evento hidrotermal que generó una gran brechificación y precipitación de calcita (masiva y en agregados fibrosos tipo “beef” (**FIGURA 16 (M)**) que podrían sugerir inyecciones hidráulicas bajo regímenes de sobrepresión) y sulfuros (**FIGURA 16 (I), (J) y (K)**). Éste fluido fragmentó, transportó, y embebió aleatoriamente los fragmentos de H.S (tamaños que varían de mm hasta 10 cm) los cuales mantuvieron sus bordes angulares y caras planas, es decir que hubo transporte epigenético en relación a la formación de los H.S (**FIGURA 16 (K) y (M)**), se observó además que la temperatura del fluido y sus condiciones químicas, no alteraron ni reaccionaron con el H.S aparentemente. La relación dentro de la brecha hidrotermal de los contactos entre los clastos de H.S y la matriz de calcita son principalmente netos (**FIGURA 16 (K)**), aunque en ocasiones se logra percibir una aureola marginal de reacción?, no obstante esta no es muy clara ni concluyente. En este tipo de brechas se presentan esporádicamente cristales de pirita muy pequeños haciendo parte de la matriz de calcita. En algunas muestras se pudo apreciar una brecha clasto soportada con matriz de sulfuros, es decir el H.S está siendo cortado por múltiples vetillas de pirita? en diferentes direcciones, aquí la calcita no se identificó (**FIGURA 16 (L)**).

Dentro del túnel de explotación el emplazamiento de la brecha de H.S con calcita tiene geometría irregular y su espesor varía gradualmente, de 1m a 2,5 m de ancho, aunque en algunas zonas se observó mayor presión de emplazamiento ya que el dique de H.S alcanza gran espesor y altura llegando a medir más de 4 m de espesor (**FIGURA 16 (D), (I) y (J)**), no obstante debido al tipo de explotación esto podría no

ser muy concluyente. El dique de H.S es paralelo a la estratificación de la roca encajante y se observó así a lo largo de todo el túnel de explotación (**FIGURA 16 (A), (B), (C), (I)**), sin embargo se plantea la hipótesis de que el dique pueda estar afectado por fallamiento intenso posiblemente posterior al emplazamiento y evento hidrotermal de brechificación, que reconfigura y mueve el dique de H.S brechificado en bloques, una evidencia de este posible fallamiento es una muestra colectada de un plano de falla que se encontraba en la parte media del túnel hacia el techo. El túnel de explotación tiene aproximadamente 2 m de alto, 1 y medio de ancho y 150 m de largo. Una particularidad que trajo consigo la mineralización del evento hidrotermal y que se evidencia al interior de la mina es la presencia de minerales de cobre como calcopirita y bornita (**FIGURA 16 (F) y (G)**) y supergénicos asociados como la azurita y malaquita (**FIGURA 16 (H)**). Se hace necesario así un estudio más detallado sobre este tipo de mineralizaciones y/o depósitos asociados a ambientes (agentes) muy reductores en este caso particular el H.S y sus prospecciones como depósitos de importancia económica.

FIGURA 16. Fotografías representativas de la estación JM-10. **A)** Panorámica de la mina El Porvenir. Nótese el material extraído, las dos bocaminas y el dique de H.S. **B)** Entrada izquierda de una de las bocaminas de la mina El Porvenir donde se observan en la entrada los shales de la fm Paja y el dique de H.S paralelo a la estratificación. **C)** Entrada derecha de la mina, a la cual se tuvo acceso en su interior para muestreos. Nótese el dique de H.S de 1 m de espesor en la entrada de ésta. **D)** Vista superior de una brecha de calcita e H.S que alcanza gran profundidad y espesor. **E)** Roca encajante con mineralizaciones de calcita, calcopirita y bornita asociadas al evento hidrotermal. **F)** Shale de la fm Paja que muestra mineralizaciones de calcopirita y pirita producto del hidrotermalismo. **G)** Mineralizaciones supergénicas de Azurita y Malaquita en la roca encajante. **H)** Contacto del shale con la brecha de calcita, H.S y sulfuros de Fe-Cu. **I)** Panel derecho del túnel. Nótese el tamaño de la brecha que ocupa por completo la pared. **J)** Muestra de mano donde se observa la brecha de calcita con fragmentos angulares de H.S. **K)** Muestra de mano de la brecha de calcita con abundantes vetillas de pirita hidrotermal y fragmentos angulares de H.S. **L)** Contacto neto de shale con la brecha de calcita. Nótese los fragmentos angulares que evidencian el poco transporte del shale e H.S contenidos dentro de esta. Además se muestra una mineralización de bornita en la roca encajante. **M)** Brecha de calcita masiva y en agregados fibrosos tipo “beef”



La estación **JM-21** se realizó en una mina abandonada que se localiza en la vereda El Mulatál, del municipio de Chipatá. El túnel no está siendo explotado, se encontró en muy malas condiciones y no se tuvo acceso a éste, además se encuentra sellado (**FIGURA 17 (B)**). Las rocas identificadas en la estación corresponden con la formación Tablazo compuestas por extensos paquetes de shale gris altamente oxidado y meteorizado intercalado con niveles de calizas tipo wackestone (**FIGURA 17 (B) y (C)**). Las relaciones de corte indican que la sucesión de capas está siendo intruida perpendicularmente por un dique de H.S que se encuentra bastante fracturado y del queda ya muy poco, al igual que para las estaciones anteriores se sugiere que el túnel sigue la misma dirección del dique (N-S). Se identificó también suelo compuesto de fragmentos de H.S mezclado con shale a unos 4 m de la entrada de la mina, muy probablemente material residual de cuando la mina se encontraba activa (**FIGURA 17 (E) y (F)**).

En la entrada de la mina se reportaron algunos planos con estrías de falla y además se encontró que a lado y lado de la mina las capas tenían diferente inclinación, lo que se puede explicar por el trazo de una falla que pasa justo por toda la mina y que se observa localmente en la geomorfología (**FIGURA 17 (A)**). Asimismo se observó la presencia de vetillas de calcita masiva y cristalina que intruyen tanto la roca encajante como el H.S y que ocasionalmente transportan fragmentos de estos dos (**FIGURA 17 (D)**). Se reporta además la presencia de un material de color negro muy viscoso en la entrada de la mina de apariencia semifluida, similar a un hidrocarburo? (**FIGURA 17 (C)**), pero que por el contexto geológico de la región es poco probable, y de partículas de pirita y óxidos de hierro que ocasionalmente se observan en la matriz del shale (**FIGURA 17 (G)**). Junto a la mina se encuentran algunos bloques rodados no mayores a 1 m de fragmentos de rocas calcáreas con presencia de fósiles de bivalvos de hasta 5 cm.

FIGURA 17. Fotografías representativas de la estación JM-21, municipio de Chipatá. **A)** Panorámica de la mina abandonada en el sector denominado El Boquerón. **B)** Entrada de la mina, donde se observa el cambio de buzamiento en ambos lados del túnel lo que evidencia la presencia de una falla que posiblemente controla la dirección del emplazamiento de los H.S. **C)** Fluido negro viscoso (hidrocarburo?) que se encontró en la mina. **D)** Muestra donde se aprecia el contacto de una vena de calcita y lodolita de la fm Tablazo. Nótese además los fragmentos de calcita e H.S en la lodolita. **E)** Capa de suelo compuesta de fragmentos de H.S mezclado con shale observada a unos 4 m de la entrada de la mina. **F)** Mayor detalle de la capa de suelo mezclada con fragmentos de H.S encontrada muy cerca de la mina. **G)** Muestra donde se aprecia la mezcla de fragmentos de shale, H.S y partículas de pirita.



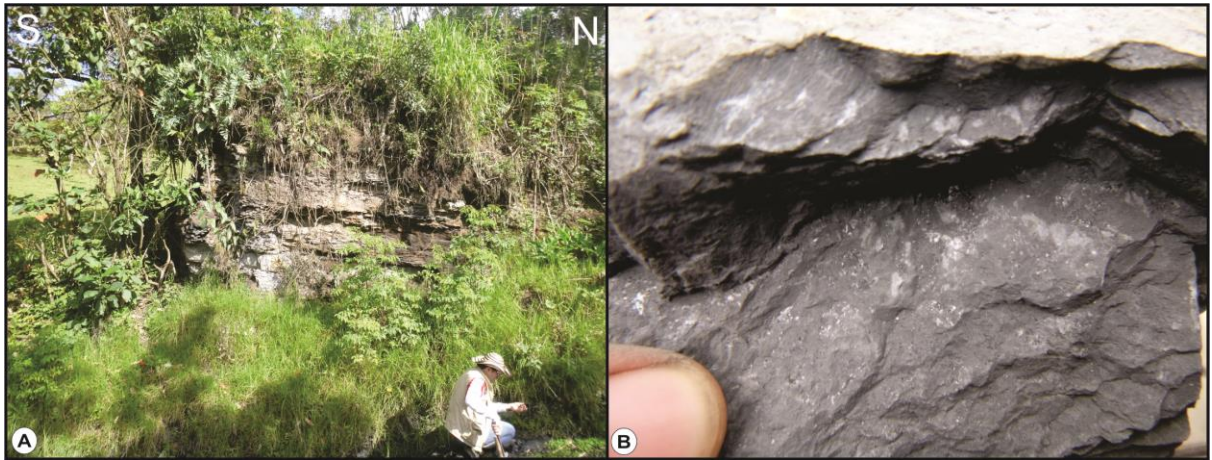
En las estaciones **JM-07**, **JM-11**, **JM-12** y **JM-13** que se localizan en la vía Bolívar - Paloblanco, \pm entre los 5 y 8 km desde el municipio de Bolívar se registraron calizas grises tipo mudstone de la formación Rosablanca, con estratificación plano-paralela y geometría tabular (**FIGURA 18 (A), (C), (D) y (H)**), en general estos afloramientos presentaban grandes dimensiones, se encontraban bien conservados, y poco alterados especialmente en las canteras, además tampoco se encontraron evidencias de tectonismo ni plegamientos marcados con excepción de la estación JM-11 que presentaba varios sets fracturas marcadas en sus capas y por tanto la geometría se observaba irregular (**FIGURA 18 (D)**). Esporádicamente éstas calizas presentaban vetillas de calcita masiva de formas rectas y paralelas de espesores que no superaban un centímetro de ancho. Un rasgo particular en algunas muestras de éstos afloramientos es la generación de H.S migrado, que a pesar de ser mínima y esporádica, está presente en las rocas de la formación Rosablanca haciendo parte de la matriz de las calizas (a veces asociado a calcita) (**FIGURA 18 (E) y (F)**) y que ocasionalmente se identificó dentro de la calcita recristalizada en conchillas de bivalvos (**FIGURA 18 (B), (G), (I) y (J)**).

FIGURA 18. Fotografías representativas de las estaciones JM-07, JM-11, JM-12 y JM-13, formación Rosablanca. **A)** Panorámica de la cantera Casablanca, estación JM-07. Nótese la estratificación plano-paralela y la geometría tabular de los estratos. **B)** Manifestaciones de H.S en calizas tipo mudstone asociado a calcita. **C)** Afloramiento de rocas de la fm Rosablanca de la estación JM-12. **D)** Afloramiento de rocas de la fm Rosablanca de la estación JM-13. **E)** Muestra de mano de una caliza tipo mudstone con manifestaciones de H.S de menos de 1 cm. **F)** Mayor detalle de una manifestación de H.S en rocas de la fm Rosablanca. **G)** Muestra de mano de una caliza tipo mudstone que presenta recristalización de calcita e H.S en una conchilla de bivalvo. **H)** Afloramiento de rocas de la fm Rosablanca de la estación JM-11. **I)** Mayor detalle de la conchilla de bivalvo con recristalización de calcita e H.S. **J)** Recristalización de calcita con H.S. Nótese el H.S de forma irregular hacia el centro de la calcita.



En la estación (JM-14) (FIGURA 19 (A)) ubicada sobre la vía que conduce de Bolívar hacia la intersección de Paloblanco, \pm 10 km desde el municipio de Bolívar, y en la vereda El Mulatál municipio de Chipatá (JM-20), se identificaron algunas muestras de roca pertenecientes a la formación Paja: shales calcáreos grises altamente meteorizadas con lo que parecían ser diminutas partículas de H.S y que se observaron dentro de una laminación fina presente en los shales, siendo muy esporádica (FIGURA 19 (B)). Sin embargo un análisis petrográfico es necesario para corroborar estas observaciones.

FIGURA 19. Fotografías representativas de las estaciones JM-14 y JM-20, formación Paja. **A)** Afloramiento de rocas de la fm Paja, shales calcáreos con una laminación muy fina. **B)** Muestra de mano de una shale calcáreo. Nótese en color blanco una laminación muy fina que esporádicamente contiene partículas de H.S de mm de tamaño.



3.3 FASE DE LABORATORIO

Para los análisis de laboratorio se seleccionaron un total de 46 muestras, teniendo en cuenta que dependiendo del análisis se seleccionaban las muestras requeridas y permitidas para éste. Por lo tanto a todas las muestras no se les hicieron los mismos análisis como se aprecia en la **TABLA 2**.

TABLA 2. Relación de las técnicas y de las muestras de roca (azul claro) y de H.S (azul turquesa) seleccionadas para cada una de éstas.

NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS / NOMBRE DE LAS TÉCNICAS	ZONA NORTE					ZONA CENTRO					ZONA SUR															TOTAL																					
	JM-29-01	JM-28-01/02	JM-26-01	JM-26-02	JM-28-03	JM-27-03	JM-26-03	JM-27-01/02	JM-22-23-24	JM-24-02	JM-25-01	JM-25-03	JM-25-04	JM-25-02	JM-03-05	JM-20-01	JM-20-02	JM-21-01	JM-15-01	JM-16-01	JM-08-01	JM-09-02	JM-04-01	JM-05-02	JM-05-01		JM-06-03	JM-06-04	JM-06-01	JM-14-01	JM-13-01	JM-13-02	JM-12-01	JM-07-03	JM-11-01	JM-01-05	JM-01-03	JM-01-04	JM-18-02	JM-18-01	JM-10-04	JM-10-06	JM-10-01				
DENSIDAD	x	x				x	x					x		x			x			x	x				x	x		x															x	13			
PUNTO DE ABLANDAMIENTO			x											x																																3	
ANÁLISIS PROXIMOS/ PODER CALORÍFICO		x	x										x		x						x	x				x	x		x															x	13		
SOLUBILIDAD		x					x								x																														x	4	
TOC	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	44		
PIRÓLISIS ROCK EVAL.	x	x				x	x	x	x	x			x	x	x	x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x													x	26		
ANÁLISIS ELEMENTAL	x	x					x	x					x		x						x	x				x	x		x															x	13		
RMN		x	x				x	x					x		x						x	x				x	x		x																x	13	
DRX		x	x				x	x					x		x						x	x				x	x		x																x	13	
FTIR-ATR		x	x				x	x		x			x		x						x	x				x	x		x																x	15	
FRX		x	x				x	x					x		x						x	x				x	x		x																x	13	
RAMAN		x	x				x	x		x			x		x						x	x				x	x		x																x	15	
SEM		x							x						x																															x	6

A continuación se describe con mayor detalle cada uno de los análisis que se llevaron a cabo para esta investigación.

3.3.1 Densidad, Solubilidad y Punto de Ablandamiento. Dentro de la caracterización física se realizaron pruebas para determinar la densidad del material, solubilidad y su temperatura de ablandamiento.

Determinación de la Densidad o Gravedad Específica: Esta ensayo se realizó con el fin de distinguir las diferentes variedades de H.S de acuerdo al valor de su densidad; fue llevado a cabo en el Laboratorio de Carbones de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander (UIS), sede Bucaramanga.

La densidad se define como la cantidad de materia ocupada por unidad de volumen de una sustancia o material. La determinación de la densidad de las muestras de hidrocarburo sólido, se determinó usando un matraz Le Chatelier y agua destilada. En el ensayo se repitió 5 veces por cada muestra para disminuir el error en la medición. El procedimiento consiste en agregar fragmentos del material a un volumen de agua conocido en el matraz, agitar el frasco hasta que todos los fragmentos queden homogéneamente húmedos y calcular posteriormente el volumen de agua desalojado por éstos. Conociendo la masa de la muestra agregada y usando la relación $D=m/v$, se calcula la densidad en (g/cm^3).

Punto de Ablandamiento:

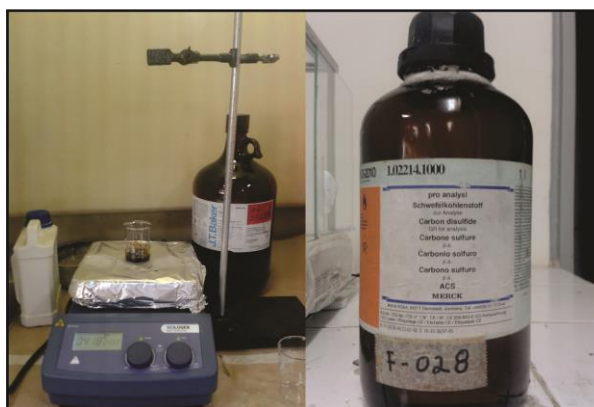
Se realizó con el objetivo de obtener una caracterización preliminar de los H.S en base a sus propiedades físicas. Fueron seleccionados 3 muestras representativas de la zona norte y sur. El ensayo se llevó a cabo en un horno de alta temperatura marca “Terrígeno” con rampa de calentamiento ajustable ubicado en el laboratorio de geoquímica del petróleo de la Universidad Industrial de Santander (Ver **FIGURA 20**). El procedimiento consistió en poner un fragmento de la muestra en un crisol de porcelana y programar una rampa de calentamiento con un gradiente de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ para las muestras que ablandan a menor temperatura y de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para las de mayor temperatura. Posteriormente y a partir de los 60°C se revisaban y verifican los cambios en su consistencia (ablandamiento) cada 10°C . Las rampas generalmente comenzaban en 50°C y se llevaban hasta los 1000°C .

FIGURA 20. Horno de alta temperatura con rampa de calentamiento usado en la determinación de la temperatura o punto de ablandamiento de las muestra de H.S.



Solubilidad: Debido a que las primeras clasificaciones de los H.S incluían como parámetro principal la disolución en CS₂, se optó por incluir este ensayo. Se aplicó a 4 muestra representativas de la zona norte y sur. Este ensayo fue llevado a cabo en el laboratorio de espectroscopia infrarroja de la escuela de química ubicado en la Universidad Industrial de Santander sede principal. La prueba consistió en agregar menos de 1 g de muestra previamente macerada en un vaso de precipitado e ir agregando unos cuantos mililitros de disolvente (disulfuro de carbono CS₂), posteriormente la mezcla se agitaba por 30 minutos en un agitador magnético marca SCIOLOGEX MS7 H550-Pro con placa de calentamiento (Ver **FIGURA 21**). Al final de la etapa de agitado se observaban los cambios sufridos entre los dos componentes (reactivo y muestra) y si conformaban una mezcla. Finalmente se calentaba el vaso con el fin de evaporar el reactivo y de nuevo se anotaban las observaciones pertinentes. Para una de las muestras de la zona sur, un ensayo con otros disolventes (tolueno, n-heptano, cloroformo, etc.) fue necesario, además acoplando un espectrómetro FTIR-ATR del mismo laboratorio, para observar cambios más sutiles en las reacciones de disolución. Los parámetros de adquisición de los espectros IR fueron: 32 scan, velocidad del interferómetro de 2.2 Hz, con una resolución de 8; en esta prueba los tiempos de agitación fueron de 24 horas. También se reportaron los cambios observables a nivel macroscópico y en los espectros correspondientes.

FIGURA 21. Instrumentos y disolvente principal utilizados en los ensayos de solubilidad de los H.S.



3.3.2 Análisis Próximos y Poder Calorífico. La caracterización física de las muestras de hidrocarburo sólido se llevó a cabo en el Laboratorio de Carbones de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander (UIS), sede Bucaramanga, donde se determinaron propiedades como la humedad residual, contenido de ceniza, materia volátil, carbono fijó y poder calorífico de los H.S con el fin de caracterizarlos y diferenciarlos entre sí bajo las normas estandarizadas ASTM (American Society for Testing and Materials). Los resultados son expresados en porcentaje en peso (%) y (btu/lb) para el poder calorífico. Para propósitos de clasificación y comparación algunos de los resultados obtenidos son convertidos a base seca (dry) y libres de materia mineral (mmf).

Determinación de la Humedad: Se refiere al porcentaje de agua que puede contener la muestra ya sea en su superficie o como parte de su estructura (higroscópica). La determinación de la humedad residual para la totalidad de las muestras de bitumen sólido se realizó siguiendo el procedimiento presente en la norma ASTM D3173-00.

Determinación de la Ceniza: Se trata de los residuos inorgánicos que quedan después de calcinar la muestra y se considera un parámetro importante en la calidad de los carbones. La determinación de la ceniza o material mineral para la totalidad de las muestras de bitumen sólido se realizó siguiendo el procedimiento presente en la norma ASTM D3174-00.

Determinación de la Materia Volátil: Se refiere a los gases y vapores producto de la combustión rápida de la muestra. La determinación de la materia volátil (gases de combustión) para la totalidad de las muestras de bitumen sólido se realizó siguiendo el procedimiento presente en la norma ASTM D3175-01.

Determinación del Poder Calorífico: Representa la energía de combustión del carbono e hidrógeno en la fracción orgánica y del azufre tanto orgánico como pirítico, generalmente se expresa en Calorías/Gramo o en Unidades Térmicas Británicas (BTU/Lb). La determinación del poder calorífico para la totalidad de las

muestras de bitumen sólido se realizó con una bomba calorimétrica estática marca BICASA siguiendo el procedimiento presente en la norma ASTM D5865-02.

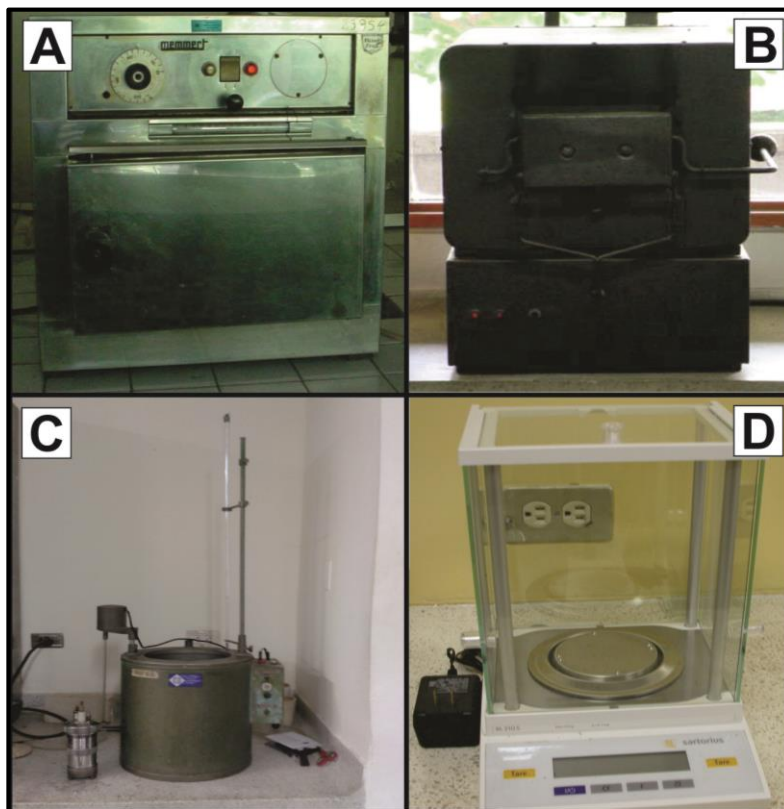
Determinación del Carbono Fijo: El carbono fijo es la parte que no es volátil y que quema en estado sólido. Se encuentra en el residuo de coque que queda en el crisol luego de determinadas las materias volátiles. Si a este residuo se le restan las cenizas se obtiene el carbono fijo, por lo que generalmente el porcentaje de carbono fijo no se obtiene pesando el residuo, sino por diferencia una vez conocidas la humedad, las cenizas y las materias volátiles. Se calcula a partir de la relación: $C.F = 100 - (Cz + H + M.V.)$ basada en el estándar ASTM D3172-13.

Equipo utilizado en la determinación de los análisis proximales

Para los ensayos y procedimientos realizados en el cálculo de la humedad, ceniza y materia volátil se empleó una balanza analítica marca PIONEER con una sensibilidad de 0,0001 g, junto con una estufa eléctrica marca MERMMERT y una mufla eléctrica ELEKTRO con capacidad de 1100°C (Ver **FIGURA 22**).

En la determinación del poder calorífico se usó una bomba calorimétrica estática marca BICASA, además de la misma balanza analítica y estufa eléctrica (Ver **FIGURA 22**).

FIGURA 22. Equipos utilizados en los análisis próximos de las muestras de hidrocarburo sólido. **A)** Estufa eléctrica marca MERMMERT, **B)** Mufla eléctrica marca ELEKTRO, **C)** Bomba calorimétrica estática marca BICASA, **D)** Balanza analítica.



3.3.3 Carbono Orgánico Total (%TOC). Esta técnica se realizó con el fin de determinar el porcentaje de carbono orgánico total presente en cada una de las muestras de roca e hidrocarburo sólido; para este propósito se utilizó un analizador de carbono y azufre marca Leco SC-144DR (Ver FIGURA 23) ubicado en el laboratorio de Geología de la sede Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander. Para la determinación del %TOC las muestras fueron maceradas en un mortero de Agatha durante 20 minutos. Posteriormente se pesan aproximadamente 0,0056 (g) de muestra y se ataca con ácido clorhídrico de una concentración determinada para eliminar el contenido de carbonatos presentes, luego son lavadas y secadas al horno por más de una hora para eliminar la humedad. A continuación las muestras se envasan en un crisol de wollastonita el cual resiste altas

temperaturas y se introducen en el analizador. Las muestras son sometidas a una temperatura de aproximadamente 1350°C durante 2 minutos, allí una celda de conductividad térmica determina la concentración de CO₂ producto de la combustión de la materia orgánica en presencia de oxígeno, las concentraciones de CO₂ son convertidas a % de TOC usando el software SC144R del equipo. Es importante que el equipo sea calibrado previamente, durante y después de cada ensayo usando distintos patrones.

FIGURA 23. Equipo LECO SC-144R utilizado en la determinación de % de TOC.



3.3.4 Pirólisis Rock-Eval 6. El objetivo de este análisis es medir el potencial de la roca generadora, cuantificando los hidrocarburos libres y los producidos por el craqueo térmico del kerógeno, obteniendo así diferentes parámetros geoquímicos como el S1, S2, S3, T_{máx}, HI, OI, PI, etc con el fin de evaluar aspectos como la cantidad, calidad, madurez y potencial de generación de las rocas asociadas a los H.S. Además este ensayo se aplicó también a los H.S con el propósito de observar el comportamiento de este tipo parámetros en esta clase de materiales. Esta prueba fue llevada a cabo en las instalaciones del laboratorio de Geología, sede Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander empleando un pirolizador anhídrido marca Rock-Eval 6 Turbo (**FIGURA 24**). Las muestras fueron previamente pulverizadas en

un mortero de Agatha durante 20 minutos, posteriormente se pesaron 100 mg de muestra y se colocaron en el analizador. Cada una de las muestras fue calentada en el horno del equipo en atmosfera inerte hasta alcanzar 850°C, los gases emitidos durante este proceso van hacia un detector de ionización de llama donde se cuantifican los picos S1, S2, S3 y el Tmáx con unidades (mg HC/ g roca) y (°C) respectivamente.

FIGURA 24. Pirolizador anhídrido marca Rock-Eval 6 Turbo utilizado en la determinación los parámetros S1, S2, S3 y Tmáx.



A continuación se definen cada uno de los parámetros determinados en la experiencia de pirólisis Rock-Eval:

S1: Corresponde a la medida de los hidrocarburos libres que pueden ser volatilizados a temperaturas menores a los 200°C, es decir, sin tener en cuenta el hidrocarburo generado a partir del craqueo del kerógeno en unidades de (mg HC/g roca) y (ppm) (Boyer *et al*, 2007)

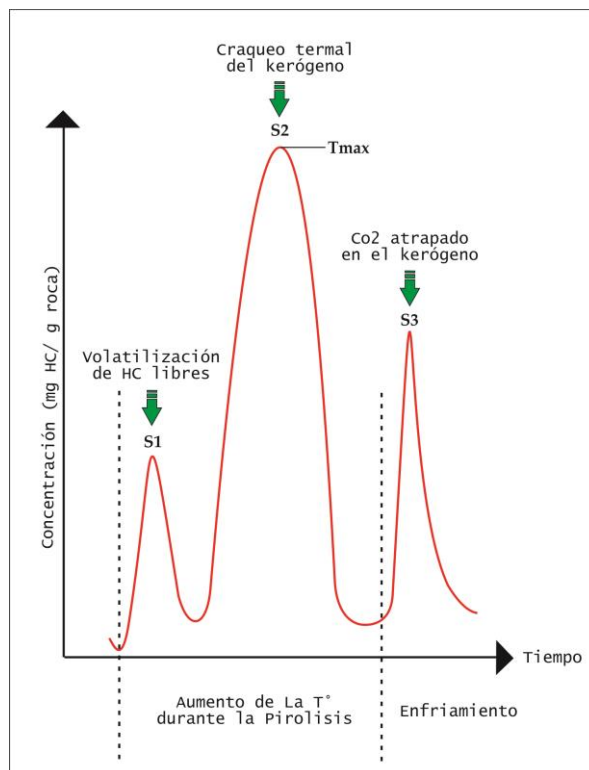
S2: Indica la cantidad de hidrocarburos producidos durante el calentamiento por craqueo del kerógeno y representa el potencial actual de una roca para generar hidrocarburos (Boyer *et al*, 2007)

S3: Corresponde a la medida del CO₂ producido durante la experiencia de pirólisis formado a expensas del craqueo del kerógeno. Sus unidades son (mg CO₂/mg roca) (Boyer *et al*, 2007).

Tmáx: Es la temperatura en la que se alcanza la máxima generación de hidrocarburos a partir del craqueo del kerógeno en la muestra (S2) y representa el grado de madurez termal de la misma. Sus unidades se dan en grados Celsius (°C) (Boyer *et al*, 2007).

En la **FIGURA 25** se observa un pirograma con los tres picos más representativos de una experiencia de pirólisis y sus unidades de medida.

FIGURA 25. Pirograma donde se muestran los tres picos más representativos de una experiencia de Pirólisis Rock-Eval.



Fuente. Boyer *et al*, 2007. Modificado por los autores.

3.3.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN ^{13}C). La resonancia magnética nuclear (RMN) estudia el comportamiento de los núcleos atómicos (con espín diferente de cero) al alinearlos a un campo magnético constante para posteriormente perturbarlos con el uso de un campo magnético alterno, de orientación ortogonal. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético. La resultante de esta perturbación es el fenómeno que aprovechan las distintas técnicas de RMN. Estas interacciones nucleares van a depender de la orientación relativa de las moléculas que se puede realizar tanto en disolución, como en estado sólido. En los espectros registrados en disolución, el rápido movimiento de las moléculas da lugar a señales estrechas. En estado sólido, donde la movilidad está muy restringida, se obtienen señales anchas, resultado de la suma de señales de todas las posibles orientaciones.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear puede utilizarse solo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

Los hidrocarburos sólidos al igual que los carbones tienen una composición elemental conformada principalmente por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre. En esta experiencia la RMN se midió para el átomo de ^{13}C . Aproximadamente el 99% de los átomos de carbono en una muestra natural son del isótopo ^{12}C (magnéticamente inactivo). Este isótopo posee un número par de protones y un número par de neutrones, por tanto, no tiene espín magnético y no puede dar lugar a señales de resonancia magnética nuclear. Sin embargo, el isótopo de ^{13}C menos abundante tiene un número impar de neutrones, lo que le confiere un

espín magnético de 1/2, igual al del protón. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C es menos sensible que la de ^1H debido a que sólo el 1% de los átomos de carbono posee espín y a que, además, la frecuencia de resonancia del ^{13}C , para un campo magnético dado, es la cuarta parte de la que se da en la RMN de ^1H (Ver **TABLA 3**).

TABLA 3. Aspectos teóricos de la RMN. Nótese la abundancia natural del ^{12}C , ^{13}C , y ^1H y que el ^{12}C no es magnéticamente activo, por lo tanto este no se estudia en la RMN.

Núcleo	Abundancia Natural	Nº Cuántico de Espín	RMN
^{12}C	98.89 %	$I = 0$	NO
^{13}C	1.11%	$I = 1/2$	SI
^1H	99.98%	$I = 1/2$	SI

Desde el punto de vista estructural el hidrocarburo sólido está compuesto de alifáticos, aromáticos, resinas y asfáltenos. Dado que una sustancia aromática muestra una especial estabilidad, resulta apropiado determinar la aromaticidad de los H.S. Una sustancia puede ser llamada aromática, si el 50% o más de sus átomos de carbono, se encuentran en sistemas aromáticos.

Uno de los parámetros estructurales más comúnmente medidos en carbonos, crudos o en general en MO, es el número o fracción de átomos de carbono aromáticos en la estructura; además puede establecerse una relación de carbonos alifáticos y aromáticos, C_{ar} / C_{ali} , que puede establecerse por medio de resonancia magnética nuclear. En general la relación más importante que se establece de la RMN es el factor de aromaticidad. En su forma simple la relación de áreas de carbonos aromáticos sobre carbonos totales de la muestra genera el factor de aromaticidad.

$$fa = \frac{\text{carbonos aromáticos}}{\text{carbonos aromáticos} + \text{carbonos alifáticos}}$$

El análisis de RMN también permite identificar diferentes grupos funcionales presentes en cada uno de los H.S estudiados. Con la deconvolución de las áreas de las señales de carbonos alifáticos y de la señal aromática, obteniendo el desplazamiento químico de los radicales, se identifican los principales grupos funcionales y radicales que acompañan a las cadenas carbonadas.

Se espera además una relación entre el factor de aromaticidad y el grado de madurez termal. Esto es que al aumentar el grado de maduración termal también aumente el factor de aromaticidad.

En este proyecto se analizaron y estudiaron hidrocarburos sólidos por medio de la técnica de RMN-¹³C. Éste análisis se llevó a cabo en la sede Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander, en colaboración con el profesor Juan Carlos Poveda Jaramillo. Se empleó la técnica de resonancia magnética RMN-¹³C empleando tanto sonda para sólidos como líquidos. Los espectros de RMN-¹³C se obtuvieron utilizando el espectrómetro Bruker Avance III (Ver **FIGURA 26**); obteniéndose 13 espectros de ¹³C en fase sólida y 4 espectros de ¹³C en fase líquida.

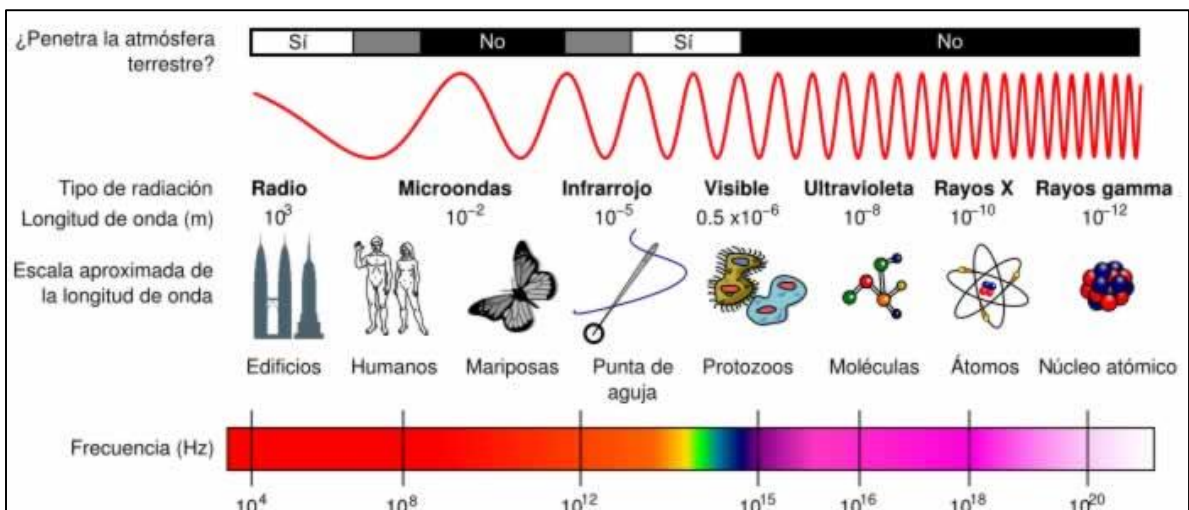
La preparación consistió en la pulverización de las 13 muestras, para las muestras hechas por disolución se disolvieron en Cloroformo Deuterado, además se les aplico un relajante paramagnético de Acetil Acetonato de Cromo.

FIGURA 26. Espectrómetro Bruker Avance III utilizado en el análisis de RMN ^{13}C .



3.3.6 Difracción de Rayos X (DRX). Esta técnica utiliza los rayos-x porque son los únicos capaces de penetrar a través de la estructura cristalina debido a su tamaño, como se muestra en la **FIGURA 27**. Permitiendo de esta manera generar un patrón de interferencia al pasar por la red de los cristales.

FIGURA 27. Comparación de los distintos tamaños de longitudes de onda con escalas aproximadas conocidas.



Fuente. [Wikipedia.org/wiki/longitud_de_onda](https://es.wikipedia.org/wiki/longitud_de_onda)

Este fenómeno se rige por la Ley de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) la cual establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción. En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que estos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados al pasar generan patrones de interferencia que en la mayoría de las direcciones producen una interferencia destructiva; pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados.

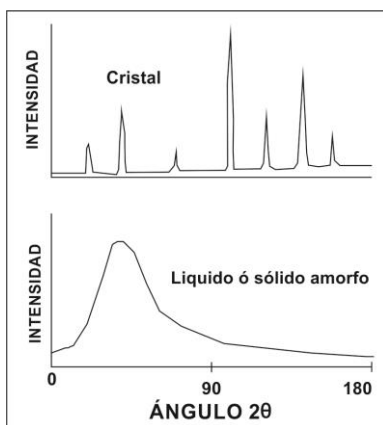
Se han desarrollado distintos métodos de difracción de rayos-x (Método de Laue, Método de Rotación y el método del Polvo). Para la presente investigación se utilizó el método del Polvo, el cual fue desarrollado debido a la escasez de cristales verdaderamente bien formados y la dificultad de llevar a cabo la precisa orientación requerida por los métodos de Laue y de cristal giratorio.

En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible para asegurar que la orientación de estas pequeñas partículas sea totalmente al azar con respecto del haz incidente y la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición.

Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico y mineralógico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase. Para la identificación cualitativa se usa la comparación del difractograma obtenido con un patrón establecido de una base de datos confiable. La cual contiene gran cantidad de información cristalográfica y bibliográfica para un gran número de fases cristalinas. No existen dos sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico, por lo que se considera como una verdadera huella dactilar de las mismas. Un difractograma de r-x recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos.

Los sólidos amorfos como los hidrocarburos sólidos tienen estructuras caracterizadas por una ausencia de periodicidad. El resultado es una curva de dispersión de r-x mostrando uno o dos máximos con una anchura que puede llegar a los 10° que se diferencia claramente de un típico difractograma de una fase cristalina como se observa en la **FIGURA 28**.

FIGURA 28. Difractogramas típicos de una fase cristalina y de un sólido amorfo.



Además de ser sólidos amorfos los H.S tienen un alto contenido de materia orgánica. Yen *et al*, 1961, determinó por medio de DRX el factor de aromaticidad y los parámetros del cristalito (dm , $d\gamma$, Lc y La) para una asfaltita tipo gilsonita. Los valores de aromaticidad de estas macromoléculas fueron obtenidos de la integración de las áreas de las bandas γ - y (002).

La técnica de difracción de rayos-X se realizó en la sede Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander, en colaboración con el profesor Juan Carlos Poveda Jaramillo. Se empleó la técnica de difracción de rayos-X por el método del polvo DRX-P. Los patrones de difracción de DRX-P se obtuvieron utilizando el difractómetro automatizado Bruker modelo D8 Advance con geometría DaVinci (Ver **FIGURA 29**), obteniéndose 16 patrones de difracción de rayos-X.

Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata y llevadas a un tamaño de $38 \mu\text{m}$ (400 mesh). El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en

un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

FIGURA 29. Equipo Bruker modelo D8 Advance con geometría DaVinci utilizado en las mediciones de DRX-P.



Los parámetros utilizados en el equipo Bruker D8 Advance para la toma de los patrones de difracción se pueden ver a continuación en la **TABLA 4**:

TABLA 4. Parámetros utilizados en el equipo BRUKER D8 ADVANCE.

Condiciones DRX-P, equipo BRUKER D8 ADVANCE	
Voltaje	40 (kV)
Corriente	30 (mA)
Rendija de Divergencia	0,6 mm
Rendija Soller Primario	2,5°
Muestreo	0,01526° 2theta
Rango de Medición	3,5-70° 2theta
Radiación	CuK α 1
Filtro	Níquel
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de Barrido	A pasos
Tiempo de Muestreo	0.4 segundos

3.3.7 Espectroscopia Infrarroja Atenuada FTIR-ATR. Con el objetivo de identificar los grupos funcionales presentes y comparar los espectros entre las diferentes zonas, todas la muestras de H.S, un carbón y dos de roca fueron analizadas por espectroscopía infrarroja FT-IR, en la región del infrarrojo medio (MIR) con un rango espectral de 400 - 4000 cm^{-1} , utilizando un equipo Shimadzu Nicolet is50 marca *Thermo Scientific* el cual tiene acoplada una celda ATR **FIGURA 30** ubicado en el laboratorio de RMN del parque tecnológico Guatiguará adscrito a la Universidad Industrial de Santander. En primer lugar se procedió a macerar por 20 minutos cada una de las muestras hasta obtener un fino polvo, posteriormente se realizan un ensayo para cada una ubicándola en el porta muestras de la celda ATR del equipo y ajustando los parámetros más óptimos. Finalmente las condiciones más apropiadas para este tipo de materiales según las relaciones ruido de fondo y señal se muestran en la **TABLA 5**.

FIGURA 30. Equipo de espectroscopia infrarroja atenuada FTIR-ATR marca Shimadzu Nicolet is50, perteneciente al laboratorio de RMN de la Universidad Industrial de Santander.



TABLA 5. Parámetros del equipo FTIR-ATR marca Shimadzu Nicolet is50 usados en la medición de los espectros para las muestras de H.S.

Condiciones del Equipo Shimadzu Nicolet is50	
N° de Scan	64
Rango del espectro	500-4000 cm^{-1}
(t) obtencion del espectro	1 min
Resolución	4 cm^{-1}

El fenómeno físico que hace posible esta técnica de análisis es la irradiación con luz infrarroja de una muestra (analito), la cual absorbe parte de esa radiación y refleja el resto, es decir que su estado fundamental cambia momentáneamente aumentando su nivel de energía, sin embargo lo que se produce realmente en las moléculas es un fenómeno vibracional más que algún tipo de transformación. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda estrecha relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula que a su vez se asocia con ciertos grupos funcionales en particular.

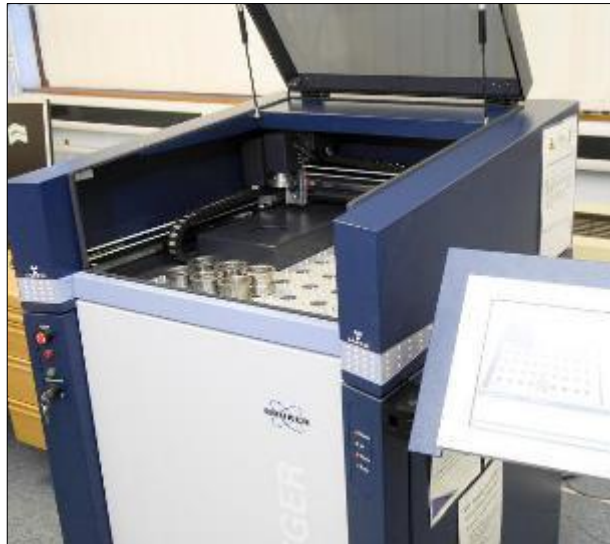
El ATR (Attenuated Total Reflection) es una técnica de muestreo utilizada en el IR que permite realizar análisis más prácticos y rápidos, sin tener que preparar pastillas de KBr. Este fenómeno se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor con alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

3.3.8 Fluorescencia de Rayos X. Con el propósito de conocer la composición elemental de las diferentes muestras de H.S se realizó un análisis usando un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4KW marca BRUKER modelo S8 TIGER del laboratorio de difracción de rayos-X de la Universidad Industrial de Santander sede parque tecnológico Guatiguará (Ver **FIGURA 31**). Para el cual las muestras fueron molturadas en un mortero de ágata para su respectiva homogenización y disminución del tamaño de partícula, posteriormente fueron ubicadas en los correspondientes porta muestras del equipo. La fuente de rayos-x es un tubo de Rodio (Rh) y se utilizaron detectores de centelleo y de flujo para elementos pesados y livianos respectivamente, cabe destacar, que este tipo de análisis, solo detecta elementos con número atómico mayor a 11, es decir a partir del sodio (Na). Los análisis semicuantitativos y cuantitativos se realizaron mediante el método QUANT-EXPRESS (parámetros

fundamentales). De acuerdo a las características de algunas muestras estas fueron calcinadas a 950°C y posteriormente se procedió a su medición.

La técnica consiste en irradiar la muestra con fotones de rayos-X y excitar los electrones que se encuentran en su estado fundamental y producir así una señal de radiación X que es característica para cada elemento independiente de sus enlaces. La longitud de onda y la intensidad de la misma permiten identificar el elemento y su cantidad en la muestra (cuali-cuantitativo).

FIGURA 31. Espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4KW marca BRUKER modelo S8 TIGER.



3.3.9 Análisis Elemental (%C, %H, %O, %N, %S). Esta técnica ofrece información sobre la cantidad porcentual en peso de ciertos elementos, para el caso de los H.S se trata de elementos mayores que constituyen en gran medida sus moléculas. El procedimiento se llevó a cabo para todas las muestras de H.S y un carbón según las normas ASTM D-3176-09 y ASTM D-4239-08 usando equipos Leco® CHN-600 y Leco® SC-132 pertenecientes al laboratorio de Investigación de Combustibles y Energías (LICE) adscrito a la Universidad Nacional de Colombia (Ver **FIGURA 32**).

El oxígeno fue calculado por diferencia con los demás elementos, ya que aún no existe un estándar globalmente aceptado para esta medición. Todos los datos se presentan en porcentaje en peso y la suma de todos los elementos es igual al 100%, suponiendo que son los elementos mayores de las sustancias, aunque no se tienen en cuenta los menores y traza.

FIGURA 32. Equipo Leco ® CHN-600 empleado en el análisis último.



3.3.10 Espectroscopía Raman. Con el fin de comparar y observar el grado de cristalinidad y ordenamiento atómico de las muestras dentro de las distintas zonas; la totalidad de muestras de H.S fueron sometidas a un análisis espectroscópico de Microraman usando un equipo LabRAM Aramis Horiba Jobin Yvon micro-Raman system de la Universidad Industrial de Santander en su sede parque tecnológico Guatiguará (Ver **FIGURA 33**).

El fenómeno físico mide la luz absorbida o emitida por una muestra, es decir la radiación es dispersada por la muestra y esta a su vez es redirigida hacia el detector, para generar la señal. Finalmente lo que se registra son las vibraciones de los enlaces covalentes.

FIGURA 33. Equipo LabRAM Aramis Horiba Jobin Yvon micro-Raman system.



Las muestras se maceraron hasta convertirse en fino polvo, luego fueron compactadas hasta obtener una bolita de 4mm de diámetro la cual fue puesta en el porta objetos para realizar la medición. Para la obtención de los espectros Raman, se usaron las condiciones del equipo mostradas en la **TABLA 6**.

TABLA 6. Condiciones del equipo LabRAM Aramis Horiba Jobin Yvon micro-Raman system, para la toma de los espectros Raman.

Condiciones del Equipo LabRAM Aramis	
Objetivo	100X
Laser de estado sólido (λ)	473 nm
Energía del Laser	0.08 mW
Rango (Primer Orden)	400-2000 cm^{-1}
Temperatura	Ambiente

En la interpretación de los espectros se aplicaron funciones Gaussianas para ajustar el mayor número de picos. Además la posición de los picos se determinó localizando el centro del pico a la mitad de la máxima altura y el ancho de éstos se midió la máxima anchura a la mitad de la altura de los picos.

3.3.11 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Esta técnica se empleó con el fin de identificar y reportar características morfo-estructurales como planos, microfracturas, rugosidades, estriamientos, porosidades y algunas especies

minerales que pudieran estar presentes en las muestras de H.S y ciertas rocas. Parte de estos rasgos han sido reportados en los H.S por (Parnell *et al*, 1994); (Parnell, 1988) (Márquez *et al*, 2013). En las rocas se pretendía identificar esencialmente algún tipo de manifestación de H.S o bitumen en la matriz rellenando cavidades, que fuese correlacionable con las muestras más grandes. Además empleando la sonda EDAX fue posible identificar de manera semicuantitativa los elementos presentes en las muestras. Las imágenes de SEM se obtuvieron empleando un Microscopio Electrónico de Barrido de marca QUANTA FEG 650 (Ver **FIGURA 34**) ubicado en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Universidad Industrial de Santander, sede Guatiguará, municipio de Piedecuesta.

FIGURA 34. Microscopio electrónico de barrido de marca QUANTA FEG 650.



El microscopio electrónico de Barrido, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen de muy alta resolución y detalle. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma, para crear una imagen que refleja las

características superficiales de sus constituyentes, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas, superficies, etc. algunos traen acoplado dispositivos o sondas (e.g. EDAX) que permite realizar un análisis elemental al instante del barrido.

Para la realización de esta prueba, se empleó un fragmento (roca e H.S) de aproximadamente 0,5 cm previamente secada en un horno a 100 °C durante 2 horas para eliminar la humedad, posteriormente se pone en un porta objetos con una base o soporte de aluminio (si es necesario) para que la muestra quede en una posición estable y fija. Luego de esto, se lleva al microscopio donde se hace incidir el haz de electrones sobre la muestra y se barre según el objetivo de la búsqueda.

3.4 FASE DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

En esta etapa se procedió a integrar todos los datos obtenidos a través de las diferentes técnicas de análisis instrumental, con el fin de generar algunas hipótesis y modelos sobre la generación, origen y posible procedencia de los hidrocarburos sólidos en las distintas zonas de estudio. Además en base a ésta información se elaboraron varias gráficas de clasificación y relación de parámetros. Los datos obtenidos también fueron comparados con los reportados en la literatura, con el fin de hacer interpretaciones más precisas y discutir las posibles hipótesis. Posteriormente se elaboró el documento final de la presente investigación.

4. ANTECEDENTES

4.1 MARCO GEOLÓGICO REGIONAL

La zona de estudio corresponde al piedemonte occidental de la Cordillera Oriental de Colombia, límite entre las cuencas del Valle Medio del Magdalena (VMM) y Cordillera Oriental (C.O) las cuales están compuestas por un basamento Ígneo-Metamórfico formado por eventos Precámbricos, Paleozoicos y Jurásicos que se encuentra cubierto por una gruesa secuencia de rocas Mesozoicas y Cenozoicas. Dichas cuencas iniciaron su formación mediante un sistema de grabens Mesozoicos, que tuvieron un desarrollo de sub-cuencas internas (e.g. Magdalena-Tablazo y Cocuy), las cuales fueron sujetas a inversión tectónica que causó su deformación, representada en fallas y pliegues desde el Cretácico Superior. Lo anterior ocurrió en el contexto de una cuenca de Back-Arc que hoy en día es de tipo Foreland (Taboada *et al*, 2000; Moreno *et al*, 2013).

En la presente investigación se tomaron muestras de roca y de hidrocarburo sólido del norte y sur de Santander, geológicamente en límites entre las cuencas de VMM y C.O. Evidencias en la fase de campo indican que la zona sur (Vélez, Bolívar y Chipatá) se encuentra más madura que las zonas centro y norte (Lebrija y La esperanza).

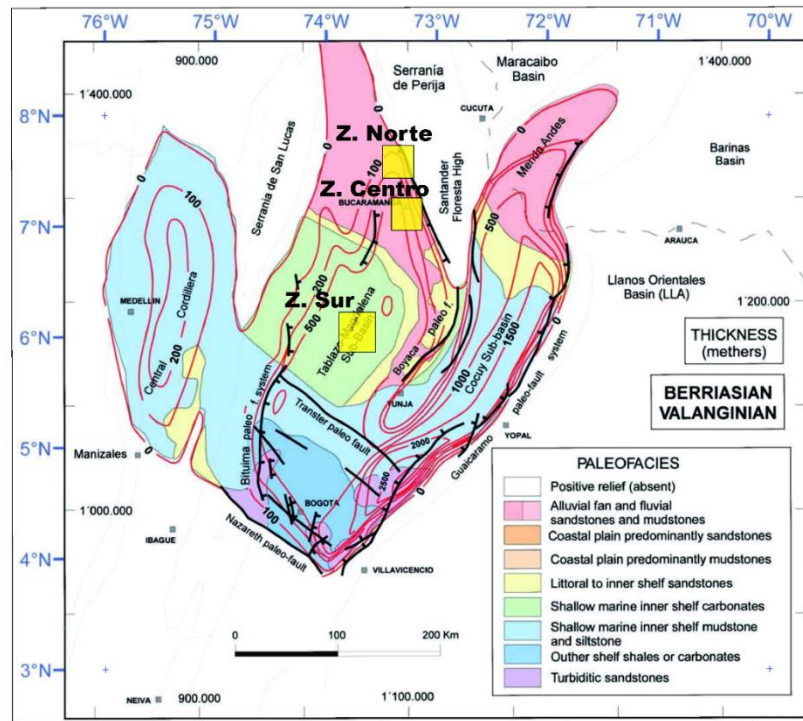
Durante el Triásico-Cretácico Inferior, el área del VMM y la C.O fue una cuenca extensional tipo Rift inicialmente relacionada con la separación de Pangea y posteriormente a una extensión de tipo Back-Arc, que impuso los límites iniciales de las cuencas objeto de este estudio. Dicha extensión se concentró en la parte central de la cordillera oriental, generando en este sitio un mayor adelgazamiento de la corteza evidenciada por altos valores de los factores de acortamiento cortical, dando origen al desarrollo de un depocentro (Sarmiento, 2001; Cediél *et al*, 2003).

Distintos trabajos han reportado y explicado la presencia de este depocentro (zona de mayor espesor sedimentario de la cuenca) en la Cordillera Oriental, el cuál

presenta su máximo grosor sedimentario en cercanías a la ciudad de Bogotá. Dicho depocentro puede observarse más claramente en la **FIGURA 35**, la cual muestra la distribución de paleofacies del Cretácico inferior. Nótese la presencia de las facies marinas más profundas en la ciudad de Bogotá, lo cual evidencia mayor profundidad hacia esta zona. La región de Vélez - Bolívar se encuentra ubicada en la periferia exterior de este depocentro; representada por facies marinas someras de plataforma (fm. Rosablanca), por otro lado las zonas centro y norte se encontraban siendo sedimentadas por ambientes continentales a inicios del Cretácico lo que evidencia una transición de ambientes profundos a someros de sur a norte y que posteriormente a medida que avanzaba la transgresión marina produjo la depositación de facies marinas en distintas partes de Colombia (Botero y De Paule, 1954; Cooper *et al*, 1995; Etayo *et al*, 1997; Cediél *et al*, 2011 & Sarmiento, 2011).

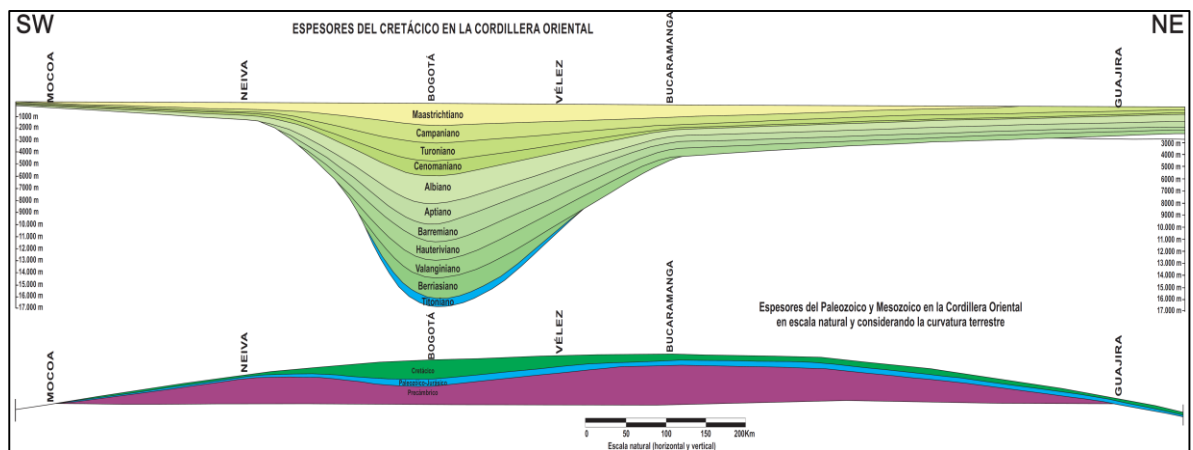
En la **FIGURA 36** se muestra un corte esquemático modificado de (Botero y De Paule, 1954) donde se aprecia la comparación de espesores Cretácicos desde el sur del País, pasando por Vélez y Bucaramanga hasta llegar a la Guajira. Nótese como se presenta el máximo espesor (depocentro) en cercanías a Bogotá y como el municipio de Vélez (zona sur) se encuentra en la periferia de dicha acumulación, mientras que las zonas centro y norte están más cerca de la ciudad de Bucaramanga en donde los sedimentos Cretácicos han disminuido su espesor, ya que en esta zona el adelgazamiento de la corteza (basamento) no fue tan prominente como en la parte central de la Cordillera Oriental.

FIGURA 35. Mapa de paleofacias del Berriasiano-Valanginiano donde se muestran las 3 zonas de estudio y la profundización de las facies en dirección Sur.



Fuente. Sarmiento, 2011. Modificado por los autores.

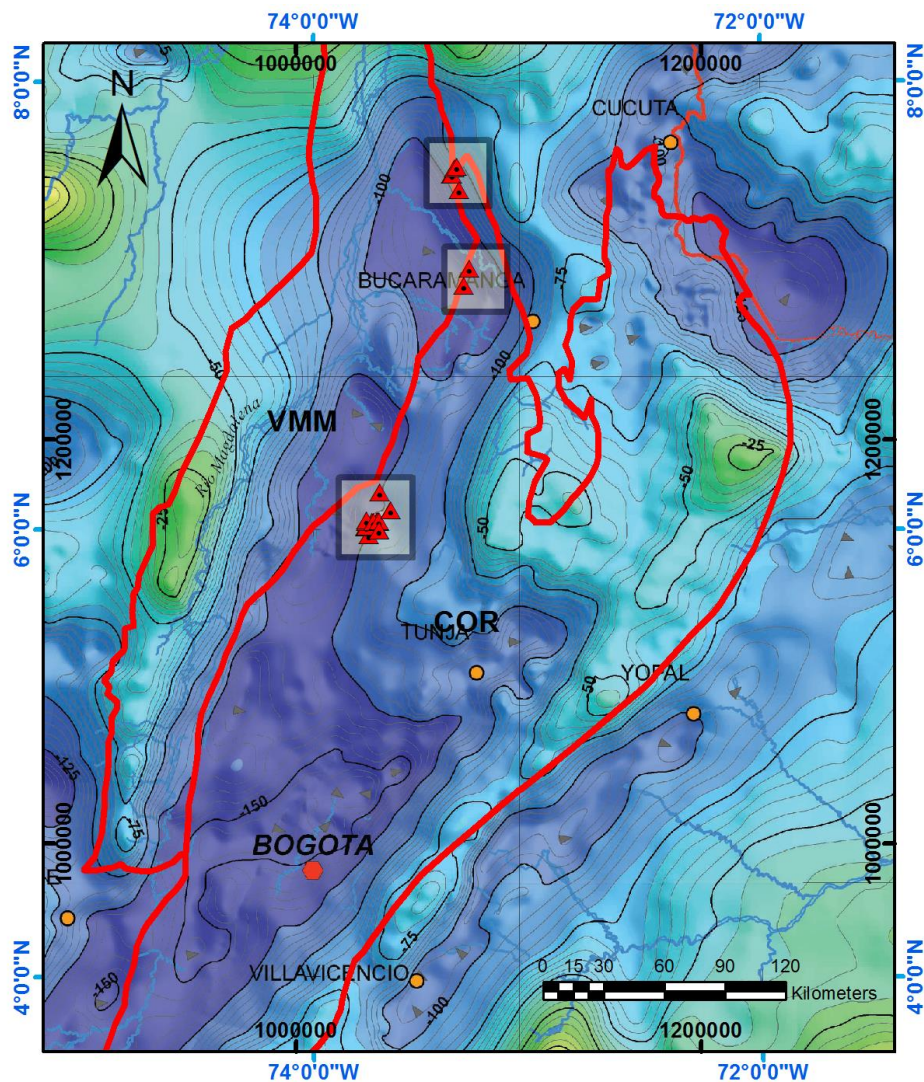
FIGURA 36. Corte esquemático del depocentro de la Cordillera Oriental. Nótese la cercanía de la zona de Vélez con el depocentro de Bogotá.



Fuente. Botero y De Paule, 1954. Modificado por los autores.

La reducción de la corteza mencionada anteriormente que permitió el desarrollo de la cuenca, puede evidenciarse en la **FIGURA 37** donde se muestran las 3 zonas de estudio en el mapa de anomalía de Bouguer, apreciando como el color azul oscuro denota una depresión diferencial en el Basamento que permitió la acumulación de sedimentos, siendo más prominente en cercanías a la ciudad de Bogotá donde se produjo el depocentro (Graterol & Vargas, 2010; Sarmiento, 2011).

FIGURA 37. Mapa de Anomalía de Bouguer donde se muestran las 3 zonas de estudio y en azul oscuro la depresión marcada en el basamento.



Fuente. Graterol y Vargas, 2010. Modificado por los autores

Para explicar el origen tectónico de dicho depocentro junto con otras acumulaciones sedimentarias del país (Cediel *et al*, 2003 & Cediel *et al*, 2011) proponen denominar al adelgazamiento cortical, la etapa de Rifting y subsidencia mecánica del Triásico-Jurásico que afectó el norte de Suramérica como el Aulacógeno Bolívar, el cual se originó por el ascenso de gran cantidad de magma que produjo el adelgazamiento cortical y desarrollo de 4 ramificaciones de Rift y que presentó la mayor subsidencia en la zona de Bogotá y sus alrededores, como se puede apreciar en la **FIGURA 38**.

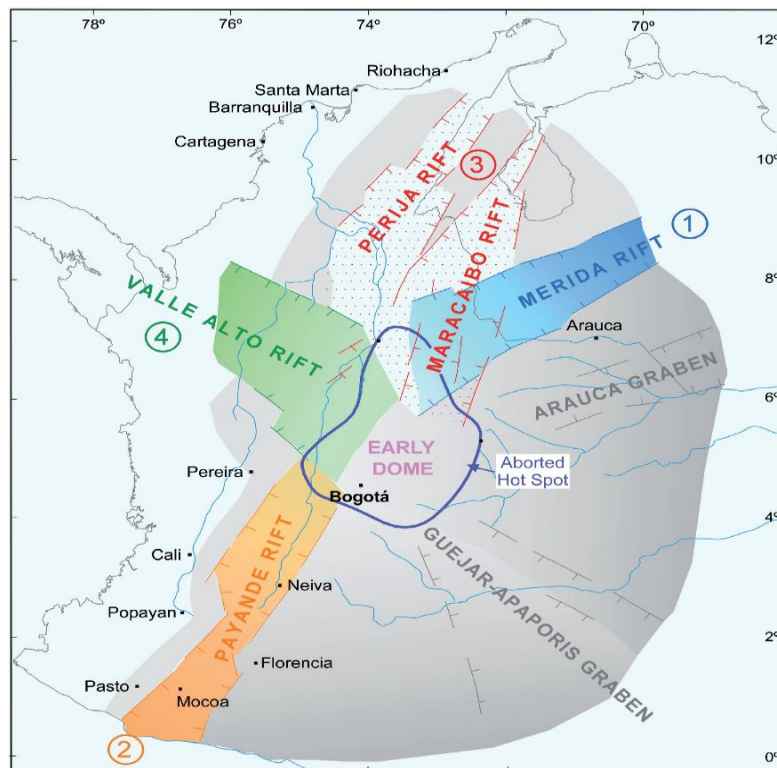
Este proceso de Riftogénesis, inicia con los Andes de Mérida y luego continua en la Cordillera Oriental, con la depositación de rocas volcanoclásticas de secuencia Syn-Rift como las formaciones Girón, La Quinta y Jordán, culminando con el desarrollo de un Rift desde el Pacífico denominado Valle Alto, el cual permitió la transgresión de un mar epicontinental durante el Cretácico inferior, que favoreció la depositación de formaciones marinas como Rosablanca, Paja y Tablazo (estudiadas en la zona sur de la presente investigación) mientras a su vez se producía subsidencia termal asociada al enfriamiento de la corteza a la vez que continuaba la transgresión marina (Cediel *et al*, 2003).

Posteriormente durante el Cretácico Superior se depositan más sedimentos de origen marino como los shales orgánicos de la Fm. La Luna (estudiados en las zonas Centro y Norte), hasta que se produce un cambio en la cinemática en las placas de Nazca y Suramérica, generando de esta manera el cambio desde una tectónica extensiva a una compresiva, desarrollándose de esta manera una inversión tectónica y subsecuente exhumación de la Cordillera Oriental en medio de las cuencas del VMM y Llanos, mientras se produce sedimentación continental que da origen a formaciones como Esmeraldas y Lisama (estudiadas en la zona norte) (Cediel *et al*, 2003; Mora *et al*, 2013)

Al superponer el mapa de afectación del Rift Abortado junto con las 3 áreas de estudio (Ver **FIGURA 39 (B)**) es posible apreciar como las zonas norte y centro fueron afectadas por adelgazamiento, sin embargo la mayor subsidencia se produjo

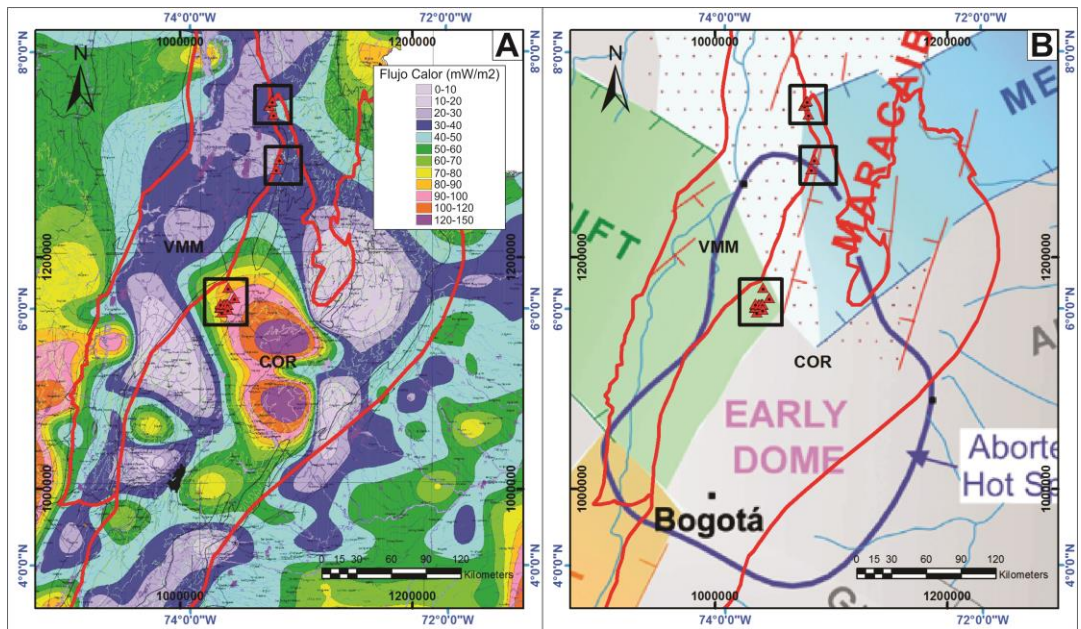
en cercanías a la zona sur lo cual tiene una directa influencia en la cantidad de sedimentos depositados, las facies y la temperatura de las rocas. Esto se observa en la **FIGURA 39 (A)**, donde se muestra el mapa de flujo de calor de Colombia según (Alfaro *et al*, 2000) superpuesto a las zonas de estudio. Nótese como existe una gran anomalía de calor que se desarrolla desde el departamento de Cundinamarca, pasa por Boyacá y termina afectando el Sur de Santander. Además, dichos valores elevados de flujo de calor que coinciden con la parte central del domo temprano propuesto por (Cediel *et al*, 2011) pueden ser explicados, ya que al existir una corteza más adelgazada es posible tener hoy en día (después de la inversión tectónica cenozoica) un mayor calor posiblemente asociado a los magmas del manto que se encuentran más cerca de la superficie y que afectan principalmente a la zona a diferencia de las zonas centro y norte.

FIGURA 38. Ubicación del Rift abortado del Jurásico donde se resalta la presencia de la zona central más adelgazada en cercanías a la ciudad de Bogotá.



Fuente. Cediel *et al*, 2011.

FIGURA 39. A) Mapa de flujo de calor con las 3 zonas de estudio. **B)** Mapa del Rift y zonas adelgazadas donde se muestran las 3 áreas de estudio.



Fuente. Alfaro *et al*, 2000 y Cediél *et al*, 2011. Modificado por los autores.

Finalmente al apreciar las paleofacies de las zonas estudiadas, los factores de acortamiento de Sarmiento, 2001, el mayor espesor sedimentario asociado a un depocentro junto con los mapas de anomalía de Bouguer, flujo de calor y la hipótesis de Cediél *et al*, 2011 del Aulacógeno Bolívar se puede explicar las diferencias de madurez termal de las rocas en las zonas sur (Vélez, Bolívar y Chipatá), centro (Lebrija) y norte (La Esperanza) que fueron objeto de estudio de la presente investigación.

4.2 MARCO GEOLÓGICO LOCAL

Los puntos de muestreo (GPS) presentados a continuación corresponden a los sitios donde afloraban vetas (diques) de H.S **TABLA 7**. Sin embargo en la denominada zona centro a pesar de no encontrarse ningún dique, se destaca que las muestras de roca mostraban diminutas generaciones de H.S distribuidas en gran

parte de las rocas y visibles macroscópicamente. Asimismo la muestra JM-25-04 corresponde a un fragmento de carbón de la formación Umir de aspecto similar a un H.S. Los demás puntos GPS que aparecen en los siguientes mapas corresponden a muestras de roca. Cabe destacar que todas las variedades de H.S aquí tratados se consideran migrados ya sea en cortas (mm-cm) o largas (m) distancias independientemente de que algunos se encuentren dentro de la misma roca generadora (zona centro). El tipo de migración (primaria o secundaria) no será tratado en este proyecto, pero en algunos casos se puede indicar presumiblemente de acuerdo a las observaciones. No obstante para el caso de la zona centro, se le denominará “insitu”, ya que inexorablemente, solo podría provenir de la misma roca donde se encuentra.

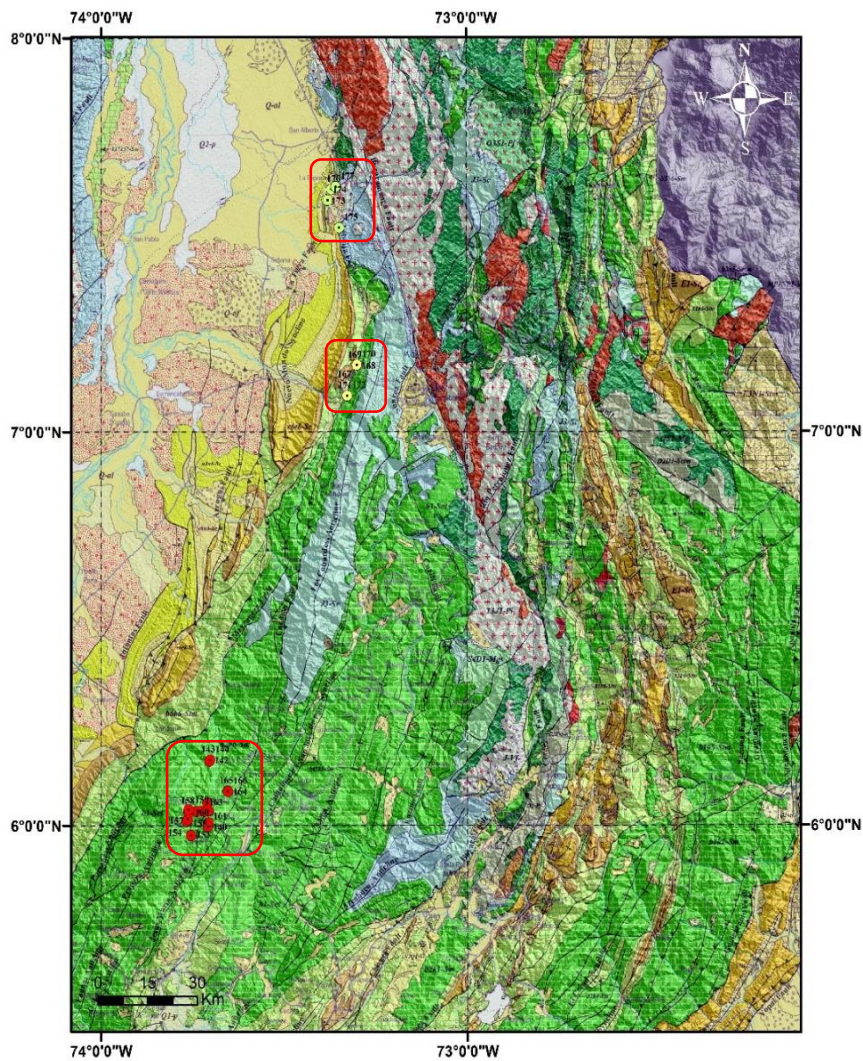
TABLA 7. Coordenadas planas y puntos GPS de las muestras con presencia o manifestación de H.S identificados durante la fase de campo de la presente investigación.

Formación	Código	GPS	Coordenadas			Zonas
			X	Y	Z	
Paja	JM-10-01	153	1035813	1152499	1846	ZONA SUR
Paja	JM-04-04	145	1041118	1159336	2566	
Paja	JM-08-01	150	1037507	1159208	2457	
Paja	JM-09-02	151	1037522	1159242	2471	
Paja	JM-05-01	146	1039808	1159279	2566	
Paja	JM-06-01	148	1040109	1159609	2598	
Paja	JM-06-03	148				
Tablazo	JM-21-01	165	1046887	1164991	2347	
Tablazo	JM-03-01	143	1041522	1173708	1424	
La Luna	JM-25-01	171	1082886	1275981	265	ZONA CENTRO
La Luna	JM-25-04	171				
La Luna	JM-22.23.24	169				
La Luna	JM-27-01/02	175	1080468	1323212	210	ZONA NORTE
Lisama	JM-26-01	173	1076629	1331083	149	
Lisama	JM-26-03	174	1077000	1330945	150	
Esmeralda	JM-28-01/02	176	1078131	1334032	167	

A continuación se presenta una breve descripción de la estratigrafía local, para cada una de las zonas del presente estudio, haciendo especial énfasis en las formaciones identificadas; basados tanto en la información geológica recopilada en campo (ver apartado evidencias de campo) como en la elaborada por otros autores. No obstante

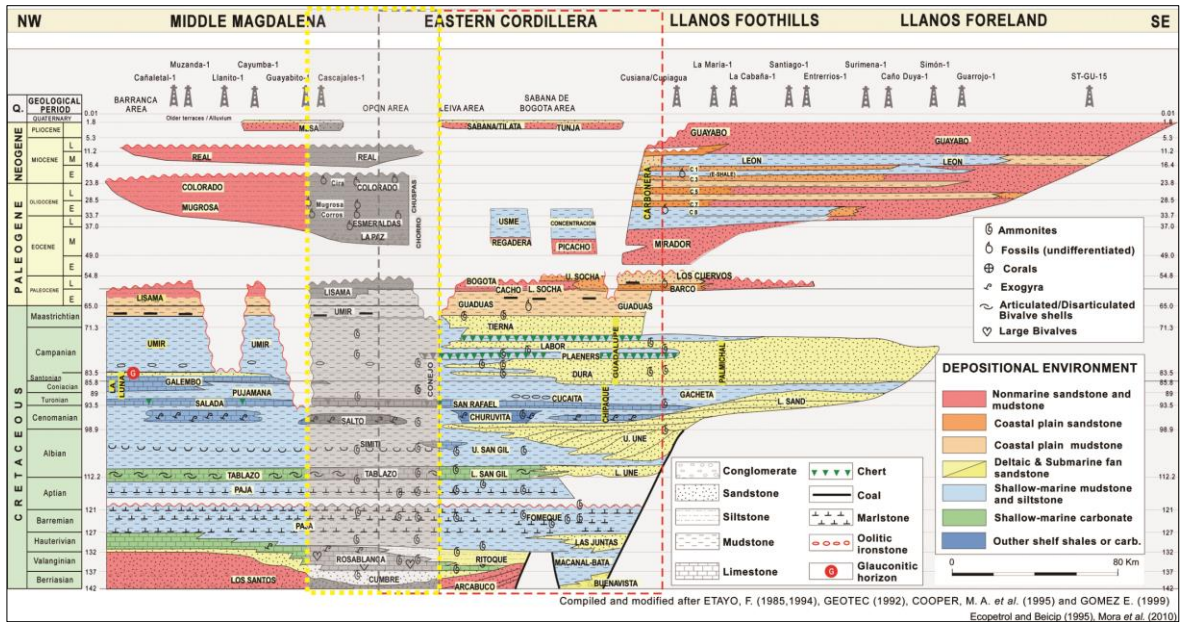
la información aquí plasmada no puede ser tomada como un material que permita profundizar en discusiones estratigráficas o sedimentológicas dado que este no era el objetivo del presente proyecto y para lo cual se requeriría de levantamientos estratigráficos detallados. Las descripciones aquí presentadas (apartado evidencias de campo) se realizan en base al análisis macroscópico de las muestras y observaciones de campo. (Ver **FIGURA 40** y **FIGURA 41**)

FIGURA 40. Mapa geológico de Colombia a escala 1:1.000.000 donde se localizan la muestras (roca e hidrocarburo sólido) relacionadas al presente estudio en sus diferentes zonas.



Fuente. Ingeominas, 2007. Modificado por los autores.

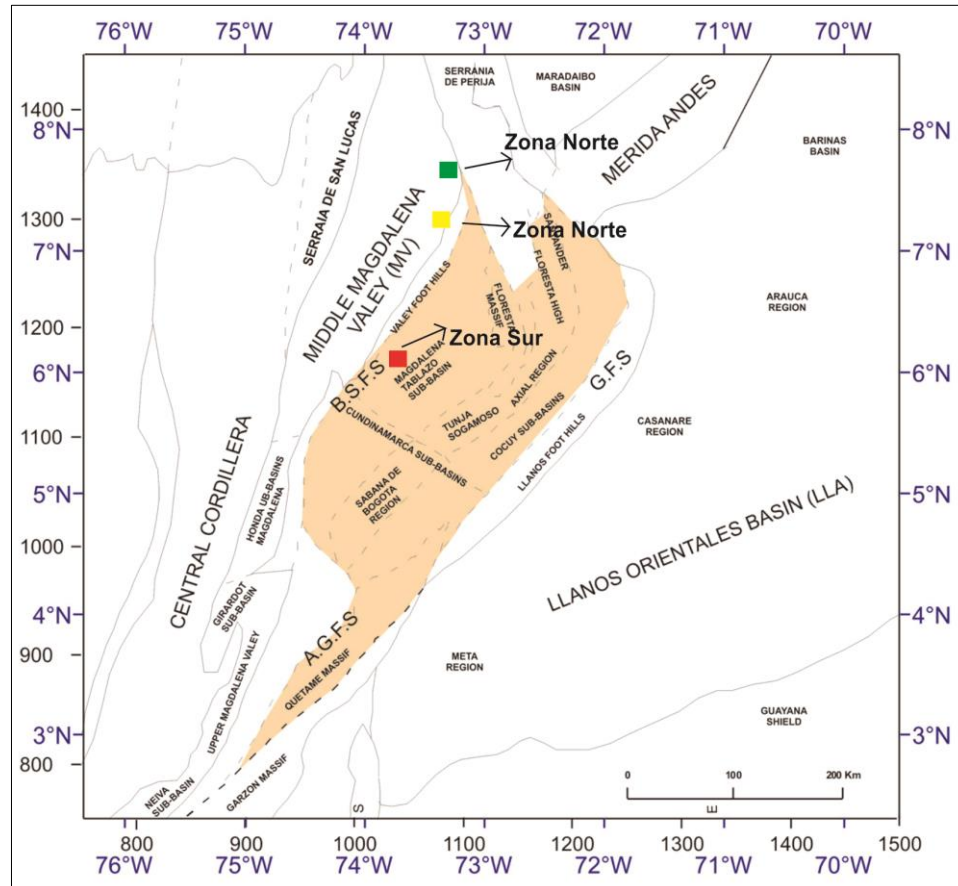
FIGURA 41. Diagrama de la cronoestratigrafía regional desde el VMM hasta los Llanos Orientales donde se resalta en el área sombreada las unidades relacionadas con el presente estudio además de su ubicación en el límite entre las cuencas del VMM y Piedemonte occidental de la C.O junto con su edad, nomenclatura y ambiente de depositación.



Fuente. Sarmiento, 2011. Modificado por los autores.

Las rocas identificadas abarcan rangos de edad que van desde el Cretácico inferior hasta el Oligoceno depositadas en una variedad de ambientes que van desde marinos hasta continentales. Para la denominación de las formaciones se usó la nomenclatura de la subcuenca Tablazo-Magdalena y cuenca del Valle Medio del Magdalena, siendo estas las más pertinentes para el presente estudio debido a su ubicación geográfica. (Ver **FIGURA 42**)

FIGURA 42. Distribución espacial de las cuencas y subcuencas en el VMM y C.O. Nótese la coincidencia de las zonas de estudio con las nomenclaturas del VMM y subcuenca Tablazo-Magdalena.



Fuente. Sarmiento, 2011. Modificado por los autores.

4.2.1 Zonas Norte y Centro

- Aspectos Estratigráficos

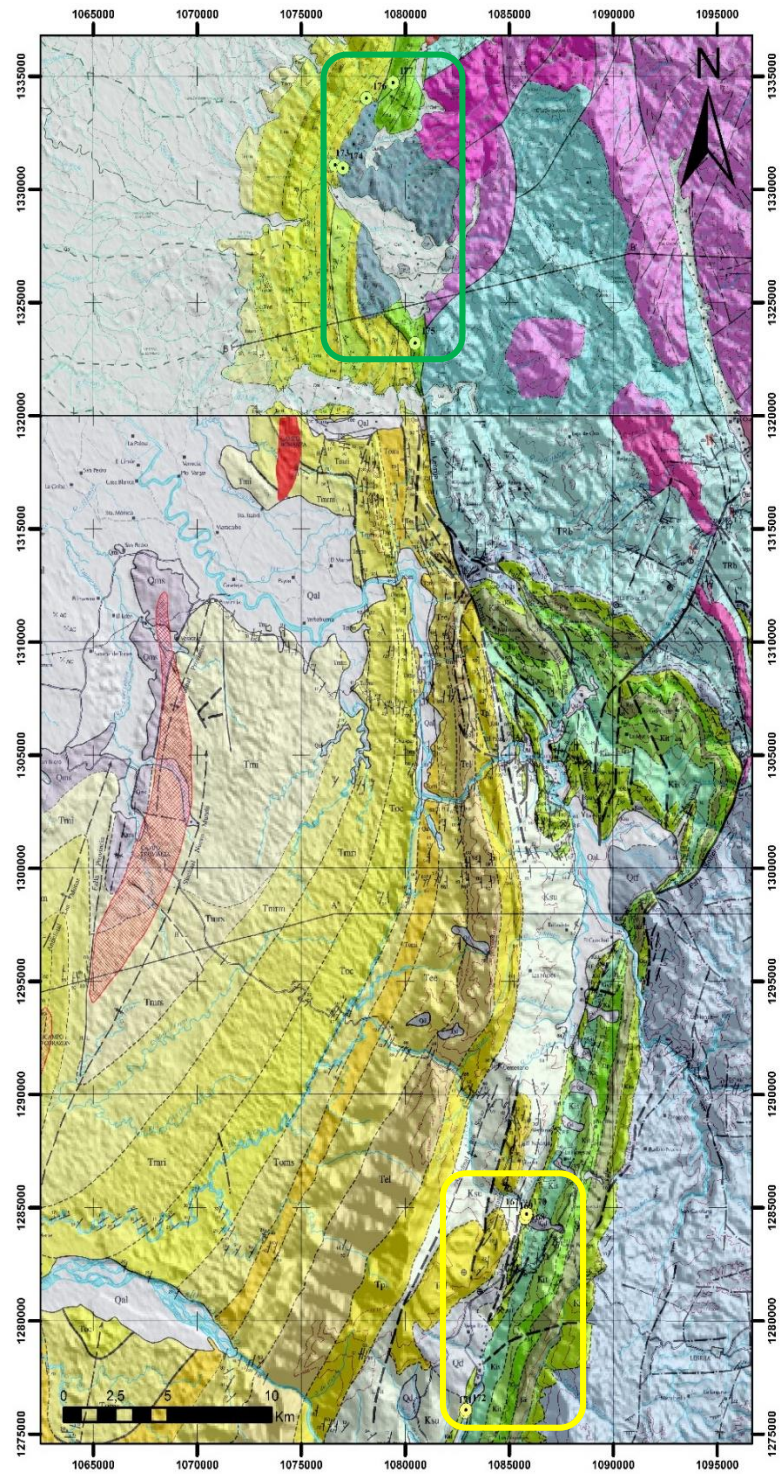
Rocas Marinas del Cretácico Superior y Transicionales - Continentales Cenozoicas.

A esta secuencia le preceden las sedimentitas marinas del Cretácico Inferior aflorantes en la zona de estudio sur: Formaciones Rosablanca, Paja, Tablazo y parte de Simití.

El Cretácico Superior empieza a partir del Cenomaniano y era dominado por un ambiente marino de plataforma somera, con litologías siliciclásticas esencialmente de grano muy fino acompañadas de rocas químicas (calcáreas) y mezcla de éstas. A comienzos del Cretácico Superior se sucede un evento transgresivo de carácter regional donde se desarrolla la máxima superficie de inundación, que coincide de igual forma con un evento anóxico global, ya a finales de ésta época el mar empieza a regresar y los ambientes pasan de ser transicionales a continentales en el Cenozoico (Dengo & Covey, 1993) (Cooper et al, 1995). Los puntos de color amarillo y verde en el mapa representan las zonas centro y norte respectivamente.

Las formaciones que se relacionan a estas edades para las correspondientes cuencas objeto de estudio son: Simití (Upper), El Salto (unidad litoestratigráfica local VMM), La Luna, Umir, Lisama, La Paz, Esmeralda, Mugrosa, Colorado, Real y Mesa. No obstante solo se describirán aquellas visitadas e identificadas durante la fase de campo. Las descripciones y demás información pertinente son tomadas principalmente de las memorias de la plancha 97 de Cáchira y del Mapa Geológico de Santander escala 1.400.000 del Servicio Geológico Colombiano. Sin embargo se destaca que la formación la Paz en la zona norte Vereda la Tigra no aparece cartografiada en el mapa ni se observa en los cortes; se pasa de la formación Lisama a Esmeralda con un contacto aparentemente normal; muy probablemente esta se acuña hacia el nororiente de la cuenca o existe un hiato estratigráfico por pérdida del registro. (Ver **FIGURA 43**)

FIGURA 43. Mapa geológico modificado del Cuadrángulo H-12 con los puntos de muestreo en la zona centro (amarillo) y norte (verde) correspondientes a la fase de campo del presente estudio.



Fuente. Ward et al, 1977. Modificado por los autores.

Formación La Luna:

Edad: Se le asignan una edad del Turoniano al Santoniano de acuerdo con (Morales, 1958) Sin embargo algunos autores como (Veiga & Dzelalija, 2014) consideran que su edad va del Cenomaniano al Santoniano.

Descripción: Ha sido subdividida en tres miembros: El Superior denominado Galembo (compuesto de shales calcáreos y capas de calizas con nódulos y chert), el medio Pujamana (conformado por lodolitas, arcillolitas y shale grises con algunas capas de chert) y el miembro inferior Salada (consta de capas de shale negro con lodolitas calcáreas y capas de caliza negra, con concreciones piritosas), (Morales, 1958); en el VMM alcanza un espesor aproximado de 600 m (Veiga & Dzelalija, 2014). Su contacto inferior con la formación Simití es concordante mientras que con la fm. Umir parece existir una ligera discontinuidad (Royer y Clavijo 2001).

Ambiente: El ambiente de depositación es marino de aguas relativamente poco profundas, con poca circulación restringida en el fondo. (Royer y Clavijo 2001)

Evidencias de Campo: Se realizaron seis estaciones entre las dos zonas de las cuales se destacan los siguientes rasgos geológicos. Se presenta como una sucesión de capas de lodolita calcárea gris oscura intercaladas con niveles de chert negro frecuentemente se observan concreciones que alcanzan 70 cm de diámetro. Los horizontes poseen una geometría tabular con estratificación plano paralela y contactos bien definidos entre capas. Esta secuencia tiene un buzamiento mayor a los 70° grados poniendo las capas en posiciones casi verticales. De acuerdo a las características litológicas posiblemente corresponda al miembro superior Galembo. En algunas capas se observan pequeñas fracturas (cm y mm) rellenas de H.S. y en otros sectores se identificaron venas de calcita de diferentes tamaños. Asimismo se apreciaron sobre el curso de la quebrada la Sorda que atraviesa la formación fragmentos angulares rodados de calizas fosilíferas tipo *wackestone* esencialmente de conchillas. En el sector del Tablazo los niveles de chert negro parecían ser más

abundantes, además allí también fue colectado un fragmento de carbón sub-bituminoso perteneciente a la formación Umir la cual también es atravesada por la quebrada Aguablanca. Cabe destacar que la presencia de H.S dentro de la roca es mucho mayor en la zona de la quebrada Aguablanca.

Para la zona más norte la secuencia es similar a diferencia de que la presencia de chert no es tan clara. Sin embargo se aprecian sucesivas capas de lodolitas calcáreas orgánicas grises oscuras y claras, con desarrollo de grandes concreciones además de esporádicos niveles arcillosos con laminación interna. Las capas se encuentran fuertemente plegadas y buzan con ángulo mayor a 70° se observan casi subverticales y son cortadas perpendicular y paralelamente a la estratificación por una serie de diques de H.S. Una generación dentro de la roca similar a la zona central no es muy clara o no observable macroscópicamente. La posición estratigráfica o posible miembro también es difícil de determinar en campo por la tectónica local y regional.

Descripción de muestra de mano: La litología dominante en la sucesión corresponde a lodolitas calcáreas ricas en materia orgánica ocasionalmente con laminación interna diferenciable por la precipitación de calcita en éstos planos. Estas rocas presentan como particularidad una generación de hidrocarburo de formas ovoides (nódulos) milimétricas dentro de la roca (migración primaria); se acumulan principalmente entre la laminación y en su borde precipita calcita traslucida. El hidrocarburo presenta brillo vítreo y mate dependiendo del grado de meteorización de la muestra y desarrollan fractura concoidea. Estas acumulaciones puntuales pueden llegar a ser muy abundantes (Quebrada la Sorda). Esta litología varía en la cantidad de materia orgánica y su contenido de carbonatos. Una característica es su olor similar al hidrocarburo.

La caliza colectada en la quebrada la Sorda, presenta fósiles de bivalvos desarticulados con recristalización de las conchillas según la clasificación de (Dunham, 1962) correspondería a un *wackestone*. No se observa generación de

H.S macroscópicamente. Los niveles de chert se caracterizan por su dureza similar a la del cuarzo y no reaccionar con el ácido clorhídrico, se presentan de color negro y a veces gris. Al partirse desarrollan fractura concoidea.

Enseguida se muestra una compilación fotográfica de los diferentes afloramientos visitados en cada una de las estaciones correspondientes con la formación la Luna, la cual fue identificada de acuerdo a las evidencias litológicas recopiladas en campo y en base a los mapas geológicos del Servicio Geológico Colombiano (antes INGEOMINAS). A grandes rasgos los afloramientos de la zona centro pudieran corresponder al miembro superior (Galembó) mientras que en la zona norte cantera la Tigra (estación JM-27) no es menos evidente, pero se sugiere el miembro medio Pujamana (Ver **FIGURA 44**).

FIGURA 44. Rasgos estratigráficos distintivos encontrados en la fase de campo del presente proyecto para la formación la Luna. **A)** Capas de lodolitas calcáreas orgánicas con buzamientos superiores a los 70° en la quebrada la Sorda. **B)** Detalle de una muestra de mano de lodolita calcárea donde se aprecia una generación de H.S de unos 8 mm, rodeada por calcita traslúcida, Esta generación es abundante y común en este tipo de litologías (quebrada la Sorda). **C)** Dirección y forma de los estratos de la fm. La Luna en la quebrada Aguablanca. Se trata de intercalación de lodolitas calcáreas orgánicas con algunos niveles de chert negro. **D)** Detalle de una muestra de mano colectada en la quebrada Aguablanca donde se observa la generación de H.S en capas de la formación acompañado de calcita y asociada a la laminación de la roca. **E)** Sucesión de capas de la fm. La Luna en la cantera la Tigra conformada por lodolitas calcáreas, arcillolitas y chert que están siendo intruidas por un dique de H.S. Nótese la escala del dique y los nódulos en las capas. **F)** Muestra de mano de una lodolita calcárea tomada en la cantera la Tigra. No presenta generación de H.S insitu. **G)** Afloramiento de la fm la Luna en los alrededores del municipio de la Esperanza, las rocas corresponden a lodolitas ligeramente calcáreas ricas en materia orgánica. **H)** Muestra de mano tomada en el afloramiento del municipio de la Esperanza.



Formación Lisama

Edad: Se le asigna una edad del Paleoceno (Arias y Vargas, 1978); (Van Der Hammen, 1958 en Royero y Clavijo, 2001).

Descripción: Consta de lutitas intercaladas con areniscas de grano fino a medio; hacia el tope de la formación las areniscas son de grano más grueso y presentan escasos y delgados mantos de carbón (Arias y Vargas, 1978). El espesor alcanza hasta 1.225 m (Royero y Clavijo, 2001); presenta además un contacto normal transicional con la Infrayacente formación Umir. El contacto superior con la

formación la Paz (no tratada en el presente trabajo) corresponde a una discordancia regional bien definida.

Ambiente: La depositación de estos sedimentos ocurrió en un ambiente bajo condiciones lagunares deltaicas (Royero y Clavijo, 2001).

Evidencias de Campo: En el lugar visitado no se observó ningún afloramiento a la vista, pero de acuerdo a las muestras de roca colectadas en la mina "Don Concio", correspondería a una sucesión de rocas sedimentarias terrígenas principalmente de cuarzo arenitas de grano muy fino a medio. La anterior sucesión se encuentra afectada por varias intrusioniones de hidrocarburo sólido principalmente paralelos a la estratificación de las capas.

Descripción de muestra de mano: La roca corresponde a una arenisca de grano fino a medio, bien calibrada impregnada de hidrocarburos sólidos en su porosidad primaria interpartícula, lo que le da un color negro a gris oscuro. Se presenta compacta y muy homogénea texturalmente. Sin impregnación su color es amarillento. (Ver **FIGURA 45**).

FIGURA 45. Evidencias litológicas de la formación Lisama-Esmeralda. **A)** Punto de muestreo de H.S en la vereda la Tigra, que se encuentra encajado en areniscas de grano fino pertenecientes a la formación Lisama o a la base de la fm. Esmeralda. **B)** Muestra de mano tomada de la mina, donde se observa una arenisca de grano fino impregnada por hidrocarburos.



El punto de muestreo donde fue colectada la roca, bien podría tratarse de la parte más superior de la formación Lisama o de la base de Esmeralda. Sin embargo con la información recopilada no es posible concluir algo.

Formación Esmeralda

Edad: De edad Eoceno Superior según (Morales, 1958); y perteneciente al Oligoceno para (Royero y Clavijo 2001).

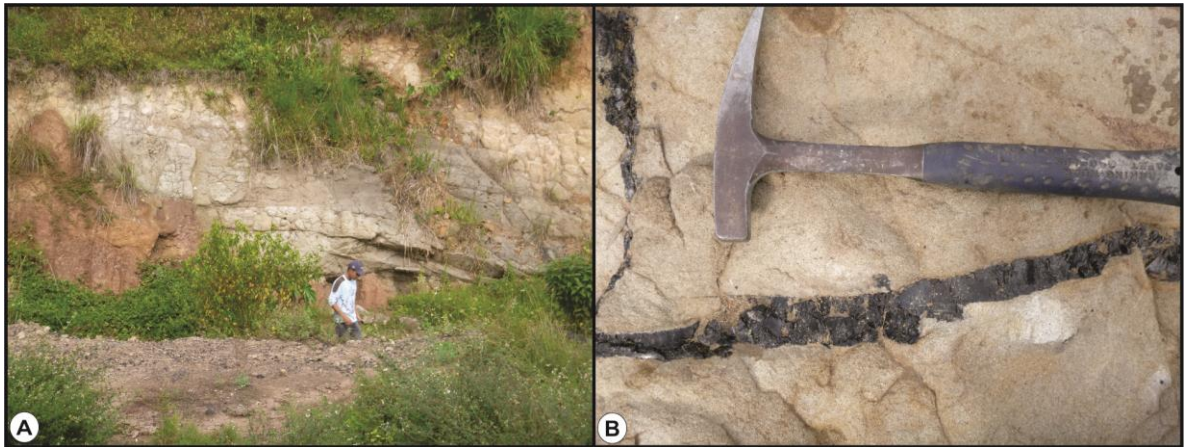
Descripción: Está compuesta de areniscas grises y verdosas de grano fino y limolitas micáceas, intercaladas con lutitas gris oscura, con franjas de carbón. En su sección tipo, la formación presenta 1.200 m de espesor (Arias y Vargas, 1978). Su contacto inferior con la formación la Paz es concordante mientras que el superior se encuentra determinado por una posible discordancia.

Ambiente: El ambiente de depositación fue bajo condiciones lagunares deltáicas (Royero y Clavijo 2001).

Evidencias de Campo: Hacia la parte exterior de la entrada a la mina “Loco Elías” se observan varios afloramientos de capas de areniscas de grano fino bien calibradas de tonalidades pasteles, fuertemente meteorizados y en alguno sectores se observan coloraciones amarillentas o rojizas. Su geometría de las capas es irregular y la estratificación es aparentemente ondulosa, no paralela debido a que los contactos entre capas son difíciles de detectar. Se encuentran afectados por una serie de filones de unos cuantos centímetros de espesor (5 cm hasta 15 cm), de hidrocarburo sólido y homogéneo.

Descripción de muestra de mano: La muestras recolectadas corresponden a cuarzo arenitas de grano fino a muy fino bien calibradas, con buena porosidad interpartícula, de color gris claro, grano soportadas, con matriz lodosa no muy prominente y sin laminación interna. No están muy bien compactadas posiblemente por el alto grado de meteorización que presenten. (Ver **FIGURA 46**)

FIGURA 46. Evidencias litológicas de un afloramiento de la formación Esmeralda. **A)** Aspecto general del afloramiento donde se observan areniscas de grano fino a medio que van desde tonalidades rojizas-anaranjadas a grises claras y marrones. **B)** Acercamiento a detalle de una muestra de arenisca gris clara que esta intruida por pequeño diques (diacclasas rellenas) de H.S, de unos cuantos centímetros de espesor.



De acuerdo a las características litológicas y demás evidencias de campo junto con el punto de muestreo referenciado en el mapa geológico de la plancha 97 de Cáchira, se sugiere la correspondencia de la unidad visitada con la formación Esmeralda. Sin embargo aunque ésta se describe con algunas franjas de carbón, las muestras colectadas en campo corresponden sin lugar a duda a inyecciones de hidrocarburo que posteriormente es solidificado debido a las relaciones con la roca caja y su geometría en forma de diques.

- ASPECTOS ESTRUCTURALES DE LAS ZONAS CENTRO Y NORTE

El VMM es una provincia tectónica caracterizada por estilos estructurales de plegamiento de escamación de piel gruesa y delgada, donde la estructuras anticlinales y sinclinales son amplias y suaves, limitadas por fallas inversas de alto ángulo escalonadas con inclinación preferencial hacia el este (Royero y Clavijo, 2001). Su límite tectónico occidental con la provincia Cordillera Oriental es la falla

de la Salina de carácter inverso y alto ángulo con orientación regional NE. (Ver **FIGURA 47** y **FIGURA 48**)

Este fallamiento en forma de bloques dominante en el área también es mencionado por (Arias y Vargas, 1978) para la zona norte (plancha 97 de Cáchira) donde además indican que este estilo se presenta en la zona del macizo. Con el ánimo de observar una representación esquemática en corte de las relaciones estratigráficas y la configuración estructural actual se tomaron y modificaron el corte de la Plancha 97 de Cáchira y el correspondiente al cuadrángulo H12, haciendo mayor detalle en las áreas de interés a la presente investigación y resaltando en un recuadro las estaciones relevantes.

(Arias y Vargas, 1978) señalan que la formación la luna en el sector norte se encuentra muy replegada y fracturada en pequeños bloques, limitada por fallas. La región entre la falla de Bucaramanga y la Salina fue sometida a esfuerzos compresivos, dando como resultado la formación de pliegues anticlinales fallados y sinclinales amplios como es el caso del anticlinal de río Sucio y sinclinal de Nuevo Mundo respectivamente; asimismo el origen de la falla de San Vicente y demás fallas longitudinales asociadas con la misma orientación conforman a grandes rasgos lo que se conoce comúnmente como la flexión del Chucurí.

En las áreas de mayor interés hacia el norte afloran parte la secuencia terciaria (formaciones Lisama y Esmeralda) con orientación noreste hacia la parte norte, y sur-norte en la zona central. Los buzamientos presentan inclinaciones entre 40 ° y 90 ° y en algunos sectores la secuencia se encuentra invertida, esta secuencia se encuentra limitada al oriente por la falla La Tigra.

FIGURA 47. Cortes geológicos modificados del cuadrángulo H-12 y Plancha 97 de Cáchira, donde se muestran las áreas relacionadas con la fase de campo y muestre de H.S y rocas en el presente estudio. **A)** Situación estructural de la quebrada la Sorda y Aguablanca dentro de la zona denominada flexión del Chucurí, caracterizada por estilos estructurales de piel gruesa y delgada con fallas inversas de alto ángulo inclinadas hacia el oeste. **B)** Situación estructural en la zona norte, donde se destacan la falla de la Tigra y Lebrija como principales estructuras inversas y de alto ángulo asociadas a las fases finales del levantamiento de la C.O.

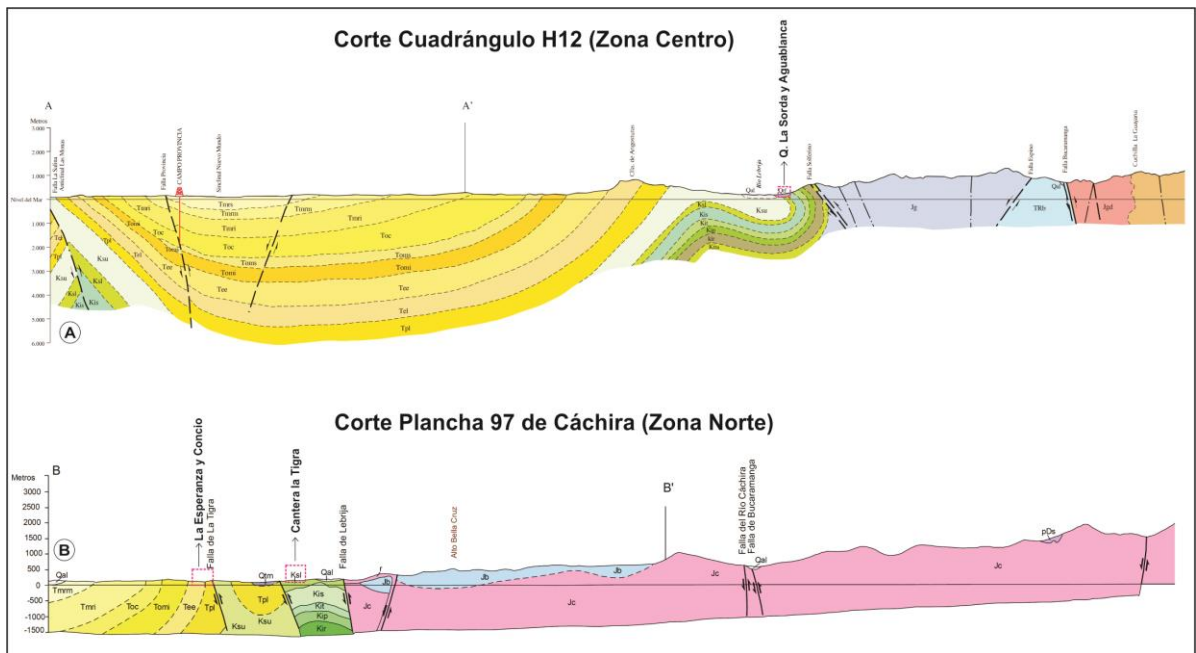
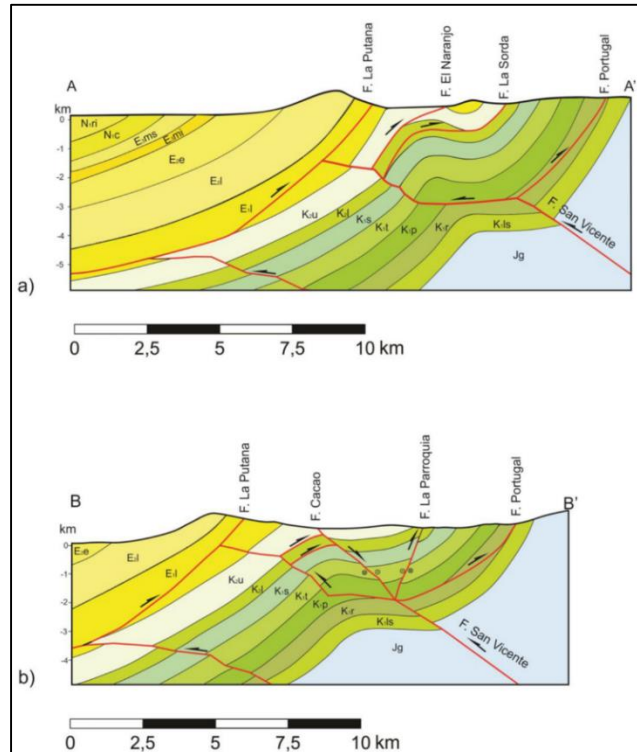


FIGURA 48. Cortes geológicos de la FIGURA 49. **A)** Corte A-A' que pasa muy cerca de la zona de estudio quebrada la Sorda. Nótese que las fallas afectan principalmente al Cretácico. Además la denominada falla la Sorda afecta a la fm. La Luna. **B)** Corte B-B' su trazo paso muy cerca de la zona de estudio quebrada Aguablanca. Se destaca la acción de la falla de San Vicente que afecta parte del basamento Jurásico y sirve de despeje para gran parte de las fallas longitudinales. Tomados de Patiño y Cetina, 2013 (Ver **FIGURA 49**).



Fuente. Patiño y Cetina, 2013.

En las dos zonas de estudio pero principalmente en la zona centro asociado al flanco oeste del anticlinal de los cobardes y la parte sur del sinclinal de nuevo mundo se encuentran una serie de estructuras entre pliegues y fallas (Flexión del Chucurí): Las fallas longitudinales predominan en el área de estudio y su orientación corresponde con la de estructuras regionales que definen la zona occidental de la C.O, son de carácter inverso y se encuentran asociadas a las últimas etapas de deformación que ha sufrido anticlinal de los cobardes (e.g. Falla la Putana, San Vicente, Los Naranjos), se atribuyen a su levantamiento y replegamiento en el flanco oeste (Caballero *et al*, 2010) (Patiño y Cetina, 2013). Algunas de estas fallas inversas involucran basamento como la falla de San Vicente, y su origen se entiende como producto de la propia comprensión y no de la reactivación de fallas normales preexistentes. La falla de San Vicente es correlacionable con la falla del Carmen de (Royero y Clavijo ,2001) que limita el flanco oeste del anticlinal de los Cobardes y se extiende hacia el norte hasta encontrarse con la falla de Bucaramanga. Además

existen otras de menor orden con similar dirección pero subordinadas a las principales. Se han identificado igualmente fallas transversales asociadas con zonas de transferencia las cuales pueden ser inversas aunque generalmente muestran algún tipo de movimiento transcurrente.

Las Fallas que juegan un papel fundamental en la tectónica local relacionada con las últimas etapas de deformación de la orogenia Andina, como respuesta al acortamiento ayudan a acomodar deformación de manera discreta, siendo de mayor a menor orden.

Falla de Lebrija: Es una falla inversa de alto ángulo con vergencia hacia el oriente que sirve como límite occidental para el macizo de Santander poniéndolo en contacto con sedimentos de la cuenca del VMM en los cuales no se observa ningún pliegue de importancia. En algunos sectores pone en contacto la formación Bocas con la Luna. Como se puede apreciar en los mapas geológicos del Ingeominas cuadrángulo H-12 y (Caballero, 2010), se propone una continuidad de la falla de Lebrija hacia el sur, haciendo parte de las fallas longitudinales que se encuentran en el límite entre el SNM y el anticlinal de los Cobardes.

Falla de la Tigra: Es una falla inversa de alto ángulo con vergencia hacia el oriente muy similar a la falla de Lebrija y posiblemente asociadas en su origen. Su bloque oeste se hunde hacia el norte poniendo en contacto sedimentos Cenozoicos con niveles calcáreos de la formación la Luna al este.

En la **FIGURA 50**, se puede observar la importancia de falla de la Tigra como canal permeable para el ascenso de hidrocarburos. Los puntos rojos corresponden a coordenadas de rezumaderos en la zona norte (Tomado del shape de rezumaderos de la ANH), los cuales afloran principalmente por todo el trazo de ésta falla de cinemática inversa y alto ángulo. Mientras que los puntos verdes indican puntos donde afloran diques de H.S. datos inéditos de una cartografía geológica privada muestra otros puntos con manifestaciones de H.S muy cercanos a la estación 176

en el municipio de la Esperanza. Cabe destacar esta coincidencia ya que los H.S se consideran ligeramente más antiguos que los manaderos actuales, sin embargo se concentran en el área de influencia de la falla antes mencionada. Por lo tanto una relación entre la génesis de los diques junto con las fases de deformación asociadas a las estructuras más locales y regionales parece consistente.

FIGURA 49. Mapa geológico de la zona oriental del sinclinal de Nuevo Mundo y occidental del anticlinal de los Cobardes, conocida como la flexión del Chucurí, donde se resaltan las principales fallas longitudinales y transversales, asociadas con la evolución de las estructuras mayores (pliegues).

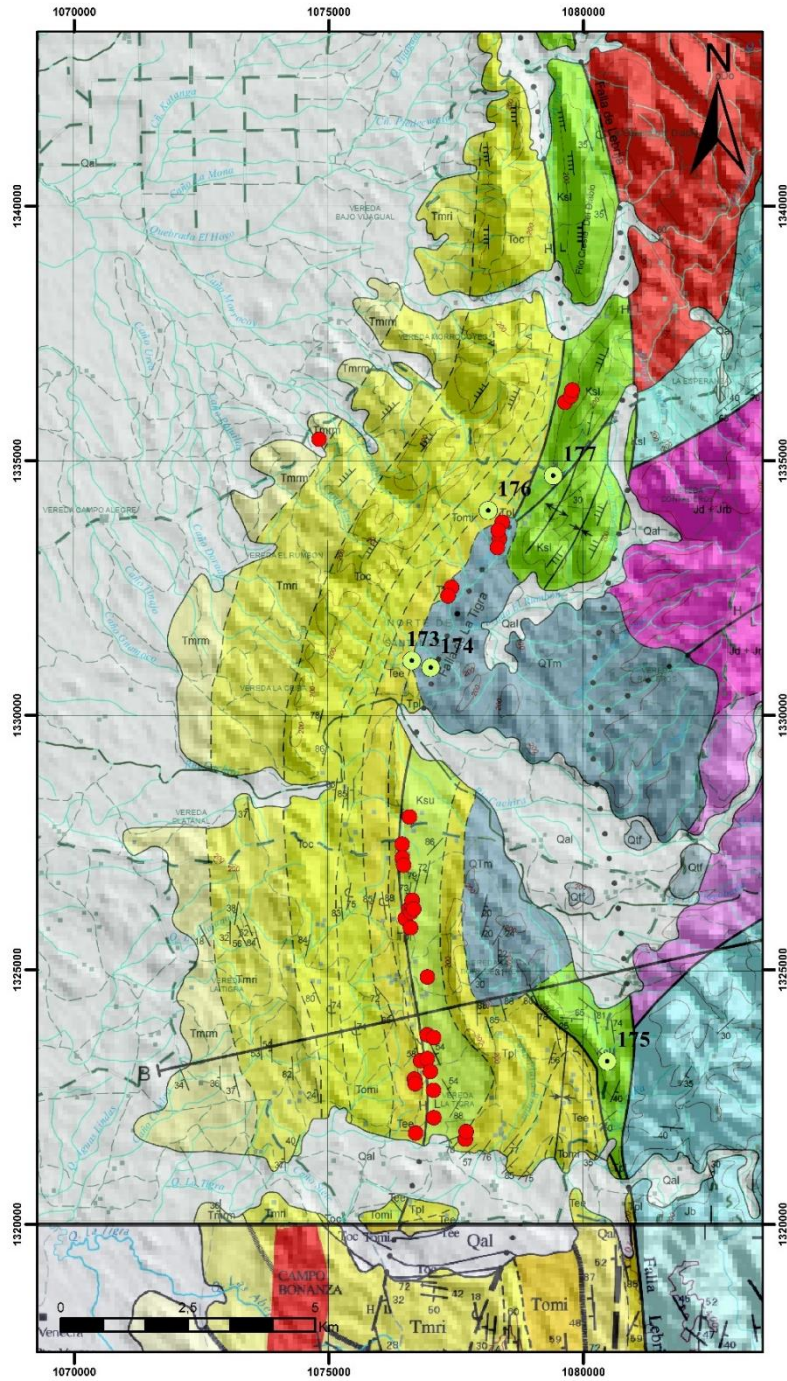


Fuente. Patiño y Cetina, 2013.

Sistema de Fallas de Bucaramanga-Santa Marta: A traviesa la zona de estudio con dirección nor-noroeste; la cual es considerada un sistema de fallas de rumbo con movimiento sinestral por varios autores; además otros estudios sugieren para la misma un importante movimiento vertical, el cual hace que en algunos sectores se comporte como inversa. En cuanto a la edad máxima de su actividad tectónica, esta es bastante compleja y se propone que es posterior al Neis de Bucaramanga; Sin embargo (Boinet et al, 1989 en Royero y Clavijo, 2001) considera que no existió movimiento desde el Cretácico inferior hasta el Paleoceno asimismo señala que la actividad tectónica más importante relacionada al movimiento de rumbo sinestral sucedió posterior al Mioceno Superior durante la orogenia andina.

Sistema de Fallas de la Salina: Es una falla inversa de alto ángulo con vergencia hacia el oeste con orientación regional hacia el NE pero en algunos segmentos puede llegar a ser N-S asimismo sirve de límite tectónico entre la provincia del VMM y la C.O. Esta falla actuó con cinemática normal durante la etapa distensiva del Triásico – Jurásico pero fue reactivada e invertida durante la orogenia Andina (Cooper *et al*, 1995) donde debido a su desplazamiento calculado en más de 1000 m, pone en contacto rocas marinas del Cretácico con niveles sedimentarios de edad Cenozoico. Trabajos anteriores también sugieren que la falla se ha tenido una componente de rumbo dextral (Royero y Clavijo, 2001). (Caballero *et al*, 2010) sugieren debido a evidencias encontradas en la formación mesa sobre el flanco occidental del SNM, que la falla de la Salina ha tenido actividad en el Plioceno.

FIGURA 50. Mapa geológico modificado de la plancha 97 de Cáchira donde se muestran los puntos rojos que corresponden a rezumaderos de hidrocarburo asociados principalmente a la falla inversa de la Tigra. Nótese como estos rezumaderos y tres afloramientos de H.S visitados en el presente estudio (173,174 y 176) siguen el trazo de la falla la Tigra o están dentro de su zona de influencia.



Fuente. Plancha 97 de Cáchira. Modificado por los autores.

Sinclinal de Nuevo Mundo

Otra de las estructuras de mayor importancia en la zona de estudio es el sinclinal de Nuevo Mundo el cual es una estructura amplia con orientación nor-noreste e inmersión hacia el norte que hace parte de del cinturón de cabalgamiento del margen occidental de la cordillera oriental. Se encuentra asociado al movimiento de cabalgamiento del sistema de fallas de la Salina hacia su flanco occidental y se constituye además por un registro sedimentario de rocas cenozoicas (Caballero *et al*, 2010). El anticlinal de los Cobardes y el SNM comparten el flanco occidental y oriental respectivamente sin embargo éste primero se formó un poco antes (Parra *et al*, 2010) muestra en su trabajo que la zona del anticlinal de los Cobardes empieza a exhumarse aproximadamente a los 60 M.a (Paleoceno). (Caballero *et al*, 2010) cita además según estudios de interpretación sísmica que el Sinclinal de Nuevo Mundo corresponde al bloque colgante del movimiento de la rampa oriental del sistema de Fallas de la Salina, el cual se forma por propagación de la misma. La generación de estratos sintectónicos en el anticlinal de Lisama indica etapas iniciales de deformación del flanco occidental de la C.O en el Eoceno Medio - Tardío (Caballero *et al*, 2010).

Anticlinal de los Cobardes

Corresponde a un pliegue con orientación nor-noreste, ligeramente asimétrico con su flanco occidental menos inclinado que el oriental, limitado al occidente por la falla del Carmen y al oriente por la falla del Suarez hacia el norte es truncado por la falla de Bucaramanga-Santa Marta (Royero y Clavijo, 2001). Su núcleo corresponde a rocas de edad Jurásica mientras que sus flancos están compuestos por capas del Cretácico. Estudios termocronológicos de baja temperatura indican que el anticlinal de los Cobardes comienza a exhumarse en el Paleoceno y Gómez, 2005 sugiere una edad de levantamiento inicial en el Oligoceno Tardío-Mioceno Temprano.

En el trabajo de grado realizado por (Patiño y Cetina, 2013) a través de un estudio cinemático de las estructuras asociadas al flanco occidental del anticlinal de los cobardes determinan para la denominada zona centro tres tensores de esfuerzos asociadas a tres etapas del levantamiento y deformación del anticlinal de los cobardes. La zona se caracteriza por presentar estilos estructurales de escamación de piel gruesa que afecta rocas del basamento Jurásico y delgada que afecta esencialmente la secuencia Cretácica. La primera etapa hace referencia a estructuras distensivas formadas en el Mesozoico con dirección del esfuerzo mínimo (NW-SE). La segunda se asocia al inicio de la deformación del anticlinal en el Paleoceno con influencia desde el Maastrichtiano con una dirección de esfuerzo máximo horizontal NNE-SSW. La etapa final corresponde al levantamiento de la estructura en el Oligoceno tardío –Mioceno temprano asociado a un esfuerzo máximo horizontal con orientación NW-SE, posiblemente relacionada con la acreción del bloque Chocó.

Evidencias de campo del proyecto

A continuación en la **TABLA 8** se resumen los datos estructurales adquiridos durante la campaña de campo para la zona centro y norte; no obstante se deja en claro que un análisis estructural detallado no era el objetivo principal del proyecto.

TABLA 8. Datos estructurales tomados en la fase de campo para las zonas centro y norte. Se destacan dos tendencias en la dirección de rumbo casi ortogonales entre sí, para las vetas de H.S una hacia el NE y otra hacia el NW. Algunos diques se presentan perpendiculares y otros paralelos a la estratificación.

DATOS ESTRUCTURALES ZONA CENTRO-NORTE					
Estación	Localización	Formación	Estructura	Dato Estructural	Trend Local
JM-22,23,24	Q. La Sorda	Luna	Estratificación 1	N20E/70NW	NE
	Q. La Sorda	Luna	Estratificación 2	N30E/78NW	
JM-25	Q. Aguablanca	Luna	Estratificación	N40E/71NW	
	Q. Aguablanca	Luna	Estratificación	N35E/69NW	
JM-26	La Tigra-Concio	Lisama	Dique de H.S	N12E/50NW	Variable
	La Tigra-Concio	Lisama	Aparente Tunel Juan P. II	N25W/55SW	
JM-27	La Tigra-Cantera	Luna	Estratificación 1	N30W/81SW	
	La Tigra-Cantera	Luna	Estratificación 2	N80E/75NW	
	La Tigra-Cantera	Luna	Estratificación 3	N55E/70NW	
	La Tigra-Cantera	Luna	Veta 1	N50E/35NW	
	La Tigra-Cantera	Luna	Veta 2	N40W/85NE	
JM-28	La Esperanza	Esmeralda	Aparente Túnel Mina	N35E/54SE	
	La Esperanza	Esmeralda	Veta exterior 1	N50E/60NW	
	La Esperanza	Esmeralda	Veta exterior 2	N12E/20NW	
	La Esperanza	Esmeralda	Estratificación 1	N45E/43SE	
	La Esperanza	Esmeralda	Estratificación 2	N40E/55SE	
JM-29	La Esperanza	Luna	Estratificación	N50E/75SE	

Como se puede deducir de los datos anteriores, las orientaciones para los estratos de la fm. La Luna en la zona centro quebrada la Sorda y Aguablanca, son consistentes con el trend local y regional (N20-40°E) reportado en los diferentes mapas de la zona para la secuencia del Cretácico Inferior y Superior que hace parte de los flancos del SNM (Este) y anticlinal de los Cobardes (Oeste). Este mismo trend es el que predomina en las fallas longitudinales y pliegues de la zona. Asimismo estas capas se encuentran buzando con ángulos mayores a 70° (sub-verticales) haciendo parte de una zona bastante deformada. En el área también se identificaron diaclasas y venas rellenas de calcita generalmente perpendiculares a la estratificación. En una zona sección de la quebrada Aguablanca se observó una alta profusión de venas con un conducto mayor perpendicular a la estratificación que precipito grandes cantidades calcita masiva y cristalina. Aunque para la zona se

conocían reportes de diques de “Asfaltita” no se avisto ninguno en la fase de campo (Bonilla y Fajardo, 1978); (Chavarro y Gómez, 1980).

Hacia la parte norte del Sinclinal de Nuevo Mundo, Municipio de Rionegro y la Esperanza, las capas se encuentran orientadas principalmente hacia el noreste con azimuth que varía entre N40-80°E con inclinaciones promedio que superan los 50° especialmente en estratos de la formación la Luna que llegan a ser casi verticales (e.g. afloramiento Cantera la Tigra) muy similar a las inclinaciones en el caso de las quebradas Aguablanca y la Sorda. Debido probablemente a que la evolución de toda esta franja que comprende el límite entre el VMM y C.O fue similar y coetánea es decir bajo un mismo evento regional. En otras palabras la zona norte y centro son adyacentes, además poseen las misma unidades litoestratigráficas comparten algunas estructuras (falla de Lebrija y SNM), el estilo estructural es consistente, aunque en la zona norte existe una mayor influencia de la falla de Bucaramanga-Santa Marta. Por lo tanto una extrapolación o asociación de eventos parece posible.

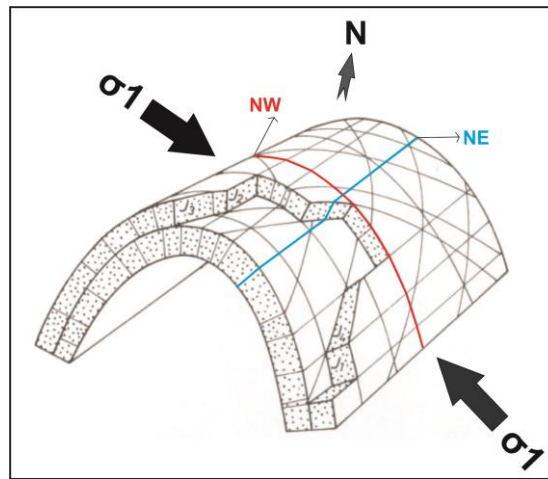
En la zona norte pueden existir influencias locales en las orientaciones de las capas producto de la interacción transpresiva de la falla de Bucaramanga-Santa Marta como se puede observar en la **FIGURA 49 (B)**. El estudio estructural de esta zona es dispendioso ya que existen pocos afloramientos y los que están expuestos se encuentran bastante alterados. Sin embargo las litologías que mejor representan la deformación ocurrida a través del tiempo suelen ser la de la formación la Luna (Patiño y Cetina, 2013).

En el caso de los dique de H.S reportados, estos presentan dos direcciones preferentes una noreste que varía de N12-50°E y una N25-40°W. De acuerdo a las observaciones en campo estas estructuras rellenas parecen corresponder con fracturas abiertas tipo diaclasas, ya que no se encontró evidencia de desplazamiento o brechificación que sugiriera una formación de los canales de migración por sobrepresión de fluidos y por lo general los contactos entre roca e H.S son siempre rectos y netos; no obstante se sugiere que la abundante que

generación de hidrocarburo y su alta viscosidad ofrecían un empuje de las paredes de la diaclasa, lo cual ocasionaba un ensanchamiento a medida que rellenaba, incluso en algunas ocasiones podía permitir un emplazamiento concordante con la estratificación, este tipo de mecanismos también han sido mencionados para diques ígneos. Además en la estación JM-27, se identificó un dique que parece mostrar dos fases de relleno producto de la reapertura de la diaclasa (similar a un relleno antitaxial), se distingue por el cambio en la morfología de este último relleno ubicado en las paredes de la roca.

Las direcciones de los diques antes mencionadas son casi ortogonales entre sí. Uno de estos es paralelo a la orientación de las estructuras mayores (pliegues y fallas). Debido al carácter permeable (abierto) de estas estructuras y según el modelo teórico y conceptual de evolución de un pliegue (Fossen, 2010); (Van Der Pluijm & Marshak, 2004); (Sánchez *et al*, 2011); (Mora *et al*, 2013) estas estructuras podrían asociarse a etapas pre y sin plegamiento, donde existe la formación de fracturas extensivas paralelas y perpendiculares al eje del pliegue. Las de orientación NE suelen ser más tardías y relacionados con el desarrollo del pliegue a medida que esta crece estas se van intensificando. Las otras estructuras NW, pueden generarse antes del plegamiento propiamente dicho, ya que necesitan poca deformación y están relacionadas con el esfuerzo mínimo de tensión perpendicular a estas. Estas últimas son consistentes con el tensor regional (NW-SE), que forma gran parte de las estructuras mayores en la Cordillera Oriental y Valle Medio de Magdalena relacionadas al levantamiento de la C.O. (Falla la Tigra, Lebrija, la Salina, Anticlinal de los Cobardes, SNM, etc.) (Cortes *et al*, 2005); (Patiño y Cetina, 2013). Aunque estas hipótesis requieran una mayor cantidad de datos y análisis estructurales para ser sustentadas, se considera válida la propuesta de varias ideas en aras de contribuir al entendimiento genético de los H.S (Ver **FIGURA 51**).

FIGURA 51. Esquema ilustrativo generalizado de las relaciones entre pliegues y diaclasas, mostrando la hipótesis para las fracturas abiertas por donde ascienden los hidrocarburos.



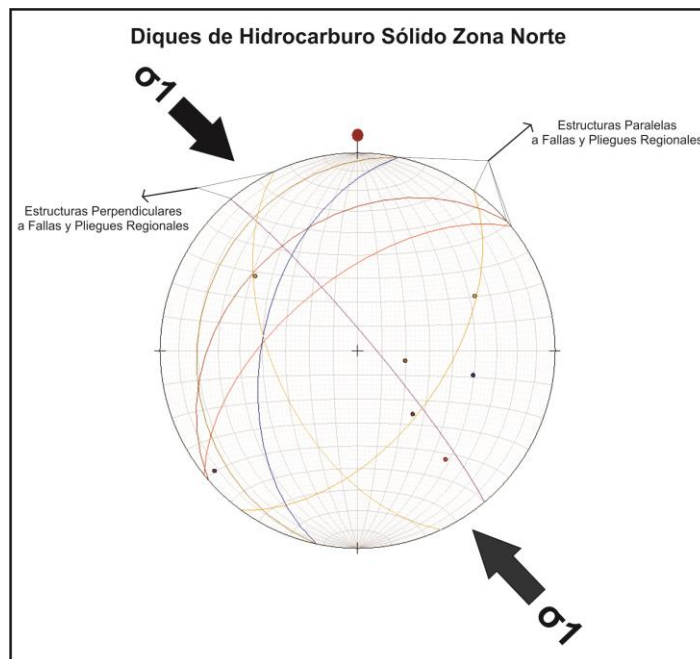
Fuente. Ramsay & Huber, 1987. Modificado por los autores.

De acuerdo al modelo conceptual de (Ramsay & Huber, 1987) en el que se muestran los diferentes tipos de diaclasas asociadas a pliegues con acortamiento paralelo a las capas. Las diaclasas J1 NW y J2 NE corresponderían a las propuestas para la zona norte; el otro set de diaclasas conjugadas oblicuas al plano axial no fue identificado. La temporalidad de estas fracturas no es posible abordarla con los escasos datos y observaciones por lo que podrían ser anteriores o formadas durante el desarrollo del pliegue, bajo un mismo régimen de esfuerzos. Sin embargo se destaca que estas inyecciones de hidrocarburo (rellenan) estructuras generalmente normales a la estratificación y como lo mencionan en (Sánchez et al, 2011) esta relación de perpendicularidad se da en las etapas anteriores a la formación del pliegue un ejemplo de lo anterior se observó en la estación JM-27. Un modelo conceptual y discusión sobre el desarrollo de este tipo de diaclasas en un caso práctico (Anticlinal de Monterralo) puede ser profundizado en (Sánchez, et al, 2011). Dependiendo de la litología, al rellenarse la diaclasa con hidrocarburo este puede penetrar la roca encajante e invadir una corta distancia (e.g. roca encajante impregnada de la estación JM-26) por el contrario en la estación JM-27 el H.S

encajado en rocas de la formación la Luna no impregna la roca (macroscópicamente).

A continuación se presenta una proyección en falsilla estereográfica con las direcciones y buzamientos de los diques reportados para la zona norte en el presente proyecto. Se añade además el tensor regional asociado a la fase deformativa más reciente responsable de levantamiento de las estructuras y que muy probablemente también origino las estructuras de menor orden que hospedan los H.S. (Ver **FIGURA 52**)

FIGURA 52. Proyección estereográfica de la orientación de los diques de H.S correspondientes a la zona norte. Además se propone una posible solución (hipótesis) para este conjunto de datos y relacionarla con el origen de estructuras abiertas que permitieran el influjo de hidrocarburo.

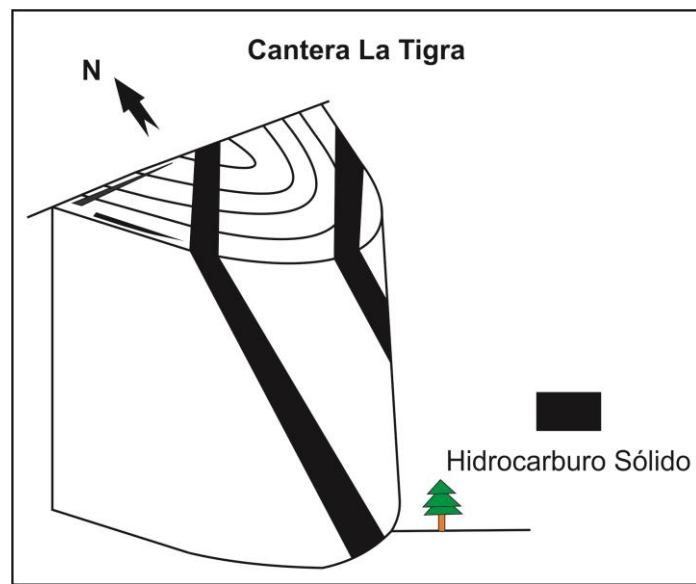


En la estación JM-27 se identificó lo que parece corresponder a un pliegue tumbado y rotado?, con por lo menos 4 diques de H.S. Dos Paralelos de mayor tamaño oblicuos al plano axial, otro normal a las capas y uno de menor tamaño, que se

emplaza concordante con las capas de la fm. La Luna. Para una ampliación fotográfica de la estación dirigirse a la sección (Fase de Campo). Con el fin de ilustrar las relaciones entre diques y pliegue enseguida se presenta una figura ilustrativa de lo observado **FIGURA 53**. Allí se señalan los dos diques paralelos, el eje de la estructura, y varios tipos de diaclasa, que se encontraban hacia la parte de lo que sería la charnela, allí se pudo determinar un set ortogonal (azul y rojo) y otro set de diaclasas conjugadas (naranja y verde) formando un ángulo agudo entre ellas; asimismo las diaclasas color naranja parecen estar orientadas en la misma dirección de los diques (Ver **FIGURA 54**).

Se destaca que la estación referida se encuentra en medio de dos zonas de falla (la Tigra y Lebrija) y mucho más cerca de la zona de influencia de la falla de Bucaramanga-Santa Marta, lo que podría explicar el replegamiento y la complejidad estructural en el afloramiento.

FIGURA 53. Modelo ilustrativo de la situación estructural actual de la cantera la Tigra, donde se explotan activamente varios diques de H.S. Allí se representan dos diques principales y paralelos entre sí, otros de menor envergadura que son concordantes con los planos de estratificación y algunos paralelos a estas superficies. La estructura en forma de pliegue es difícil de explicar por sí sola, pero se asocia a una gran actividad tectónica por la ubicación geológica del sitio.



Todo lo anteriormente expuesto es consistente con una génesis a groso modo coetánea con la deformación tectónica responsable del levantamiento de la C.O y que formó gran parte de las estructuras que se hallan en el área de estudio (no obstante existe ciertos intervalos temporales entre la estructuras que albergan estos H.C (diaclasas y fracturas) y las que acomodan mayor deformación (fallas y pliegues). Incluyendo la falla la Tigra a la cual se encuentran asociada varios afloramientos de H.S por ejemplo la estación JM-28 se encuentra 500 m al NW del trazo del falla y en la JM-26, donde existen dos yacimientos se ubica a menos de 100 m.

FIGURA 54. Rasgos estructurales más representativos de la zona centro y sur reportados en el presente estudio. **A)** Estratos plegados (buzamiento $> 70^\circ$) de la fm. La Luna Q. la Sorda, donde se identificó un set de diaclasas perpendiculares a la estratificación y ortogonal entre sí. **B)** Diaclasas perpendiculares a la estratificación en la quebrada la Sorda. **C)** Diaclasa y vena de calcita que transporta pequeños fragmentos de H.S afectando una capa de la fm. La Luna quebrada Aguablanca. La vena es casi normal a la laminación de la capa. **D)** Pequeño desplazamiento normal de diaclasas perpendiculares a la estratificación, rellenas de calcita masiva que transporta diminutos fragmentos de H.S. El desplazamiento se identifica por un nivel de chert discontinuo. La diaclasa afecta de igual manera a una concreción y estratos de niveles más inferiores donde la intensidad de venas de calcita aumenta. **E)** Dique de H.S afloramiento de la cantera la Tigra, donde se resalta los contactos rectos y netos con la roca encajante. **F)** Dique de gran dimensión de la cantera la Tigra, donde se observa lo que parece ser dos pulsos de relleno, una variedad se ubica hacia los bordes y presenta muchos planos de fracturamiento, la variedad del centro se muestra más masiva y desarrolla fractura concoidea. Nótese el contacto rectilíneo de este dique con la roca encajante. **G)** Vista Panorámica de la cantera la tigre donde se pueden apreciar los dos diques de H.S paralelos y una estructura tipo pliegue tumbado y rotado?. Además se demarcan dos sets de fracturas ubicadas en lo que sería la charnela de la estructura, un conjunto de diaclasas es ortogonal (rojo y azul) el otro se asemeja a diaclasas conjugadas (naranja y verde).



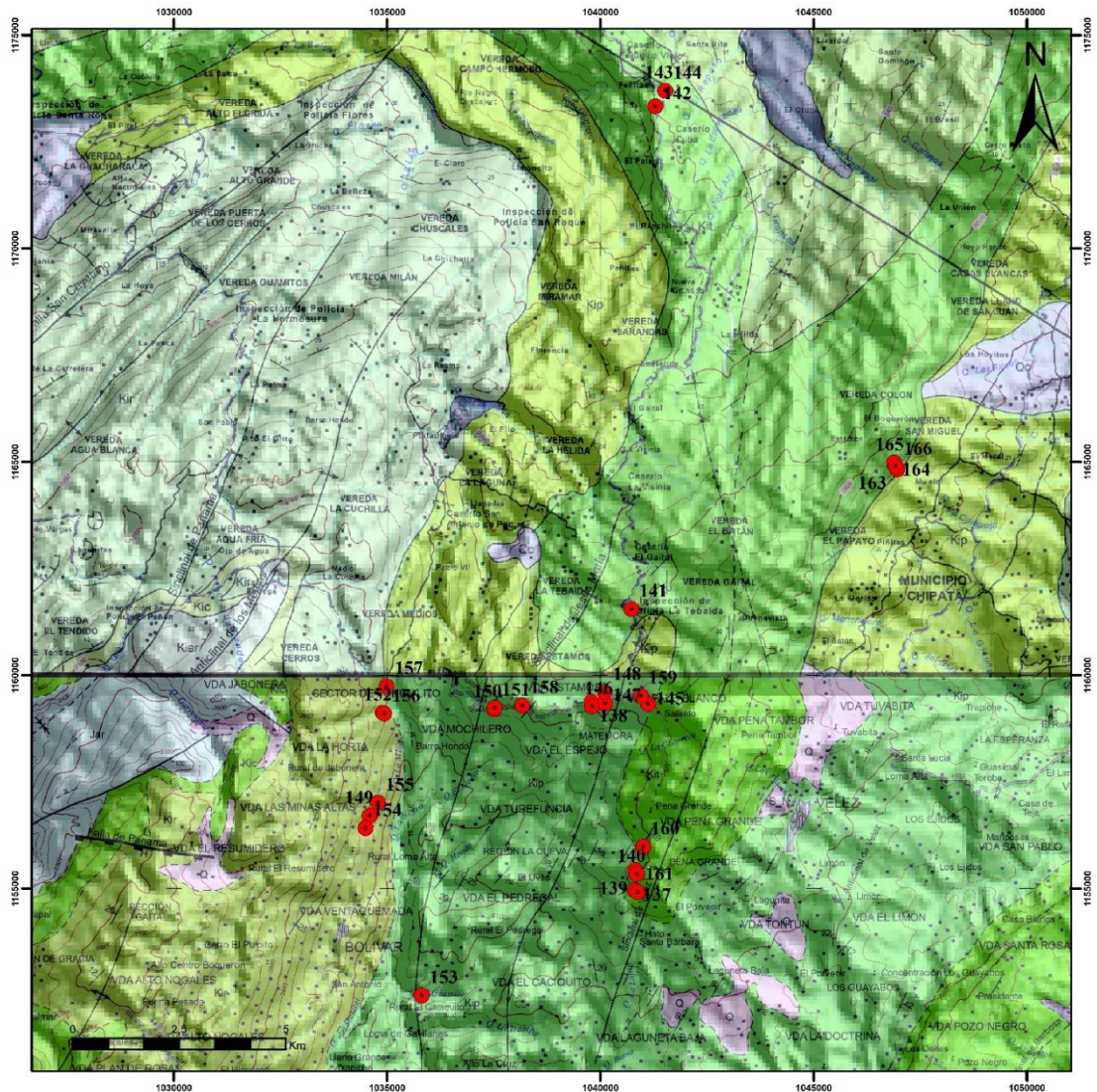
4.2.2 Zona Sur

- Aspectos Estratigráficos

Rocas Sedimentarias Marinas del Cretácico Inferior

La depositación de estas rocas fue precedida por la formación de unas sedimentitas continentales de edad Jurásico tardío – Cretácico inferior? conocida localmente como formación Arcabuco; las cuales son correlacionable con la fm. Tambor-Los Santos denominados así más al norte de la cuenca y en el VMM. (Ver **FIGURA 55**)

FIGURA 55. Mapa geológico compuesto a partir de las planchas geológicas: Vélez 170 y Cimitarra 50 (Ingeominas, 1984; 2008) respectivamente; donde se muestran los muestreos de roca e H.S realizados en la denominada zona sur (de Santander) ubicada en el dominio occidental de la Cordillera Oriental cerca al límite tectónico con el VMM.



Fuente. Ingeominas, 1984; 2008. Modificado por los autores.

Formación Cumbre:

Edad: (Burgl, 1969 en Ulloa y Rodríguez, 1978) reporta el hallazgo de una Berriasella en el Anticlinal de Bolívar, considerada de edad Berriasiano. (Haas, 1960 en Etayo, 1968) menciona *Leptóceras ubalaenses Hass* “Posiblemente cerca de Villa de Leiva”, forma que considera del Valanginiano inferior.

Descripción: Suprayace discordantemente la formación Arcabuco. Aflora en la región principalmente en el núcleo del anticlinal de la pradera de forma lenticular. Allí se presenta una sucesión de areniscas cuarzosas de grano fino de colores grises a verdes intercaladas con escasos niveles de shale piritosos y fosilíferos. Se reportan espesores entre 60 y 70 m en (Gómez, 1977)

Ambiente: Por sus características litológicas, su aspecto lenticular, y por el hecho de estar aparentemente apoyado sobre las areniscas de Arcabuco (Etayo, 1968 en Ulloa y Rodríguez, 1978) considera este nivel como representativo de sedimentos de plataforma.

Evidencias de Campo: Esta formación no fue identificada en las labores de campo propias de éste estudio.

Formación Rosablanca:

Edad: Comprende el intervalo Valanginiano - Hauteriviano inferior (Etayo, 1968), Sin embargo (Julivert *et al*, 1968 en Ulloa y Rodriguez, 1978) sugiere que la formación es más joven hacia el norte (Hauteriviano) y más antigua al sur (Valanginiano).

Descripción: Se encuentra suprayaciendo concordantemente la formación Cumbre. Está compuesta en su parte inferior por capas de caliza con oolitos, ostrácodos y dolomías junto con depósitos evaporíticos de yeso y halita; hacia la parte superior consta de areniscas y lodolitas calcáreas. (Royero y Clavijo, 2001).

(Ulloa y Rodríguez, 1978) reportan la formación Rosablanca para la zona consistente en una sucesión de calizas negras de grano fino, fosilíferas, con intercalaciones de arcillolitas predominantemente calcáreas. Para la zona de estudio (Mantilla *et al*, 2003) en su trabajo de campo reportan la formación como conformada por gruesos paquetes de calizas tipo *packstone* con peloides, ooides, ammonitas, bivalvos, algas y equinodermos (*Toxaster Colombianus*). Alternando con gruesos paquetes de *mudstone* calcáreos. Las calizas alternan con escasos y delgados niveles de “*black shales*” En el área éstas rocas son cortadas por venas de cuarzo de varios centímetros de espesor, con mineralizaciones de calcopirita, ankerita y calcita; ocasionalmente se encuentra barita asociada a éstas. El espesor varía de 150 a 425 m (Royero y Clavijo, 2001), aunque más localmente (Gómez, 1977) propone un espesor cercano a los 300 m.

Ambiente: Las condiciones de depositación iniciales se dan en ambientes costeros hipersalinos y tranquilos posteriormente cambian hacia ambientes marinos someros de plataforma (nerítico) en donde se depositan las calizas (Royero y Clavijo, 2001).

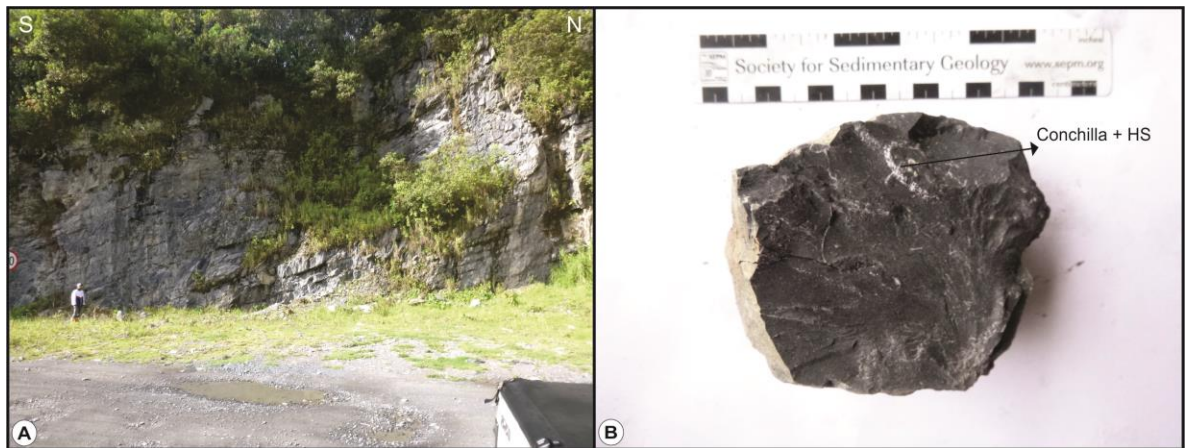
Evidencias en Campo: Se realizaron 4 estaciones en esta formación en las cuales se observó:

Una sucesión de capas de rocas sedimentarias químicas (calcáreas) con estratificación plano paralela y geometría tabular donde se exponen hasta 20 metros de espesor de calizas grises oscuras tipo *mudstone* según (Dunham, 1962) compuesta esencialmente de lodo calcáreo con bajo contenido de restos fósiles < 5% **FIGURA 56 (A)**. Estas capas hacen parte del flanco SE del anticlinal de la pradera. Una posición estratigráfica relativa según relaciones en campo correspondería al tope de la formación Rosablanca. Cabe resaltar la proximidad de los afloramientos visitados al contacto con la formación Paja y como estos últimos niveles de rocas calcáreas (Rosablanca), presentan facies de color más oscuro con un bajo contenido de fósiles (*mudstone*) y un ligero aporte lodolítico.

Descripción de muestra de mano:

Caliza tipo *mudstone* compuesta principalmente de lodo calcáreo de color negro a gris oscuro, con un bajo porcentaje de aloquímicos, además de esporádicas venas y vetillas de formas rectas de calcita masiva, el espesor de estas no supera 1 cm. Se observaron pequeñas generaciones de hidrocarburo sólido dentro de una conchilla recristalizada o rellenando algunas grietas milimétricas en la matriz de la roca **FIGURA 56** (B).

FIGURA 56. Formación Rosablanca en el área de estudio. A) Afloramiento de la formación Rosablanca cercano al contacto con la formación Paja. B) Muestra de roca de la formación Rosablanca donde se destaca una conchilla recristalizada con pequeñas inclusiones de hidrocarburo sólido.



De acuerdo a las anteriores características y a las reportadas por (Mantilla *et al*, 2003); (Ulloa y Rodríguez, 1978) los afloramientos muestreados corresponderían a la formación Rosablanca depositada en el Cretácico inferior.

Formación Paja

Edad: Considerada de edad Hauteriviano – Aptiano Superior por (Etayo, 1968 a y b)

Descripción: La unidad fue subdividida para el sector de Villa de Leyva por (Etayo, 1968 a y b) en tres niveles, los cuales pueden ser reconocidos en el sector de Vélez según (Patarroyo, 2009), usando bioestratigrafía: el nivel bajo está compuesto de lodolitas fisiles y ocasionales cuarzoarenitas de grano fino a muy fino del Hauteriviano. El nivel intermedio o lodolitas abigarradas conformado por lodolitas negras físciles con intercalaciones de micritas o biomicritas, concreciones calcáreas normalmente fosilíferas que indican el Barremiano y el Aptiano. El nivel alto está representado por un predominio de lodolitas negras físciles con abundantes concreciones pequeñas ocasionalmente fosilíferas del Aptiano. Sin embargo (Mantilla *et al*, 2003) describen más localmente la formación Paja como conformada por un potente paquete de sedimentos de grano muy fino: Lodolitas, *black shales*, limolitas, limolitas arenosas de grano muy fino de colores grises oscuros a negros; localmente piritosos, carbonosos, con nódulos y fósiles principalmente de bivalvos y ammonitas intercalados con algunos niveles de areniscas lodosas de grano muy fino de colores grises oscuros; concordante con la formación Rosablanca. Advierten además que hacia la base y la parte intermedia de la unidad las lodolitas negras son calcáreas y reportan espesores superiores a 475 m, mientras que (Gómez, 1977) determina espesores mayores a 350 m.

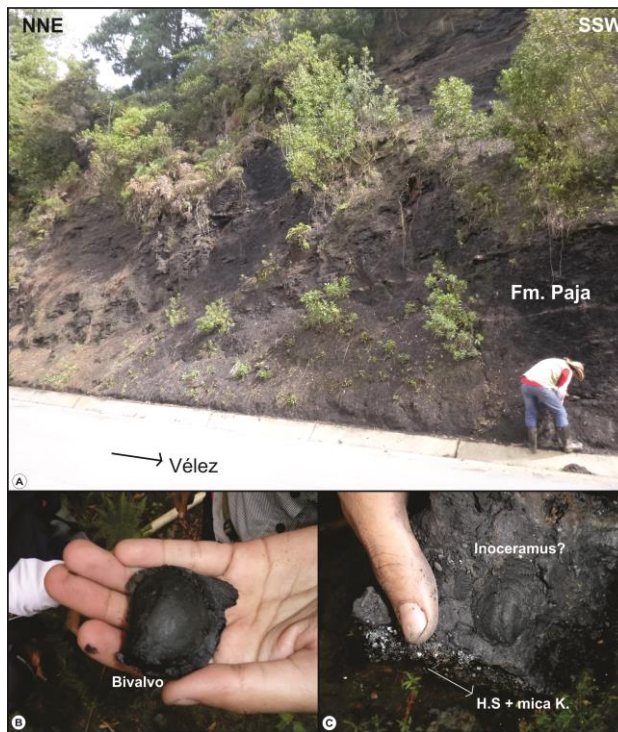
Ambiente: (Etayo, 1968 a y b) considera su depositación en un ambiente marino de aguas poco profundas y circulación restringida.

Evidencias en Campo: La formación Paja se identificó predominantemente en la zona de investigación, cubriendo en gran proporción las áreas aflorantes y desarrollando relieves con pendientes muy suaves. En esta unidad fue donde se localizaron la mayoría de las vetas y manifestaciones de hidrocarburo sólido en la

zona. Se visitaron sus límites estratigráficos inferior y superior concordantes con la formación Rosablanca y Tablazo respectivamente. Se observa como una sucesión de potentes paquetes de lodolitas carbonosas con fósiles de bivalvos y *black shales* (físiles) con concreciones. Hacia sus niveles más inferiores se evidencia una actividad hidrotermal más intensa y restringida caracterizada por brechas hidrotermales con clastos de hidrocarburo sólido, vetillas y venas de calcita, dolomita, pirita y cuarzo predominantemente. De acuerdo a sus características estratigráficas y litológicas se asocia esta unidad con la formación Paja (Ver **FIGURA 57**)

Muestra de mano: la roca presenta partículas de tamaño lodo y arcilla, muy bien seleccionadas, armazón lodo soportada, y porosidad muy baja-media, su color varia de negro a grises claros y oscuros, siendo muy homogénea en términos texturales. Son principalmente físiles y en ocasiones masivas. Las proporciones de arcilla y limo van variando en toda la sección estratigráfica. En algunas muestras se identificaron diminutas partículas de moscovita. En una de las muestras colectadas se aprecian varios fósiles de bivalvos entre ellos uno que parece ser del género *Inoceramus*, característicos del periodo Cretácico por su amplia distribución. Una muestra en particular cercana al contacto con la fm. Rosablanca muestra lo que parece ser una generación de H.S entre los planos de laminación de la roca, no obstante estos no son muy evidentes macroscópicamente.

FIGURA 57. Formación Paja en la zona de estudio: **A)** Afloramiento de lodolitas friables y black shales con nódulos de la formación Paja hacia el margen izquierdo de la carretera que conduce de Vélez a la vereda Paloblanco. **B)** Fósil de un bivalvo encontrado en el nivel medio superior de la formación paja. **C)** Fósil de lamelibranquio con morfología concéntrica muy similar al género *Inoceramus* acompañado de una fractura rellena con materia del hidrocarburo solido triturado y mica verde potásica (sericita?).



Formación Tablazo

Edad: (Etayo, 1968 a y b) considera la unidad como Aptiano superior –Albiano con base en la fauna colectada en el área de Sabanachica – Puente Samacá.

Descripción: (Mantilla *et al*, 2003) reporta en su trabajo de campo la formación Tablazo compuesta por un paquete inferior de areniscas de cuarzo calcáreas intercaladas con shales negros, le suprayacen calizas con nódulos de colores grises, seguidas por gruesos bancos de shale negro. En su parte más superior se encuentran paquetes de bioesparudita y biomicritas fosilíferas ralas a empaquetadas, reportan además la presencia de *Aetostron couloni* y *Serpulas sp.* (Gómez, 1977) estima un espesor superior a 250 m. En (Ulloa y Rodríguez, 1978) la unidad litoestratigráfica se reporta suprayaciendo concordantemente la formación Paja compuesta de alternancia de areniscas arcillosas de grano fino, moscovíticas estratificadas en bancos hasta de 1 m, calizas grises oscuras a negras con intercalaciones de limolitas. La formación desarrolla una morfología escarpada en

la región y se reporta además un espesor de 287 m para la sección del Alto de Granadillo.

Ambiente: Se considera depositada en un ambiente marino de poca profundidad cercano a la costa.

Evidencias de Campo: La unidad litoestratigráfica cretácica identificada como formación Tablazo, se aprecia como una sucesión de capas sedimentarias siliciclásticas con aportes carbonáticos. Compuesta de intercalaciones de lodolitas calcáreas masivas de tonalidades grises oscuras, *black shales* piritosos y capas de calizas (*wackestone* y *packstone*). Ocasionalmente estas se encuentran cortadas por diferentes “sets” de venas y vetillas de calcita “*bee*” con presencia de algunos óxidos de hierro. Este evento de profusión de venas aparece sectorizado. Es así como de acuerdo a sus características litológicas y estratigráficas, se sugiere como formación Tablazo ésta unidad. (Ver **FIGURA 58**)

Muestra de Mano: Una de las variedades de roca (margas) está compuesta de partículas de tamaño lodo, limo y arcilla, muy bien seleccionadas, con cemento calcáreo, armazón lodo soportada con una porosidad muy baja; presentan colores que varían del negro a los grises oscuros. Algunos niveles exhiben partículas de moscovita y algunas vetillas de calcita (lechosa). Esta litología se encuentra intercalada con rocas mucho más siliciclásticas de tamaños muy finos similares a litología predominante de paja (*black shale*).

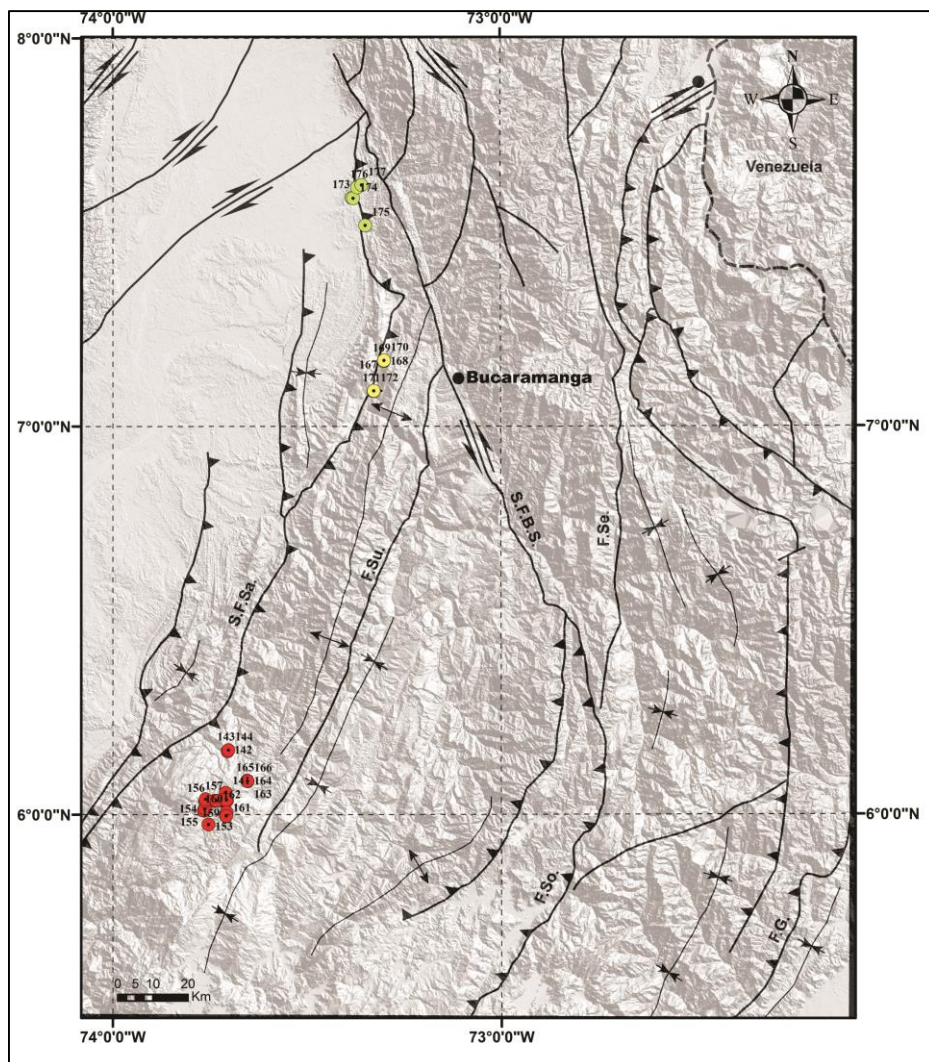
FIGURA 58. Rasgos distintivos observados en la formación Tablazo durante la fase de campo. **A)** Afloramiento de la formación Tablazo, cerca del casco urbano de la población Vélez, donde se aprecian unas intercalaciones de Micritas (predominantes) con Lodolitas ligeramente calcáreas de color negro a gris. Hacia un sector concreto del afloramiento se observan fenómenos propios de hidrotermalismo con alta profusión de venas. **B)** Afloramiento de rocas de la formación Tablazo hacia su base ubicado en el sector de Chipatá sur de Vélez, donde se distingue claramente el contacto con la formación Paja por los cambios geomorfológicos en la pendiente del terreno y litológicos al pasar de gruesos paquetes de lodolitas grises a espesos bancos de calizas intercaladas con niveles menores de lodolitas margosas. **C)** Muestra de mano de la formación tablazo donde se observan venas de calcita masiva y fibrosa paralelos a la estratificación que transportan fragmentos de roca encajante, posiblemente asociada a fenómenos de despresurización de las rocas del sector. **D)** Fragmento rodado de roca caliza (*wackestone*) con presencia de bivalvos (género *Aetostreon*?) junto a la entrada de la mina abandonada de H.S municipio de Chipatá.



- ASPECTOS ESTRUCTURALES ZONA SUR

A continuación, en la **FIGURA 59** se resumen las características estructurales de mayor y menor escala de las distintas zonas del proyecto, haciendo énfasis en aquellas que puedan contribuir a develar la historia evolutiva y el origen de los hidrocarburos sólidos.

FIGURA 59. Mapa con los principales rasgos morfo-estructurales y estructuras geológicas de carácter regional en la zona occidental de la Cordillera Oriental y zona oriental del Valle Medio. Asimismo se indica la ubicación de los puntos de muestreo (incluyendo roca e H.S) de las distintas zonas con respecto a estas estructuras.



En las siguientes páginas se presenta una descripción generalizada de los aspectos estructurales y tectónicos más relevantes de la zona de estudio, de acuerdo al trabajo de campo realizado por (Mantilla *et al*, 2003) junto con los datos recopilados en el presente estudio.

La zona de estudio sur hace parte de la Cordillera Oriental y según (Sarmiento, 2011) correspondería al dominio invertido occidental de ésta, que se caracteriza por presentar rasgos estructurales propios de regímenes comprensivos que se sucedieron en las distintas fases de la deformación andina y entre los cuales se destaca la fuerte presencia de pliegues con largos ejes en dirección NE-SW que afectan principalmente las rocas del Cretácico inferior. En general la mayoría de las estructuras (fallas inversas y pliegues) presentan una tendencia NE-SW en el área de estudio. Uno de los elementos tectónicos que más destaca es la falla inversa de alto ángulo de la Salina ubicada aproximadamente a unos 30 km de la zona de trabajo, que posee un carácter regional y pone en contacto unidades cenozoicas del Valle Medio del Magdalena con rocas del Cretácico inferior en la Cordillera Oriental.

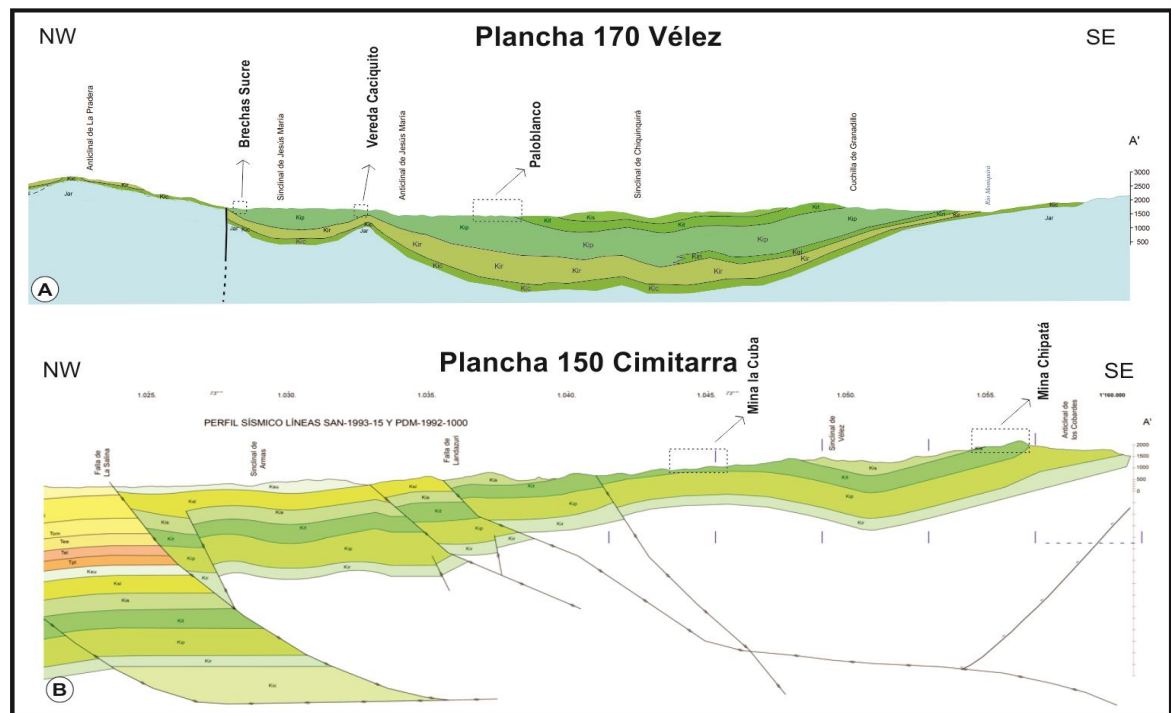
Otras estructuras importantes en la zona son, el anticlinal de Chirle, Vélez, Portones, la Pradera y el cabeceo del anticlinal de los Cobardes, los sinclinales de Vélez y Jesús María. Así como las fallas: el Guamito, Peña Negra (Jabonera), Hervedora, el Minero y la antes mencionada falla de la Salina. (Mantilla *et al*, 2003) algunos de ellos reportados también por (Gómez, 1977).

Dentro de estas estructuras mayores se reconocen otra serie de pliegues de menor orden y con ejes mucho más cortos haciéndolos poco continuos; éstos últimos afectan principalmente a la formación Paja y su desarrollo podría estar relacionado con la incompetencia de la roca y la interacción de la falla el Guamito. De igual manera estas estructuras por lo general presentan un carácter simétrico con planos axiales orientados N25-30E (Mantilla *et al*, 2003). De las planchas geológicas 170 de Vélez y 150 de Cimitarra, se extrajeron y modificaron unos segmentos de los cortes geológicos correspondientes y cercanos al área de investigación, donde se

puede observar a groso modo la relación de las unidades estratigráficas con las fallas y pliegues a escala regional. Además se resalta en estos una ubicación relativa (estratigráfica) de algunos de los afloramientos visitados en el presente proyecto **FIGURA 60** (A) y (B).

Asimismo se reporta en la zona el desarrollo de micropliegues de escala centimétrica en los niveles más incompetentes de la formación Paja, los cuales se presentan asimétricos hacia la base de la formación y cerca del contacto con Rosablanca, desarrollando venas paralelas a la estratificación. Mientras que hacia los niveles superiores éstos son simétricos y conservan los mismo patrón estructural que los de mayor escala. Según lo evidenciado en campo se muestra una relación temporal entre la formación de los micro y macropliegues (Mantilla *et al*, 2003).

FIGURA 60. Cortes geológicos modificados de las planchas 170 y 150 de Vélez y Cimitarra respectivamente. Donde se resaltan la situación estratigráfica y estructural de algunas áreas de interés visitadas durante la fase de campo (Ingeominas, 1984; 2008).



Fuente. Ingeominas, 1984; 2008. Modificado por los autores.

Fallas. Dentro de las falla de primer orden reportadas por (Mantilla et al, 2003) y (Ulloa y Rodríguez, 1978) y relacionadas a sus trabajos de campo se encuentran, la falla el Guamito, Hervedora y Peña Negra (Jabonera); falla del Minero y la Salina respectivamente.

La falla el Guamito tiene una dirección N30-40°E, y se reconoce en el terreno por la rectilineidad de la quebrada del mismo nombre. Se considera inversa de bajo ángulo y con el plano de falla paralelo a las superficies de estratificación (*decollement type?*), algunas fallas satélites se encuentran asociada a ésta. Algo que destaca es la profusión de venas hidrotermales en sus alrededores junto con el desarrollo de una foliación penetrativa perpendicular a la diagenética en la formación Paja (Ver **FIGURA 61**).

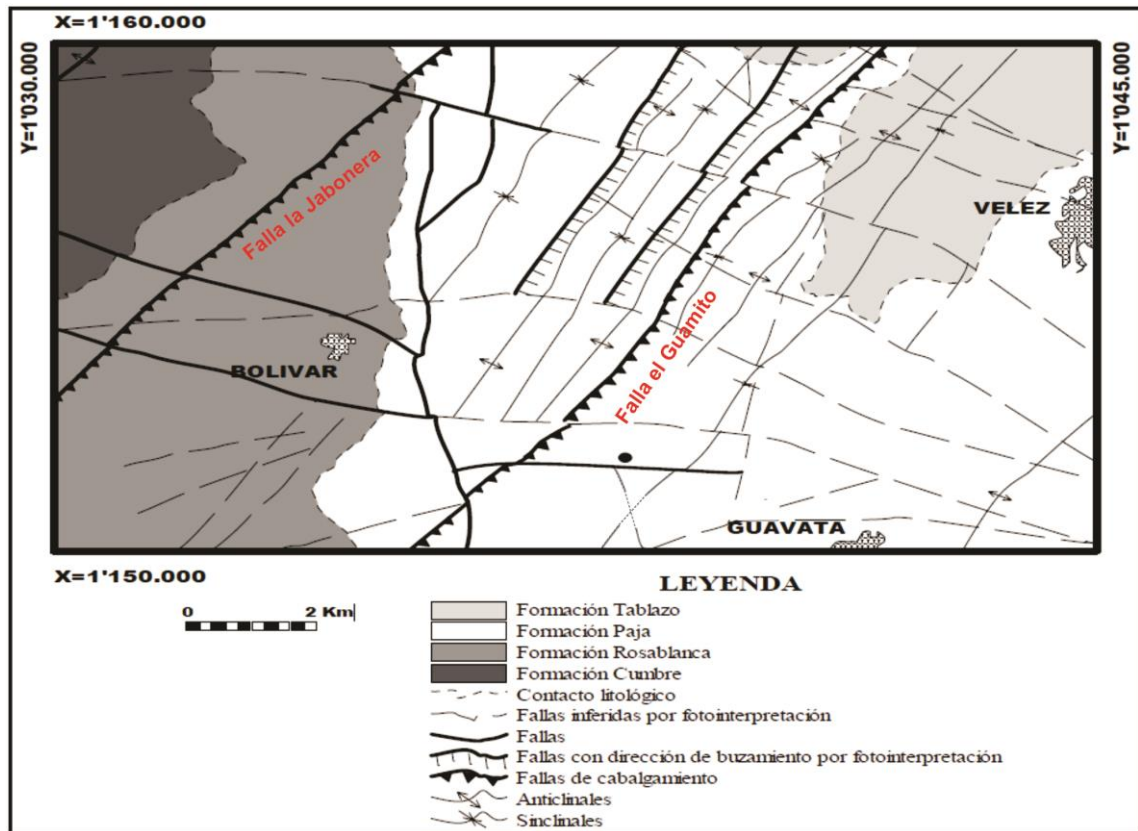
La falla Peña Negra (La Jabonera en Nolasco, 2004) se presenta al NW de la zona y posee características estructurales similares a la del Guamito, se considera de tipo *decollement* (despegue) y asociada a esta se identifican zonas con foliación tectónica que afecta principalmente a la formación Rosablanca. En algunos sectores donde la falla está en contacto con la formación Paja también se observan manifestaciones hidrotermales de forma análoga a la situación con la falla el Guamito.

(Mantilla *et al*, 2003) sugiere que los pliegues y cabalgamientos se generan simultáneamente. Además existen evidencias sobre el desarrollo de planos cabalgantes a escalas no cartografiables, como el reportado en el presente trabajo en la estación JM-10, dentro de la mina de H.S el Porvenir, vereda el Caciquito. La presencia de venas de calcita con relleno tipo *crack seal slip* son una clara evidencia de formación en un ambientes de fallas cabalgantes.

Asimismo destacan la presencia de fallas transcurrentes tardías con respecto a las anteriores, orientadas aproximadamente W-E (e. g La Hervedora) y las cuales se encuentran asociadas al desarrollo de brechas de falla con oquedades en el

cemento, lo que sugiere una formación cercana a la superficie, en algunos sectores se relacionan con manifestaciones de fluorita en rocas de la fm. Rosablanca. Las fallas normales en el área parecen ser muy recientes y de menor importancia, ya que en su mayoría se encuentran restringidas a la evolución actual de los drenajes y formadas por procesos gravitacionales.

FIGURA 61. Mapa geológico del área sur del proyecto elaborado durante el trabajo de campo de (Mantilla *et al*, 2003 en Nolasco, 2004). Se resaltan dos rasgos estructurales de carácter regional asociados con la evolución de la zona: fallas inversas de la Jabonera y el Guamito con vergencia y orientación similar a la falla de la Salina.



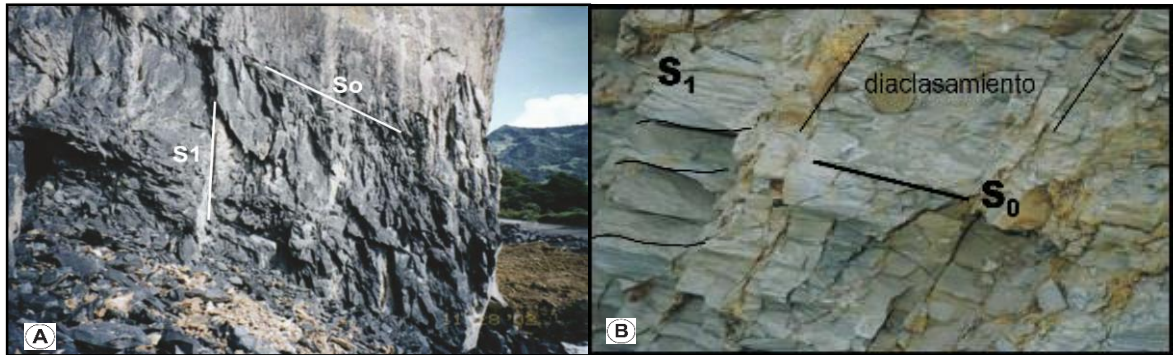
Fuente. Mantilla *et al*, 2003 en Nolasco, 2004. Modificado por los autores.

Foliaciones. En la región se identificaron diferentes tipos de foliaciones (clivajes) secundarias y diagenéticas (*scaly, clay, y pencil cleavage*) en todas las rocas del Cretácico inferior, variando estas en su intensidad y génesis de acuerdo a la unidad litoestratigráfica analizada y sector; como resultado de la subsidencia, deformación y un posible metamorfismo muy incipiente. Para el sector de Vélez y sus alrededores se sugiere que esta foliación forma unas bandas con el mismo *trend* (rumbo) regional N30E y se encuentra asociada a la actividad de las fallas inversas, y muy probablemente al paso de fluidos hidrotermales a través de estos canales. Aunque evidencias más regionales de éste fenómeno son reportadas ampliamente en distintos sectores de la C.O igualmente en rocas del Cretácico inferior (Mora *et al*, 2013) (Ver **FIGURA 62**).

Se destaca la mención que hace sobre la dirección de venas de “asfaltita” orientadas en el mismo sentido de la foliación secundaria (tectónica), sugiriendo así una estrecha relación temporal entre foliación, fallas y ésta familia de venas. “Sin embargo la anterior deducción no es del todo concluyente para los autores”.

La presencia de estilolitos perpendiculares a los planos de estratificación se asocia con las distintas fases o eventos comprensivos que sufrió la región. Éstos se identifican principalmente en rocas de facies carbonatadas (e.g. Fm. Rosablanca y algunos niveles de Tablazo).

FIGURA 62. A) Afloramiento de la formación Rosablanca en una cantera ubicada en la vía Vélez - Bolívar, donde se observa de manera clara la foliación S_0 y S_1 , foliaciones de carga y tectónica respectivamente, ésta última asociada a eventos compresivos dúctiles durante el máximo enterramiento de la secuencia cretácica. **B)** Afloramiento de lodolitas grises de la fm. Paja en el sector de Vélez donde se aprecia la foliación de carga y tectónica (S_0 y S_1) respectivamente; características de las primeras etapas de deformación interna en la formación de un pliegue por *buckling*.



Fuente. Mantilla *et al*, 2003.

Diaclasas. En el sector se presentan dos familias principales que afectan todas las unidades de roca. Con direcciones de N50-70W y N30-40E, la cuales buzan al sur o norte con ángulo superior a los 80°. Asimismo en algunos sectores se comprobó la coetaneidad de las mismas y se identificaron en el área cortando venas de calcita fibrosa paralela a la foliación diagenética y a las demás foliaciones **FIGURA 63 (D)** (Mantilla *et al*, 2003). Ellos sugieren que estas familias de diaclasas ocurrieron posteriormente al máximo enterramiento alcanzado por las rocas (foliación diagenética) y al evento de máximo acortamiento tectónico responsable de generar los pliegues, fallas y foliaciones secundarias. Aunque bien podrían estar asociadas a etapas tardías del plegamiento. Algunas mineralizaciones bastante restringidas y locales asociadas a rocas de la fm. Rosablanca compuestas de barita, calcita, sulfuros, fluorita, ankerita, malaquita y azurita, etc., se presentan en venas, filones y estructuras con la misma dirección regional NE e inclinaciones cercanas a los 90°.

Brechas Tectónicas e Hidrotermales. Para la zona se han reportado principalmente brechas del tipo hidrotermal, asociadas a paleoflujos compuesto esencialmente de carbonato de calcio en solución. Entre ellas destacan las reportadas por (Gómez, 2011) en su trabajo de grado realizado en la zona de Sucre y Jesús María, donde se identifican varios tipos de brechas monomícticas con textura *jig saw fit*, clasto-soportadas compuesta de clastos de lodolita calcárea,

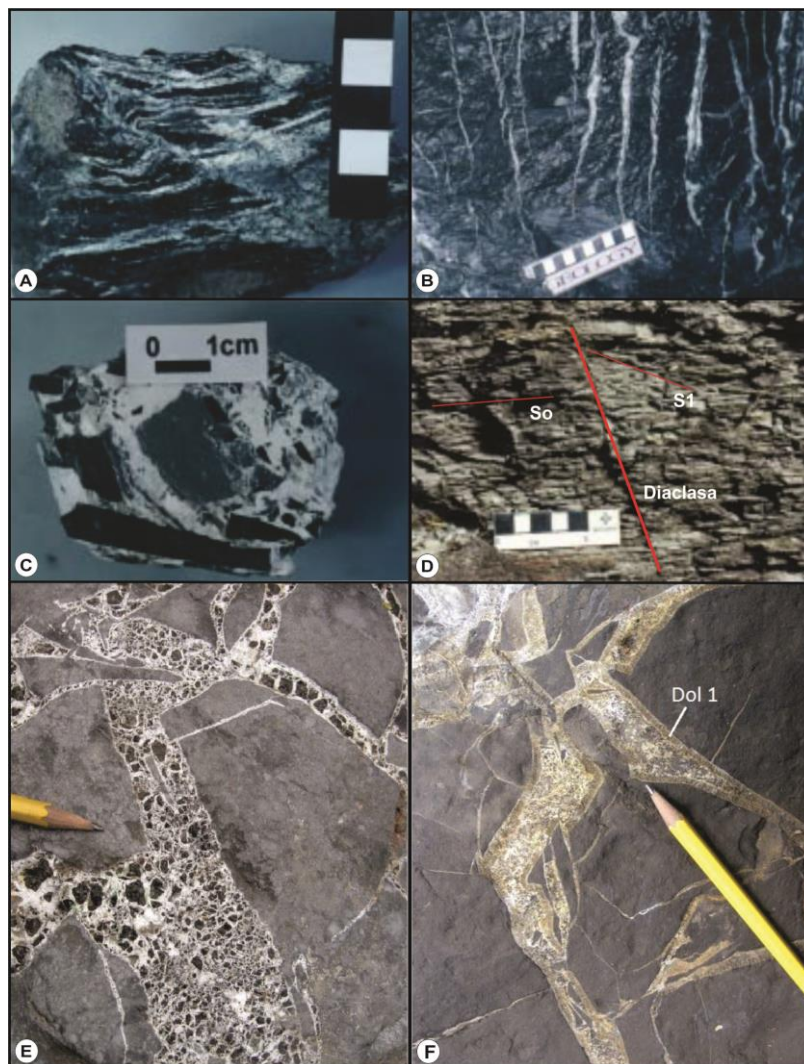
matriz de “pirobitumen” (hidrocarburo sólido); cementadas esencialmente por calcita y/o dolomita **FIGURA 63 (E) y (F)**. En algunas se aprecian varios ciclos de apertura relleno de estos espacios entre clastos. El hidrocarburo sólido en estas brechas se presenta de formas angulares y de tamaños menores a 1 cm, su asociación con el cemento calcáreo y contactos netos sugieren un transporte posterior a su solidificación. Sin embargo se discute si la temperatura de estos paleofluidos pudo afectar directamente la madurez de éstos. (Gómez, 2011) presenta un mapa en el que se muestra que las brechas afloran principalmente sobre la quebrada Órganos que recorre la formación Paja y parte de Rosablanca. Indica además que estas brechas se encuentran concordantes con la estratificación de la rocas de la zona las cuales tienen una orientación N20-45E/43°SE. La autora sugiere un origen primario tectónico para éstas relacionado a un evento compresivo. Posteriormente son afectadas por un evento hidrotermal responsable de la cementación calcita-dolomita y transporte del H.S (matriz).

Otras variedades de brecha se encuentra más cerca de la zona de estudio y fueron identificadas por (Mantilla *et al*, 2003). Allí mencionan una tipo de brechas asociadas a zonas de falla con orientación W-E, las cuales presenta una textura tipo *cockade*, relleno de los espacios entre clastos aunque pobremente cementadas (oquedades) que se desarrollan en presencia de calizas. Cuando se desarrollan en rocas la formación Paja se forma una brecha monomítica compuesta por clastos de lodolita orgánica de formas angulares, matriz soportados por una masa homogénea de Halosita ver **FIGURA 63** asociadas igualmente a las mismas zonas de falla. Una brecha un tanto diferente fue reportada en primera instancia por (Mantilla *et al*, 2003) y corroborada en el presente estudio, esta se localiza hacia la base de la formación Paja muy cerca de su contacto inferior y corresponde con una brecha monomítica esencialmente clasto soportada pero también cemento soportada por clastos de hidrocarburo sólidos poco transportados, angulares y cementado por calcita y/o dolomita con más o menos sulfuros. Según lo observado pudiera tratarse de una intrusión tipo *sill* de H.S, que fue afectada posteriormente por un evento hidrotermal

que brechificó parte de ésta y ocasionalmente su roca encajante. Según lo evidenciado estas brechas no siempre se encuentran asociadas a H.S pero existe quizá una relación entre éstos dos elementos en donde el evento hidrotermal aprovechó los mismos conductos (zonas de debilidad) previamente usadas por los hidrocarburos. Estas brechas se pueden observar incluso a escalas milimétricas. Los minerales hidrotermales asociados más importantes suelen ser calcita, dolomita, ankerita, sulfuros, y algo de cuarzo junto con toda una gama de minerales de alteración supergénica como micas verdes, illita, haloysita, alofana, etc.

Hidrocarburo Sólido. De la misma manera que en la presente investigación, (Mantilla *et al*, 2003) resalta la presencia de venas rellenas en su totalidad por “asfaltita” como las localizadas en la vereda el Espejo, Vélez que sugieren un origen posterior para las brechas hidrotermales encontradas más hacia el sur en la misma formación, es decir que éstas se formaron primero. Estas venas por lo general están orientadas N10-30E con buzamientos menores a 90°. En el reporte se menciona además la presencia de “asfaltitas” con calcita en forma de brechas y de manera más restringida en la fm. Rosablanca a diferencia de la fm. Paja donde se localizan predominantemente. Un reporte elaborado para el Instituto Geológico Nacional por (Quintero y Wokittel, 1957) menciona la presencia de un filón de H.S”, en la vereda el Gualilo, municipio de Vélez, muy cerca de la estación JM-03 del presente estudio con características geológicas y físicas muy similares. Ellos lo describen como una inyección de asfalto en “esquistos arcilloso” con un rumbo de N45°E con un buzamiento de 30° hacia el NW. El dique tiene una forma elíptica y alargada con 42,5 m de longitud y ancho máximo de 6,7 m, en el contacto con la roca encajante se observa una capa de piritita de unos 3-5 cm. Muy cerca del afloramiento se observan otras inyecciones de menor tamaño, las cuales relacionan como apófisis de la intrusión principal.

FIGURA 63. Rasgo estructurales representativos para la zona de estudio. **A)** Microplegamiento de venas concordantes con la laminación? o foliación? rellenas de albititas en la fm. Paja. **B)** Venas de calcita y mica potásica que afectan black shales de la fm. Paja. **C)** Aspecto de una brecha monomítica asociada a fallas transcurrentes W-E en la fm. Paja; se observa matriz soportada por haloysita? con clastos de lodolita negra, no sé identifico H.S. **D)** Relación entre diaclasas y clivajes desarrollado en la fm Paja; La relación entre el clivaje de carga S_0 y el tectónico S_1 , le imparten a la roca una estructura que se conoce como “*pencil cleavage*”. Nótese que la diaclasa corta a los clivajes indicando un origen posterior a estos. **E)** y **F)** Aspecto de las brechas monomíticas de Sucre, con textura jig saw fit, matriz de H.S con fragmentos hasta 1 cm y cementadas por calcita y dolomita. Los clastos líticos son esencialmente de lodolitas.



Fuente. Mantilla *et al*, 2003; A, B, C y D y Gómez, 2011; E y F.

Otro informe realizado por (Ingeominas, 1996) para la misma zona en una mina de la vereda Paloblanco, describe un “manto de carbón” (dique de H.S) intensamente fracturado emplazado en rocas sedimentarias marinas de la fm. Paja con un rumbo N85-90°E, e inclinación de 20-25°. Además reportan dos familias de diaclasas que afectan localmente la zona y el “manto” con dirección: N60W/65 - 70 NE y N43E/60 - 50SE.

(Mantilla *et al*, 2003) reportan también la presencia de algunas estructuras boudinadas especialmente masas de pirita y nódulos en la fm. Paja en formas discoidales. En el presente estudio se identificaron unas pseudo estructuras similares hacia la parte este del área en delgados niveles competentes de la formación paja y en una capa de Tablazo; posiblemente asociadas a la primera etapa de formación de los boudines (estrangulamiento) por esfuerzos de tensión relacionados con el tensor de esfuerzos regional ver **FIGURA 64**. Estas estructuras presentaban la misma dirección de las capas y son concordantes con el So, por ende encajan dentro del modelo de la elipse de deformación regional con compresión NW-SE relacionada al levantamiento de la C.O (Gómez *et al*, 2005); (Caballero *et al*, 2010).

Evidencias de Campo del Proyecto

Los datos estructurales de mayor relevancia recopilados en la fase de campo se presentan a continuación **TABLA 9**. Sin embargo se deja en claro que el análisis estructural no era un objetivo principal del proyecto, por lo cual se tomaron principalmente datos de estratificación y orientación de los diques. No obstante en base a éstos y a datos recopilados por otros autores se propondrá un marco tectónico acorde con la génesis y evolución de los hidrocarburos sólidos de la zona tratando en primera instancia de validar las observaciones previas.

A partir de los anteriores datos se intenta encajar estos dentro de un modelo tectónico-estructural de paleoesfuerzos asociados al origen de los mismos. Para lo cual se utiliza una falsilla estereográfica virtual tomada de (<http://app.visiblegeology.com/stereonetApp.html>). Allí se representa una primera proyección de datos de la estación JM-03, incluyendo estratificación, dirección de la veta de hidrocarburo, diaclasas y foliaciones **FIGURA 64**. Cabe destacar que en su mayoría los datos aquí presentados tienen coherencia y se ajustan a los presentados por (Gómez, 1977); (Mantilla et al, 2003); (Gómez, 2011); (Nolasco, 2004) y (Mora et al, 2013) además de los observados en la cartografía geológica de las planchas 150 de Cimitarra y 170 de Vélez en los cuales se identifica un patrón predominante de rumbo NE-SW para las estructuras (pliegues y fallas inversas) de primer y segundo orden.

TABLA 9. Datos estructurales recopilados durante la fase de campo de la presente investigación en la denominada zona sur (Vélez, Bolívar, Chipatá, La Cuba, etc.) Se destaca la tendencia predominante hacia el NE de los mismos (Estratificación, diques y algunas diaclasas).

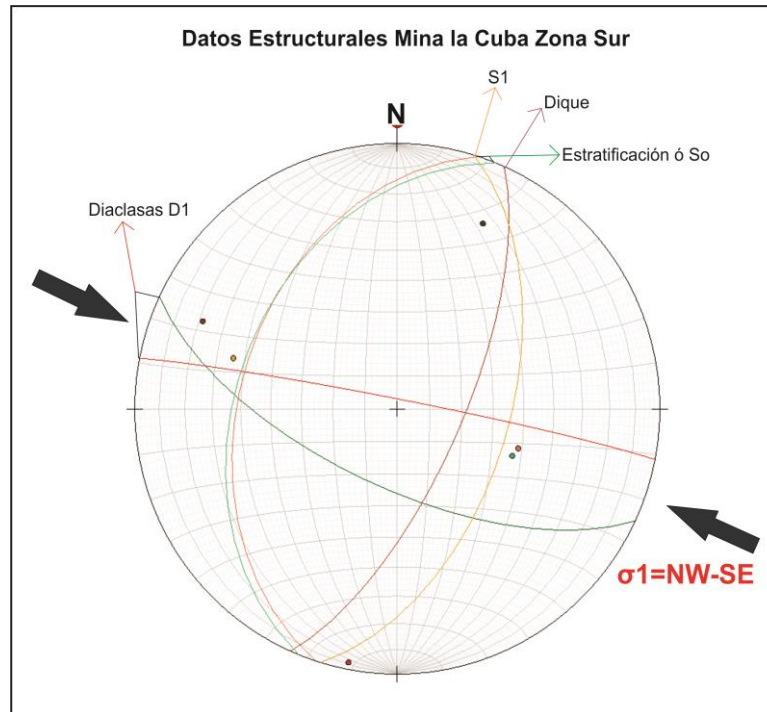
DATOS ESTRUCTURALES ZONA SUR					
Estación	Localización	Formación	Estructura	Dato Estructural	Trend Regional
JM-03	La Cuba	Tablazo	Veta H.S	N25E/70SE	NE
	La Cuba	Tablazo	Estratificación 2	N22E/38NW	
	La Cuba	Tablazo	Estratificación	N18E/40NW	
	La Cuba	Tablazo	Diaclasa similar a la veta	N16E/66SE	
	La Cuba	Tablazo	Diaclasa dentro de la veta	N75W/57SW	
	La Cuba	Tablazo	Diaclasa dentro de la veta	N80W/89NE	
JM-04	Paloblanco	Paja	Veta H.S	N10E/70NW	
	Paloblanco	Paja	Estratificación	N20E/15SE	
JM-05	Espejo-Pacho	Paja	Aparente Tunel	N30E/70NW	
	Espejo-Pacho	Paja	Estratificación Túnel(foliación S1)	N45E/70?NW	
	Espejo-Pacho	Paja	Estratificación fuera Mina	N45E/10NW	
	Espejo-Pacho	Paja	Estratificación 150 m entrada Mina	N55E/8NW	
JM-06	Espejo-Fonteche	Paja	Estratificación	N25E/34SE	
	Espejo-Fonteche	Paja	Veta 1	N37W/85NE	
	Espejo-Fonteche	Paja	Veta 2	N45E/75NW	
JM-08	Villa Rita	Paja	Aparente Túnel Mina	N40E	
	Villa Rita	Paja	Estratificación 50 m de la Mina	N90W/28SW	
JM-10	El Porvenir	Paja	Veta brechificada	N25E/40NW	
	El Porvenir	Paja	Estratificación	N14E/37NW	
	El Porvenir	Paja	Plano de Falla	N15E/43NW	
	El Porvenir	Paja	Estratificación dentro de la Mina	N16E/46NW	
JM-21	Chipatá	Tablazo	Aparente Túnel Mina	N-S	
	Chipatá	Tablazo	Estratificación	N70E/20NW	
	Chipatá	Paja	Estratificación	N50E/25NW	

De acuerdo a la proyección de los datos en la **FIGURA 64** e información adicional de otros autores (Mantilla *et al*, 2003) ;(Mora *et al*, 2013) para la zona, se pudo asignar tentativamente un esfuerzo principal compresivo con dirección NW-SE siendo este el más ampliamente aceptado para las estructuras regionales.

Lo anterior también se encuentra documentado en (Cortés *et al*, 2005) quienes de una manera más detallada señalan que hacia las últimas etapas de la orogenia andina (Levantamiento de la Cordillera Oriental), se evidencia un paleo esfuerzo a través de datos de campo con orientación NW-SE, muy probablemente responsable de la configuración actual de la C.O y sus rasgos estructurales mayores (fallas y pliegues). Sin embargo también sugieren que en algunos sectores de la cordillera este *trend* estructural cambia drásticamente llegando a ser N-S o incluso NNW-SSE.

En el caso de la mina la Cuba de este esfuerzo se deriva una familia de diaclasas que cortan el dique y a la roca encajante; y además son paralelas al esfuerzo principal. Por otro lado la estratificación, foliación tectónica y el dique de hidrocarburo sólido son perpendiculares a éste. La anterior proyección es coherente con el modelo de formación de un pliegue por *buckling* y sus estructuras de deformación interna asociadas (Fossen, 2010); (Van Der Pluijm & Marshak, 2004). Las cuales no solo se identifican a meso escala como en este caso de la estación JM-03, sino también a gran escala y distintas zonas de la C.O como lo reporta (Mora *et al*, 2013), donde existe una correspondencia entre la orientación de los ejes de los pliegues primarios y secundarios junto con sus estructuras asociadas (e.g. clivaje, diaclasas, venas, boudines, etc) y un tensor de esfuerzos NW-SE.

FIGURA 64. Proyección estereográfica de los datos estructurales de la estación JM-03 mina la Cuba. El dique de H.S tiene similar orientación e inclinación que las estructuras S1.

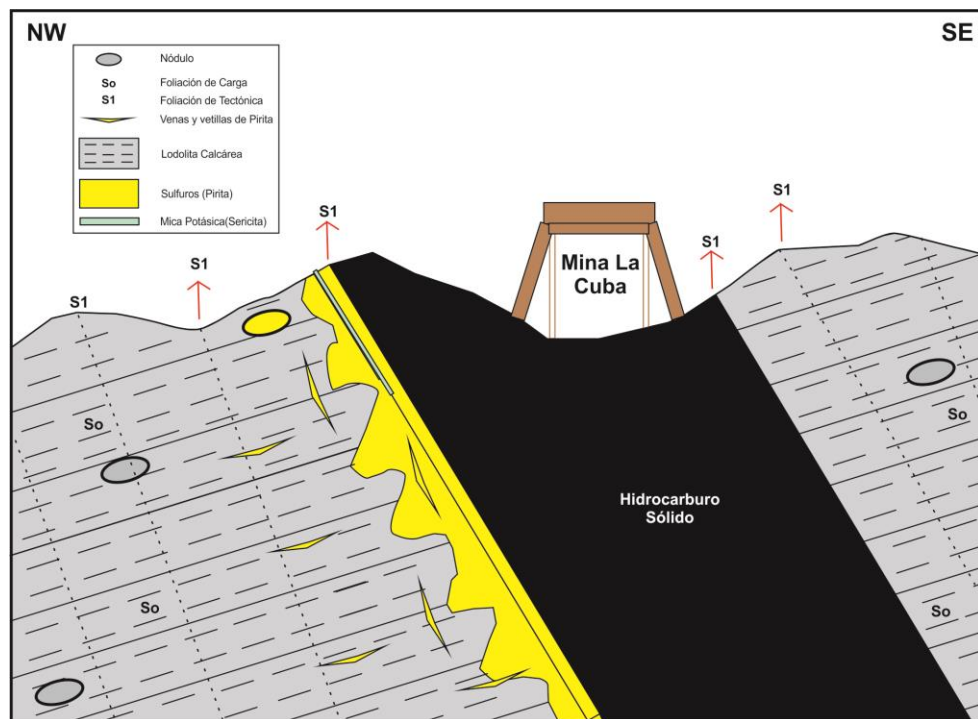


En seguida se presenta un corte esquemático de la estación JM-03 (mina la Cuba, vereda la Cuba) donde se puede apreciar las relaciones existentes entre los diferentes elementos estructurales **FIGURA 65**. Se destaca la orientación y buzamiento más o menos similar entre los clivajes S1 y el dique de H.S. Relación identificada igualmente por (Mantilla *et al* , 2003) en la zona de Vélez - Bolívar para los diques del sector, sugiriendo éste una estrecha relación temporal entre los eventos.

En la estación se observó además una gran cantidad de sulfuros concentrados esencialmente hacia uno de los contactos entre el dique y la roca encajante, el cual es bastante irregular y sinuoso, algunos se presentaban masivos reemplazando la roca y otros posteriores en forma de venas y/o vetillas paralelas y perpendiculares al So (clivaje de carga o compactación). Acompañando éstos últimos y al parecer formados con posterioridad se identifican minerales de alteración supergénica

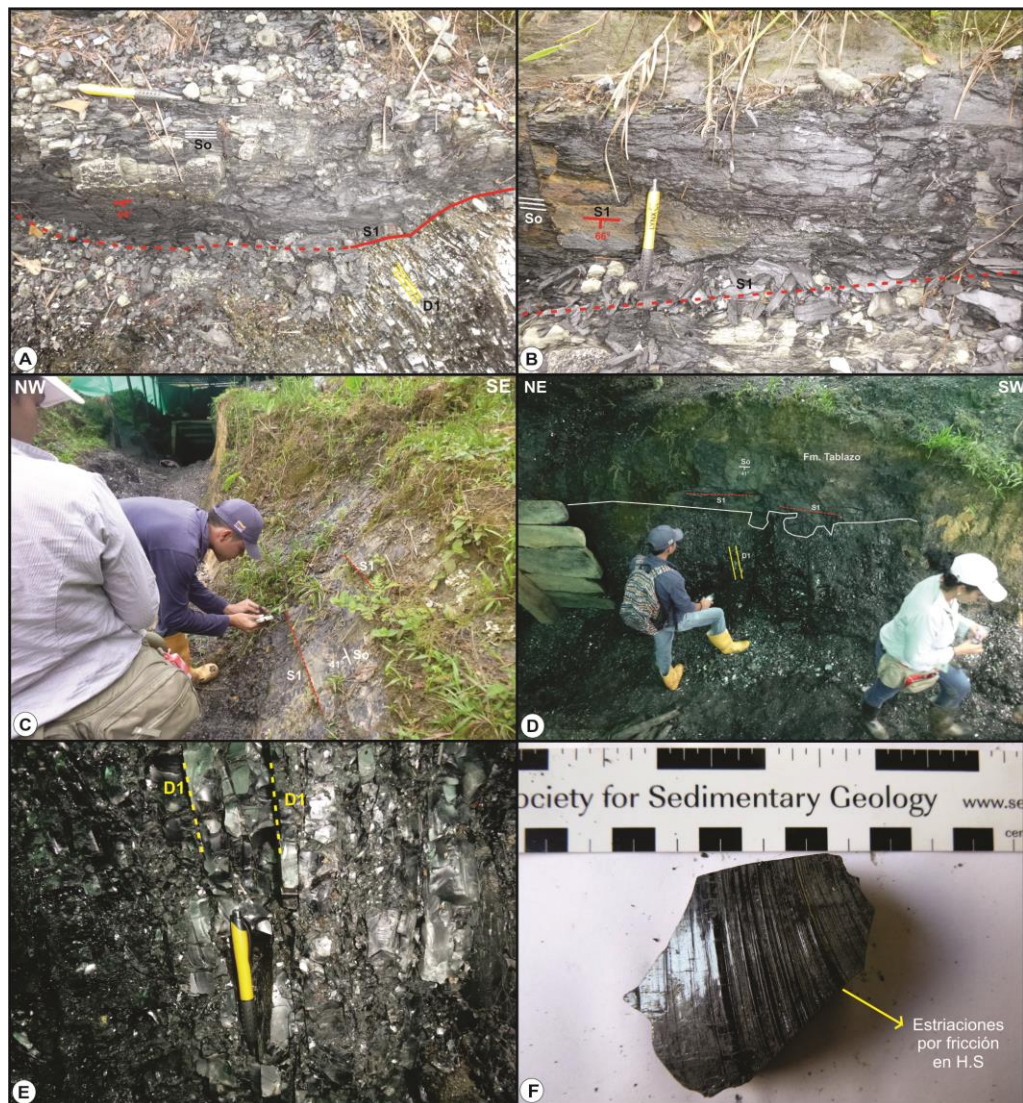
micas blancas y verdes (haloysita? y sericita?) relleno oquedades de manera similar que en el sector de Vélez - Bolívar. A pesar de esto se resalta la escasa o casi nula presencia de calcita o dolomita en la estación. Las diaclasas que cortan el H.S se encuentran espaciadas entre sí menos de 1 cm y desarrollan planos casi perfectos algunos de estos estriados.

FIGURA 65. Imagen ilustrativa donde se representan las relaciones espaciales entre los distintos rasgos estructurales. Se destaca el paralelismo entre las estructuras S1 y el dique de H.S. además de una dominante mineralización de pirita hacia uno de los márgenes de la veta.



Las principales evidencias fotográficas de campo para la estación JM-03 se compilan a continuación en la **FIGURA 66.**

FIGURA 66. Rasgos estructurales más importantes de las estación JM-03 Mina la Cuba, vía Vélez – Landázuri. **A)** y **B)** Relación entre las estructuras de deformación S1 y diaclasas con la estratificación. Nótese en la imagen **(B)** el plano penetrativo S1 perpendicular a la laminación. El dique de H.S tiene la misma orientación que las estructuras S1 (diaclasas y/o clivajes) pero al mismo tiempo se encuentra afectado por las diaclasas D1 imagen **(E)**. **C)** Relación entre la estratificación o laminación (So) y las estructuras S1 paralelas al dique H.S, al fondo se encuentra la entrada de la mina. **D)** Respaldo de la mina donde se observa el dique en contacto irregular con un nivel de lodolitas orgánicas de la fm. Tablazo y las demás estructuras D1 y S1. **E)** Detalle del set diaclasas (D1) normales al rumbo del dique, con espaciamientos menores o iguales a 1 cm y que lo afectan en su totalidad. **F)** Detalle de uno de los planos de diaclasa (D1) donde se aprecia un estriamiento posiblemente asociado a esfuerzos de compresión.

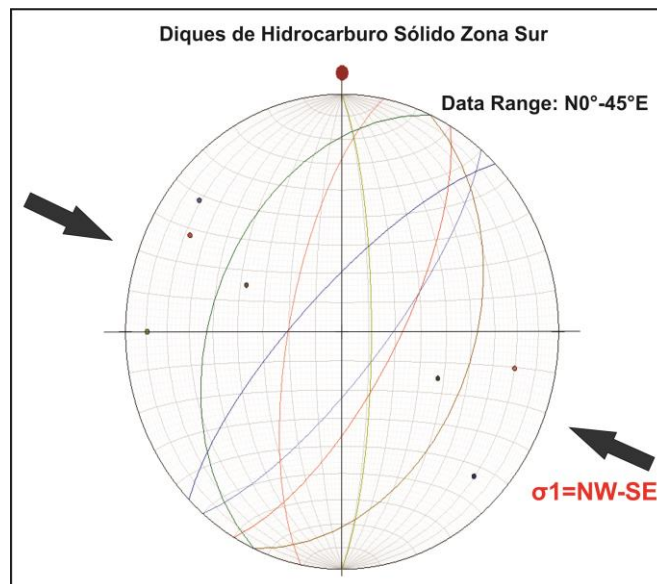


Allí se evidenciaron algunas fábricas penetrativas en la roca encajante algunas de estas incipientes, las cuales tienen un alto ángulo con respecto a la estratificación y son aproximadamente perpendiculares **FIGURA 66 (B)**; éstos planos de anisotropía tienen la misma orientación que el dique de H.S **FIGURA 66 (A), (C) Y (D)**. Asimismo se identificaron un set de venas compuestas de pirita en cristales bien desarrollados con orientación similar al clivaje secundario; éstas ocasionalmente presentan cavidades rellenas de un agregado masivo de micas blancas (Halloysita?) Se destaca entre tipo la que se encuentra emplazada entre uno de los contactos del dique con la roca encajante. Éstas venas cortan además otro variedad de vetillas de pirita masiva, las cuales son paralelas a la laminación (clivaje de carga S_0). Una mineralización de pirita muy fina masiva e irregular, aparecen también hacia uno de los bordes como un reemplazamiento de la roca ésta última parece ser una de las primeras mineralizaciones de sulfuro, ya que las demás estructuras la cortan **FIGURA 66 (A) y (B)**. Se destaca a diferencia de otros afloramientos la escasa o nula presencia de algún tipo de mineralización hidrotermal de carbonatos. Es decir que predominan los sulfuros; pero estos se encuentran restringidos hacia uno de los bordes (marginales) formando una franja que no supera los 50 cm de ancho y unos cuantos metros de largo. En algunos sectores la identificación de la laminación del shale se dificulta debido al desarrollo de planos de anisotropía y formación de clivajes conjugados.

El dique de H.S presenta un contacto irregular con respecto la roca caja posiblemente debido a la competencia de la roca caja y al mecanismo por el cual se inyectó **FIGURA 66 (D)**. Igualmente se encuentra afectado por un set de diaclasas perpendiculares a su rumbo, que le imprimen un rasgo muy particular, ya que divide la veta en pequeño segmentos paralelos menores a 1cm (pseudo clivaje) **FIGURA 66 (E)**. Algunas de estas fracturas muestran marcas de estriación muy similares a un plano de falla. **FIGURA 66 (F)**. Estas estructuras abiertas (fracturas de tensión) parecen corresponder con las formadas por el tensor de esfuerzo regional paralelo en etapas posteriores o durante el plegamiento.

Los anteriores datos corresponden únicamente a una estación sin embargo como lo sugiere (Van Der Pluijm & Marshak, 2004) debido a que éstas estructuras son el efecto de los mecanismos que acomodan el acortamiento regional, se pueden relacionar a eventos de mayor escala. No obstante para sustentar la hipótesis sobre la relación genética entre la formación de clivajes secundarios y demás estructuras de deformación interna antes del plegamiento y la subsecuente inyección de diques de H.S se procede a proyectar en una falsilla estereográfica las orientaciones de los diques visitados junto con las direcciones aparentes (rumbo de la explotación minera). En esta se da cuenta de la relación existente entre estas estructuras y las de escala regional (fallas inversas y pliegues 1° y 2° orden) que se asocian con las diferentes etapas del levantamiento de la Cordillera Oriental. Estas relaciones también se pueden identificar a escalas meso, donde se encuentra que la mayoría de los elementos de deformación interna (clivaje, estilolitos, diaclasas, micropliegues) son coherentes con el tensor regional formador de la estructuras mayores y encajan dentro del modelo de formación de pliegues por *buckling*, característico del ambiente tectónico de la época.

FIGURA 67. Proyección estereográfica de los datos estructurales de H.S en la zona sur, mostrando el rango de variación en la dirección y el probable tensor de esfuerzos asociado a estas estructuras.



La anterior relación no solo es sugerida en el presente trabajo sino que también se sugirió en (Mantilla *et al*, 2003) donde de acuerdo a las evidencias de campo, la orientación (similar) de los diques de la zona y las foliaciones tectónicas indicaría que posiblemente están relacionadas. Allí también se menciona que micropliegues y pliegues subordinados tienen una orientación similar a los pliegues de primer orden (NE-SW). (Ver **FIGURA 67**)

Las contribuciones de (Mora *et al*, 2013) aportan de igual manera a la hipótesis, mostrando una correspondencia en los bordes de la Cordillera Oriental entre estructuras de deformación interna de las que se destacan: las penetrativas (foliaciones) (semi-dúctiles) las cuales dependen de la temperatura (>180°C) para su formación y las frágiles que se originan en niveles estructurales más someros. En el trabajo se menciona que existe un progresivo desarrollo de fábricas planares en etapas tempranas y tardías del plegamiento. Asimismo las características deformativas y de amplia distribución sugieren que están asociadas con un evento común relacionado a la formación de pliegues (Fossen, 2010); (Van Der Pluijm & Marshak, 2004).

Parte de estas estructuras de deformación interna fueron identificadas en el área de estudio: En algunos afloramientos de la formación Rosablanca se podía observar el desarrollo de planos de anisotropía en las capas, que le daban un aspecto irregular debido a que la roca tiende a fracturarse por estas debilidades. Además hacen que la identificación de la estratificación y clivajes de carga sea más difícil **FIGURA 68** (D) y (E). Lo anterior también se percibió en muestras de mano tanto de rocas competentes como incompetentes **FIGURA 68** (A) y (B). En el respaldo de una de las minas en shales micáceos de la formación Paja, se reconoció un clivaje secundario bastante penetrativo paralelo a la dirección del dique y con inclinación mayor a 60°, el cual puede confundirse con la laminación, pero que gracias a datos de estratificación exteriores a la mina se pudo constatar **FIGURA 68** (C). Llama la atención que en los sectores con mejor desarrollo de clivaje, las lodolitas por lo

general presentan una moscovita fina visible macroscópicamente **FIGURA 68** (B). En otro sector de la vía Bolívar - Vélez, en estratos de la formación Paja se registró el desarrollo de un clivaje secundario muy penetrativo tipo slaty cleavage, que al igual que el anterior caso podría confundirse con la laminación interna de la roca, pero por relaciones de campo no corresponde **FIGURA 68** (F).

Hacia la base de la formación Paja en un sector de la vereda el Caciquito se visitó un afloramiento de la formación Paja el cual contenía un dique inyectado horizontalmente (concordante con la estratificación), el cual fue posteriormente afectado por un evento hidrotermal que brechificó gran parte de éste y su roca hospedadora **FIGURA 68** (I) y (K). Dentro del túnel de explotación se reconoció un plano de falla concordante entre el contacto del dique y la superficie de estratificación de la roca caja. (Mantilla *et al*, 2003) reporta dos fallas inversas con similar orientación al plano de fallas observado **FIGURA 68** (H) y (K). Este tipo de fallas es común en ambientes compresivos con plegamiento tipo *flexural slip* al cual se asocian también venas paralelas al So en etapas de deformación temprana como las presentadas en el artículo de (Mantilla *et al*, 2003) y que conjuntamente podrían explicar el emplazamiento concordante del dique en la estación JM-10. Además (Parnell & Carey, 1995) sugieren para el caso de la cuenca de Neuquén que los diques horizontales, sirvieron de rampa para el desarrollo de fallas tipo *detachment* (despegue) durante el inicio y en el pico máximo del evento compresivo y debido a la subsecuente deformación y cierre de los pliegues las fallas se van inclinando para convertirse en cabalgantes. Hacia el este de la zona donde aflora la formación Paja y Tablazo, se identificaron pseudo estructuras boudinadas que recuerdan deformación tensional con formas más o menos discoidales en horizontes competentes **FIGURA 68** (J). Según su orientación las anteriores pseudo estructuras concuerdan con el modelo de la elipse de deformación propuesto para la zona. Otra pseudo estructura observada en la base de la fm. Tablazo es una que se asemeja a una brecha, por la relación con las rocas de su alrededor no es muy claro su origen y podría tratarse de un lavado supergénico de carbonatos el cual le

imprime esa apariencia **FIGURA 68** (L). Sin embargo en su alrededor si se evidencia una alta profusión de venas de calcita paralelas y perpendiculares a la estratificación ocasionalmente de aspecto fibroso y con transporte de escasos sulfuros.

De forma complementaria a la anterior información, se presenta el análisis de lineamientos y estructuras locales y regionales de un modelo de elevación digital (DEM) de alta resolución para la zona de estudio. Allí se interpretan varios sets de lineamientos con diferentes tendencias algunos de ellos reportados anteriormente en esta sección. Gran parte de estos lineamientos son consistentes con los reportados por (Gómez, 1977); (Mantilla *et al*, 2003) entre los que se destacan aquellos que van en dirección NE-SW (azul) y que corresponden a la dirección principal de estructuras regionales (fallas inversas e.g. falla el Guamito y la Jabonera y pliegues e.g. Sinclinal de Vélez, Anticlinal de Jesús María, etc.)

Estos lineamientos azules podrían corresponder a fallas de tipo inverso o cabalgamiento y son consistentes con el tensor de esfuerzos (NW-SE) propuesto para la fase deformativa más tardía responsable del levantamiento de la C.O. Se destaca que algunos de estos lineamientos coinciden espacialmente con puntos de muestreo de H.S y con la dirección de quebrada Órganos donde se encuentran las Brechas con H.S (región de Sucre).

De acuerdo a lo reportado por (Mantilla *et al*, 2003) para las fallas la Jabonera y el Guamito (lineamientos azules) estas se tratan de cabalgamientos tipo decollement, lo anterior podría inferirse para otros lineamientos con similar orientación. Otra familia de lineamientos (verde) aparece ortogonal al anterior con una orientación NW-SE, se observan ampliamente distribuidos por toda el área con diferentes longitudes y se asocian en primera instancia a medianos y grandes valles.

FIGURA 68. Evidencias estructurales del presente estudio. **A)** y **B)** Muestra de mano de la fm. Rosablanca y Paja respectivamente, con desarrollo de planos de anisotropía, en algunas muestras se observa una foliación incipiente o no muy bien desarrollada. **C)** Aspecto del clivaje bien desarrollado de la roca encajante (Fm. Paja) en una pared de la mina de H.S estación JM-05. La orientación del filón al parecer es similar a la del clivaje. **D)** y **E)** Afloramientos de la fm. Rosablanca donde se observa el desarrollo de anisotropía, la cual dificulta la identificación de los planos de estratificación. **F)** afloramiento de la fm. Paja donde se observan foliaciones muy bien desarrolladas perpendiculares a la estratificación. **G)** Dique de H.S concordante con niveles de lodolita orgánica de la fm. Paja estación JM-10, actualmente se realiza explotación en el lugar. **H)** Plano estriado dentro de la mina el Porvenir, producto del movimiento de una falla con similar orientación a la roca afectada fm. Paja. **I)** Aspecto de una Brecha polimétrica con clastos predominantemente de H.S y Lodolita, cementada por calcita y dolomita con algo de sulfuros. La textura es más dispersa con clastos rotados y transportados. **J)** Forma de una estructura aparentemente boudinada en la fm. Tablazo. **K)** fracturamiento de lodolitas con relleno de calcita fibrosa en el plano de falla de la estación JM-10. **L)** pseudo brecha en la fm. Tablazo.



De acuerdo al tensor actual podría tratarse de estructuras relacionadas al plegamiento y fallamiento de la C.O durante su exhumación, de esta manera y de acuerdo a la elipse de deformación **FIGURA 69**, debieran tratarse de fallas con movimiento normal, aunque no se descarta transtensión.

Por último se identifica un set conjugado de lineamientos amarillo y rojo en dirección W-E y N-S respectivamente. Esta primera familia (W-E) es mencionada también por (Mantilla *et al*, 2003) y a la cual sugiere especial atención por tratarse de zonas con importante actividad hidrotermal mineralizante, este autor también señala según las relaciones de campo observadas que se trata de una familia reciente en comparación con otras. Se reporta además que en algunas de las zonas donde se encontró actividad hidrotermal asociada a los H.S, incluyendo las brechas de Sucre, esta familia (W-E) parece coincidir. De esta manera reafirmamos lo propuesto por (Mantilla *et al*, 2003) acerca de esa familia en la búsqueda de mineralizaciones hidrotermales. Este último set de acuerdo al modelo estructural de deformación propuesto podrían tratarse de zonas de cizalla o fallas transcurrentes, lo que podría soportarse con el reporte de brechas en estas franjas (Mantilla *et al*, 2003).

En los mapas interpretados los puntos azules corresponden a muestreos de H.S y los rojos a poblaciones de referencia geográfica. Se añade además un modelo 3D del DEM (*Digital Elevation Model*) interpretado con el fin de observar la relación de los lineamientos interpretados con morfología del terreno **FIGURA 70**. En última instancia se elabora una elipse de deformación coherente con los lineamientos y las observaciones de campo reportadas durante toda la sección, incluyendo el tensor regional formador de la estructura de primer orden en la zona. Cabe aclarar que esta propuesta es solo un planteamiento que a mayor detalle podría tener otras variaciones. Sin embargo funciona para gran parte de las estructuras, incluyendo el clivaje y los diques de H.S que son predominantemente NE-SW **FIGURA 69**.

FIGURA 69. Elipse de deformación para la zona sur de acuerdo al tensor de esfuerzos NW-SE, responsable del levantamiento de la C.O y sus estructuras asociadas. Lo anterior se evidencia a escala regional por la dirección de los ejes de los pliegues y fallas inversas. A menor escala se infiere por la dirección de los clivajes siendo predominantemente paralelos a los planos axiales de los pliegues.

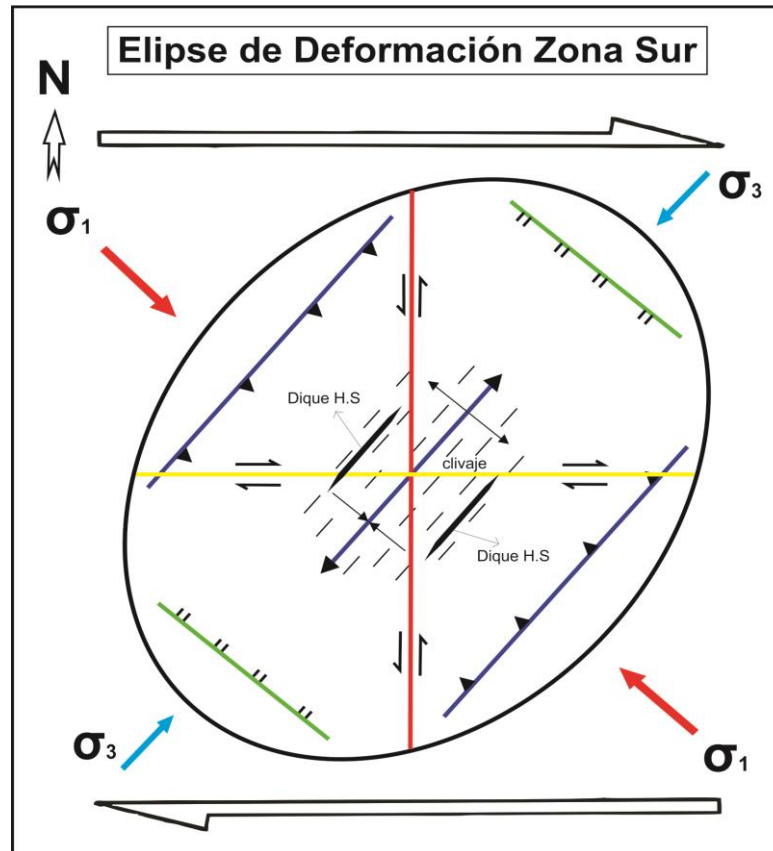
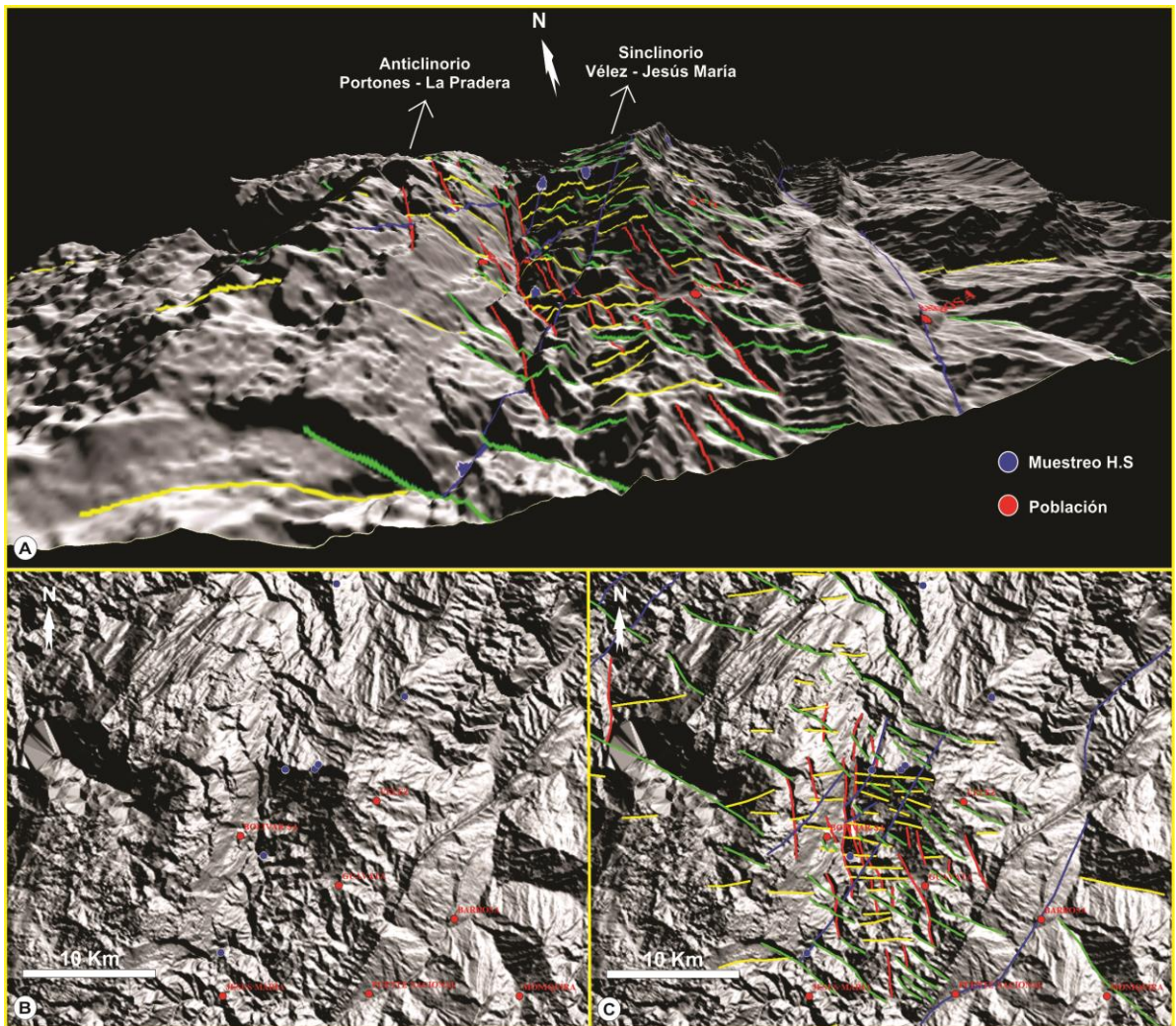


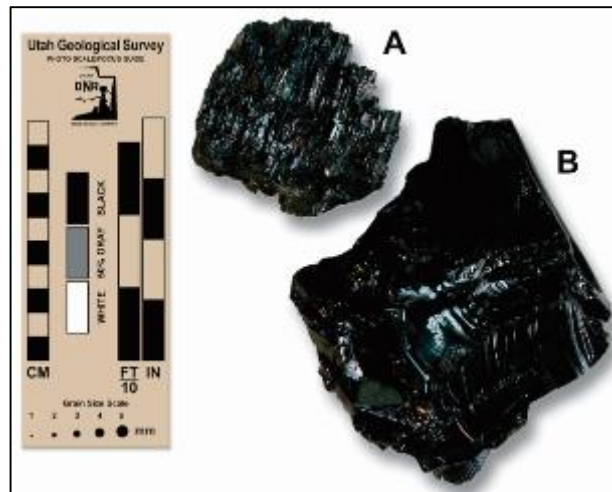
FIGURA 70. Modelo de elevación digital del terreno con interpretación de patrones de lineamientos para la zona sur (Vélez, Bolívar, Guavatá, Sucre, Chipatá, etc.) **A)** Imagen 3D del DEM interpretado, donde se muestra la geomorfología del terrenos y los lineamientos inferidos. **B)** DEM sin interpretar donde se muestra la localización de los puntos donde se encontraron manifestaciones de H.S (azul) y poblaciones que sirven de referencias geográficas (rojo). **C)** DEM interpretado donde se definieron 4 familias de lineamientos ortogonales entre sí. El primer set N-S (rojo) conjugado con uno W-E (amarillo); el segundo uno NE-SW (azul) conjugado con uno, NW-SE (verde).



4.3 INTRODUCCIÓN Y ASPECTOS PRELIMINARES DE LOS HIDROCARBUROS SÓLIDOS

4.3.1 Generalidades de los Hidrocarburos Sólidos

FIGURA 71. Gilsonitas provenientes de la cuenca Uinta en Utah. **A)** Gilsonita exhibiendo estructura pencilar. **B)** Gilsonita con fractura concoidea.



Fuente. Boden & Tripp, 2012.

Los H.S son acumulaciones que contienen una fase sólida significativa producto de una generación de petróleo a partir de rocas fuentes. Esta definición incluye los H.S residuales producto del craqueo de hidrocarburos líquidos a gas en reservorios (Landis & Castaño, 1995). Por otra parte Jacob, 1989 utilizó el término “migrabitumen” para referirse a los H.S como bitúmenes secundarios (macerales secundarios) generados a partir de materia orgánica fósil durante la diagénesis y la catagénesis. Es importante resaltar que los H.S difieren de los crudos pesados, extrapesados y tar sands en su relación atómica (H/C) y su gravedad API aunque puedan existir relaciones genéticas con estas variedades (Cornelius, 1987).

En muestra de mano los H.S pueden confundirse fácilmente con carbones debido a que tienen propiedades físicas similares, no obstante existen algunos criterios de campo y parámetros químico-estructurales que permiten diferenciarlos (Landis & Castaño, 1995); (Márquez *et al*, 2013).

Hidrocarburos sólidos, especialmente aquellos desarrollados en depósitos comerciales son frecuentemente nombrados de acuerdo a las personas o los lugares en donde se encuentran. Estos nombres han sido subsecuentemente aplicados a H.S encontrados en otras localidades, o en otras instancias ocurrencias similares toman nombres diferentes (Quick, 1988). Parte del problema del reconocimiento y clasificación de los H.S es que existen muchas acepciones en gran medida arbitrarias e.g. bitumen, pirobitúmen, asfalto, asfaltita, bitumen sólido, tar migrabitumen, exsudatinita, antraxolita, shungita etc (Cardott *et al*, 2013) y no todas han sido aceptados o estandarizadas por la comunidad científica. Es así como conforme a los resultados alcanzados por la presente investigación y en acuerdo con las ideas propuesta de (Landis & Castaño, 1995), se empleó el término hidrocarburo sólido por considerarse el más general ya que abarca tanto variedades insolubles (pirobitúmen) como solubles (asfaltitas). (Quick, 1998) hace una recopilación con los términos más importantes asociados a los H.S con el fin de compararlos y/o diferenciarlos.

Los depósitos de hidrocarburo sólido (H.S), se presentan frecuentemente dispersos o masivos tanto en rocas fuente como en reservorios; En general no se consideran solo indicadores de generación de petróleo o gas, sino también de patrones de migración de crudo y de la madurez termal de los Hidrocarburos (Jacob, 1989).

4.3.2 Clasificación. Históricamente la clasificación de los H.S fue desarrollada con propósitos comerciales o por razones técnicas relacionadas con sus usos como combustibles y materiales de pavimentación. La importancia que había adquirido la industria del petróleo y la petroquímica habían disminuido en gran proporción la

importancia del significado de los H.S. Consecuentemente, la clasificación de los H.S se convirtió en algo únicamente académico. Irónicamente renació un interés en el reconocimiento, génesis y clasificación de los H.S como necesidad en la industria del petróleo. Esto no es de sorprender debido a que muchos H.S fueron relacionados a aspectos como origen, migración, entrapamiento o destrucción del petróleo. Además, relaciones genéticas entre H.S en yacimientos metálicos y ocurrencias del bitumen en sistemas geotermales también contribuyeron en el renacimiento del interés de los H.S y por tanto de su clasificación (Quick, 1998).

Un sistema de clasificación temprana de H.S fue iniciada por Herbert Abraham en 1918 con la publicación de la primera edición de *Asphalts and Allied Substances*. En su quinta (1945) y sexta edición (1960) su sistema de clasificación fue completamente explicado. La clasificación de Abraham usa una aproximación fisicoquímica y está basada en propiedades físicas (fractura, fusión), comportamiento empírico (solubilidad en CS₂, carbono fijo) y propiedades químicas (contenido de oxígeno).

Posteriormente (Hunt *et al*, 1954 en Quick, 1998) ilustró gráficamente la clasificación de Abraham en un esquema que ha sido ampliamente citado y modificado (Ver **FIGURA 72**).

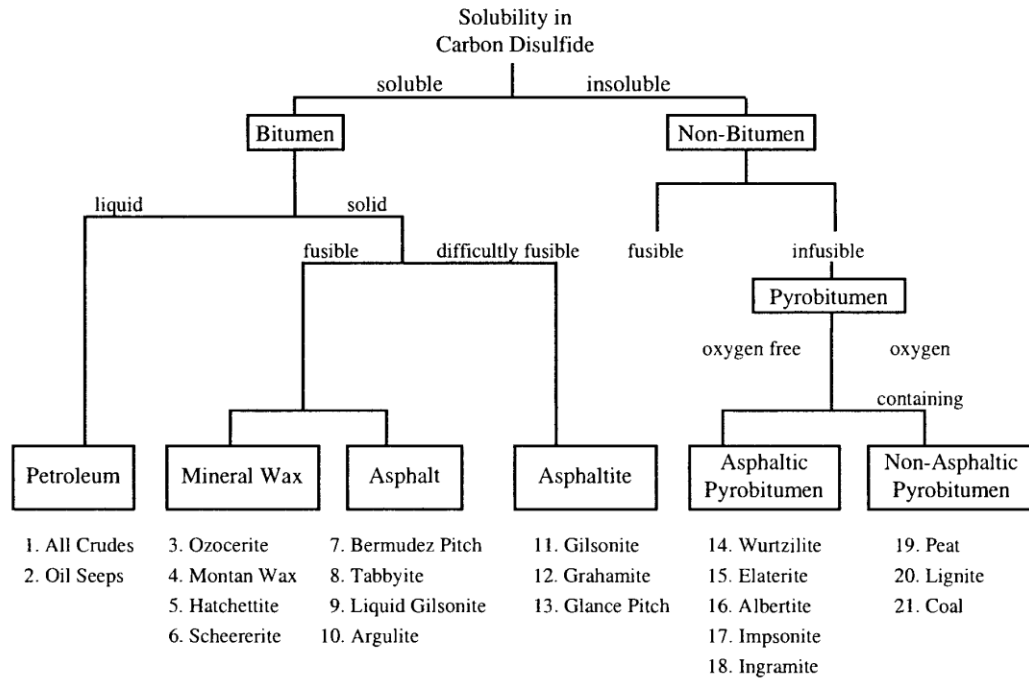
Distintos autores se dieron cuenta de la necesidad de crear un sistema de clasificación que involucrara la perspectiva geológica, ya que basada solamente en parámetros fisicoquímicos, carbones antracíticos podían ser confundidos con Imponitas sin mencionar otros ejemplos.

Fue entonces que King et al, 1963 en Quick, 1998 incorporó el criterio genético para un sistema de clasificación de uso geológico. La **FIGURA 73** muestra la distinción genética inicial, que distinguía la materia orgánica singenética de la epigenética.

Siguiendo las ideas de King et al 1963 en Quick, 1998; Hunt, 1979 revisó su anterior clasificación (**FIGURA 72**) para reconocer la importancia de una distinción genética,

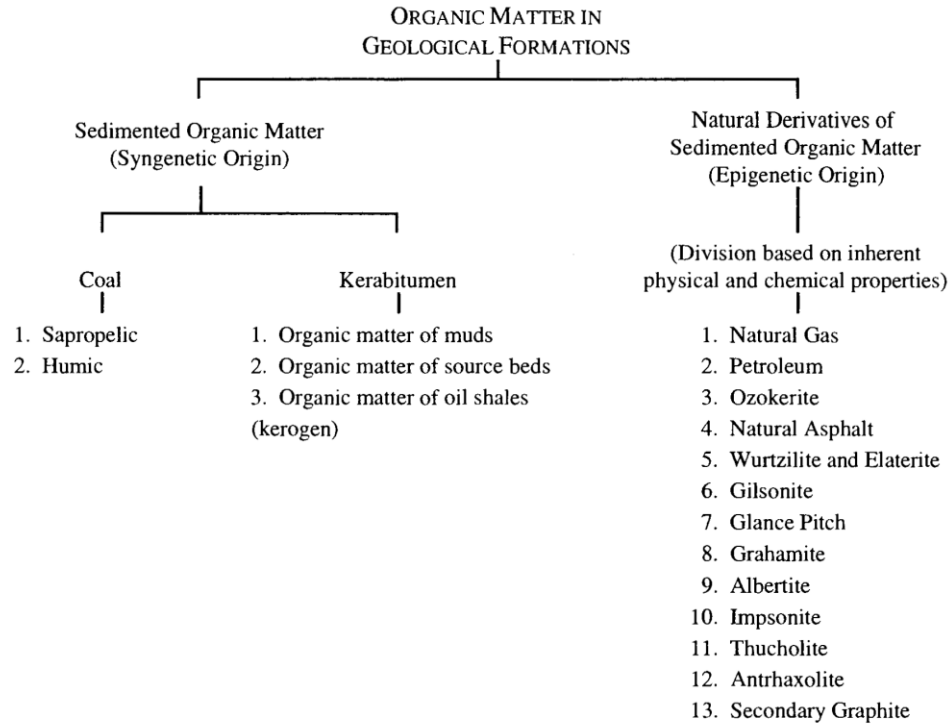
además añadió la relación atómica H/C para dividir los pirobitúmenes en metamorfoseados y no metamorfoseados (Ver **FIGURA 74**)

FIGURA 72. Clasificación de Abraham, 1960 de los hidrocarburos naturales de acuerdo a Hunt *et al*, 1954.



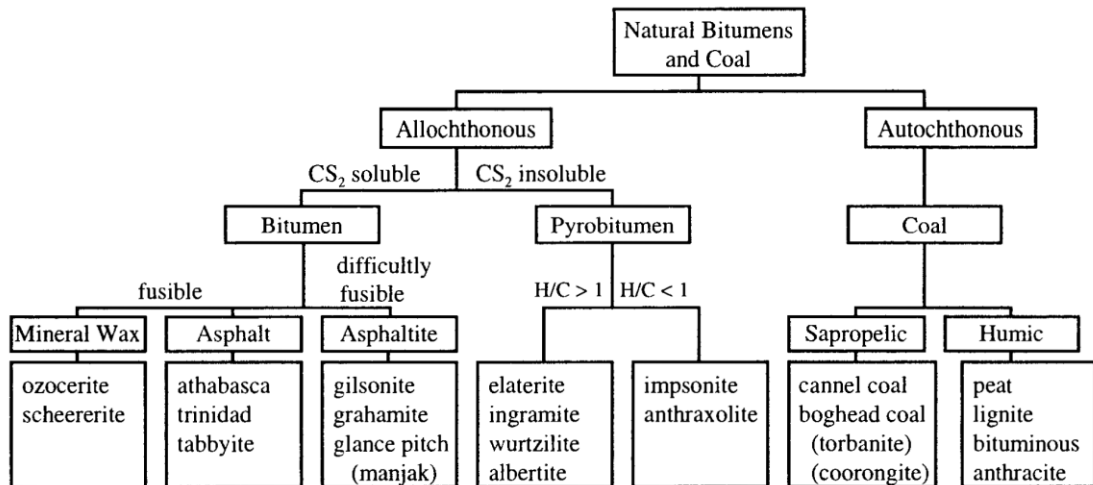
Fuente. Quick, 1998.

FIGURA 73. Primera clasificación conocida de los H.S que incorpora el criterio genético para un sistema de clasificación de uso geológico.



Fuente. Quick, 1998.

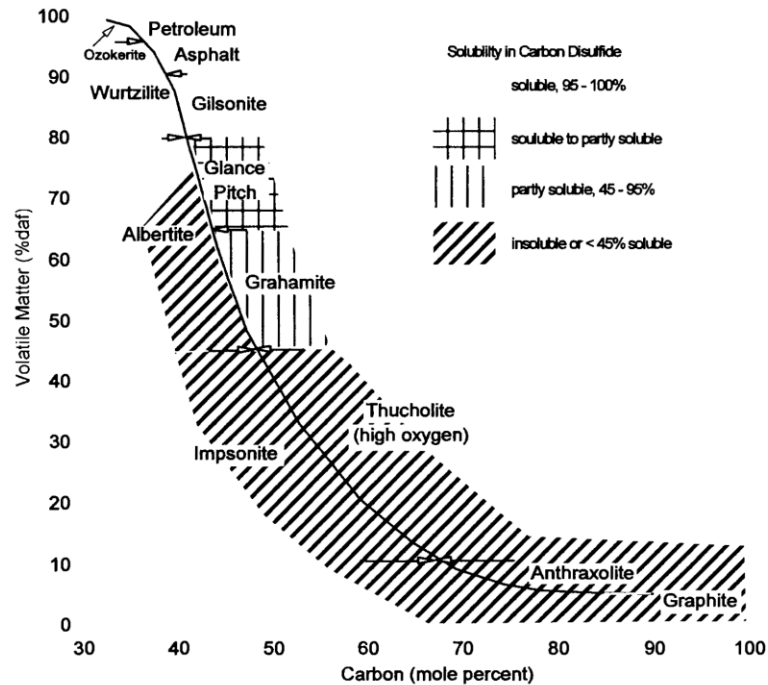
FIGURA 74. Clasificación de los H.S y carbones de Hunt, 1979. H/C es el radio atómico del hidrogeno sobre el carbono.



Fuente. Quick, 1998.

Una nueva clasificación hecha por King et al 1963 en el mismo año de su publicación anterior es mostrada en la **FIGURA 75** y tiene en cuenta el efecto de la solubilidad, materia volátil y % de carbono atómico.

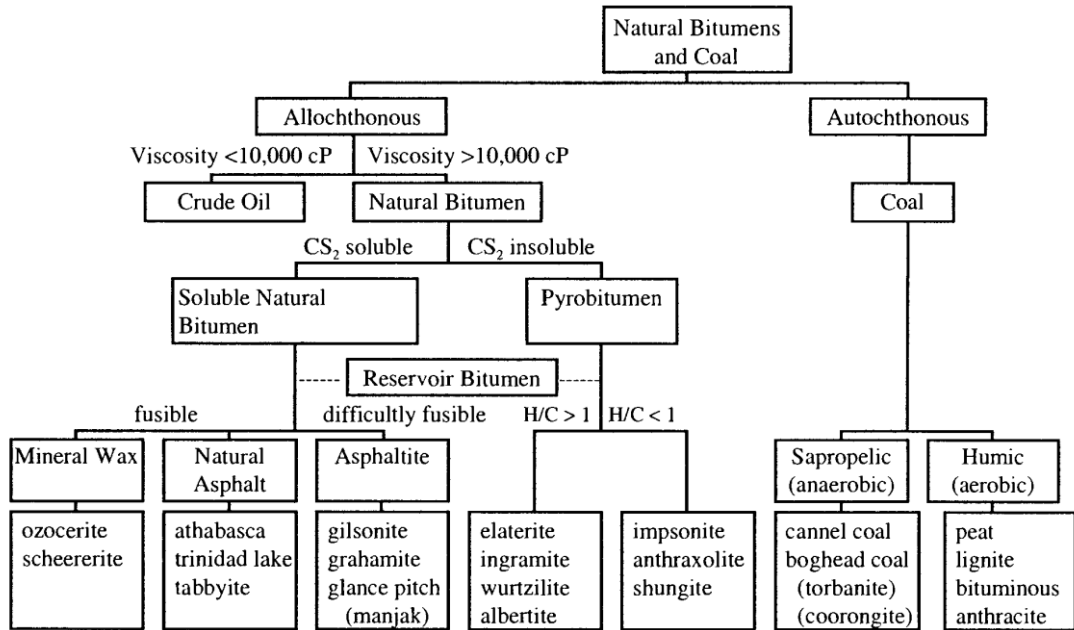
FIGURA 75. Segunda clasificación de los H.S propuesta por King et al, 1963 en donde tiene en cuenta la solubilidad, materia volátil y porcentaje de carbono atómico.



Fuente. Quick, 1998.

Las **FIGURAS 72-75**, hacen referencia a las clasificaciones sugeridas por King et al 1963 y Hunt et al 1954 que aún no tenían muy claro si debían o no debían incluir el petróleo dentro de estas clasificaciones. Meyer & De Witt, 1990 modificaron las clasificaciones de los anteriores autores y diferenciaron claramente el petróleo (crudo) de los bitúmenes sólidos y carbones (Ver **FIGURA 76**).

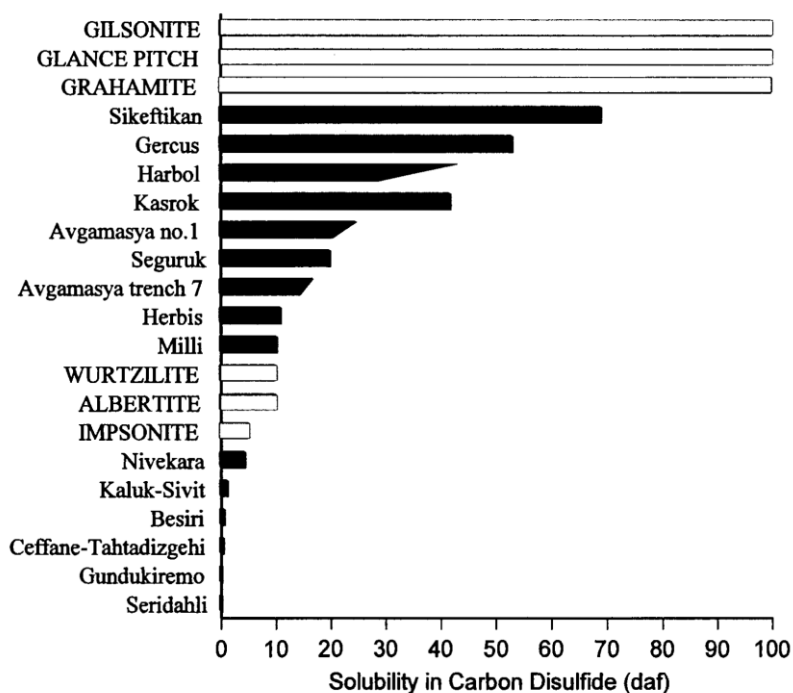
FIGURA 76. Clasificación de los H.S propuesta por Meyer & De Witt, 1990 que diferencio claramente el petróleo (crudo) de los bitúmenes sólidos y carbones.



Fuente. Quick, 1998.

Examinando los sistemas de clasificación mostrados hasta el momento los H.S son clasificados en dos grandes grupos de acuerdo a su solubilidad en disulfuro de carbono. Pero este parámetro mostró fallas, ya que no tenía ningún umbral. Esta omisión fue claramente mostrada en el trabajo de Orhun, 1969 que intentó usar la clasificación de Abraham y falló al obtener sustancias con solubilidades intermedias en disulfuro de carbono. Orhun, 1969 llamo estos bitúmenes “sustancias entre asfaltitas y pirobitúmenes asfálticos” (Ver **FIGURA 77**).

FIGURA 77. Grafica que muestra el intento de Orhun, 1969 por clasificar H.S provenientes de Turquía. Las barras blancas superiores e inferiores hacen referencia a la solubilidad de las asfaltitas y los pirobitúmenes respectivamente propuestos por Abraham, 1960; nótese en barras negras los bitúmenes de Turquía que quedaron en término medio entre las variedades mencionadas anteriormente, y por tanto no pudieron ser clasificados.



Fuente. Quick, 1998.

Otros autores como Curiale, 1986 clasificaron los H.S con respecto al “timing” de generación de crudo basado en datos de biomarcadores geoquímicos. De igual manera Klubov, 1993 clasificó ampliamente los H.S basados en el tipo de régimen termal y las asociaciones de hidrocarburos dominantes.

Se hizo clara la necesidad de usar otros parámetros de clasificación aparte de la solubilidad en CS₂ para dar certeza a la clasificación de los bitúmenes sólidos, fue entonces que Jacob, 1981 añadió otros parámetros para clasificar los H.S.

La clasificación de Jacob, 1989 se basa en la propuesta por (Abraham, 1960). Para tal fin incluyó nuevos parámetros como reflectancia del H.S, intensidad de la fluorescencia, microsolubilidad, H/C, densidad y micro punto de fusión. En la **FIGURA 78** se muestra la clasificación propuesta por Jacob, 1989; en la cual dividió los migrabitumenes en dos grandes grupos: Asfaltitas e Impsonitas, para éstas últimas realizó una división más específica de acuerdo a los resultados: Epi, Meso, y Cata-impsonitas.

Sin embargo esta clasificación va más allá proponiendo unas series genéticamente continuas para los distintos tipos de HS (asfáltica, parafínica y nafténica), relacionadas a los cambios sistemáticos en reflectancia y propiedades químicas a medida que incrementa la madurez (Ver **FIGURA 79**).

FIGURA 78. Clasificación de los H.S propuesta por Jacob, 1989.

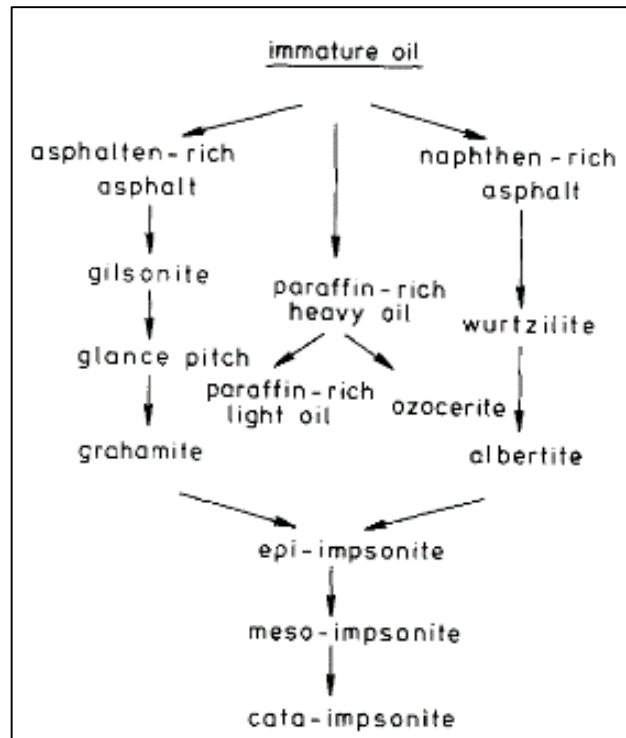
Classification of the natural solid oil bitumens ("migrabitumens")

Maceral group	Maceral subgroup	Maceral
		ozocerite
		asphalt
	asphaltite	gilsonite glance pitch grahamite
Migrabitumen		wurtzilite albertite
	impsonite	epi-impsonite meso-impsonite* cata-impsonite*

*Anthraxolite as a synonym in part (e.g. Tomkeieff, 1954).

Fuente. Jacob, 1989.

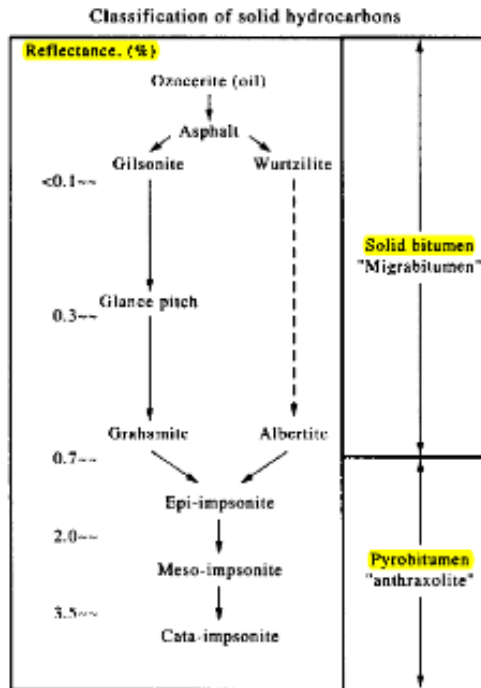
FIGURA 79. Clasificación genética de los H.S propuesta por Jacob, 1989



Fuente. Jacob, 1989.

Landis y Castaño, 1995 propusieron una clasificación basada en la elaborada por Jacob, 1989; haciendo pequeñas modificaciones a partir de los datos reportados en su estudio. Como resultado ellos clasificaron los H.S con reflectancias (SHRo) menores a 0.7% como bitúmenes sólidos y los mayores a este valor de SHRo como pirobitúmenes (Antraxolitas, imponitas), los cuales se caracterizan por una fracción extraíble menor (Ver **FIGURA 80**).

FIGURA 80. Clasificación de los hidrocarburos solidos con respecto a la reflectancia medida en estos, propuesta por Landis & Castaño, 1995.



Fuente. Landis & Castaño, 1995.

4.3.3 Modelos Genéticos y Mecanismos de Formación. Conforme a la clasificación genética propuesta por Jacob, 1989 (**FIGURA 81**) los H.S pueden provenir de tres tipos de crudos principalmente: nafténicos, asfálticos, parafínicos, y sus mezclas, siendo más comunes los de carácter asfáltico; formando una serie continua que empieza con la alteración de un crudo inicial por algún mecanismo para convertirse en asfalto, hasta llegar a su máximo rango de madurez conocido como cata-impsonita. Al entrar en etapas de metamorfismo de grado bajo-medio, el H.S puede llegar a convertirse en grafito.

El desarrollo de los H.S se da antes del inicio de la ventana de generación de crudo con una reflectancia de la vitrinita entre 0.35% -0.60%. Algas y otros microorganismos son la posible fuente de esta generación temprana.

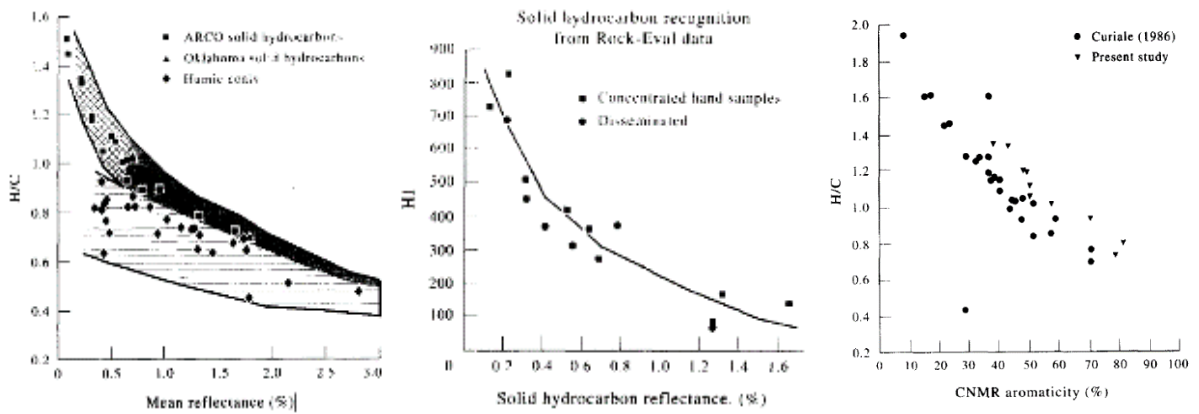
Los H.S sufren alteraciones de tipo químico (e.g craqueo) durante la diagénesis, catagénesis y metagénesis. La temperatura se considera el factor más importante en la maduración de los H.S, similar al proceso de carbonificación en los carbones, donde el tiempo y la presión también pueden ser un factor importante. (Jacob and Wehner, 1981 en Jacob, 1989).

El asfalto se convierte en gilsonita y está en glance pitch hasta grahamita. Estas dos últimas formas requieren temperaturas más elevadas y/o largos periodos de tiempo para llegar a transformarse. La wurtzilita se desarrolla evidentemente a altas temperaturas en albertita. Se desconoce aún el comportamiento diagenético de la ozocerita durante la diagénesis, catagénesis y metagénesis.

Por encima de una reflectancia de alrededor de 0.7% los bitúmenes mencionados anteriormente a excepción de la ozocerita pueden transformarse en otro tipo de H.S de mayor madurez: Epi, meso y cata-impsonita. Durante este proceso la reflectancia del H.S aumenta y en algunos casos puede aparecer un fenómeno óptico de anisotropía más o menos intenso el cual desarrollan los bitúmenes al aumentar su grado de ordenamiento estructural (Jacob, 1989).

Variaciones en las propiedades geoquímicas de los H.S son internamente consistentes y sugieren que estos son sometidos a una evolución sistemática similar a la maduración del Kerógeno. Específicamente, la aromaticidad y reflectancia de los H.S incrementa a medida que el hidrogeno total disponible e hidrocarburos transformables (HI) disminuyen (Landis & Castaño, 1995).

FIGURA 81. Graficas que muestran como varían distintos parámetros durante la madurez de los H.S.



Fuente. Landis & Castaño, 1995.

- Mecanismos de Formación

Los mecanismos de formación y solidificación de los H.S son aún poco entendidos y pueden variar considerablemente uno del otro. Sin embargo los tres más divulgados y aceptados por la comunidad geocientífica son: el craqueo termal del crudo, la biodegradación (incluyendo el *water washing*) y desasfaltación (Taylor *et al*, 1998); aunque nuevas investigaciones apuntan a otros mecanismos que involucran reacciones químicas sulfato reductoras (TSR) (Kelemen *et al*, 2010).

El craqueo termal del petróleo es la precipitación de bitumen solido desde un reservorio de petróleo el cual es afectado por un incremento de temperatura por ejemplo si la cuenca está sufriendo un enterramiento. La temperatura límite para el petróleo que se encuentra atrapado antes de que se craquee termalmente es alrededor de los 150° C en la denominada "oil deadline" donde hidrocarburos líquidos se convierten en gas y un residuo solido (pirobitúmen). Otros autores postulan temperaturas más altas entre 160-190°C para la estabilidad del petróleo. Debido a los altos rangos termales, estos pirobitúmenes tienen una huella geoquímica clara tales como bajos valores de HI (usualmente menos de 80 mg HC/

g TOC), un muy alto TMAX (>460°C) y una reducción de biomarcadores policíclicos (Schoenherr, 2007). Asimismo Wavrek et al, 1999 lo define como la alteración termal de hidrocarburo líquido preexistente para formar hidrocarburo sólido y gas asociado. Durante este proceso, metano isotópicamente liviano es craqueado fuera del bitumen lo cual deja al residuo (pirobitúmen) con una progresiva composición isotópica más pesada.

Hidrocarburos sólidos también pueden precipitar por desasfaltación de gas. Acumulaciones de petróleo en trampas suelen estar asociadas con la ocurrencia de gas, que puede ser originada por una influencia externa de gas en la formación. Este último proceso decrece el peso molecular promedio del petróleo debido a la inyección de gas en la columna de petróleo, permitiendo la formación de petróleo liviano y precipitación de asfaltenos. La composición de los hidrocarburos sólidos desasfaltados representa una mezcla de NSO's, aromáticos y asfaltenos (Schoenherr, 2007). El proceso de desasfaltación puede ser impulsado por el aumento en la profundidad de enterramiento del crudo hasta el punto en que el craqueo termal ocurra (Wavrek et al, 1999).

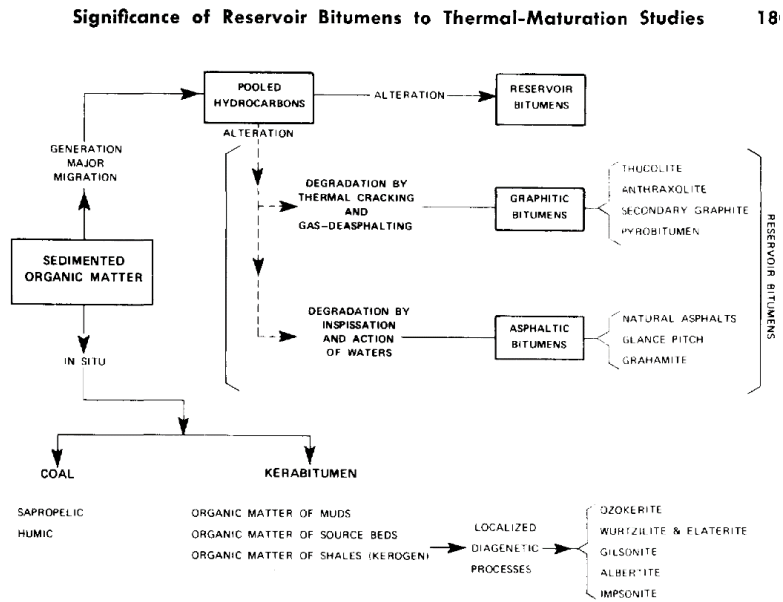
La biodegradación es la oxidación microbial del petróleo crudo y está controlada por la temperatura (<80°C), profundidad y el área de interfase petróleo-agua en relación a los volúmenes de petróleo-agua y la influencia de agua meteórica. Los efectos de la biodegradación son bien conocidos tales como la destrucción de los n-alcanos, la pérdida de isoprenoides (e.g. pristano y fitano, los cuales son consumidos por las bacterias) y el aumento de los componentes aromáticos. Al mismo tiempo la biodegradación deja un enriquecimiento en los componentes NSO dentro de las formaciones, lo que conduce al incremento en la viscosidad del crudo. Este proceso de alteración microbial resulta en un decrecimiento de la gravedad API del petróleo atrapado, formando crudos pesados (Schoenherr, 2007).

Adicionalmente, Walters et al, 2006 en Schoenherr, 2007, propone otro mecanismo de formación para los H.S de Kazakhstan, denominada precipitación polar reactiva. Otro proceso que se da en rangos de temperatura de 100-140°C y en algunas casos entre 160-180°C, señala que los hidrocarburos sólidos pueden ser formados como un subproducto de una reducción termoquímica de sulfato, que es la reacción entre sulfato acuoso (de disolución de anhídrita) y fluidos del petróleo para producir H₂S calcita y un residuo sólido. Un caso excepcional que se da en ambientes de alta presión sucede cuando los H.S se maduran pero retienen sus propiedades químicas, esto quiere decir que sus características estructurales-moleculares y ópticas indican una variedad de muy alto rango mientras que su quimismo refleja patrones de una variedad de bajo rango; demostrándose así que la temperatura y la presión pueden tener efectos similares sobre la madurez de estos materiales (Gao et al, 2001).

Cada mecanismo de formación impartirá rasgos moleculares isotópicos y/o ópticos al depósito resultante que se pueden utilizar como pistas durante el proceso de interpretación (Wavrek et al, 1999).

Parte de los anteriores mecanismos se pueden visualizar en el diagrama de Rogers, et al 1974 (**FIGURA 82**), donde proponía que los H.S de bajo rango como las asfaltitas se formaban a partir de la biodegradación y espesamiento (aumento del °API); mientras que los de alto rango como los pirobitúmenes eran formados principalmente por procesos de craqueo termal y desasfaltación.

FIGURA 82. Esquema de Rogers *et al*, 1974 de los principales mecanismos que generan los H.S.



Fuente. Rogers *et al*, 1974

Otro esquema propuesto por el mismo autor **FIGURA 83** muestra la relación de estos mecanismo con la profundidad y el grado API, donde se observa que procesos como la biodegradación suceden únicamente a relativas bajas profundidades y que la desasfaltación ocurre a mayor temperatura que el anterior. Por el contrario el craqueo termal sucede a mayores profundidades por consiguiendo mayores temperaturas formando así hidrocarburos con mayor °API.

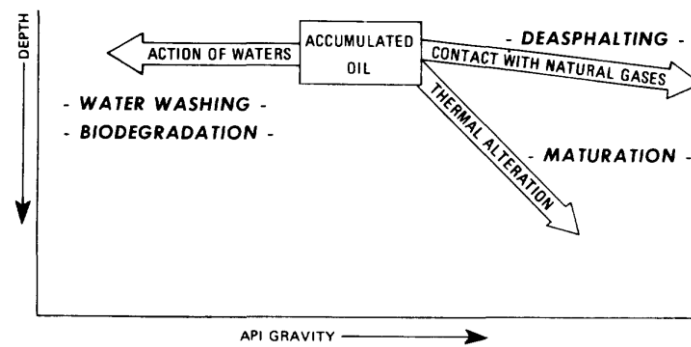
Distintos procesos que difieren de los principales mecanismos fueron compilados por Parnell, 1993 (**FIGURA 84**) y se listan a continuación:

1. Origen diagenético: Derivado a partir de condiciones termales inmaduras. Esto quiere decir antes de que la roca fuente entre a la ventana de generación.
2. Formados a partir de cuerpos ígneos los cuales han intruido rocas ígneas en materia orgánica, diferentes variedades de H.S puede ser observadas dependiendo de la distancia respecto a la intrusión.

3. Generados por la acción de sistemas hidrotermales que transportan fluidos calientes a través de rocas ricas en materia orgánica.

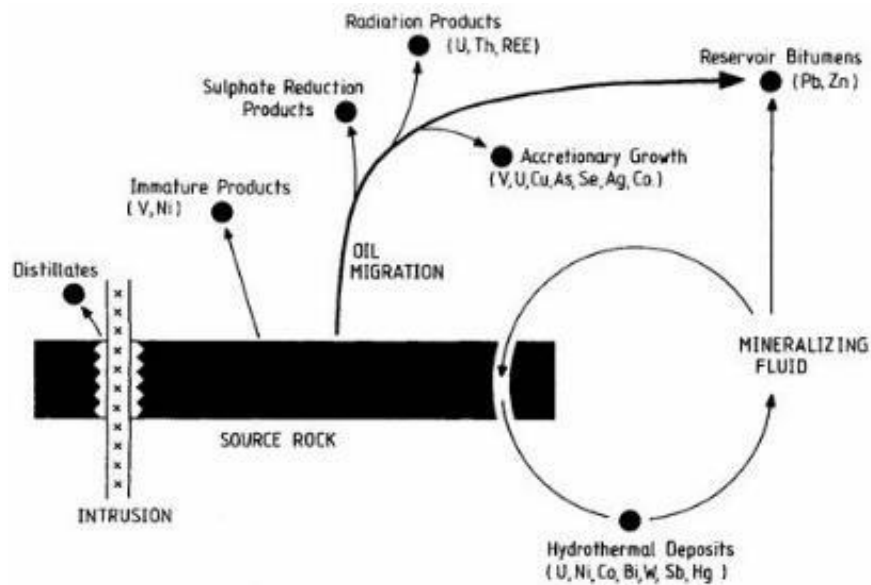
4. Depósitos de H.S cerca de minerales radioactivos (e.g. uraninita, monacita, Zircón, etc.), precipitados por polimerización-condensación de hidrocarburos líquidos inducida por la radiación.

FIGURA 83. Relación de la profundidad y el °API con los principales mecanismo.



Fuente. Rogers *et al*, 1954.

FIGURA 84. Esquema de los diversos orígenes de los H.S propuesto por Parnell, 1993.



Fuente. Parnell, 1993.

4.3.4. Formas Como Se Presentan. Los H.S ocurren frecuentemente en los sistemas petrolíferos ya sea en afloramientos o a profundidad en el subsuelo; además se pueden encontrar en sus distintos elementos como: roca fuente, vías de migración, reservorios y sellos (Landis & Castaño, 1995).

La distancia de la ruta de migración no suele ser muy significativa en los H.S. Esta puede variar de unos cuantos milímetros hasta varios kilómetros. Pero en general nunca se encuentran muy alejados de su roca fuente. De acuerdo con Jacob, 1989 estos se consideran macerales secundarios, que a diferencia de los primarios son amorfos y su forma se adapta a las cavidades que ocupan, como por ejemplo, intersticios, fisuras, cavidades en microfósiles, microfracturas y distribuciones difusas (disperso). Por lo tanto esta característica permite que las vitrinitas e inertinitas puedan ser distinguidas de los H.S (Jacob, 1989).

Los H.S pueden presentar dimensiones que varían desde rellenos de poro (intergranular < 10 μm), rellenos de fracturas (aprox. 10 μm) a rellenos de venas (aprox. 1m) (Landis & Castaño, 1995).

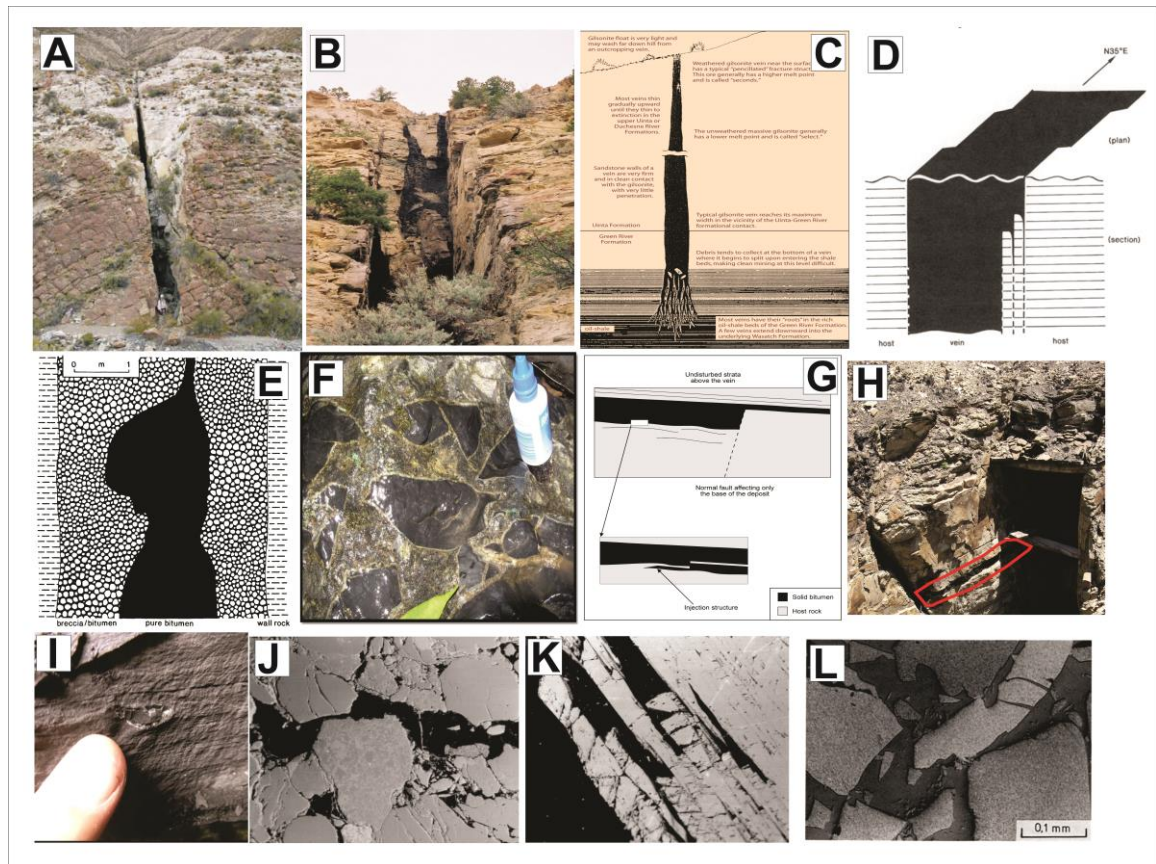
A diferencia de los carbones los H.S generalmente se encuentran rellenando fracturas que cortan estratos, cavidades intergranulares y moldes. Por el contrario los carbones se encuentran interestratificados dentro de la sección, con espesores más o menos homogéneos esto debido a que siempre se depositan conforme a las capas, siguiendo el principio de la depositación horizontal. La mayoría de los carbones exhibe un bandeamiento pero los H.S no (Landis & Castaño, 1995).

Típicamente los H.S se acumulan como concentraciones dentro de los planos de laminación a escala microscópica en la roca fuente, rellenos diseminados en la porosidad en todas las escalas en litologías de reservorio y como rellenos de fractura. La propiedad más confiable para la identificación de H.S en el microscopio en rocas es la morfología. A diferencia de los minerales y macerales los H.S, no son constituyentes de la matriz de las rocas. Ellos representan el relleno de los espacios

vacíos disponibles en la roca, como el resultado de una transformación termal del Kerógeno en hidrocarburos. La apariencia microscópica refleja la forma de las cavidades que rellenaron. Dependiendo del grado de acidificación de las muestras, la identificación de las relaciones de fábrica entre los H.S con los demás constituyentes puede no ser tan clara (Landis & Castaño, 1995).

En la **FIGURA 85** se presenta un mosaico de imágenes con las distintas formas en que se pueden presentar los H.S. Las **FIGURAS (A), (B), (C) y (D)** muestran H.S migrados rellenando fracturas con forma de diques emplazadas verticalmente tomados de las cuencas Neuquén y Uinta (Cobbold *et al*, 2011; Boden & Tripp, 2012). En algunos contextos geológicos el H.S puede aparecer asociado a procesos de brechificación como en la cuenca de Neuquén y en las brechas de Sucre, Santander (**FIGURAS (E) y (F)**) (Gómez, 2011; Parnell & Carey, 1995). En regímenes compresivos hidrocarburos sobrepresionados pueden emplazarse concordantemente con las capas (**FIGURAS (G) y (H)**), en casos como el de la cuenca Neuquén se identifican estructuras de inyección (Parnell & Carey, 1995). En el presente estudio se identificó H.S con forma de pequeños nódulos (<1cm) haciendo parte de la matriz de las rocas (**FIGURA (I)**). Por último se presentan imágenes de H.S vistas al microscopio, en donde se observa como estos ocupan la forma de las cavidades (**FIGURAS (J), (K) y (L)**) (Jacob, 1989; Parnell & Carey, 1995).

FIGURA 85. Recopilación de imágenes de diferentes artículos donde se muestran las distintas formas en las que se presentan los H.S.



Fuente. Cobbold et al, 2011; Boden & Tripp, 2012; Parnell & Carey, 1995; Gómez, 2011; Jacob, 1989.

4.3.5. Petrografía y Ecuaciones de Correlación

Ecuaciones de Correlación. Diferentes autores han relacionado la reflectancia de la vitrinita y la reflectancia del hidrocarburo sólido in situ cuando requieren de una estimación de la madurez termal en rocas sedimentarias marinas o anteriores al Devónico que contienen escasa o nula vitrinita. Es por esto que autores como Jacob & Hiltman, 1985; Landis & Castaño, 1995; Bertrand, 1993; Riediger, 1993 y Schoenherr, 1997 tomaron distintas variedades de H.S y midieron su reflectancia

comparándola con la reflectancia de la vitrinita medida en las rocas que los hospedaban.

A continuación se discuten y se examinan algunas de las ecuaciones propuestas para la correlación de las reflectancias de la vitrinita y del hidrocarburo sólido:

Jacob & Hiltman, 1985:

$$R_{vit} = 0.618 * R_{H.S} + 0.40$$

Landis & Castaño, 1995:

$$R_{vit} = 0.897 * R_{H.S} + 0.415$$

Donde;

R_{vit} = Reflectancia de la vitrinita

$R_{H.S}$ = Reflectancia del hidrocarburo sólido

Las relaciones de Jacob & Hiltmans, 1985 en Jacob, 1989 y Landis & Castaño, 1995 son comparadas en la **FIGURA 86**, en ella se observan diferencias notables en cuanto a que si se obtiene una reflectancia medida del H.S y se intenta correlacionar con ambas ecuaciones existen diferencias hasta de 1.0 en el la reflectancia de la vitrinita, lo cual podría llevar una roca de inmadura a sobremadura.

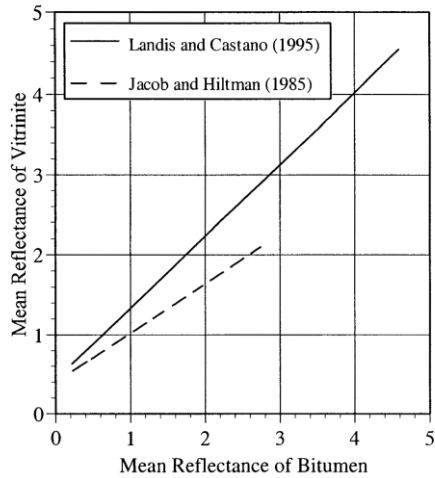
Bertrand, 1993

$$\text{Caliza } R_{vit} = 1.15 * R_{H.S} + 0.114$$

$$\text{Shale } R_{vit} = 0.858 * R_{H.S} + 0.452$$

$$\text{Arenisca } R_{vit} = 0.949 * R_{H.S} + 0.315$$

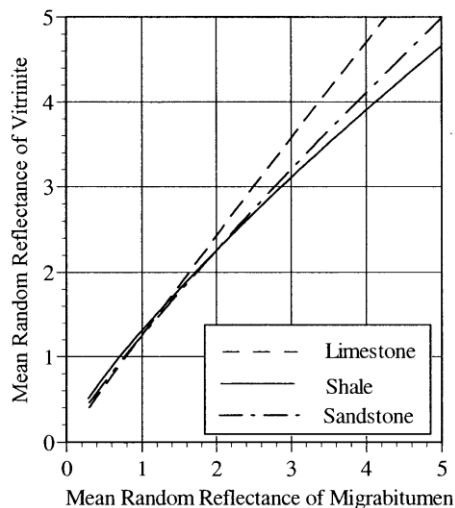
FIGURA 86. Comparación de las relaciones entre la reflectancia del H.S y la reflectancia de la vitrinita de Jacob & Hiltman, 1985 y Landis & Castaño, 1995.



Fuente. Quick, 1998.

Por otro lado Bertrand, 1993 correlacionó ambos parámetros para tres distintos tipos de litologías y encontró una correlación en los tres tipos de roca que se ajustaba bien para reflectancias del H.S entre 0 y 1.5. Además, este autor encontró que si se mide el mismo valor de $R_{H.S}$ la caliza tendría la R_{vit} más alta que el resto de rocas y que por el contrario el shale tendría el valor más bajo (Ver **FIGURA 87**).

FIGURA 87. Comparación de las relaciones entre la reflectancia del hidrocarburo sólido y la reflectancia de la vitrinita en calizas, shales y areniscas de Bertrand, 1993.



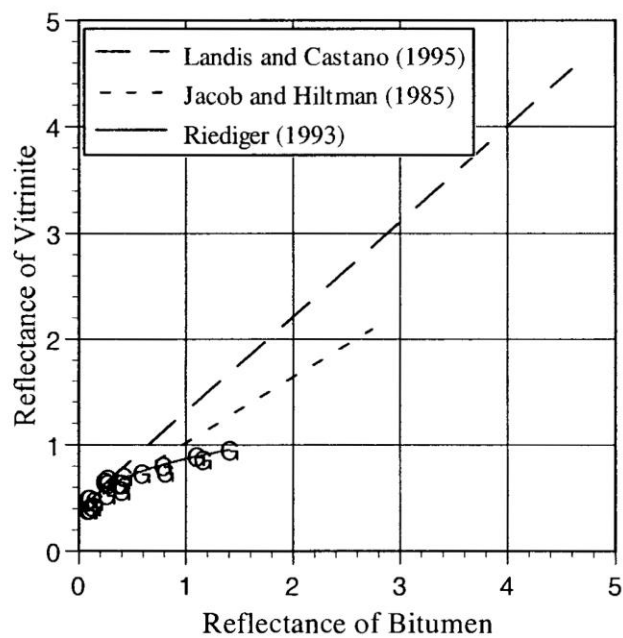
Fuente. Quick, 1998.

Riediger también planteó su propia ecuación cotejando los dos parámetros. Comparándola con los anteriores autores, esta no se ajusta, y por el contrario crea más incertidumbre hacia la verdadera correlación de la reflectancia del H.S y de la vitrinita.

Riediger, 1993

$$R_{vit} = 10^{(-0.1571) * R_{H.S}^{(0.2815)}}$$

FIGURA 88. Comparación de las relaciones de la reflectancia del H.S y la reflectancia de la vitrinita de Jacob & Hiltman, 1985, Landis & Castaño, 1995 y Riediger, 1993.



Fuente. Quick, 1998.

Finalmente Schoenherr, 2007 ajustó la ecuación propuesta por Landis & Castaño, 1995 a una nueva ecuación que se muestra a continuación.

Schoenherr, 2007

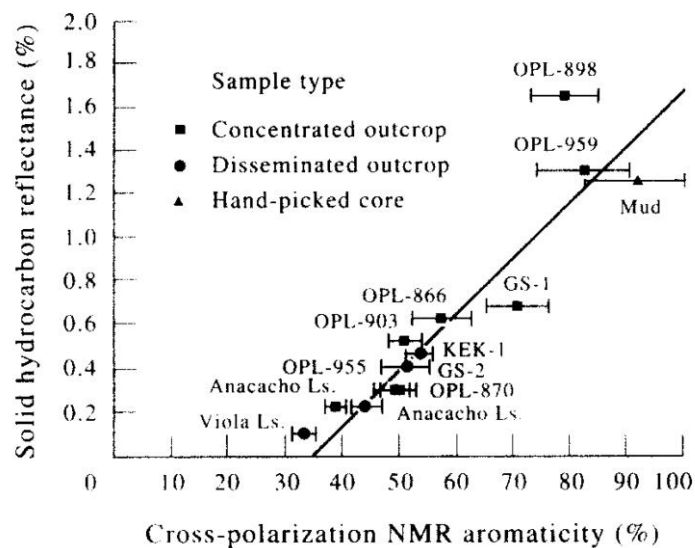
$$R_{vit} = (R_{H.S} + 0.2443) / 1.0495$$

Observando las variaciones existentes entre las distintas ecuaciones propuestas por los autores mencionados anteriormente, se puede concluir que no existe una correlación fiable entre las reflectancias del H.S y de la vitrinita; y que esta depende del tipo de litología, de la madurez de las cuencas y del tipo de kerógeno inicial tanto de los H.S como de las rocas. Es por esto que se sugiere una correlación de estos parámetros para cada cuenca en donde se encuentren hospedados H.S.

A diferencia de los otros componentes de la materia orgánica en las rocas sedimentarias, como vitrinita, conodontos, esporinitas, etc. su uso como indicador de madurez termal en una amplia variedad de rocas sedimentarias depende principalmente de la capacidad del sistema petrolífero para general hidrocarburos más que de la evolución de las plantas y organismos en el tiempo geológico (Landis & Castaño, 1995).

La reflectancia de los H.S se correlaciona fuertemente con la aromaticidad y reflectancia de la vitrinita. Las muestras más aromáticas son pirobitúmenes (aromaticidad > 50%) (Landis & Castaño, 1995) (**FIGURA 89**)

FIGURA 89. Grafica que muestra la correlación que existe entre la aromaticidad y la reflectancia de los H.S.



Fuente. Landis & Castaño, 1995.

Características Petrográficas. En luz transmitida los H.S presentan distintas coloraciones. La ozocerita en muchos casos se observa incolora, las asphaltitas en cambio presentan colores marrones rojizos, y la cata impsonita se muestra opaca. Bajo luz reflejada (con y sin inmersión en aceite) los H.S se presentan de color gris oscuro similares a la vitrinita. La ozocerita muestra una reflectancia interior amarilla, mientras que la epi-impsonita exhibe un gris claro y la cata-impsonita un blanco amarillento mostrándose así una variación en la reflectividad a medida que aumenta el rango al igual que el valor de la reflectancia medida (Jacob, 1989) (Ver **FIGURA 90**)

La fluorescencia en este tipo de sustancias es una propiedad importante. Ésta es intensa y de color verde-amarillento en la ozocerita, pasando a una intensidad moderada en las asphaltitas y completamente nula en la en las meso y cata Impsonitas (Ver **FIGURA 90**) (Jacob, 1989).

FIGURA 90. Tabla donde se observan los valores de parámetros petrográficos como la reflectancia del H.S y la fluorescencia.

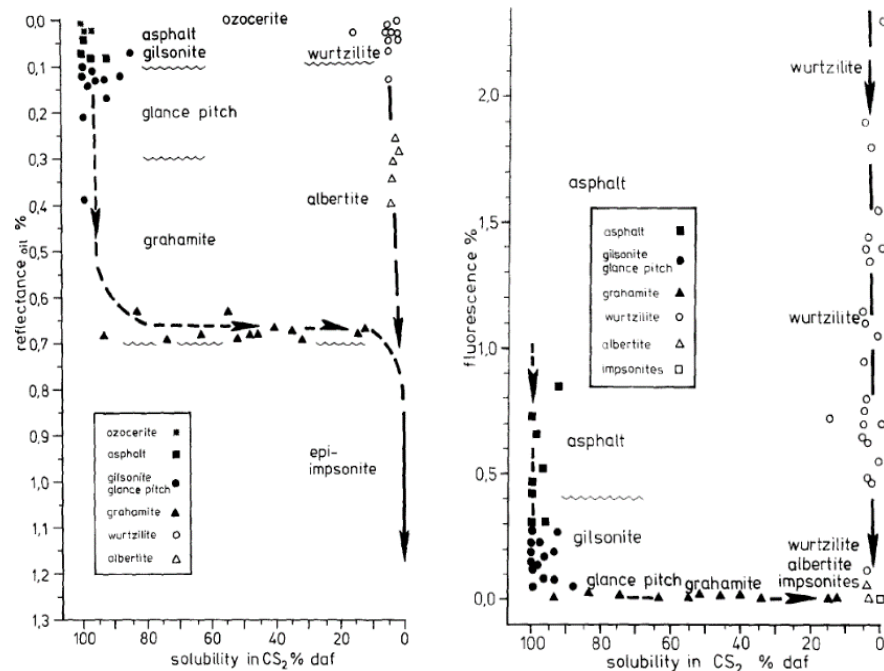
	Random reflectance % (oil)	Fluorescence (special, masked uranyl glass standard= 1%)
Ozocerite	< 0.01-ca. 0.02	ca. 9.0 -> 50
Wurtzilite	< 0.01-ca. 0.1	ca. 0.1 -> 2.0
Albertite	ca. 0.1 -ca. 0.7	≤ 0.1
Asphalt	ca. 0.02-ca. 0.07	ca. 0.4 -> 4.0
Gilsonite	ca. 0.07-ca. 0.11	ca. 0.05-ca. 0.4
Glance pitch	ca. 0.11-ca. 0.3	ca. 0.05-ca. 0.2
Grahamite	ca. 0.3-ca. 0.7	≤ 0.05
Epi-impsonite	ca. 0.7-2.0	≤ 0.02
Meso-impsonite	2.0-3.5	< 0.01
Cata-impsonite	3.5-ca. 10	< 0.01

Fuente. Jacob, 1989.

Según Jacob, 1989 la ozocerita, el asfalto, gilsonita, glance pitch, grahamita, wurtzilite y albertita son en general isotrópicas ópticamente. Sin embargo las imponitas pueden ser ópticamente isotrópicas o anisotrópicas. La relación entre la isotropía y el grado de metamorfismo no fue clara para el estudio presentado por Jacob, 1989.

La solubilidad en solventes orgánicos, especialmente en disulfuro de carbono es un parámetro esencial para diferenciar entre varios tipos de HS. Los asfaltos y asfaltitas son casi 100% solubles, mientras que la wurtzilite, albertita e imponitas son casi 100% insolubles. Es así como las asfaltitas por un lado y la wurtzilite y albertita por otro a pesar de que comparten la misma reflectancia y fluorescencia son dos tipos diferentes de H.S (Jacob, 1989) (Ver **FIGURA 91**)

FIGURA 91. Clasificación de los H.S respecto a la reflectancia y la fluorescencia.

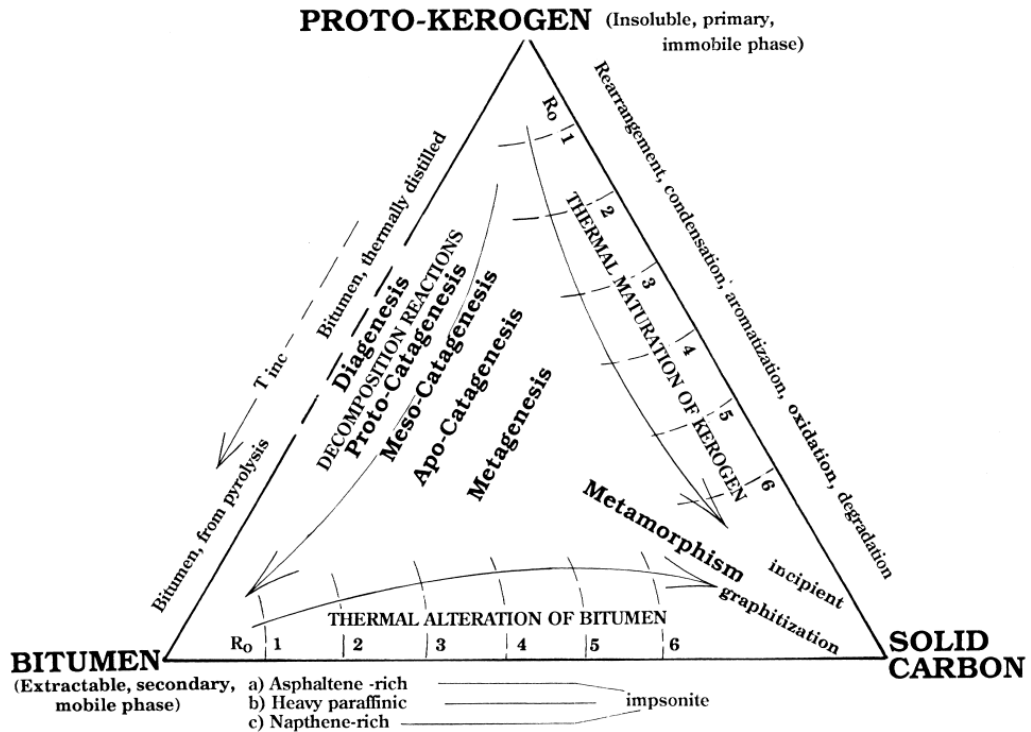


Fuente. Jacob, 1989.

4.3.6 Hidrocarburos Sólidos Asociados a Yacimientos Minerales. Las sustancias carbonosas están íntimamente relacionados ya sea de forma directa o indirecta a la génesis de muchos tipos de depósitos minerales. Ejemplos de este fenómeno incluyen la acumulación de metales en organismos vivos, carbones, black shales, petróleo e hidrocarburos sólidos. Los materiales carbonosos tienden a interactuar con los metales debido a sus inherentes características reductoras. Desde el kerógeno pasando por la evolución continúa del crudo a hidrocarburos sólidos, siendo el bitumen el más importante en formación de depósitos. Los depósitos más comunes a los que se encuentran asociados son los tipo Misisipi Valley (Pb-Zn), uraníferos y precipitaciones de oro (Witwatersrand, Sur África). Típicamente existe un aumento en la concentración de las moléculas organometálicas y complejos a partir del crudo hasta los hidrocarburos sólidos. Asimismo como se menciona en Parnell *et al*, 1994, estos enriquecimientos en elementos puede llevar a la precipitación de fases minerales antigénicas dentro del H.S. donde los constituyentes son transportados en fases acuosas (salmueras) acompañadas de bitumen. Por tanto el entendimiento de su génesis y evolución se considera importante en la búsqueda y exploración de ciertos tipos de depósitos minerales, en los cuales juega un papel importante, como agente reductor principalmente (Mossman, 1999).

En la **FIGURA 92**, se puede apreciar la relación y clasificación de las diferentes sustancias orgánicas (kerógeno, bitumen, carbono sólido) que juegan un papel importante en la génesis de depósitos minerales. Nótese los diferentes procesos que pueden ocurrir para llegar de un tipo de sustancia a la otra y como la temperatura se considera el factor más importante en el control de su evolución.

FIGURA 92. Diagrama ternario que muestra la relación entre las principales sustancias carbonosas.



Fuente. Mossman, 1999.

Los bitúmenes de origen diagenético tienen poca oportunidad de interactuar con metales, pero contienen elementos organofílicos (particularmente V, Ni) heredados de la roca fuente. Similarmente, los bitúmenes que representan destilados alrededor de cuerpo ígneos pueden ser formados muy rápido como para interactuar con metales. Por el contrario, residuos de petróleo (pirobitumen) y de origen hidrotermal son más probables de haber estado sujetos a interacciones fluido – fluido o fluido – roca lo cual les permite tomar, transportar y/o precipitar los metales a través de los componentes orgánicos. Los H.S asociados con depósitos radioactivos pueden tener una química muy exótica. Existen algunos ejemplos de H.S en pegmatitas donde estas han removilizado y acumulado en su estructura REE (Parnell, 1993).

4.3.7. Hidrocarburos Sólidos en el Mundo. Diques de H.S ocurren a gran escala en muchas partes del mundo y aun son explotados en diferentes países incluidos China, Albania Argentina y Estados Unidos. Las más conocidas y mejor documentados son las de Norte América que incluye los depósitos de gilsonita de la cuenca Uinta en Utah, los depósitos de grahamita de Oklahoma y los depósitos de albertita en New Brunswick. Sin embargo, posiblemente los más grandes depósitos en forma de diques en el mundo son los de la cuenca Neuquén en el sur oeste de Argentina (Parnell & Carey, 1995). A nivel mundial se adelantan investigaciones sobre su papel en los yacimientos no convencionales tipo gas shale sirviendo principalmente como reservorio debido al desarrollo porosidad secundaria con el aumento de la madurez termal (Cardott *et al*, 2013) (Bernard *et al*, 2012) (Ver **TABLA 10**).

TABLA 10. Principales yacimientos de H.S en el mundo.

PAIS	TIPO DE HIDROCARBURO SÓLIDO	FORMA DE EMPLAZAMIENTO
Argentina	Impsonita, Gilsonita	Diques
Uinta (E.U)	Gilsonita	Diques
China	Pirobitumen	Reservorio de bitumen sólido
Egipto	Grahamita	Reservorio de bitumen sólido
Oklahoma (E.U)	Grahamita	Diques
Canada	Albertita, pirobitumen	Reservorio de bitumen sólido
Omán	Grahamita	Reservorio de bitumen sólido
Turquia	Asfaltitas	Diques
Chile	Pirobitumen	Disperso
Cuba	Grahamita	Diques
Rusia	Shungita	Diques
Colombia	Impsonita, Asfaltitas	Diques, reservorio de bitumen sólido

4.3.8 Hidrocarburos Sólidos en Colombia. Un reporte elaborado por (Quintero y Wokitel, 1957) para Ingeominas, señala la presencia de asfalto sólido en el municipio de Vélez, vereda el Gualilo; al cual le realizaron análisis proximales y elementales de carbono, hidrogeno, oxigeno, azufre y nitrógeno.

(Bonilla y Fajardo, 1978) Intentaron caracterizar física y químicamente una variedad de muestras de bitumen sólido del norte y sur de Santander, con el fin de evaluar el posible aprovechamiento de los productos de destilación y residuos; para lo cual llevaron a cabo análisis proximales, resonancia magnética nuclear, espectroscopía infrarroja, experiencias de pirólisis para la separación de fracciones de hidrocarburo, cromatografía de gases, análisis de vanadio en cenizas. Dentro de las utilidades propuestas, se encuentra el uso como combustible para la cocción del ladrillo. Además de acuerdo a los resultados obtenidos se plantea el aprovechamiento del vanadio presente en algunas de las muestras. Asimismo Los autores exponen en su trabajo diferentes regiones en el país donde se puede encontrar este tipo de material o similar: Puerto Olaya, sobre la carretera Tunja-Barbosa; en la región del Gualilo, Municipio de Jordán (Santander); en el río Amayá, jurisdicción de Chaparral (Tolima); en Villeta (Cundinamarca); en los Llanos Orientales; en San Vicente del Chucurí y en las minas, que en el presente estudio se analizan y que cobijan: Paloblanco, el Espejo, Albania en la parte sur de Santander, además de las minas de San Gil y la Azufrada en la quebrada la Sorda, municipio de Lebrija.

(Chavarro y Gómez, 1980) Efectuaron un estudio de mezclas asfálticas para pavimentos utilizando asfaltitas de la Renta y la Azufrada, municipio de Lebrija (Santander). Análisis proximales para las muestras de las dos zonas se llevaron a cabo.

(Barrera y Blanco, 1989) Realizaron una caracterización físico-química de bitumen sólido y semifluido de la vereda la Tigra, municipio de Rionegro (Santander) y evaluaron su factibilidad para algunas aplicaciones industriales. Para los análisis físicos se realizaron pruebas de: solubilidad, gravedad específica, ductilidad, punto de ablandamiento, penetración. En los análisis químicos aplicaron un método de solubilidad diferencial, por medio del cual separaron 5 fracciones de los hidrocarburos. En el trabajo antes mencionado, sugieren dos aplicaciones

principales para el asfalto sólido (Gilsonita): como mezcla para pavimentos, y preparación de barniz negro.

(Barrera y Vargas, 1990) desarrollaron una serie de estudios con el fin de caracterizar físico químicamente el Asfalto natural de las Pavas Caquetá y su factibilidad de usos industriales. En este trabajo los autores indican varios puntos de afloramiento y/o manifestaciones de asfalto natural sólido y semifluido en Colombia según los Departamentos: Santander (Rionegro, Lebrija, San Vicente, Puerto Wilches y Vélez); Boyacá (Tuta, Pesca, Tópaga, Corrales, Paipa, Sogamoso y Rondón); Cundinamarca (Machetá, La Palma y Yacopí); Tolima (Chaparral, Piedras, Armero, Lérída, Ataco y Suarez); Caquetá (San José, Belén, Florencia, Puerto Rico, La Esmeralda, Montañita, Las Pavas, Los Morros, Río Sarabando, Morelia, San Antonio, Maracaibo, Santuario, San Pedro, Bolivia). En el marco de los análisis físicos se realizaron pruebas granulométricas, gravedad específica, peso volumétrico, punto de ablandamiento, ductilidad y penetración; dentro de los químicos se encuentran pruebas de solubilidad diferencial y espectroscopía infrarroja.

(Retamozo y Villabona, 1997) estudiaron los asfaltos naturales de Pesca Boyacá, para el mejoramiento de capas de pavimento, aplicando principalmente ensayos geomecánicos y pruebas físicas para mezclas asfálticas (Ver **TABLA 11**).

En la actualidad se ha vuelto a retomar el tema, pero con enfoques más relacionados a la industria del petróleo y a los yacimientos no convencionales. Es así como (Márquez *et al*, 2013) presentan un resumen en el XV Congreso Colombiano del Petróleo sobre una investigación realizada con el fin de evaluar el impacto del bitumen sólido, en la secuencia cretácica del Valle Medio, enfocada a los yacimientos tipo shale gas. Para lo cual aplicaron una gran variedad de análisis geoquímicos entre los que se destaca: (TOC, Pirólisis, Petrografía Orgánica, GC, GC-MS-Biomarcadores y análisis de contenido de gas total) además de SEM. Los

resultados dan cuenta del gran potencial que tienen los hidrocarburos sólidos como reservorios en yacimiento.

No obstante en Colombia el estudio de los hidrocarburos sólidos y la difusión de esta información es poco conocida lo que sugiere que otro tipo de ocurrencias tales como rezumaderos, tar sands, e incluso carbones pueden dar a equivocaciones y confusiones (Acevedo et al, 2008). Lo anteriormente expuesto se evidencia en los trabajos de (Quintero y Wokittel, 1957) (Ingeominas, 1996) en la zona de Vélez, Santander. A pesar de esto el presente proyecto expone parte del gran potencial tanto para usos industriales como en la exploración y prospección de nuevas áreas. De acuerdo con algunos reportes el interés por este material en las cuencas colombianas ha resurgido hasta hace muy poco tiempo por parte de la industria debido en gran parte a la búsqueda de nuevas fuentes de energía (Bright, 2011) y sus potenciales aplicaciones entre las que destaca su adición en lodos de perforación.

Actualmente el ICP adelanta un proyecto sobre la manera en que la presencia de “bitumen sólido” afecta los reservorios ricos en materia orgánica tipo shale gas, para lo cual se hace indispensable una caracterización de los H.S en las distintas cuencas (Márquez *et al*, 2013). La información de ocurrencia de H.S durante perforación de pozos es escasa al igual que la documentación de estudios geológicos relacionados con su génesis en cuencas colombianas (Acevedo *et al*, 2008). A pesar de ello los H.S han sido reportados como factores de riesgo desde el punto de vista mecánico durante la perforación de un pozo, causando taponamientos, pérdidas de lodo y finalmente el cierre o cambio en la dirección del mismo (Acevedo *et al*, 2008). De allí la importancia de su caracterización y entendimiento de su génesis.

TABLA 11. Departamentos con ocurrencias de asfalto natural en Colombia.

DEPARTAMENTO	MUNICIPIO
BOYACÁ	Corrales, Tópaga, Sogamoso, Paipa, Pesca, Boyacá, Rondón.
CUNDINAMARCA	Macheta y Guaduas
META	Villavicencio
CALDAS	Victoria, Silvina, Inza
SANTANDER	Vélez, Barrancabermeja, Puerto Wilches, Rio Negro
NORTE DE SANTANDER	Cúcuta
TOLIMA	Armero, Lérída, Chaparral Y Ataco
ANTIOQUIA	Buchado
CHOCO	Tado, Condoto, Bagado y Baudó
CAQUETA	Suarez, Puerto Rico, Florencia, Bélen y San José

Fuente. Retamozo y Villabona, 1997

4.3.9 Aplicaciones. Los hidrocarburos sólidos pueden ocurrir de diferentes formas como: diques, fracturas, poros y dispersos (Ver Sección 5.3.4). De acuerdo con esto existen diferentes aplicaciones. En particular, el asfalto (variedad más inmadura de los H.S) se utiliza en la pavimentación de carreteras y como impermeabilizante. Petróleo y coque de petróleo se pueden obtener de ozoquerita y asfaltitas mediante procesos de pirolización. Por otro lado la variedad Impsonita fue temporalmente extraída como carbón debido a sus propiedades térmicas similares. Además se puede obtener Vanadio a partir de las cenizas de algunas impsionitas para su uso en aleaciones de acero (Jacob, 1989).

Los H.S pueden ser usados como indicadores en la prospección de petróleo o gas. Es así como la presencia particularmente de impsionitas sugieren que un potencial de crudo no debería ser esperado sin embargo grandes acumulaciones de gas o condensado podrían ser halladas si las trampas apropiadas se formaron sincrónicamente con la generación (Jacob, 1989).

A continuación se detallan los principales usos de los H.S respecto a cada área de la industria (Ver **TABLA 12**):

Pozos Petrolíferos

Se usa como aditivo para la correcta cementación de pozos profundos de petróleo y gas, para evitar pérdidas de circulación, mientras que al mismo tiempo se aliviana la mezcla de cemento y su escurrimiento en formaciones de alta porosidad.

Pinturas Y Barnices

Es un excelente aditivo en pinturas aplicado como revestimiento protector para embarcaciones marinas, equipos y maquinarias industriales, chasis de automotores (aumenta la resistencia al calor), piletones para ataque químico de minerales en plantas de concentración, etc.

Tintas Graficas

Es empleada en la elaboración de tintas para litografía, fotograbado, rotograbado e impresión de textos y nuevas tintas. Fundamentalmente, abarata costos con respecto a las películas formadas por otras resinas de hidrocarburos. Brinda a las tintas bajo desgaste, alto brillo y alta adhesión.

Adhesivos Y Epoxis

Como resina natural tiene una amplia compactibilidad con los elastómetros y obviamente con otras resinas, proporcionando alta resistencia al corte y al descascaramiento.

Producto Para La Construcción

Se combina con fibras o partículas de madera a manera de ligante para la fabricación de chapas o placas de alta resistencia para viviendas y edificios comerciales.

Fundición

Es usada como un aditivo junto al carbón en las arenas de moldeo metalúrgicas. Su volatilidad y su poder reductor produce una película ideal entre el líquido metálico y la arena del molde disminuyendo las posibilidades de defectos en piezas fundidas.

Pavimentos Viales

La incorporación de la asfaltita al ligante asfáltico convencional, del tipo comúnmente empleado en mezclas asfálticas en caliente para pavimentación de calles y rutas, produce importantes mejoras de sus propiedades. Produce un considerable aumento de la viscosidad del ligante modificado a altas temperaturas, sin que se vean afectadas sus propiedades a bajas temperaturas. Disminuye el ahuellamiento.

Usos en Colombia

La escasa difusión de información sobre el bitumen sólido y su poco conocimiento sugieren que otro tipo de ocurrencias asfálticas como *Tar Sands*, y Rezumaderos de petróleo entre otros poco conocidos, pueden dar a equivocaciones o confusiones al momento de relacionarlas con éste tipo de material, el cual posee unas propiedades y aplicaciones distintas (Acevedo et al, 2008).

El uso de este material bituminoso en Colombia, ha sido principalmente como agregado para mezclas asfálticas y en algunos casos como combustible. La poca información existente parece indicar que aún no se tienen presentes la gran variedad de aplicaciones del bitumen sólido que se podrían implementar en numerosos proyectos del país. Una de las grandes limitaciones de este material son sus escasas reservas a falta de estudios exploratorios y la poca información sobre su origen y relación con las rocas generadoras de las distintas cuencas

sedimentarias, sin embargo regiones como la zona Sur o norte dan cuenta de su potencial.

En Colombia los asfaltos naturales se conocen hace más de medio siglo cuando en 1928 el geólogo Emil Grosse, realizó el que se considera el primer estudio en una zona de Boyacá, desde entonces estos yacimientos se han explotado de manera artesanal o con muy poca tecnología. Sin embargo en los últimos años se han realizado numerosos estudios entre los que se destacan tesis de pregrado, con el fin de evaluar la factibilidad en usos industriales. A pesar de estos esfuerzos es poco lo que se sabe sobre sus aplicaciones en Colombia, no obstante en el mundo se conocen un buen número de aplicaciones entre las que se destaca, el uso de éste como aditivo para lodos de perforación, en el control de estabilidad de un pozo, asimismo debido a que es un material hidrofóbico también se utiliza en la industria de los impermeabilizantes, también en las siderúrgicas combinada junto con otros materiales en los hornos, y como ingrediente principal en tintas y pinturas.

TABLA 12. Aplicaciones en la industria de las principales variedades de H.S.

Variedad de Bitumen Natural	Mezclas Asfálticas	Combustible	Impermeabilizantes	Vanadio	Lodos de Perforación	Alto Horno	Pintura, Barnices y Tintas	Prospección de HC (oil/gas)
Asfalto	x	x	x	-	-	-	x	x
Asfaltitas	x	x	x	-	x	-	x	x
Impsonitas	N.E*	x	N.E	x	N.E	x	N.E	x

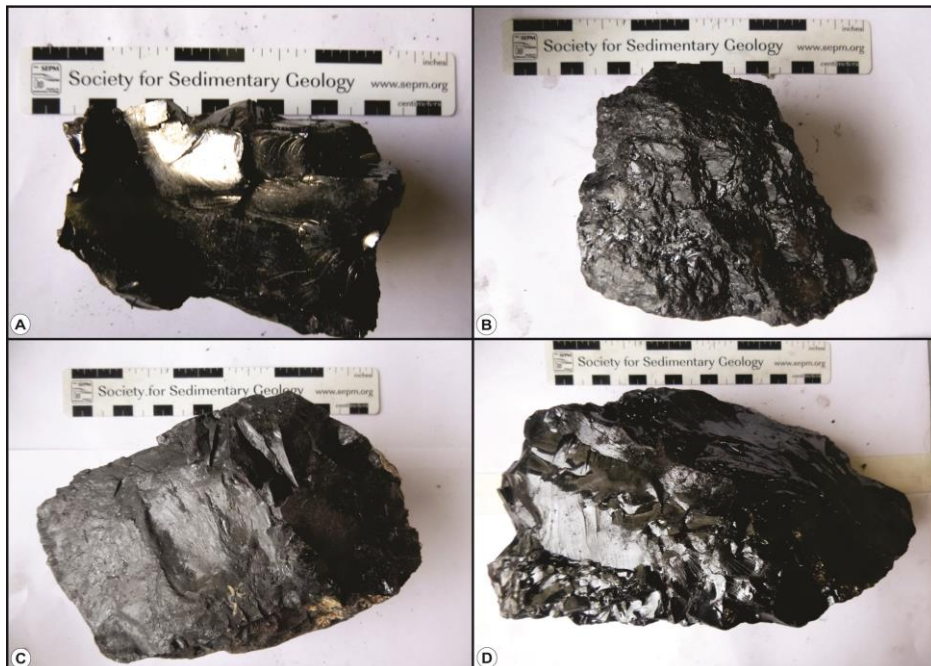
*N.E = No Estudiado

5. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS H.S

Análisis físicos y químicos básicos fueron aplicados a un total de 12 muestras de H.S y una muestra de carbón; todas colectadas durante la etapa de campo del presente proyecto en distintas formaciones geológicas y zonas. Para el anterior propósito fueron seleccionadas las mejores muestras y más representativas, teniendo en cuenta la pureza, grado de contaminación y alteración por meteorización. La muestra JM-25-04 correspondiente a un carbón fue incluida dentro de los análisis, ya que en un principio se dudaba de su procedencia y origen debido a que posee algunas características similares con los H.S las cuales pueden ser comparadas **FIGURA 93 (C)**.

FIGURA 93. Muestras macroscópicas de H.S representativas de las distintas zonas de muestreo: **A)** H.S típico de la zona sur característico por su brillo y mayor dureza (MoH.S) en comparación con el resto. **B)** H.S colectado en la zona norte con características morfológicas (planos desarrollados al partirse) distintas a la variedad (D) muy probablemente corresponde a la variedad de asfaltita: Grahamita. **C)** Fragmento de carbón bituminoso colectado en la zona centro proveniente de la fm. Umir. **D)** H.S representativo de la zona norte con morfología diferente (mayor desarrollo de fractura concoidea) a la muestra (B) posiblemente corresponde a la variedad de asfaltita: Gilsonita.



Por otro lado, los H.S de la zona centro debido a su tamaño milimétrico y a que se encontraban haciendo parte de la roca (insitu: migrado dentro de la misma roca generadora) no fueron tenidos en cuenta para la mayoría de los análisis; ya que su separación de la fracción de materia mineral sin alterar sus propiedades es una tarea dispendiosa. No fue posible obtener un fragmento de muestra pura. Para referencias fotográficas de esta variedad de H.S dirigirse a la sección fase de campo-zona centro del presente trabajo.

5.1.1 Propiedades físicas

Temperatura de Ablandamiento. Fue calculada para tres muestras representativas de las diferentes zonas, usando un horno de alta temperatura con rampa de calentamiento. La primera experiencia se realizó para la muestra JM-26-01 usando una tasa de calentamiento de 5°C/min y revisando constantemente (cada 10°C) cambios en la plasticidad. El primer ablandamiento se detectó a los 130°C. A los 140°C se hace más generalizado en la totalidad de la muestra y se confirma que la muestra efectivamente se ha ablandado.

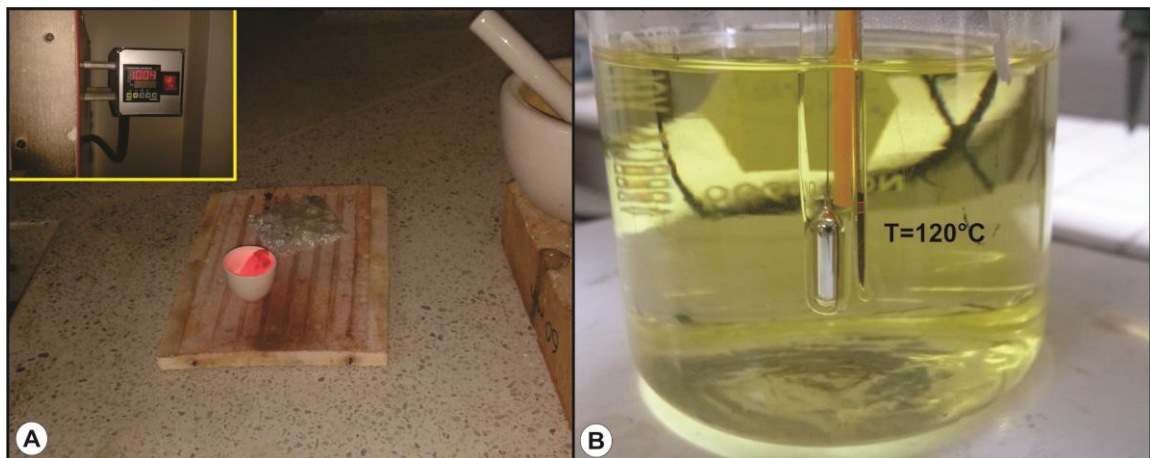
Una segunda experiencia se realizó con la misma tasa de calentamiento 5°C/min para la muestra JM-26-03, dando como resultado una temperatura de ablandamiento entre 190°C y 200°C.

Para las anteriores muestras una vez retornaban a la temperatura ambiente (25°C), éstas recuperaban sus propiedades y volvían a su estado natural sólido.

Finalmente se aplicó a la muestra JM-03-01 representativa de la zona sur, para la cual se usó una tasa de calentamiento ligeramente superior 10°C/min, ya que se sospechaba que su punto de ablandamiento sería superior al resto. Sin embargo la muestra superó los 1.000°C **FIGURA 94 (A)** y no presente ningún cambio en su plasticidad, es decir no se ablandó. En este punto se detiene la experiencia y se concluye que la muestra no tiene punto de ablandamiento. Se destaca que a estas elevadas temperaturas el fragmento se tornó incandescente y de color rojizo,

análogo a la combustión del carbón **FIGURA 94 (A)**. Otro experimento realizado con la misma muestra (JM-03-01) esta vez usando una placa de calentamiento e inmersión en aceite de un capilar, arrojó un resultado discutible. Para este montaje se usó una cantidad mínima de muestra previamente molturada, la cual mostró un cambio significativo a los 120°C separándose en dos segmentos la muestra ver **FIGURA 94 (B)**. Esa temperatura se registró como el punto de ablandamiento no obstante contrasta con la calculada para la muestra sin macerar y quizá se deba a cambios en las propiedades estructurales de acuerdo al tamaño de las partículas, sin embargo esto no es concluyente del todo. Un posible error asociado a la medición por inmersión en aceite es que el cambio observado no corresponda realmente al ablandamiento sino a la expulsión de volátiles. Por último se deja planteada la pregunta acerca de sí las propiedades de este material pueden cambiar de acuerdo al tamaño de las partículas de la muestra y estos a su vez corresponden a cambios en la estructura molecular producto del molturado.

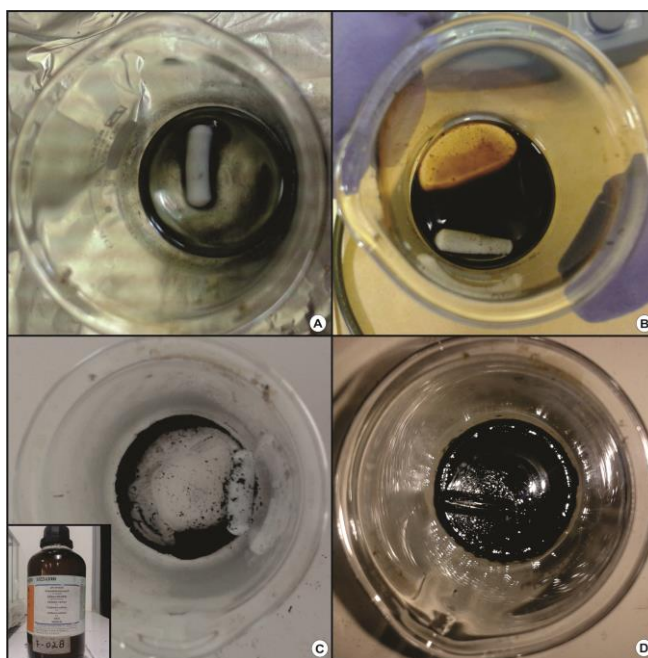
FIGURA 94. Observaciones importantes durante el ensayo de ablandamiento. **A)** Muestra de H.S de la zona sur incandescente después de superar los 1.000°C sin mostrar signos de ablandamiento, corresponde a un material de difícil ignición. **B)** Ensayo realizado en inmersión de aceite para una muestra de la zona sur previamente molturada, donde se calcula una temperatura de ablandamiento de 120°C. Nótese la separación de la muestra en el capilar.



Solubilidad de los Hidrocarburos Sólidos. Se realizó a 4 muestras representativas de la zona norte y sur usando una cantidad mínima de H.S (0,11 g) y disolviéndola en unos cuantos mililitros de disulfuro de carbono (CS₂) en un vaso de precipitado. Posteriormente se agitaba la mezcla por 30 minutos y se finalizaba evaporándola en una placa de calentamiento. La obtención de resultados cuantitativos no fue posible, sin embargo se describen los fenómenos observados. Las muestras JM-26-03 y JM-26-01 del área norte se disuelven de manera inmediata y casi en su totalidad en CS₂; lo anterior se evidencia en el cambio de coloración del reactivo al mezclarse con la muestra convirtiéndose en una disolución marrón oscura de mayor consistencia (viscosidad) que la del propio CS₂. Tampoco se evidencian partículas sólidas del H.S antes ni después del calentamiento y evaporación del reactivo con parte de la fracción de H.C disuelta, ocurriendo homogenización de las partículas sólidas; en el fondo del vaso de precipitado queda una sustancia negra muy viscosa **FIGURA 95 (D)**. Debido a lo anterior y a la homogeneidad de la mezcla, se deduce un porcentaje de disolución mayor al 90%, coherente con lo propuesto por algunos autores para muestras de la zona (Barrera y Blanco, 1989); (Méndez y Núñez, 2008); (Bright, 2011).

Las muestras de H.S del área sur JM-03-01 y JM-10-01 no reaccionaron al mezclarse con CS₂; las partículas diminutas se podían observar incluso después de una hora de agitación **FIGURA 95 (A)**. Asimismo la coloración del CS₂ no cambió **FIGURA 95 (A)**. La muestra por el contrario parecía aglomerarse pero no mezclarse con el disolvente; Incluso después del calentamiento en la placa a más de 100°C y de la evaporación del disolvente, aun se podían identificar las partículas sólidas iniciales **FIGURA 95 (C)**. De esta manera se concluye que esta variedad es insoluble en esta sustancia.

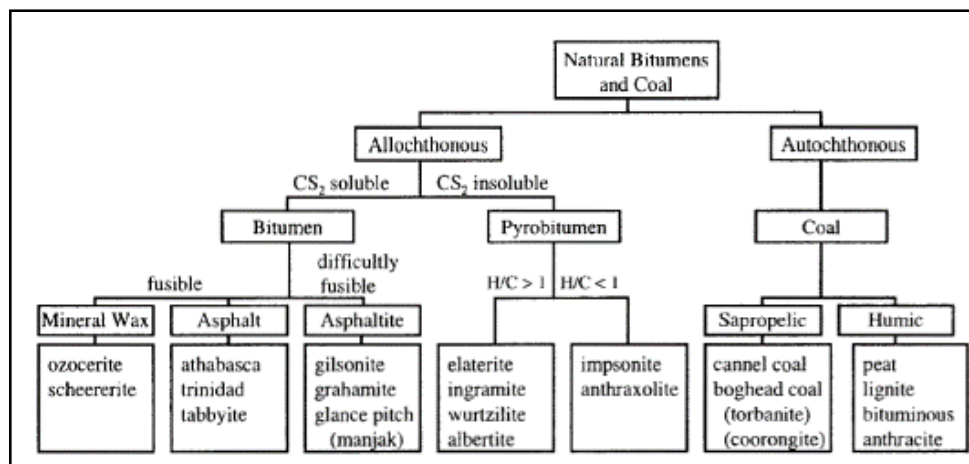
FIGURA 95. Imágenes de las prueba de solubilidad en CS₂ realizada a los H.S. **A)** Muestra de la zona sur mezclada CS₂, donde se aprecia la insolubilidad de la misma formando aglomerados entre las partículas; el disolvente mantiene su transparencia original. **B)** Solubilidad mayor al 90% en una muestra de H.S de la zona norte usando CS₂. **C)** Resultado de la evaporación del reactivo, donde se observa que las partículas de H.S del sur no se disolvieron. (Imagen del disolvente usado para las pruebas) **D)** Etapa final después de la volatilización del CS₂ y parte de las fracciones de H.C disueltas en una muestra de H.S del norte, donde se observa un residuo final negro y viscoso de aspecto similar al asfalto.



La utilización de disulfuro de carbono como agente reactivo en la disolución de H.S se hace con el objetivo de poder comparar con esquemas de clasificación como el propuesto por (Abraham, 1960) y debido a que es una de las sustancias más utilizadas en este tipo de propósitos especialmente aplicada a bitúmenes naturales (Hunt, 1979); (Cornelius, 1987). Los anteriores autores muestran en sus respectivos esquemas de clasificación de bitúmenes naturales dos grandes grupos: los insolubles en CS₂ a los que denominan “pirobitúmenes” y el grupo de los solubles donde se encuentran las asfaltitas, el asfalto y las ceras o parafinas sólidas. A grandes rasgos esta clasificación permite proponer a los H.S del sur dentro del

grupo de los pirobitúmenes; además un análisis elemental posterior tomado del análisis EDS y comparando los datos carbono e hidrogeno (Quintero y Wokittel, 1957) con relaciones $H/C < 1$, indican una variedad de pirobitúmen tipo: Impsonita o anthraxolita. Los cuales se encuentran ampliamente documentados en la literatura tratándose de H.S con alto grado de madurez termal y propiedades muy particulares (Ver **FIGURA 96**).

FIGURA 96. Clasificación de bitúmenes naturales y carbones tomado de (Hunt, 1979).



Fuente. Hunt, 1979 en Quick, 1998.

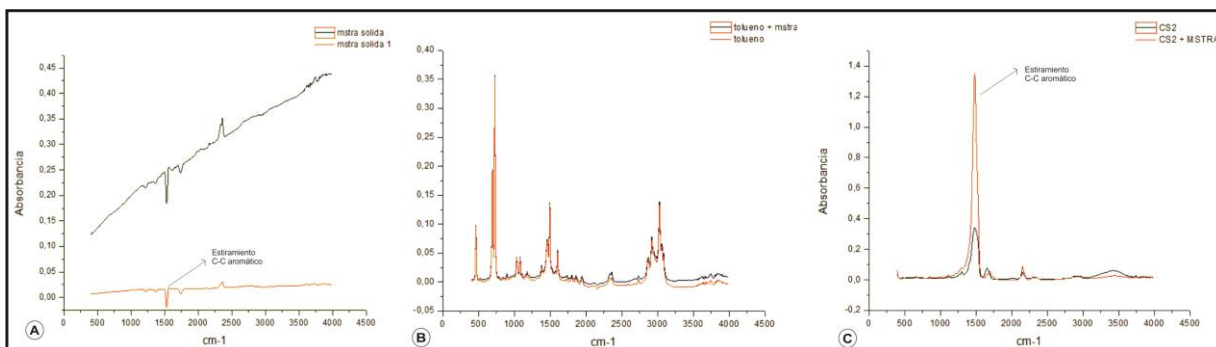
Debido a las particulares propiedades de los H.S del sur se realizaron otras pruebas de disolución esta vez usando diferentes reactivos e incluyendo al CS₂ con el objetivo de encontrar una sustancia que pudiera disolver este tipo de material (muestra JM-10-01).

Para estos ensayos se utilizó n-heptano, cloroformo, tolueno, y CS₂, con la particularidad de que se adoptó una técnica espectroscópica como el FTIR con el fin de detectar los más sutiles cambios en la solubilidad del compuesto. Los datos fueron procesados con el Software (Origin Pro 8 by Originlab). En primera instancia se medía el disolvente orgánico puro (sin muestra), posteriormente se le adicionaba la muestra de H.S macerada y se dejaba agitando hasta por 24 horas, luego se procedía a medir nuevamente y se comparaban los espectros. Los parámetros de

adquisición de los espectros IR fueron: 32 scan, velocidad del interferómetro de 2.2 Hz, con una resolución de 8.

Los resultados permiten concluir que esta variedad no es soluble en n-heptano, tampoco en cloroformo; por el contrario en tolueno se disuelve en “apariencia” sin embargo la diferencia entre el espectro IR del tolueno puro y del tolueno con muestra indica que el porcentaje de disolución es muy bajo y despreciable **FIGURA 97 (B)**. Como algo adicional las partículas tienden a aglomerarse en el disolvente pero no se mezclan con este. Mientras que aplicando CS₂ al H.S no hay diferencias significativas entre el espectro IR del CS₂ solo y el del CS₂ con muestra, pero se intensifica la banda de 1500-1550cm⁻¹, indicando que la muestra se disolvió parcialmente y en un bajo porcentaje en este solvente **FIGURA 97 (C)**. Asimismo presenta el grupo correspondiente a esta banda que es el estiramiento (C=C) aromático originado probablemente por anillos bencénicos. Un espectro FTIR tomado a la muestra sola confirma este mismo estiramiento (C=C) en la banda 1.500-1.550 cm⁻¹ **FIGURA 97 (A)** y parece no presentar ningún otro grupo funcional.

FIGURA 97. Espectros IR de las disoluciones y muestra pura de la zona sur. **A)** Espectro de una muestra de H.S de la zona sur JM-10-01, donde se aprecia el estiramiento C=C aromático en la banda 1.500 – 1.550 cm⁻¹ de baja intensidad. **B)** Comparación del espectro IR del tolueno puro y mezclado con una muestra de H.S del sur. Las diferencias entre espectros no son significativas en términos de disolución. **C)** Espectros IR comparados del CS₂ puro y adicionado a una muestra de H.S del sur. Se observa una intensificación de la banda 1.500 – 1.550 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento C=C aromático. Se podría decir entonces que ocurrió una disolución de policíclicos aromáticos parcial pero en muy bajo porcentaje.



Llama la atención que las fracciones pesadas de los hidrocarburos tipo N, S, O (Resinas), son solubles en n-heptano, mientras que la muestra JM-03-01, no solubiliza en esta sustancia. Por otro lado la fracción de asfaltenos (de mayor peso molecular que las resinas) en los crudos es soluble en solvente aromáticos como el tolueno, y también en cloroformo; Pese a esto la muestra en cuestión tampoco se disolvió en ninguno de los anteriores disolventes.

La **TABLA 13** resume las características físicas y propiedades más representativas de los H.S por zonas, donde se destaca particularmente el contraste entre las propiedades de las muestras del sur con las de la zona centro y norte. Se debe tener en cuenta que gran parte de las propiedades al tratarse de sustancias no puras podrían presentar ambigüedades o ligeros cambios en sus valores estándar (e.g. densidad, dureza, solubilidad y temperatura de ablandamiento).

TABLA 13. Propiedades físicas generales de los hidrocarburos sólidos de acuerdo a las zonas de muestreo.

PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS HIDROCARBUROS SÓLIDOS											
Zona	Color	Raya	Pseudo-Habito*	Brillo	Dureza Mohs	Densidad (g/cc)	Fractura	Fragilidad	Olor	Solubilidad en CS ₂	T° de Ablandamiento
(Sur) H.S	Negro	Negra	Masivo**	Muy Reflectivo***	2-3	1,42 - 1,71	Plana-Concoidea	Quebradizo****	Inoloro	Insoluble	No Tiene
(Norte) H.S	Negro	Negra	Masivo	Baja Reflectividad	2	1,06 - 1,11	Concoidea	Muy Quebradizo	Hidrocarburo	>90%	130°C-140°C/190°C-200°C
(Centro) Carbón	Negro	Negra	Laminar	Mate	2-3	1,49	Irregular	Resistente	Inoloro	No practicada	No practicada
(Centro) H.S insitu roca fuente	Negro	Negra	Masivo	Mate	2	No practicada	sub-concoidea	Quebradizo	Hidrocarburo	No practicada	No practicada

* Se habla de pseudo-habito al tratarse de materiales amorfos.

** El H.S del sur es de aspecto masivo sin embargo desarrolla caras planas al fracturarse.

*** En la literatura suele considerarse vítreo y sub-metálico pero el termino reflectivo se ajusta más al fenómeno.

**** En ciertas direcciones el material tiende a quebrarse más fácilmente.

Dos propiedades comunes a todas las muestras incluyendo el carbón son el color y coloración de la raya, el cual es negro para ambos casos, por lo cual no se consideran parámetros distintivos, ya que muchos otros materiales también los poseen especialmente los carbones de diferentes rangos. El color de raya también puede ser marrón para ciertas variedades de H.S (e.g. Gilsonita). Una característica común en los H.S es que suelen presentar una estructura masiva y homogénea a

diferencia de los carbones que suelen presentar bandeamientos o planos de anisotropía diagenéticos formados durante de la depositación y compactación de la materia orgánica.

El brillo en muestra fresca para todas las zonas comúnmente muestra algo de reflectividad (vítreo, metálico, sub-metálico). Sin embargo la muestra de H.S insitu de la zona centro presenta un brillo más opaco que las demás variedades, más bien similar al del carbón colectado en la misma zona.

La dureza (escala de Mohs) de los H.S muestreados varía entre 2 - 3, siendo mucho menor la dureza del grafito (alótropo del carbono) la cual varía entre 1 – 2 y representa un estado de evolución termal mucho más avanzado que el de los H.S. Mientras que la dureza de los carbones se encuentra en rangos similares con los H.S entre 2 – 2.5. Debido esencialmente a la materia mineral y a heterogeneidades estructurales en los carbones la dureza de los mismos se considera relativa y difícil de determinar sin embargo algunos autores han propuesto algunos métodos para calcularla (Macmillan & Rickerby, 1979). Es así como para la antracita se ha determinado una dureza de hasta 2.5 en la escala de Mohs.

De la misma manera, la densidad para los H.S del presente estudio calculada a temperatura ambiente (25°C) es semejante a la de los carbones de diferente rango, que puede ir desde 1.1 hasta 1.8 g/cc (Thomas, 2002). Este solapamiento no permite discernir con base a este criterio entre los dos materiales. El grafito presenta una densidad mucho mayor que el carbón (e.g. antracita) y el mismo H.S (Cata-Imponita) equivalente a un rango entre 2.09 -2.23 g/cc siendo este un material más ordenado en su estructura molecular (cristalino).

En cuanto al punto o temperatura de ablandamiento de lo H.S esta puede llegar hasta los 320°C para la grahamita (Jacob, 1989). No obstante algunas variedades como las imponitas, albertita y wurtzilita no presentan ablandamiento al someterse a altas temperaturas. De manera similar el grafito se considera un material

refractario sin punto de ablandamiento (difícil ignición). Los carbones tampoco poseen una temperatura de ablandamiento establecida, sin embargo algunas variedades (e.g. bituminosos) presentan comportamientos plásticos al calentarse, la escasa habilidad para ablandarse puede estar relacionada con altos contenidos de ceniza o bajos porcentajes de M.V. Esta característica de los H.S del sur podría estar relacionada al tipo de estructuras moleculares (muy aromáticas y condensadas) presentes en la muestra de manera análoga que con los rangos altos del carbón.

Otra material que hace parte de los H.C y que posee características físico-químicas muy similares con algunas variedades de H.S son los asfaltenos una fracción muy pesada (peso molecular) del crudo y por ende de los H.S, que cuando precipita posee color negro o marrón oscuro, es quebradizo o friable, con una densidad aproximada de 1.2 g/cc, infusible (no se ablanda) pero se descomponen frente al calor dejando un residuo carbonoso conocido como coque de petróleo. Además son insolubles en n-alcanos pero solubles en tolueno (Akbarzadeh et al, 2007).

5.1.2 Propiedades Fisicoquímicas por Zonas

Zona Sur. Cabe destacar como rasgo distintivo la gran reflectividad que presentan las muestras del sur, con un brillo que incluso podría considerarse como sub-metálico similar al de un carbón antracítico y con quien además comparte otras propiedades físicas como la dureza, el color y coloración de la raya; Asimismo al partirse tienden a desarrollar una serie de superficies planas que le imparten un aspecto similar al bandeamiento de los carbones acompañadas de fracturas concoideas. Las densidades calculadas para las muestras de H.S parecen estar en el mismo rango que las distintas variedades de carbón. Llegando a valores de 1.8 g/cc en antracitas (Thomas, 2002) y a 1.71 g/cc en los H.S del sur. Al mezclarse con disulfuro de carbono (CS₂) tiende a aglomerarse pero no se disuelve o por lo menos no es observable macroscópicamente. En otros solventes orgánicos como tolueno,

n-heptano y cloroformo esta variedad también es insoluble. Resultados similares son proporcionados por (Márquez *et al*, 2013) para una muestra identificada en un pozo del VMM con similares propiedades físicas y químicas (color, dureza, fractura, brillo, solubilidad, etc.) hospedada en rocas de la misma edad (Cretácico Inferior).

Con respecto a su temperatura de ablandamiento, éste se comportó como un material refractario, incluso cuando se alcanzaron más de 1000°C no mostró signos de ablandamiento; por lo que se concluye que no tiene un punto de ablandamiento, muy probablemente debido a sus características moleculares y estructurales de anillos aromáticos condensados con mínima proporción de alifáticos. El anterior fenómeno también fue reportado por (Jacob, 1989) en varios tipos de H.S como las Impsonitas, Albertita y Wurtzilita usando el método de anillo y bola, y para los cuales determinó que no poseen un punto de ablandamiento. Materiales como el grafito, carbón mineral, coque de petróleo y asfaltenos tienen un comportamiento refractario similar.

Zona Norte. Los H.S de la zona norte por el contrario poseen en muestra fresca un reflectividad mucho menor que los del sur, sin llegar a ser del todo opaca (brillo vítreo?). Su densidad es mucho menor y varía de 1.06 – 1.11 g/cc, valores ligeramente mayores a la densidad del agua y similares a los rangos de los bitúmenes naturales registrados en (Jacob, 1989) para (Asfalto, Gilsonita, Grahamita, Wurtzilita). La mayoría de las características para las muestras de la zona norte, tienen especial coincidencia con las descritas para las Gilsonitas de la cuenca Uinta en USA, recopiladas en el trabajo de (Tripp & Boden, 2012). La propiedad organoléptica que más destaca en este material es su fuerte aroma a petróleo crudo (Oil). En cuanto a la solubilidad de estos en CS₂, parece ser mayor al 90% de acuerdo a las pruebas realizadas. Tal porcentaje de solubilidad es reportado por (Abraham, 1960); (Hunt, 1979), para el grupo de las asfaltitas (Gilsonita, Glance Pitch y Grahamita), el asfalto y una variedad de cera o parafina sólida denominada: ozoquerita.

Un reporte de la empresa Pacific Coal elaborado por (Bright, 2011) para muestreos realizados en la misma zona de estudio (Norte), señalan dos variedades de H.S del grupo de las asphaltitas: Grahamita y Gilsonita para la zona con una solubilidad mayor al 95% en CS₂, lo cual es coherente con nuestros resultados ver (<http://www.pacificcoal.ca/Properties/La-Tigra-Asphaltite/default.aspx>). Para calcular la temperatura de ablandamiento representativa de la zona se tomaron dos muestras, una de ellas JM-26-01 **TABLA 14 (D)** alcanzó tal punto entre los 130°C - 140°C; la cual según la clasificación a partir de propiedades físicas y químicas propuesta por Jacob, 1989 entraría en el rango de la Gilsonita y Glance Pitch. La segunda muestra JM-26-03 **TABLA 14 (B)** espacialmente muy cercana a la anterior pero con características morfológicas distintas al quebrarse, alcanzó su primer registro de ablandamiento en un intervalo entre los 190°C - 200°C; lo que la ubica dentro del campo de la Grahamita.

La caracterización física realizada por (Méndez y Núñez, 2008) para una muestra de asphaltita de la vereda la Tigra “zona norte” por medio de la cual determinan la variedad Gilsonita, tiene gran similitud con las propiedades aquí presentadas para las muestras: JM-26-01; JM-27-01/02 y JM-28-01/02.

Una clasificación propuesta por (Quick, 1998) modificada de (Abraham, 1960) **TABLA 14** en base a las anteriores propiedades, determina para las muestras de la zona sur una gran afinidad con la familia de los pirobitúmenes variedades: impsonitas y shale pirobituminoso. De acuerdo a las propiedades de las muestras ubicadas en el área norte, estas tienen mayor correlación con la familia de las asphaltitas, sin embargo una clasificación precisa dentro de esta familia no es muy clara, aunque reportes anteriormente mencionados para la zona sugieren las variedades: Gilsonita y Grahamita.

TABLA 14. Características más distintivas de los bitúmenes naturales, donde se resaltan los rangos de valores para las diferentes propiedades en las muestras de H.S de la zona sur (verde) y la zona norte (naranja). Nótese la afinidad de los H.S del sur con los Pirobitúmenes y los del norte con las Asfaltitas.

GENUS Species member	Specific Gravity at 77 °F	Fusing Point °F	Fixed Carbon	Solubility in Carbon Disulfide
BITUMENS				
Natural Waxes				
ozokerite	0.85 - 1.00	140 - 200	0.5 - 10	95 - 100
Asphalts				
low ash	0.95 - 1.12	60 - 325	1 - 25	60 - 98
high ash	0.95 - 1.15	60 - 400	5 - 25	trace - 90
Asphaltites NORTE				
gilsonite	1.03 - 1.10	250 - 350	10 - 20	98 - 100
glance pitch	1.10 - 1.15	250 - 350	20 - 30	95 - 100
grahamite	1.15 - 1.20	350 - 600	35 - 55	45 - 100
PYROBITUMENS SUR				
Asphaltic				
elaterite	0.90 - 1.05	infusible	2 - 5	10 - 20
wurtzilite	1.05 - 1.07	infusible	5 - 25	5 - 10
albertite	1.07 - 1.10	infusible	25 - 50	2 - 10
impsonite	1.10 - 1.25	infusible	50 - 85	1 - 6
pyrobituminous shale	1.50 - 1.75	infusible	2 - 25	trace - 3

Fuente. Quick, 1998. Modificado por los autores.

5.1.3 Análisis próximos completos. Con el fin de evaluar su potencial como materia prima para usos industriales y de contribuir a su caracterización y clasificación se optó por realizar análisis próximos completos que comprenden %humedad, %ceniza, % azufre total, %materia volátil, %carbono fijo, poder calorífico. Además se agregó como parámetro adicional la densidad, determinada usando un matraz de Chatelier. Estos ensayos son rutinarios e indispensables en la industria carbonífera. No obstante se han aplicado a los 12 H.S y un carbón con fines prácticos (comparativos) e investigativos.

Consideraciones preliminares: Los datos de la **TABLA 15**, se presentan de acuerdo a las necesidades en términos de clasificación; es así como la ceniza se presenta en base seca (d=dry), el C.F y la M.V se presentan en base seca libre de ceniza (daf= dry ash free) y el P.C se presenta en los dos sistemas de unidades principales (Btu/lb) y (cal/g) en base (daf). En las siguientes gráficas se puede

apreciar la variación y tendencia de los datos comparada entre las distintas zonas de muestreo. La clasificación presentada en la **TABLA 15** es generalizada y no tiene en cuenta los valores reportados en la misma tabla. El azufre total presentado corresponde a los datos determinados mediante fluorescencia de rayos X (Ver Sección Metodología). Los colores de las zonas están representados por los mismos de la **TABLA 16** de la siguiente manera: zona sur (verde), zona centro (amarillo) y zona norte (naranja). Los datos de las siguientes gráficas de barras se presentan (as= as received) es decir cómo se reciben en el laboratorio. Lo anterior se realizó con fines prácticos para que todos los parámetros estuvieran en una misma base (as), no obstante al momento de la interpretación y comparación con otros materiales como el carbón se tenía en cuenta la base correspondiente a la clasificación de cada autor.

TABLA 15. Resultado de los análisis próximos completos para 12 muestras de H.S y una muestra de carbón dividido por zonas de muestreo. Se agregó información adicional como la densidad y la formación geológica asociada al H.S.

ANÁLISIS PRÓXIMOS COMPLETOS DE LOS HIDROCARBUROS SÓLIDOS																	
ZONAS	n°	Código	Clasificación	Formación	D (g/cc)	%HR	%Cz	%Cz d	% S Tot	% S Tot daf*	%M.V.	%M.V. daf	%C.F.	%C.F. daf	P.C (BTU/Lb)	P.C (BTU/Lb) af	P.C (Cal/g)
ZONA SUR	1	JM-10-01	HS muy reflectivo (Insoluble en CS2)	Paja	1,71	7,08	1,29	1,38	1,02	1,11	3,30	3,60	88,34	96,40	13836	14016	7687
	2	JM-06-01	HS muy reflectivo (Insoluble en CS2)	Paja	1,50	6,70	0,79	0,84	0,90	0,97	4,28	4,63	88,24	95,37	14627	14743	8126
	3	JM-06-03	HS muy reflectivo (Insoluble en CS2)	Paja	1,48	6,62	0,83	0,89	0,89	0,96	4,18	4,52	88,37	95,48	14553	14675	8085
	4	JM-05-01	HS muy reflectivo (Insoluble en CS2)	Paja	1,69	6,62	0,56	0,60	0,82	0,88	4,75	5,12	88,06	94,88	13603	13679	7557
	5	JM-09-02	HS muy reflectivo (Insoluble en CS2)	Paja	1,67	6,19	2,05	2,19	0,67	0,73	6,12	6,67	85,64	93,33	13190	13466	7328
	6	JM-08-01	HS muy reflectivo (Insoluble en CS2)	Paja	1,54	6,32	2,21	2,36	0,69	0,75	4,17	4,56	87,30	95,44	13539	13845	7521
	7	JM-21-01	HS muy reflectivo (Insoluble en CS2)	Tablazo	1,42	6,61	2,39	2,56	1,29	1,42	7,34	8,06	83,67	91,94	13940	14281	7744
	8	JM-03-01	HS muy reflectivo (Insoluble en CS2)	Tablazo	1,50	7,33	1,06	1,15	0,82	0,90	4,56	4,98	87,05	95,02	14437	14592	8020
ZONA CENTRO	9	JM-25-04**	Carbón	Umir?	1,49	1,43	28,09	28,50	0,01	0,01	34,46	48,90	36,01	51,10	10029	13947	5571
ZONA NORTE	10	JM-26-01	HS de baja reflectividad (Soluble en CS2)	Lisama/Esmeralda	1,06	0,30	2,89	2,90	3,09	3,19	68,38	70,63	28,43	29,37	17962	18497	9979
	11	JM-26-03	HS de baja reflectividad (Soluble en CS2)	Lisama/Esmeralda	1,11	0,22	1,51	1,52	3,50	3,56	68,75	69,96	29,52	30,04	18367	18649	10204
	12	JM-27-01/02	HS de baja reflectividad (Soluble en CS2)	Luna	1,11	0,30	0,40	0,40	3,58	3,61	67,33	67,80	31,97	32,20	17142	17210	9524
	13	JM-28-01/02	HS de baja reflectividad (Soluble en CS2)	Esmeralda	1,08	0,46	2,37	2,38	3,11	3,20	69,05	71,06	28,12	28,94	16586	16988	9215

* Contenido de Azufre Total calculado a partir de Fluorescencia de Rayos X en base (daf).

** Muestra de carbón colectada en la quebrada Aguablanca vía San Vicente del Chucurí.

TABLA 16. Clasificación generalizada de carbones por rango según la norma ASTM-388-777

Tipo	Carbono Fijo (%)	Material Volátil (%)	Contenido Humedad (%)	Poder Calorífico (Btu/lb)	Poder Calorífico (MJ/Kg)	Poder Calorífico Kcal/Kg
Antracita	86 - 98	1	< 15	> 14.000	>32.6	>7.780
Bituminoso	45 - 86	32	15 - 20	10.500-14.000	24.5 - 32.6	5.800-7.780
Subbituminoso	35 - 45	50	20 - 30	7.800 - 10.500	18.2 - 24.5	4.300- 7.780
Lignito y Turba	25 - 35	96	> 30	4.000 - 7.800	9.3 – 18.2	2.200 – 4.300

Fuente: American Society for Testing and Materials (ASTM-388-777)

Fuente. UPME, 2005.

La primera gráfica muestra la variación de la densidad. La cual es mucho mayor en los H.S hospedados en rocas del Cretácico inferior de la zona sur alcanzando un máximo de 1,71 g/cc y menor en los H.S hospedados en rocas del Cretácico superior y cenozoico del área norte llegando hasta valores máximos de 1,11 g/cc. El carbón del área centro presenta una densidad mayor que los H.S del norte y relativamente inferior a los del sur. Este parámetro está relacionado directamente con la génesis (componentes inorgánicos) de cada uno de los materiales, pero suele ser menor en los H.S que en los carbones, aunque pueden existir excepciones.

La grafica de la humedad residual muestra que los H.S del sur poseen un mayor contenido de humedad que no supera el 8% mientras que los de la zona norte tienen un contenido porcentual muy bajo con un promedio de 0,32%. Los bajos contenidos de humedad en los H.S son acordes con la naturaleza hidrofóbica y muy baja porosidad para almacenar agua (estructura masiva), asimismo un mayor contenido en muestras del sur puede explicarse por las condiciones climáticas (pluviométricas) de la zona (alta incidencia de lluvias) mientras que la zona norte en la vereda la Tigra se caracteriza por bajas precipitaciones. El carbón presenta una humedad que

se encuentre en medio de los rangos de las otras dos zonas y equivale a 1,45%, lo cual en términos industriales y de comercialización es favorable; igualmente para la humedad de los H.S que no supera el 8% en este caso.

El contenido de cenizas o materia mineral (inorgánica) para las muestras de H.S es en general muy bajo (<3%) y se relaciona con su origen; mientras que en los carbones un límite inferior para la ceniza siendo este muy excepcional estaría en 3%, aunque éste varía también de acuerdo al ambiente y condiciones de depositación. La tendencia muestra una ligera disminución en la muestras de la zona norte comparadas con las del sur. La muestra de carbón (comparativa) de la zona centro arrojó un porcentaje de ceniza de 28,09% el cual supera por mucho la cantidad de ceniza en los H.S e incluso le resta valor comercial. En conclusión el bajo contenido de Cz puede ser favorable para los H.S en usos industriales.

La materia volátil se considera un parámetro importante no solo en la clasificación sino también en algunos tipos de aplicaciones. En la gráfica del %M.V se puede observar a grandes rasgos una tendencia, donde las muestras del norte relacionadas con rocas del Cretácico Superior y Cenozoico, es decir más recientes en el tiempo geológico, presentan un contenido bastante alto en promedio de 68% de M.V, mientras que sus homologas del sur encajadas en rocas del Cretácico Inferior (más antiguas) con un promedio de 4,8% no sobrepasan el 8%. Esta diferencia tan marcada aporta información sobre su origen y evolución térmica de manera análoga al proceso de carbonificación en los carbones. El porcentaje de M.V es comparable con el de una turba y una antracita para las muestras del norte y sur respectivamente (**TABLA 16**). La muestra de carbón de la zona centro presente un porcentaje intermedio entre las demás zonas equivalente a 34,46% y que en base (daf) (48,9%) lo ubicaría dentro del campo de los bituminosos altos en volátiles según la norma ASTM D388-92. (Ver **TABLA 17**)

Finalmente se puede concluir que el H.S en rocas más antiguas ubicadas en niveles estratigráficos inferiores y que han sido expuestas a ciertos rangos de temperatura

debido al enterramiento, poseen un contenido de M.V muy bajo relacionado principalmente con su génesis (grado de alteración termal); comparable con las antracitas y coque de petróleo. Por otro lado los H.S más recientes (en edad) de la zona norte, presentan contenidos de M.V en gran medida superiores y muy probablemente relacionados a su bajo grado de evolución termal. Se sugiere además una posible relación entre la cantidad de volátiles y la propiedad de ablandamiento de las muestras, coherente con los resultados aquí plasmados y los reportados también en (García, 2011) donde expresa que “Se ha encontrado que carbones con contenidos menores a 18% no atraviesan por una etapa plástica” (Ver FIGURA 98).

FIGURA 98. Graficas de barras donde se muestran los valores y tendencias de los diferentes parámetros calculados en los análisis próximos más densidad y P.C comparados por zonas (Sur, centro y norte). Los datos graficados corresponden a como se recibieron la muestras es decir sin eliminar la humedad ni la ceniza.

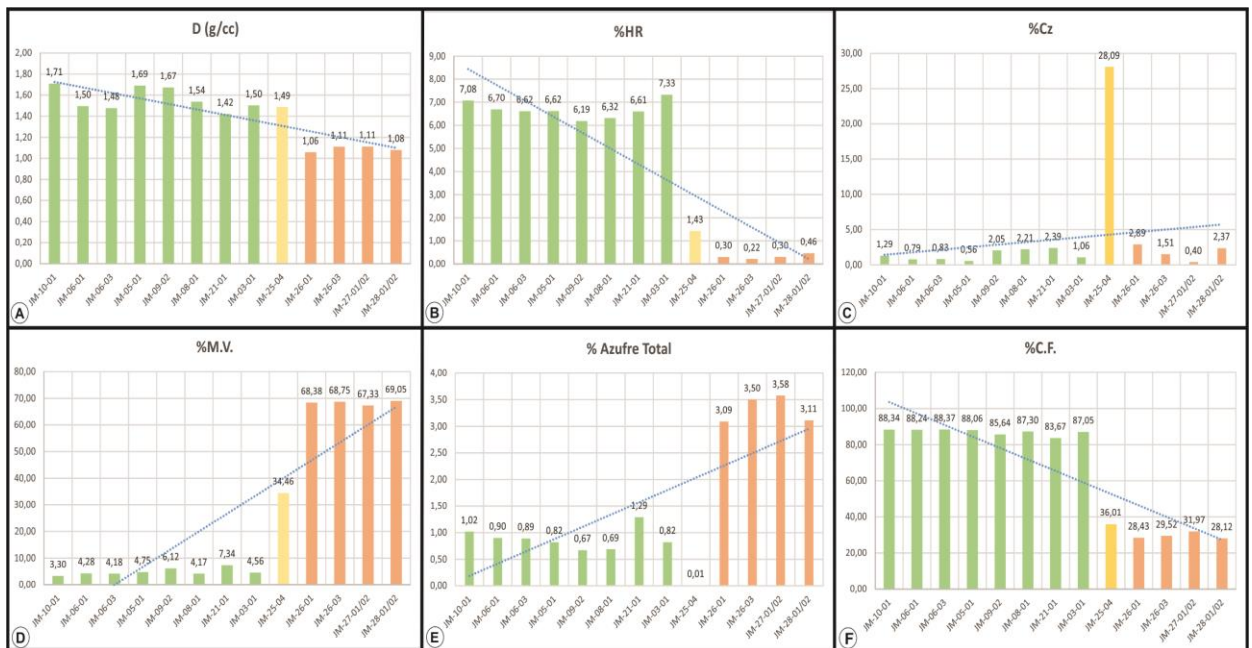


TABLA 17. Clasificación ASTM D388-92 de los carbones según su rango.

Clase	Grupo	CF ^a _{ASTM}		V ^a _{ASTM}		Pcs ^a _{ASTM}				Carácter aglomerante
		Límites del carbono fijo (base seca sin cenizas)		Límites de materia volátil (base seca sin cenizas)		Límites del poder calorífico superior (con humedad ^b sin cenizas)				
		Igual o mayor que	Menor que	Igual o mayor que	Menor que	Btu/lb		kJ/kg ^c		
Antracita	Meta-antracita	98	2					No aglomerante
	Antracita	92	98	2	8					
	Semiantracita ^d	86	92	8	14					
Bituminosa	Carbón bituminoso, bajo en volátiles	78	86	14	22					Comunmente aglomerante ^e
	Carbón bituminoso, medio en volátiles	69	78	22	31					
	Carbón bituminoso, alto en volátiles A	...	69	31	...	14.000 ^f		32.564		
	Carbón bituminoso, alto en volátiles B	13.000 ^f	14.000	30.238	32.564	Comunmente aglomerante ^e Aglomerante
	Carbón bituminoso, alto en volátiles C	11.500	13.000	26.749	30.238	
Sub-bituminosa	Subbituminoso A	10.500	11.500	24.423	26.749	No aglomerante
	Subbituminoso B	10.500	11.500	24.423	26.749	
	Subbituminoso C	9.500	10.500	22.097	24.423	
Lignítica	Lignito A	8.300	9.500	19.306	22.097	
	Lignito B	6.300	8.300	14.654	19.306	
	Lignito B	6.300			14.654	

(A) Esta clasificación no incluye determinados tipos de carbón, como se discute en la misma norma.

(B) Con humedad^b se refiere a la humedad natural del carbón, sin humedad libre o agua visible en la superficie del carbón.

(C) Para convertir BTU/lb a kJ/kg multiplicar por 2,326.

(D) Si presenta carácter aglomerante se clasificará como bituminoso de bajo contenido en volátiles.

(E) Los carbones con el 69% o más de carbono fijo en base seca y sin cenizas se clasificarán según su contenido en carbono fijo, independientemente de su poder calorífico.

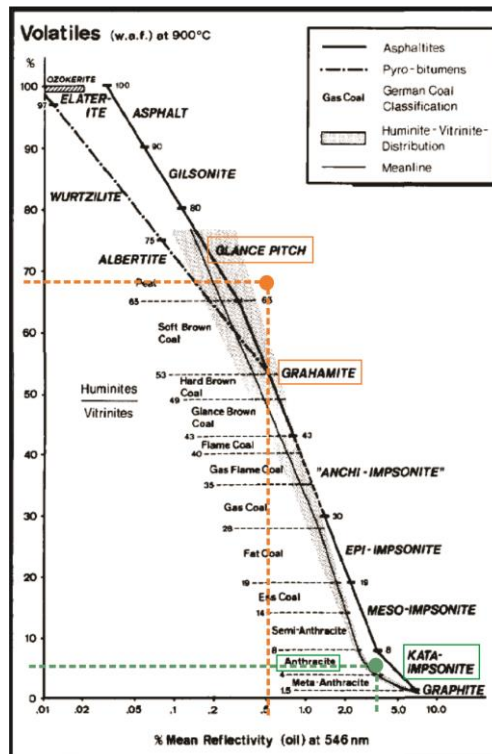
(F) Se reconoce que pueden existir variedades no aglomerantes en estos grupos del tipo bituminoso, especialmente entre los bituminosos con alto contenido en volátiles tipo C.

Fuente. American Society for Testing and Materials International.

A continuación se presenta una clasificación aproximada en base al diagrama propuesto por (Cornelius, 1987) para clasificación de bitúmenes naturales y sus equivalentes en rango de carbón según la clasificación alemana. La clasificación usa dos parámetros para tal fin, el %M.V (daf) y la reflectancia del bitumen promedio con inmersión en aceite; para la materia volátil se usó el promedio de todas las muestra de acuerdo a la zona (%M.V sur = 5%; norte = 69%) y en el caso de la reflectancia se usaron los valores aproximados, recalculados con las ecuaciones de (Landis,1995) ; (Jarvie, 2001) a partir de la VRo y Tmax respectivamente y se tomó el promedio de las muestras para cada zona así (HSRo sur = 3,7; norte = 0,5. Los resultados sugieren una afinidad para las muestras del sur con la variedad de pirobitumen cata-impsonita (rango relativamente cercano al grafito) y su equivalente en carbones variedad: antracita. Para las muestra del sur existe una mayor correspondencia con la familia de las asfaltitas y específicamente con variedades tipo glance pitch y grahamita. Su equivalente en la clasificación de carbones alemana sería la turba.

En cuanto su aplicación industrial y tomando como referencia los carbones. Se conoce que los carbones con bajo contenido de volátiles se inflaman con menos facilidad, necesitan más tiempo para la combustión y por lo tanto aumentan el tiempo de permanencia en el horno y su volumen. El anterior fenómeno es mencionado por (Quintero y Wokittel, 1957) para muestras de la zona sur.

FIGURA 99. Clasificación de las familias de bitúmenes y rangos de carbones usando % M.V (daf) y reflectancia promedio en inmersión en aceite. Se destaca la afinidad de las muestra del sur según el diagrama con la variedad cata-impsonita, mientras que los H.S de la zona norte corresponden más con las variedades glance pitch y grahamita.



Fuente. Cornelius, 1987. Modificado por los autores.

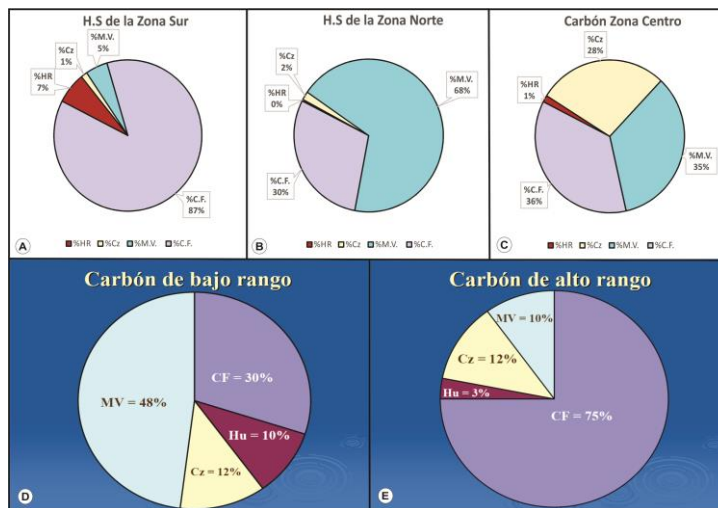
El carbono fijo es un parámetro que suele estar asociado de igual manera que la M.V con el grado de evolución térmico de un carbón siendo mucho mayor en etapas muy avanzadas de la carbonificación. Los datos de las muestras de H.S se muestran coherentes con los de M.V y la tendencia en estos aumenta en este caso hacia el sur alcanzando valores superiores al 80% de C.F característico en carbones

de muy alto rango (e.g. antracitas). Por el contrario esta medición en las muestra del norte es relativamente baja pero no inferior al 28% y en comparación con los rangos de un carbón sería asimilable con un lignito. La muestra de referencia del carbón (fm. Umir) posee un valor (36%) intermedio entre las zonas pero ligeramente superior a la zona norte. Este equivale en base (daf) a 51% y dentro de la clasificación de carbones entraría en el campo de los bituminosos **TABLA 16**. Con este parámetro se corrobora y complementan las ideas acerca de la génesis y evolución termal relacionada con las anteriores propiedades (M.V y C.F) para los H.S de las zonas norte y sur; sugiriendo de esta manera un mayor grado de evolución termal comparable con una antracita para las muestras del sur y uno mucho menor para las del norte comparable con un lignito o carbón sub-bituminoso.

Los valores de azufre total (elemental) calculado por FRX, muestran una tendencia progresiva hacia el norte encontrándose allí los mayores valores. Los H.S del norte relacionados genéticamente a rocas del Cretácico Superior (especialmente fm. la Luna) muestran valores mayores al 3% porcentaje en peso. Mientras que sus homologas en el sur no superan el 1,5%. La muestra de carbón presenta un valor insignificante de azufre igual al 0,01%, aunque esta muestra no es representativa de todo el manto, por si sola le da un valor agregado a este tipo de carbón y lo hace comercialmente más deseable. De igual manera los valores presentados por la muestras del sur también las hace favorables para aplicaciones industriales, ya que los niveles de contaminantes y corrosión serían más plausibles. La cantidad de azufre en este tipo de muestras (H.S) se relaciona principalmente con su origen (diagenético-singenético) ambiente de depositación, roca fuente; pero también debido a otros agentes externos (eventos epigenéticos). Valores tan altos como los del norte son más comunes en crudos que en carbones y podrían dificultar algunos tipos de aplicaciones. Como algo adicional y con fines de investigación se recomienda tratar de evaluar a través de ciertos elementos (S, V, Ni) una posible compatibilidad de estos H.S con alguna familia de crudos de las cuencas relacionadas.

En este punto presentamos una comparación entre las dos variedades de H.S a partir de los valores promedios derivados de los análisis proximales, versus una muestra promedio de carbón de alto rango y otra de bajo. Se adicionó una gráfica más con los valores del carbón de la zona centro. Como se puede deducir por las proporciones entre los distintos parámetros las muestras del sur tienen mayor afinidad con carbones de alto rango **FIGURA 100 (E)**, entretanto los H.S del norte se asocian más con variedades de bajo rango **FIGURA 100 (D)**. Se destaca la excesiva cantidad de ceniza en el carbón del centro y su afinidad con rangos bajos o intermedios. Lo anterior son solo aproximaciones descriptivas que dan idea sobre el tipo de material estudiado. No obstante varios datos individuales señalan las mismas conclusiones.

FIGURA 100. Diagramas tipo “pie” con los resultados promedio por zonas de los análisis próximos. **A)** Diagrama pie de una muestra de H.S promedio de la zona sur que muestra la similitud con carbones de alto rango. **B)** Diagrama pie de una muestra de H.S promedio de la zona norte donde se muestran las proporciones entre los diferentes parámetros y su mayor afinidad con carbones de bajo rango. **C)** Diagrama pie de la muestra de carbón bituminoso, destaca su alto contenido de Cz y relación con carbones de bajo rango. **D) y E)** Diagramas tipo pie para un carbón promedio de bajo y alto rango respectivamente.



Fuente. Material de apoyo del curso virtual de geoquímica, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín (s.f) (<http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/medellin/geoquimica/index.html>). Modificado por los autores.

Finalmente el poder calorífico como parámetro más comercial da cuenta del potencial energético y posibles aplicaciones como combustible de los H.S. En la gráfica se observa una tendencia que es mayor en las muestras del norte y que varía a grandes rasgos entre los 16.000 - 18.000 Btu/lb, mientras que en los H.S de la zona sur son ligeramente menores pero no menos importante y su rango va entre los 13.000 – 15.000 Btu/lb (Ver **FIGURA 101**). Tal capacidad de entrega energética (af = ash free) solo es comparable para el caso de la zona sur con carbones de tipo bituminoso medio en volátiles y para el área norte con meta-antracitas aunque en este caso se encuentre más relacionado al enriquecimiento en volátiles que de carbono. Esta variedad (norte) supera ampliamente el límite superior establecido para antracitas de 16.000 Btu/lb o 8.800 Kcal/Kg **FIGURA 102**. La muestra de carbón de la zona centro con un valor (af) de 7.748 Kcal/Kg correspondería a un carbón bituminoso alto en volátil A; su P.C se considera igualmente atractivo para usos industriales, sin embargo el contenido de ceniza debe ser tenido en cuenta y tratado para mejorar el rendimiento del mismo. (Ver **FIGURA 102**)

FIGURA 101. Variación del poder calorífico entre las distintas zonas: sur (verde), centro (amarillo) y norte (naranja) mostrando un aumento considerable en las muestras de H.S del norte de edad más reciente que las del sur.

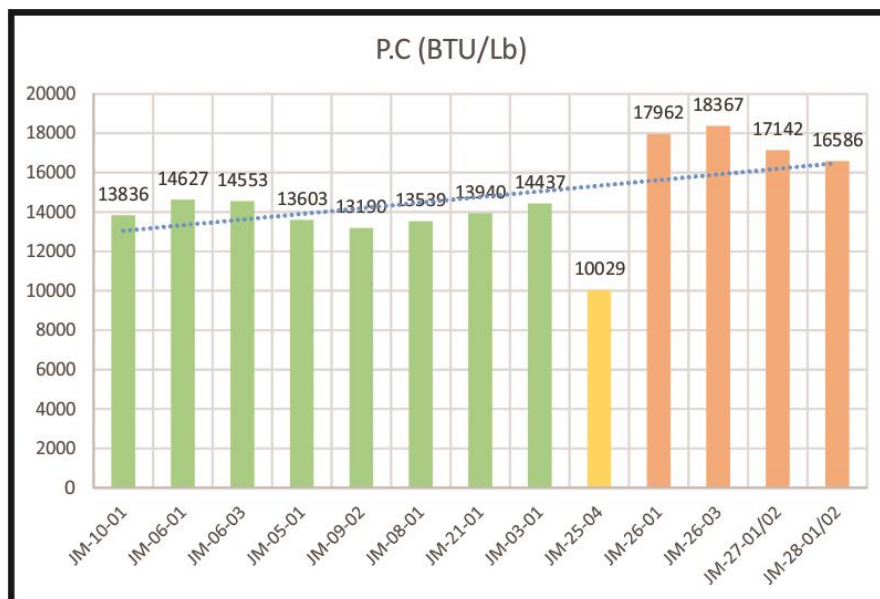
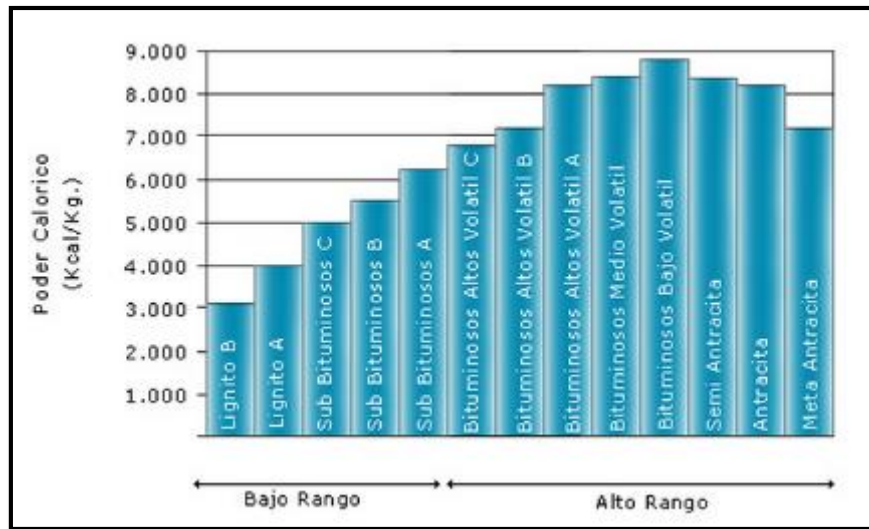


FIGURA 102. Clasificación de carbones por rangos de acuerdo a los estándares ASTM usando el poder calorífico.



Fuente. <http://www.catamutun.com/produccion/carbon/clasi.html>.

Comparados con otro tipo de combustibles los H.S del norte superan al etanol que posee un valor de 12.000 Btu/lb y a la mayoría de alcoholes (Isopropanol, Butanol, etc.). También se aproximan al P.C del diésel que se calcula en 19.300 Btu/lb ver (http://en.wikipedia.org/wiki/Heat_of_combustion) (Ver **FIGURA 103**). Esta característica los hace atractivos como fuente de energía, sin embargo estudios sobre su comportamiento en alto horno o un mejor aprovechamiento de acuerdo a las demás propiedades se hace necesario. A la fecha la empresa Pacific Coal en asocio con BLUE Advanced Colloidal Fuels ya ha adelantado estudios sobre el tema con muestras de la misma zona (Bright, 2011) y mostrando resultados favorables (<http://www.pacificcoal.ca/Properties/La-Tigra-Asphaltite/default.aspx>)

FIGURA 103. Poder calorífico de los principales combustibles en diferentes sistemas de unidades.

Fuel	kJ/g	kcal/g	BTU/lb
Hydrogen	141.9	33.9	61,000
Gasoline	47.0	11.3	20,000
Diesel	45.0	10.7	19,300
Ethanol	29.7	7.1	12,000
Propane	49.9	11.9	21,000
Butane	49.2	11.8	21,200
Wood	15.0	3.6	6,000
Coal (Lignite)	15.0	4.4	8,000
Coal (Anthracite)	27.0	7.8	14,000
Natural Gas	54.0	13.0	23,000
Fuel	HHV MJ/kg	BTU/lb	kJ/mol
Methanol	22.7	9,800	726.0
Ethanol	29.7	12,800	1,300.0
Propanol	33.6	14,500	2,020.0
Acetylene	49.9	21,500	1,300.0
Benzene	41.8	18,000	3,270.0
Ammonia	22.5	9,690	382.0
Hydrazine	19.4	8,370	622.0
Hexamine	30.0	12,900	4,200.0
Carbon	32.8	14,100	393.5

Fuente. http://en.wikipedia.org/wiki/Heat_of_combustion.

Un trabajo realizado por (Quintero y Wokittel, 1957) muestra la descripción de los análisis próximos realizados a “carbones” de la zona de Landázuri, Santander (zona sur del presente estudio), la cual encaja de manera muy precisa con los resultados de los análisis próximos aquí descritos para los H.S de esa zona. Ellos mencionan que esta variedad posee un bajo contenido de humedad, de ceniza y de azufre junto con un poder calorífico alto cercano a las 8.000 cal/g; además son ricos en carbono fijo y pobres en materia volátil y que relacionan con variedades “semi - antracíticas”. Otras dos características más que comparte con los H.S es su difícil ignición y que no son coquizables (no aglomera). La gran coincidencia entre las descripciones y resultados sugiere una posible confusión entre mantos de carbón y diques de H.S. (Quintero y Wokittel, 1957) mencionan términos como: vetas de carbón, mantos muy erguidos (sub-verticales) y ramificaciones que se juntan para formar un manto de

mayor espesor, que a pesar de ser buenas observaciones, no se ajustan mucho a las características de los carbones propios de la zona. No obstante incluyen para la zona el reporte de un depósito de “asfaltita” en la vereda el Gualilo del municipio de Vélez, donde mencionan los resultados de los análisis próximos y últimos, estos primeros tienen gran consistencia con los presentados en el presente proyecto para los H.S de la zona sur ya que los rangos para ceniza, M.V y humedad son similares aunque en el %de azufre total si existe una ligera sobre estimación para el trabajo de (Quintero y Wokittel, 1957) no obstante es aceptable. Además de análisis próximos, estos autores realizaron el análisis elemental (daf) (C, H, O, N y S) que es representativo para las muestras del sur. Se destaca la coherencia de los resultados con un material orgánico de alto grado de madurez térmica (Ver **TABLA 18**).

TABLA 18. Análisis último (daf) realizado en un H.S de la zona sur.

Análisis Elemental H.S zona Sur	
C	91,3
H	2,3
O	3,1
N	1,8
S	1,5

Fuente. Quintero y Wokittel, 1957. Modificado por los autores.

En base a los anteriores resultados de (Quintero y Wokittel, 1957) y usando el diagrama de Van Krevelen para bitúmenes naturales propuesto por (Cornelius, 1987) a través de las relaciones H/C y O/C, la muestra del sur correspondería a una cata-impsonita o en términos de carbones a una meta-antracita; con relaciones así H/C= 0,03 y O/C=0,03.

Otro trabajo realizado por (Ingeominas, 1996) presenta los resultados de los análisis próximos realizados a un “manto de carbón” del cual sospechan sobre su origen

debido a que se encuentra en rocas de la fm. Paja ubicado en la vereda Paloblanco, mina el Espejo, municipio de Vélez. Los resultados son bastante coherentes con los reportados por (Quintero y Wokittel, 1957) para la “asfaltita del Gualilo” y algunas muestras de los carbones de Landázuri; además con los presentados en ésta investigación. Asimismo destacan las óptimas propiedades y características de este yacimiento para usos industriales. Este manto posee un contenido de M.V muy bajo < 11% y un P.C cercano a las 8.000 cal/g, por lo cual lo clasifican como variedades sub-antracíticas a antracíticas. Debido a que el trabajo tenía un enfoque más económico la cuestión sobre su origen no es abordada, sin embargo dejan planteados algunos cuestionamientos.

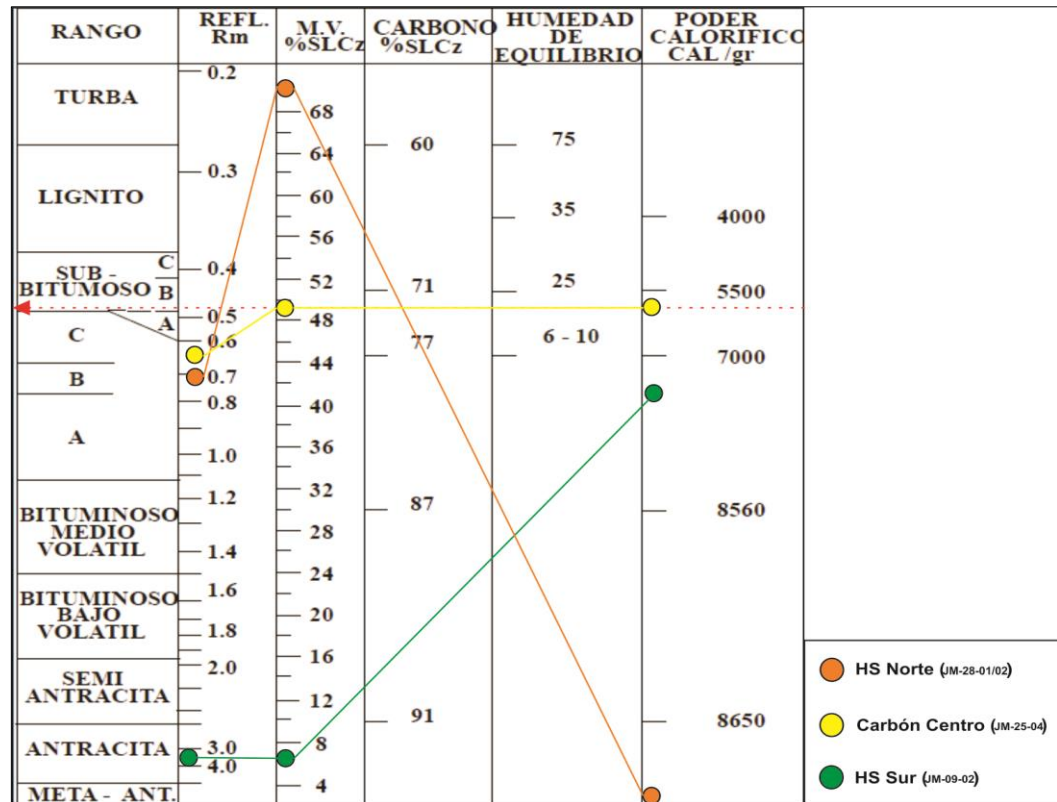
De manera análoga en un carbón las propiedades físicas y químicas van cambiando incrementándose el contenido de carbono fijo, poder calorífico, dureza, densidad y contenido de azufre debido principalmente al aumento de temperatura; la humedad residual disminuye al disminuir la porosidad. Destacándose también la transformación de grupos funcionales, disminución de la reactividad y cambios en la solubilidad, dando lugar así a un aumento en el rango (Speight, 1994).

A pesar de las comparaciones realizadas anteriormente entre los H.S y los carbones usando alguna de sus propiedades, en la práctica una clasificación coherente dentro del rango de los carbones y usando la mayoría de los parámetros (%M.V y %P.C, C.F, etc.) No es posible ya que los valores para los H.S comparten características de diferentes rangos. Es así como una muestra representativa de la zona norte clasifica por su poder calorífico como una meta-antracita, mientras que su materia volátil la ubica entre los lignitos o turbas. Esta aparente inconsistencia al intentar clasificarlos como carbones en base a los análisis próximos también fue reportada por (Márquez et al, 2013) para una muestra de H.S encontrada en la fm. Tablazo (Cretácico Inferior) con características muy similares (Insolubilidad, propiedades físicas, análisis próximos entre otros) a las muestras de la zona sur del presente estudio y que además clasifican como una impsonita.

En la **FIGURA 104** se pueden observar las inconsistencias a las que se hace referencia. Se toma como punto de comparación la muestra de carbón de la zona norte para contrastar con los H.S. Allí se aprecia que en base a los parámetros primordiales para clasificación de carbones (%M.V (daf) y P.C (ar) la muestra del sur y norte no son coherentes, entretanto el carbón sí muestra correspondencia con una variedad sub-bituminoso tipo B. Adicionalmente se agregó un parámetro de madurez (reflectancia de la vitrinita), en este caso calculado a partir de los datos de pirolisis Rock-Eval con base en la ecuación de (Jarvie *et al* ,2001); la cual convierte el T_{máx} (parámetro de madurez de la pirolisis) en VRo recalculada (aproximada). Aunque no es un valor del todo exacto da una idea del rango o evolución termal de la muestra.

Teniendo en cuenta este último parámetro se puede observar la gran dispersión de los datos en términos de clasificación para los H.S especialmente en la muestra norte. Por último se sugiere la realización de análisis próximos como un técnica de bajo costo y rápida para determinar y diferenciar un hidrocarburo solido de un carbón además de aportar valiosa información en términos económico-industriales.

FIGURA 104. Clasificación de rangos del carbón ASTM modificada añadiendo reflectancia de la vitrinita. Tomada del material de apoyo del curso de geoquímica virtual, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, (sf). Allí se puede apreciar la inconsistencia de los resultados de los análisis próximos en términos de clasificación. Por lo que podría usarse como una técnica de bajo costo para discriminar entre este tipo de materiales.



Fuente. Clasificación de rangos del carbón ASTM. Modificada por los autores.

5.1.4 Clasificación de los H.S de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas.

La materia volátil es considerada por (Jacob, 1989) como uno de los parámetros más importantes en la clasificación de los H.S a través de propiedades físicas y químicas. Su porcentaje viene controlado por el grado de evolución termal del bitumen en cuestión muy similar al proceso de carbonificación en los carbones. A través de esta y otras propiedades se pretende dar una aproximación a la

clasificación de los H.S relacionados con el presente proyecto en base al trabajo de (Jacob, 1989).

Debido a que el rango de densidades para las muestras del sur varia des de 1.42-1.71 g/cc y a su vez el rango propuesto por Jacob para las impsonitas va desde 1.2-1.7 g/cc tenemos una primera coincidencia. Si observamos ahora la materia volátil (daf =dry, ash free) de las muestra de la zona sur, ninguna de estas sobrepasa el 8%, lo que es coherente con una variedad de impsonita de más alta madurez denominada Cata-impsonita, otra coincidencia más para este grupo. Otras dos propiedades que son coherentes con esta variedad son la temperatura de ablandamiento la cual es inexistente y la solubilidad en CS₂ que es casi nula. Es así como la variedad de H.S que más se aproxima en términos de su clasificación es la Cata-Impsonita. El % de azufre es uno de los parámetros que no coincide, sin embargo este depende de muchos factores como las características químicas propias de la roca fuente y su incorporación en el crudo generado (tipo de crudo); que a su vez varía de cuenca a cuenca. Lo mismo sucede con los metales pesados como V, Ni, estos dependerán de factores primarios y características químicas propias de la roca generadora.

Para el caso de las muestras del norte ninguna de estas sobrepasa el 72% de materia volátil (daf) y varían entre 67,80% y 71,06%. Lo cual las ubicaría en primer lugar dentro del campo del Glance Pitch. Ahora de acuerdo con su densidad que varía de 1,06 – 1,11 g/cc, podría corresponder a un asfalto sin embargo la materia volátil no corresponde y este se descarta; también se encuentra dentro del campo de la Gilsonita pero la materia volátil no coincide y es descartado nuevamente (Ver **TABLA 19**). De la misma forma es compatible con el campo de la wurtzilita no obstante esta no presenta punto de ablandamiento mientras que todas las muestras del norte sí. Finalmente la variedad Glance Pitch tiene una densidad que varía de 1,1 - 1,15 g/cc, con la cual coinciden dos de las cuatro muestras. El contenido de azufre total no contribuye mucho en la discriminación ya que el rango de valores corresponde a casi todas las variedades (Jacob, 1989).

Retomando las temperaturas de ablandamiento en las secciones anteriores una de las muestras conviene con la variedad Grahamita, mientras que las otras podrían ser tanto una Gilsonita como un Glance Pitch. En conclusión para la zona norte es más prudente mencionar que existen las tres variedades, ya que ninguna determinación a partir de las propiedades parece ser concluyente del todo. Sin embargo no cabe duda que en la región predomina el grupo de las asphaltitas y según reportes de otros investigadores antes mencionados para la zona han identificado la variedad Gilsonita y Grahamita. Asimismo una reevaluación de los datos en aras de actualizar y dar mayor precisión a los rangos de la clasificación de (Jacob, 1989) se hace necesaria (Ver **TABLA 20**).

TABLA 19. Clasificación de las muestras de H.S usando algunos de los parámetros propuestos por (Jacob, 1989) y reflectancia del bitumen recalculada a partir del T_{máx}.

ZONAS	n°	Código	Clasificación Jacob 1982	Formación	D (g/cc)	% S Tot daf*	%M.V. daf	Solubilidad CS2	T°C de Ablandamiento	BRo Calculado**
ZONA SUR	1	JM-10-01	Cata-Impsonita	Paja	1,71	1,11	3,60	Insoluble	No tiene	0,36-0,50
	2	JM-06-01	Cata-Impsonita	Paja	1,50	0,97	4,63	Insoluble	No tiene	
	3	JM-06-03	Cata-Impsonita	Paja	1,48	0,96	4,52	Insoluble	No tiene	
	4	JM-05-01	Cata-Impsonita	Paja	1,69	0,88	5,12	Insoluble	No tiene	
	5	JM-09-02	Cata-Impsonita	Paja	1,67	0,73	6,67	Insoluble	No tiene	
	6	JM-08-01	Cata-Impsonita	Paja	1,54	0,75	4,56	Insoluble	No tiene	
	7	JM-21-01	Cata-Impsonita	Tablazo	1,42	1,42	8,06	Insoluble	No tiene	
	8	JM-03-01	Cata-Impsonita	Tablazo	1,50	0,90	4,98	Insoluble	No tiene	
ZONA CENTRO	9	JM-25-04*	Bituminoso Alto en Volátiles B *	Umir	1,49	0,01	48,90	No realizada	No realizada	-
ZONA NORTE	10	JM-26-01	Glance Pitch?	Lisama/Esmeralda	1,06	3,19	70,63	Soluble > 90%	130-140	3,71-3,75
	11	JM-26-03	Grahamita?	Lisama/Esmeralda	1,11	3,56	69,96	Soluble > 90%	190-200	
	12	JM-27-01/02	Glance Pitch?	Luna	1,11	3,61	67,80	Soluble > 90%	130-140	
	13	JM-28-01/02	Glance Pitch?	Esmeralda	1,08	3,20	71,06	Soluble > 90%	130-140	

* Muestra de carbón colectada en la quebrada Aguablanca, zona centro clasificada con la norma ASTM 388-92 y azufre total a partir de FRX.

** Reflectancia en bitumen recalculada a partir del T_{máx}, usando las ecuaciones de (Jarvie, 2001 y Landis 1995)

TABLA 20. Recopilación de los parámetros físicos, químicos y petrográficos clasificatorios para “Migrabitúmenes” (hidrocarburos sólidos). Donde se señala una clasificación aproximada en base a los datos obtenidos a través de diferentes técnicas de análisis para la muestra de la zona sur (verde) y zona (norte).

	Rr % (oil)	Fluorescence*	Microsolubility**	Density (g/cm ³)	Vol. Mat. (%. daf)	C (%.daf)	H (%. daf)
Ozocerite	<0.01-ca.0.02	ca. 9.0 - >50	Soluble	~0.8 - 0.9	> 99	84-89	11 - 17
Wurtzilite	<0.01-ca.0.10	ca. 0.1 - >2.0	Insoluble	~1.0 - 1.1	95 - 75	72 - 84	8 - 13
Albertite	ca.0.1 -ca.0.7	? 0.1	Insoluble	~1.1 - 1.2	75 - 45	83 - 92	6 - 13
Asphalt	ca.0.02 -ca.0.07	ca. 0.4 - >4.0	Soluble	~1.0 - 1.1	> 90	75 - 86	11 - 13
Gilsonite	ca.0.07 -ca.0.11	ca.0.05 -ca.0.4	Soluble	~1.0 - 1.1	90 - 80	85 - 86	9 - 11
Glance pitch Norte	ca.0.11 -ca.0.30	ca.0.05 -ca.0.2	Soluble	~1.1 - 1.15	80 - 65	80 - 85	7 - 11
Grahamite	ca.0.30 -ca.0.7	? 0.05	Slightly soluble or insoluble	~1.15 - 1.25	65 - 45	83 - 90	6 - 9
Epi-impsonite	ca.0.7 - 2.0	? 0.02	Insoluble	~1.2 - 1.7	45 - 19	88 - 93	2 - 6
Meso-impsonite Sur	2.0 - 3.5	< 0.01	Insoluble	~1.2 - 1.7	19 - 8	88 - 93	2 - 6
Cata-impsonite	3.5 -ca.10	< 0.01	Insoluble	~1.2 - 1.7	< 8	88 - 93	2 - 6

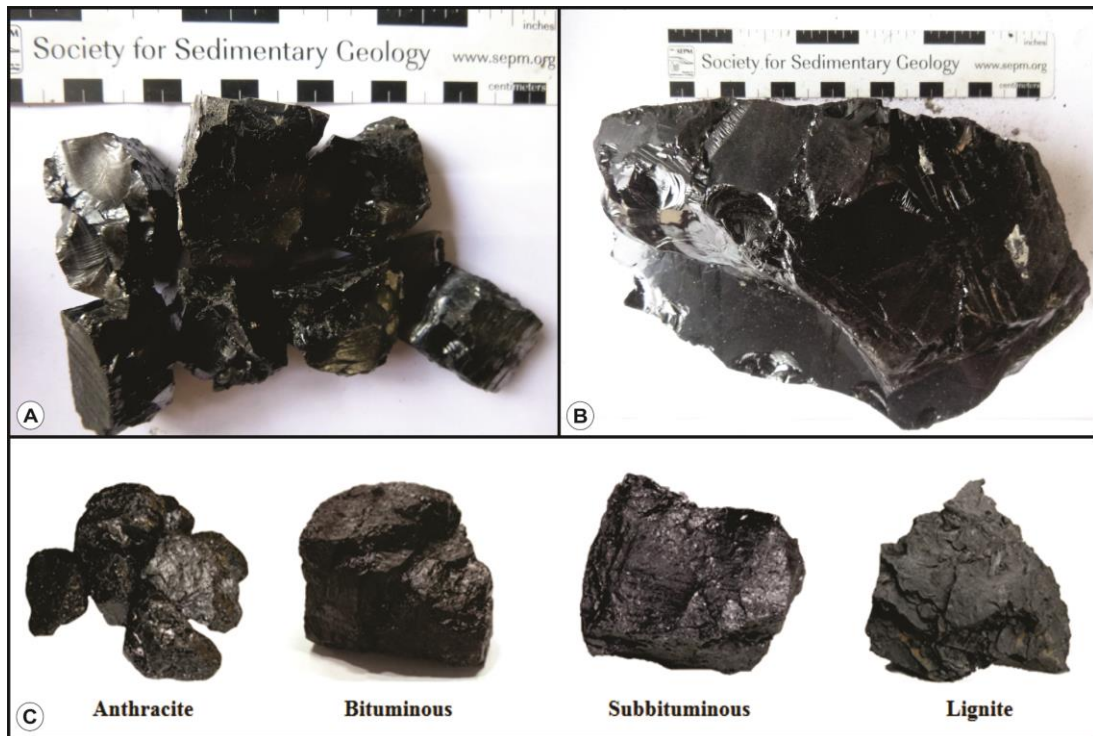
Rr: random reflectance * special masked uranyl glass standard = 1% ** in immersion oil and petroleum ether
 Vol. Mat.: volatile matter

Fuente. Jacob, 1989. Modificado por los autores

El carbón de la zona centro de acuerdo a los análisis próximos y poder calorífico se clasificó usando la norma ASTM D388-92 **TABLA 17** según los rangos del carbón. Dando como resultado un carbón de tipo bituminoso alto en volátiles B. La anterior clasificación es coherente para la zona ya que está de acuerdo al conceso general donde los carbonos de la fm. Umir son en promedio Bituminosos altos en volátiles. Aunque estos son comúnmente aglomerantes la muestra en cuestión no aglomera, posiblemente por el alto contenido de Cz. Por último se deja planteada la gran afinidad de las muestras del sur desde el punto de vista de sus propiedades físicas y químicas con materiales como el grafito, carbonos de alto rango (meta-antracitas), residuos del refinamiento como el coque de petróleo y fracciones muy pesadas del petróleo especialmente los asfaltenos.

5.1.5 ¿Cómo diferenciar un hidrocarburo sólido de un carbón?. Como se ha expuesto anteriormente, estos dos tipos de sólidos orgánicos comparten muchas propiedades y características en común. Sin embargo existen algunas diferencias que podrían ayudar a discernir e identificar uno del otro.

FIGURA 105. Comparación macroscópica entre hidrocarburos sólidos y carbones de distinto rango. A) Muestra de H.S del presente estudio zona sur, visualmente similar a una antracita. B) Muestra de H.S de la zona norte visualmente comparable con una antracita o carbón bituminoso. C) Rangos del carbón en muestra de mano, nótese la variación en el brillo a medida que aumenta el rango.



Fuente. <http://www.insidenergy.com/coal/>

Crterios de campo: Los primeros criterios en el reconocimiento e identificación del tipo de muestra se pueden realizar en el lugar de recolección. Por lo general los H.S se pueden encontrar diseminados dentro de rocas con abundante riqueza orgánica contrario a los carbones que por lo general se encuentra en forma de mantos

(capas). Sin embargo los H.S también se pueden presentar a mayor escala en forma de diques que pueden ser tanto paralelos como perpendiculares a la estratificación con dimensiones que van desde unos cuantos metros de ancho hasta varias decenas de metros de largo. Cuando una relación de perpendicularidad entre los estratos y el material orgánico en cuestión es observada, no cabe duda de que se trata de una inyección de H.S, ya que los carbones se depositan bajo el principio de la horizontalidad inicial y continuidad lateral de los estratos enunciados por Steno y son siempre paralelos a estos. Los diques de H.S que son concordantes con las capas de roca por lo general tienen variaciones marcadas en el espesor llegando a cuñarse en ciertos sectores; caso contrario de los mantos de carbón los cuales mantienen un espesor más o menos constante. La geometría de los H.S puede ser en forma de bolsones o prismática, entretanto los mantos de carbón son generalmente plano paralelos. Tomando una muestra de mano el criterio más sencillo para diferenciarlos es el bandeamiento el cual se presenta en la mayoría de los carbones sin importar el rango y que no desarrollan los H.S, habitualmente de aspecto masivo. En cuanto al color, raya, brillo, densidad, fractura y dureza estas pueden llegar a ser muy similares dependiendo del rango del carbón o variedad del H.S por lo que no se consideran criterios importantes en su distinción. Los carbones pueden contener fósiles; por el contrario los H.S no, aunque sí pueden rellenar las cavidades y espacios de estos.

Criterios de Laboratorio: Respecto al punto de ablandamiento los carbones no poseen ninguno asimismo algunas variedades de H.S como las impsionitas, albertita y wurtzilita también son infusibles. Una técnica de análisis que puede contribuir información valiosa en la caracterización y además ayudar a distinguirlos son los análisis próximos completos. Como se ha podido demostrar al intentar clasificar un H.S dentro del rango de un carbón especialmente con ayuda de la (%M.V y el P.C) los datos no son coherentes y encajan con más de una variedad, caso contrario al de los carbones donde una clasificación sí es posible. Parámetros como la ceniza, la humedad, el azufre pueden ser bastante variables en ambos tipos de muestra.

Pese a esto el contenido de azufre total suele ser mayor en los H.S, mientras que la humedad y la ceniza se encuentra en cantidades mínimas en comparación con los carbones. El vanadio es un elemento que suele estar en mayores concentraciones en los H.S que en los carbones por lo que podría utilizarse como otro criterio, lo anterior porque este tiende a concentrarse en la fase fluida (H.C) en mayor proporción durante el proceso de generación de la roca fuente. Para el presente estudio la muestra de carbón JM-25-04 presentó un valor de Vanadio (V) cercano a los 55 ppm, mientras que los H.S del norte y sur estaban por el orden de los 1000 llegando casi hasta los 5000 ppm. Los porcentajes de carbono orgánico total %COT son habitualmente mucho mayores en los H.S que en los carbones, aunque este pueda depender del contenido de materia mineral de la muestra. Los H.S sólidos puros usualmente superan el 90%, mientras que los carbones con bajo contenido en ceniza, están por debajo de este rango.

Microscópicamente y a través del estudio de los componentes de la materia orgánica (macerales) se obtiene una prueba indiscutible sobre la cuestión, esto debido principalmente a que los carbones están constituidos por una gran variedad de macerales provenientes principalmente de plantas superiores (Vitrinita, liptinitas y fusinitas). Mientras que los H.S conforman un maceral en sí mismos denominado por Jacob, 1982 como maceral secundario es decir formado a expensas de uno primario. Es así como en una sección pulida de un carbón se identificarán en mayor o menor proporción colinitas, telinitas, cutinitas, esporinitas, algas, fusinitas, semifusinitas, etc. En la sección pulida de un H.S no se observará ningún tipo de maceral de los anteriormente mencionados ya que el H.S constituye en sí mismo uno, sin embargo cuando este se encuentra disperso dentro de la estructura de un carbón podría fácilmente confundirse con otras variedades de macerales. Un carbón también tiene la habilidad de generar hidrocarburo a partir de su materia orgánica, aunque este no sea muy abundante o muy común. La edad y el ambiente pueden llegar a ser un factor importante en términos de diferencias. En primer lugar los carbones no se presentan en rocas pre-Devónicas ya que su origen está sujeto a la

evolución de las plantas superiores (Vasculares), que empiezan su expansión y proliferación por ese periodo. Por otro parte los hidrocarburos están reportados en sistemas petrolíferos tan antiguos como el Cambro-Ordovícico como es el caso del sistema petrolífero del Paleozoico en el norte de África (Boote et al, 1998) donde la principal roca generadora pertenece al Silúrico inferior. De esta manera la edad nos puede dar un indicio, aunque para rocas posteriores del Devónico necesitamos valernos de otros criterios. El ambiente de depositación de las rocas asociadas a uno y otro contribuye igualmente en la identificación, ya que los carbones se depositan principalmente en ambientes costeros y transicionales donde se dan las condiciones apropiadas para la acumulación y preservación de la materia orgánica. Es así como en la zona de estudio sur donde se encuentran varios diques de H.S que podrían confundirse con mantos de carbón; estos se encuentran intruyendo rocas sedimentarias depositadas en ambientes marinos, por lo que no es posible que se trate de carbones, un ejemplo claro de esto se encuentra en trabajos como el de (Quintero y Wokittel, 1956) y (Ingeominas, 1996) en este último el autor (anónimo) pone de manifiesto algunas dudas sobre el yacimiento carbonífero de estudio en la zona de Vélez, el cual se encuentra asociado con rocas de la fm. Paja, de ambiente marino de plataforma exterior, sin embargo se trata como tal para fines prácticos y de clasificación para usos industriales. En la zona centro el H.S se encuentra disperso en la roca fuente formando pequeños nódulos milimétricos y rellenando fracturas de unos cuantos centímetros en capas de rocas de origen marino; En el área norte el H.S es masivo formando diques inyectados en rocas sedimentarias marinas y continentales. Contrastando los hidrocarburos suelen formarse en ambientes muy variados (Marinos, transicionales y lacustres) dependiendo de la depositación de intervalos ricos en materia orgánica y otros agentes (tiempo y temperatura).

5.1.6 EL COQUE DE PETRÓLEO COMO UN MATERIAL ANÁLOGO A LOS H.S DEL SUR

El coque de petróleo es un subproducto sólido de color negro a gris oscuro de matriz porosa muy rico en carbono con constituyentes orgánicos e inorgánicos generado durante el refinamiento del crudo debido a la condensación de hidrocarburos policíclicos altamente aromáticos con bajos contenidos de hidrogeno y cuyas características dependen del tipo de crudo (parafínico, nafténico, asfáltico) y de las condiciones del proceso, estos materiales desarrollan una alta aromaticidad durante su proceso de obtención. Generalmente presenta un poder calorífico alto, al igual que un buen contenido de azufre, carbono fijo y metales pesados, aunque su porcentaje de materia volátil es muy bajo. (The American Petroleum Institute, 2007); (García, 2011); (Novoa, 2011)

De acuerdo con (The American Petroleum Institute, 2007), el coque de petróleo es la sustancia residual que se obtiene de tratar crudo pesado con altas temperaturas y presiones (descomposición termal), compuesto predominantemente por carbono elemental. Existen dos variedades principales de coque de petróleo. El primer material que se obtiene del refinamiento se denomina “coque verde” a temperaturas de 485-505°C; 400KPa de presión. Este se usa habitualmente como combustible o en procesos metalúrgicos. Para la obtención de la segunda variedad “Coque calcinado” se parte del coque verde, el cual se lleva a temperaturas entre 1200-1350°C, el contenido de M.V es menor comparado con el coque verde, aunque ambos pueden hospedar volátiles (del proceso de refinamiento) en su estructura. Principal uso consiste en la fabricación de ánodos de carbono. Los metales comunes más pesados en las dos variedades de coque suelen ser vanadio y níquel asociados a la fracción e asfaltenos, estos se encuentran en forma de porfirinas o quelatos, no obstante algunos metales se encuentran intercalados dentro de la estructura de los hidrocarburos es decir no forman compuestos órgano metálicos y tienden a hacer parte de las cenizas. (Ver **TABLA 21**)

TABLA 21. Composición de las variedades principales de coque de petróleo: Coque verde y Coque calcinado.

Comparison of Green and Calcined Coke Composition		
Properties ²	Fuel-Grade Green Coke	Anode-grade calcined Coke
Sulfur (wt%)	2.5 – 5.5	1.7 – 3.0
Ash (wt%)	0.1 – 0.3	0.1 – 0.3
Nickel (ppm)	N.D. ³	165 – 350
Vanadium (ppm)	200 – 400	120 – 350
Volatile matter (wt%)	9 – 12	<0.25
Bulk density (g/cm ³)	N.D.	0.80
Real density (g/cm ³)	N.D.	2.06

¹From Lee *et al.*, 1997
²The above values are given for illustration and may vary depending upon the feedstock or crude oil of origin
³Not determined

Fuente.The American Petroleum Institute, 2007.

En la **TABLA 22** se pueden apreciar a grandes rasgos las diferencias en sus propiedades entre las dos variedades de coque de petróleo. Si se comparan con una muestra promedio de H.S de la zona sur, la variedad que tiene más afinidad es el coque verde de acuerdo al rango del % M.V, no obstante ambas presentan rasgos en común con la variedad del sur.

TABLA 22. Resultado de los análisis próximos para algunas variedades de carbón colombiano y muestras de coque de petróleo derivadas a partir de crudos pesados (CP-A) y medianos (CP-C).

Muestra	Humedad (% m)	Cenizas (%m, bs)	Materia volátil (% bslcz)	Carbono fijo (%m, bslcz)
Carbones de la región de la Guajira				
C-1	3,24	6,51	39,60	60,40
C-2	6,64	5,70	39,93	60,07
Carbones de la región de Cundinamarca				
S-5	0,66	5,26	15,78	84,22
S-7	0,76	4,16	15,56	84,44
S-9	0,68	5,47	17,56	82,44
S-16	0,49	12,91	22,02	77,98
Carbones de la región de Santander				
SL-1	0,94	9,76	39,42	60,58
SL-2	0,86	6,06	36,96	63,04
SL-510	0,67	3,29	33,99	66,01
SL-550	0,54	10,40	35,61	64,39
Coques de petróleo				
CP-A	0,55	0,82	9,95	90,05
CP-B	0,53	0,94	10,59	89,41
CP-C	0,41	0,76	10,84	89,16
CP-M	0,72	0,81	10,62	89,38

bs, base seca; bslcz, base seca libre de cenizas

Fuente. García, 2011

En el trabajo realizado por (García, 2011) se pueden observar los resultados de los análisis próximos comparados entre muestras de carbones colombianos con coques de petróleo a partir de crudos pesados y medianos. Se destaca la similitud entre carbones de alto rango (bituminosos bajos en volátiles) como los de Cundinamarca con los coques principalmente en el contenido de C.F y M.V, estos últimos no presentan propiedades aglomerantes (no se hinchan) al igual que los H.S del sur. Asimismo los resultados de los análisis próximos obtenidos para los coques (residuo final del proceso de refinación por descomposición termal aprox. 500°C) presentan gran afinidad con los H.S de la zona sur incluyendo el P.C que varía alrededor de 8.500 y 8.800 cal/g.

Lo anterior parece ser coherente con la génesis de los H.S, que no son otra cosa sino los miembros finales de un proceso natural de maduración termal exhaustiva que sufrido por una roca fuente a través del tiempo geológico. A diferencia de un proceso industrializado (artificial) como el refinado de petróleo, El factor tiempo puede influir en algunas variables como la temperatura de descomposición del crudo y ciertas características físicas y/o químicas. A pesar de que se trata de productos formados por dos procesos distintos (Artificial y Natural) son comparables macroscópicamente (color, raya, densidad, brillo, etc.) y físico-químicamente. Así, se concluye que el coque de petróleo es un material comparable y que sirve de referencia práctica para los H.S del sur (mayor madurez termal) tratándose de materiales muy similares formados bajo el mismo principio en condiciones diferentes.

5.2 GEOQUÍMICA DE LOS HIDROCARBUROS SÓLIDOS Y ROCAS ASOCIADAS

La caracterización geoquímica de los hidrocarburos sólidos y sus correspondientes rocas encajantes fue evaluada mediante tres criterios: cantidad de la materia orgánica, calidad de la materia orgánica y el grado de madurez termal. Para ello se emplearon técnicas como % de TOC (Carbono Orgánico Total) y Pirólisis Rock Eval.

El análisis de % de TOC se le practicó en total a 44 muestras de las cuales 12 corresponden a H.S, 1 carbón y el resto a muestras de roca encajante de las formaciones Rosablanca, Paja, Tablazo y La Luna. A partir de los resultados de % de TOC se seleccionaron solo 13 muestras de roca para Pirólisis Rock Eval y además de 12 muestras de H.S y el carbón.

Con el propósito de facilitar la interpretación y discusión de los datos geoquímicos, previo al análisis e interpretación de los resultados se muestra un breve resumen de los parámetros y términos a utilizar (Ver **TABLA 23**).

5.2.1 Carbono Orgánico Total (TOC). El análisis de % de TOC se le realizó a las rocas asociadas a los hidrocarburos sólidos y a estos mismos.

% TOC Rocas: Con respecto a las rocas, en la **TABLA 24** se pueden observar los resultados de % de TOC para diferentes rocas de distintas formaciones. Nótese que los valores varían de acuerdo al tipo de roca en cada formación. Las formaciones Esmeralda y Lisama presentan valores pobres de TOC debido a que presentan litologías de areniscas cuarzosas que no corresponden a rocas generadoras. De la formación La Luna se tomaron distintos tipos de litologías por lo cual el TOC también varía de acuerdo a esto; el shale calcáreo de la muestra JM-27-03 muestra buenas cantidades de carbono orgánico, al igual que las lodolitas calcáreas de la zona centro (JM-25-01, JM-22.23.24, y JM-25-02) que presentan muy buenas cantidades de este parámetro. Las muestras JM-25-03 y JM-24-02 al ser un chert y una caliza respectivamente presentan valores regulares y pobres de % de TOC.

TABLA 23. Resumen de los parámetros utilizados en el capítulo de geoquímica con sus correspondientes rangos de caracterización.

PARÁMETRO	RANGOS		
TOC (Carbono Orgánico Total, cantidad de materia orgánica o carbono orgánico en una muestra de roca e incluye tanto el Kerógeno como el bitumen.)	<p>< 0.5 Pobre 0.5-1.0 Regular 1.0-2.0 Bueno 2.0-4.0 Muy Bueno > 4.0 Excelente</p>		
S1 (Hidrocarburos libres presentes en la roca, corresponde al hidrocarburo que ya ha sido generado pero que aún no ha sido expulsado y el cual es volatizado a una temperatura inferior a 300° C.) (mg HC/ g roca)	<p>0-0.5 Pobre 0.5-1.0 Regular 1.0-2.0 Bueno 2.0-6.0 Muy Bueno > 6.0 Excelente</p>		
S2 (Hidrocarburos producto del craqueo termal del kerógeno, producidos entre 300° y 550° C. Proporciona el potencial de petróleo de la roca.) (mg HC/ g roca)	<p>0-2.0 Pobre 2.0-3.0 Regular 3.0-5.0 Bueno 5.0-10.0 Muy Bueno > 10.0 Excelente</p>		
S3 (corresponde al CO2 formado durante el craqueo del kerógeno en la roca.) (mg CO2/ g roca)	<p>0 - 1.0 Bueno 1.0 - 2.0 Regular > 2.0 Pobre</p>		
Tmáx (Temperatura referida al grado de madurez termal de la muestra, consiste en la temperatura en que se expulsa el máximo de los productos de hidrocarburos presentes en la roca. Esta temperatura varía en función del nivel de evolución de la materia orgánica.)	Nivel de Maduración Termal		Tmáx (°C)
	Inmaduro		< 435 °C
	Maduro (Temprano)		435°C - 445°C
	Maduro (Pico)		445°C - 450°C
	Maduro (Tardío)		450°C - 470°C
Sobremaduro		> 470°C	
HI (Índice de Hidrogeno, es la relación entre el S2 y el Carbono Orgánico Total (TOC). Este corresponde a la relación H/C, indicador del tipo de materia orgánica presente.) $\frac{S2 \left(\frac{mg}{g}\right) * 100}{\% TOC}$	Tipo de Kerógeno	HI	Producto
	I	> 600	Petróleo
	II	300-600	Petróleo
	II/III	200-300	Petróleo y Gas
	III	50-200	Gas
IV	< 50	Ninguno	
OI (Índice de Oxígeno, es la relación entre el S3 y el Carbono Orgánico Total (TOC). Este corresponde a la relación O/C. Determina la cantidad de Oxígeno presente en la materia orgánica y se encuentra relacionado a las condiciones de depositación y preservación original de las rocas.) $\frac{S3 \left(\frac{mg}{g}\right) * 100}{\% TOC}$	<p>15 Kerógeno Tipo I 40 Kerógeno Tipo II 115 Kerógeno Tipo III 100 Kerógeno Tipo IV</p>		
	Nivel de Maduración Termal		IP
	Inmaduro		< 0.10
	Maduro (Temprano)		0.10 - 0.15
	Maduro (Pico)		0.25 - 0.40
Maduro (Tardío)		> 0.40	
Sobremaduro		-	
S2/S3 (Describe el tipo de hidrocarburos generados y el tipo de materia orgánica presente en la roca)	Tipo de Kerógeno	S2/S3	Producto
	I	> 15	Petróleo
	II	10-15	Petróleo
	II/III	5-10	Petróleo y Gas
	III	1-5	Gas
IV	< 1	Ninguno	
S1+S2 (Es la medida del potencial genético o cantidad total de HC que podría ser generado)	<p>< 2.0 Pobre 2-6 Regular > 6.0 Bueno</p>		
VRo (Reflectancia de la Vitrinita, parámetro ampliamente utilizado para determinar el grado de madurez termal de la materia orgánica dispersa en las rocas sedimentarias)	Nivel de Maduración Termal		Ro
	Inmaduro		0.2 - 0.6
	Maduro (Temprano)		0.6 - 0.65
	Maduro (Pico)		0.65 - 0.9
	Maduro (Tardío)		0.9 - 1.35
Sobremaduro		> 1.35	

Fuente. Quiroga & Gainza, 1990; Peters & Cassa, 1994; Dembicki, 2009; McCarthy *et al*, 2011. Modificado por los autores.

De la fm. La Luna diversos autores como Rangel *et al*, 2000; Carvajal, 2004; Torres, 2013 y Galvis, 2014 han realizado análisis de porcentaje de carbono orgánico total en el cual han obtenido datos para el miembro superior (Galembó) de 2,4%, 3,8%, de 0,22 a 4,12 y 3,28% respectivamente lo cual concuerda con los valores presentados en este trabajo de investigación los cuales varían de 0,1 a 3,64% de TOC.

En la zona sur se hicieron muestreos de las formaciones Tablazo, Paja y Rosablanca, en la cual se observó que solo dos de las siete muestras de la formación Tablazo presentaron valores buenos y excelentes, lo que indica solo en ciertas partes de la formación hay capas con buenas concentraciones de materia orgánica. En general los valores de TOC de la fm. Tablazo varían de 0,12 a 4,42%. Con respecto a la fm. Paja, esta presenta mejores valores que la fm. Tablazo, con lodolitas y shales carbonosos, la mayoría de las muestras presentaron valores que varían de buenos a excelentes (promedio de 3,26%). La formación Rosablanca por su parte con rocas calizas por litología, era de esperar valores pobres de carbono orgánico en todas sus muestras, mostrando un promedio de TOC de 0,17% (Ver **FIGURA 106**).

Galvis, 2012, obtuvo datos de % de TOC para las formaciones Tablazo, Paja y Rosablanca en la misma zona de estudio que la presente investigación (Vélez y Bolívar). Para la fm. Rosablanca este autor presentó valores bastante bajos, todos ellos menores al 1%. La fm. Paja mostró datos que varían de 0,3 a 3,97% de TOC y la fm. Tablazo presentó valores que varían de 0,22 a 2,97% de TOC; todo esto en acuerdo a los datos obtenidos en esta investigación. Además autores como Villamizar, 2012 y Duarte, 2013 evaluaron el % de TOC para rocas de la fm. Tablazo en zonas específicas del VMM y encontraron valores que varían de 0,36 a 2,68 y de 0,1 a 2,09, que corresponden a los valores obtenidos en el presente estudio. Finalmente García, 2009, evaluó el % de TOC para rocas de la fm. Rosablanca con un promedio para 11 muestras de roca de 0,76% de TOC siendo estas en su mayoría pobres en carbono orgánico al igual que las analizadas en este estudio.

% TOC Hidrocarburos Sólidos Y Un Carbón. La **TABLA 25** muestra los resultados de % de TOC de 12 muestras de H.S y un carbón que fueron recolectados en distintas formaciones, pero que esto no representa un criterio diferencial en los % de TOC, en cambio sí se percibió una variación zonal respecto al % de TOC que es atribuido a los distintos niveles de madurez de los H.S en las zonas norte y sur.

TABLA 24. Tabla de datos de porcentaje de carbono orgánico total (%TOC) para las muestras de roca de la presente investigación.

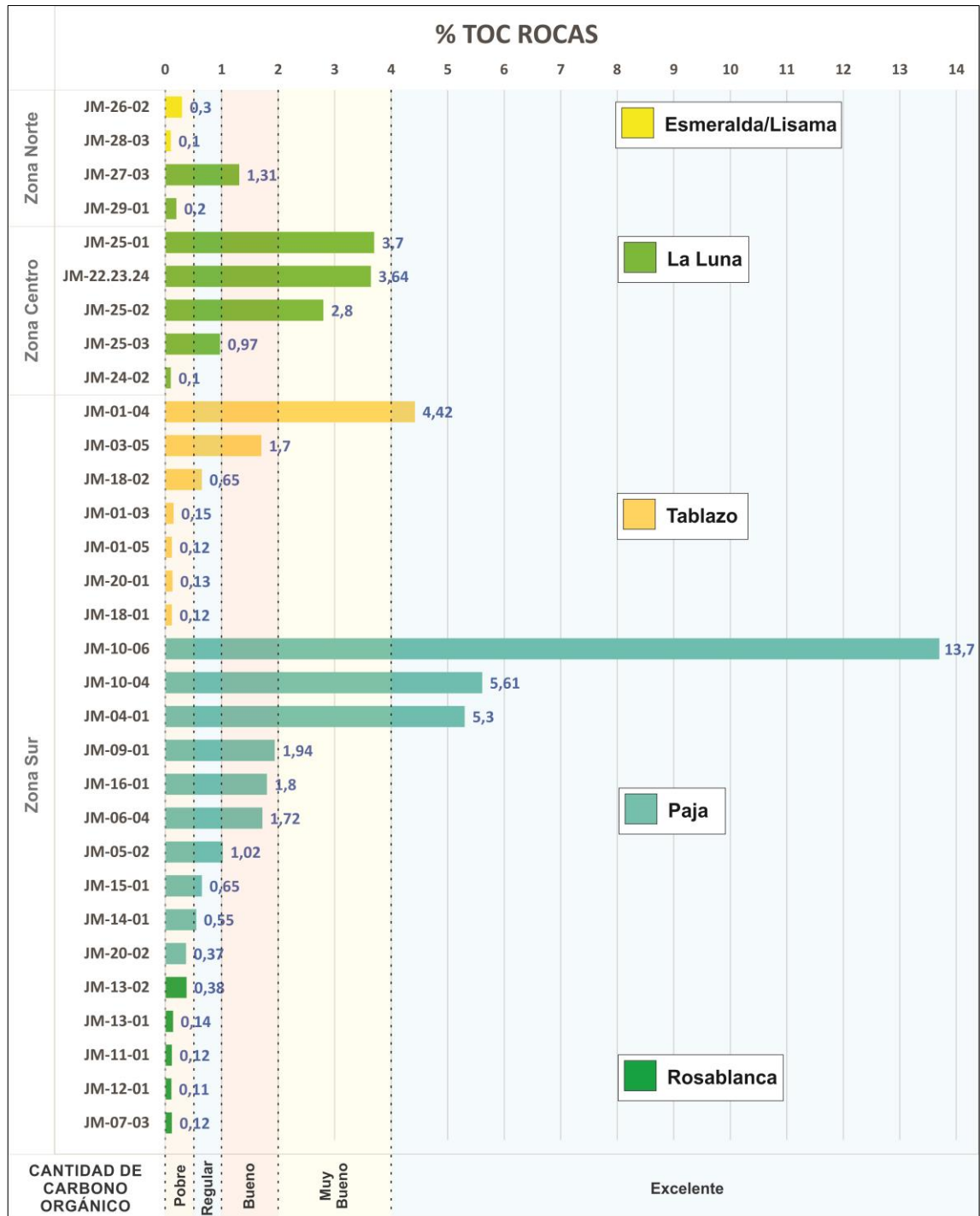
ZONAS	MUESTRAS	FORMACIÓN	TIPO DE ROCA	%TOC	PIRÓLISIS ROCK EVAL	REFLECTANCIA DE VITRINITA
ZONA NORTE	JM-26-02	Esmeralda/Lisama	Arenisca Cuarzosa	0,3	No	No
	JM-28-03	Esmeralda	Arenisca Cuarzosa	0,1	No	No
	JM-27-03	La Luna	Shale Calcáreo	1,31	Sí	Sí
	JM-29-01	La Luna	Shale Calcáreo	0,2	No	No
ZONA CENTRO	JM-25-01	La Luna	Lodolita Calcárea	3,7	Sí	Sí
	JM-22.23.24	La Luna	Lodolita Calcárea Carbonosa	3,64	Sí	Sí
	JM-25-02	La Luna	Lodolita Calcárea	2,8	Sí	No
	JM-25-03	La Luna	Chert Negro	0,97	No	No
JM-24-02	La Luna	Caliza Tipo Packestone	0,1	No	No	
ZONA SUR	JM-01-04	Tablazo	Lodolita Calcárea	4,42	Sí	No
	JM-03-05	Tablazo	Lodolita	1,7	Sí	Sí
	JM-18-02	Tablazo	Lodolita Calcárea	0,65	No	No
	JM-01-03	Tablazo	Lodolita Calcárea	0,15	No	Sí
	JM-01-05	Tablazo	Lodolita Calcárea	0,12	No	No
	JM-20-01	Tablazo	Limolita Calcárea	0,13	No	Sí
	JM-18-01	Tablazo	Limolita Calcárea	0,12	No	No
	JM-10-06	Paja	Lodolita Rica en M.O	13,7	Sí	Sí
	JM-10-04	Paja	Lodolita Calcárea	5,61	Sí	No
	JM-04-01	Paja	Lodolita	5,3	Sí	No
	JM-09-01	Paja	Shale Carbonoso	1,94	Sí	Sí
	JM-16-01	Paja	Lodolita Ligeramente Calcárea	1,8	Sí	No
	JM-06-04	Paja	Lodolita Carbonosa	1,72	Sí	Sí
	JM-05-02	Paja	Lodolita Carbonosa	1,02	Sí	No
	JM-15-01	Paja	Lodolita Ligeramente Calcárea	0,65	No	No
	JM-14-01	Paja	Shale Calcáreo	0,55	No	No
	JM-20-02	Paja	Lodolita con M.O	0,37	No	Sí
	JM-13-02	Rosablanca	Lodolita Arcillosa	0,38	No	No
	JM-13-01	Rosablanca	Caliza Tipo Mudstone	0,14	No	Sí
	JM-11-01	Rosablanca	Caliza Tipo Mudstone	0,12	No	Sí
JM-12-01	Rosablanca	Caliza Tipo Mudstone	0,11	No	No	
JM-07-03	Rosablanca	Caliza Tipo Mudstone	0,12	No	No	

En general los hidrocarburos sólidos de esta investigación presentan valores de TOC muy altos, mayores a 90% lo cual es una característica que los hace distintivos de los diferentes tipos de roca generadoras y no generadoras, además de los carbones que por lo general presentan valores de TOC menores a 70% debido a su mayor contenido mineral respecto a los H.S que por el contrario se espera que superen el 70% en contenido de carbono orgánico, aunque esto puede variar dependiendo el contenido mineral presente en el material.

Los hidrocarburos sólidos de la zona norte presentan % de TOC que varían de 90,62 a 92,69 con un promedio de 91,88, éstos muestran valores relativamente más bajos a los H.S de la zona sur con valores que varían de 90,37 a 99,3 con un promedio de 96,36 (Ver **FIGURA 106**).

Son muy pocos los autores que han realizado análisis de % de TOC a hidrocarburos sólidos. Márquez et al, 2013, hizo un análisis de % de TOC a un hidrocarburo sólido muestreado en la fm. Tablazo obteniendo un resultado de 76%; Guckert & Mossman, 2003, practicaron análisis de carbono orgánico a carbones, y a bitúmenes sólidos que se encontraban rellenando fracturas en New Brunswick, Canadá. Para los bitúmenes sólidos éstos obtuvieron resultados que van de 64,13 a 70,97% de TOC (Ver **FIGURA 107**).

FIGURA 106. Gráfica de barras donde se observan los valores de % de TOC de las rocas y su correspondiente clasificación respecto a la cantidad de carbono orgánico.



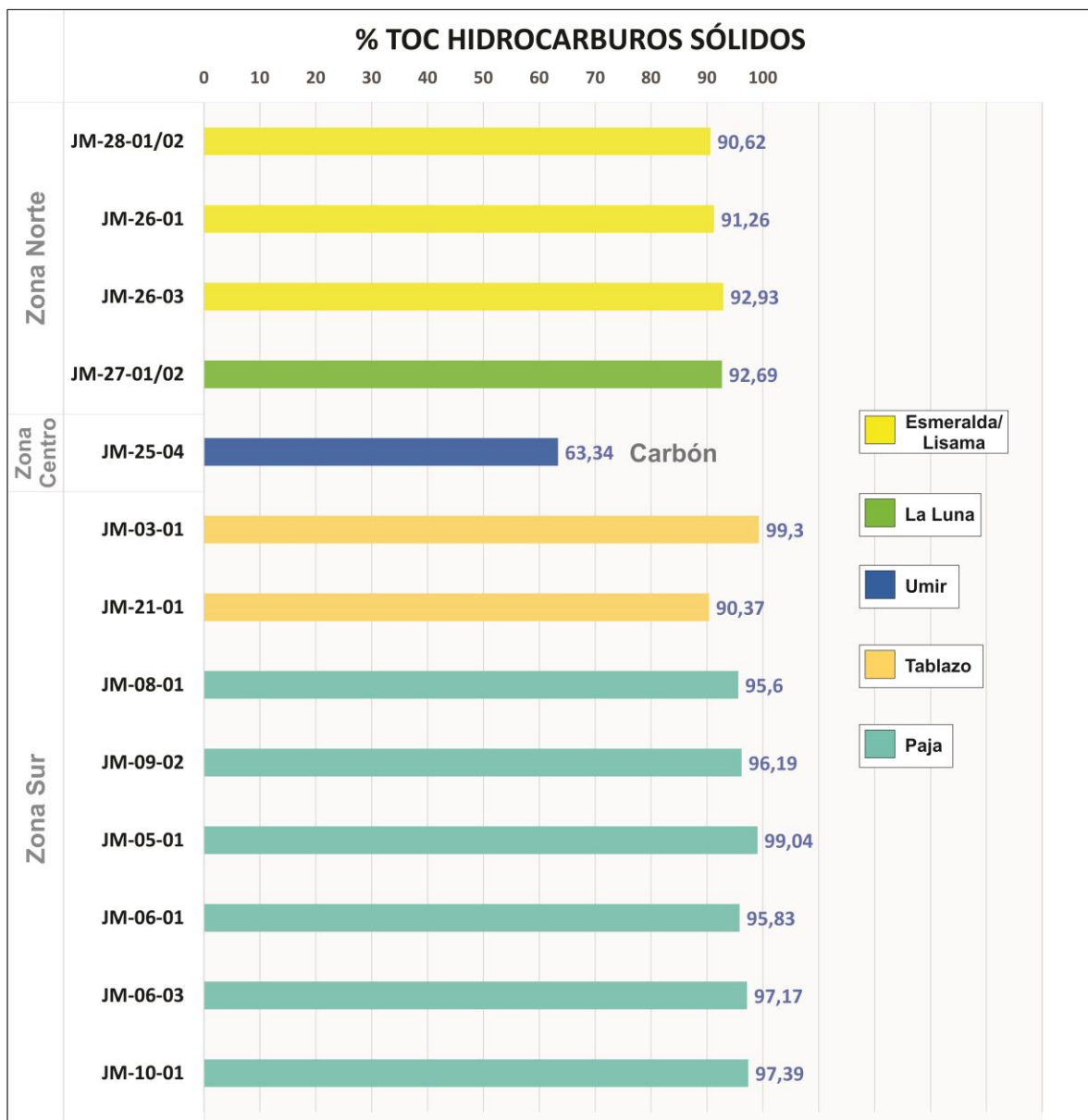
Otros autores como Landis & Castaño, 1995; Mort, 2004; Kim, 2006; Schoenherr, 2007; Xiao *et al*, 2007 y Shalaby *et al*, 2012 que estudian las rocas asociadas a los H.S; la mayoría de ellos trabajan en sus estudios con rocas impregnadas de bitumen sólido lo que hoy en día es conocido como reservorios de bitumen sólido, estos describen es sus estudios que el contenido de carbono (TOC) de rocas que contienen bitumen en sus poros o en fracturas a nivel microscópico puede llegar a variar en gran medida o lo que es más común que este parámetro aumente. Además Márquez *et al*, 2013, describe que los niveles estratigráficos con altos contenidos de bitumen sólido son asociados a áreas con altos % TOC y de gas.

Por otro lado el carbón de la fm. Umir presenta un % de TOC de 63,34, un valor de carbono orgánico característico de carbones como lo describen en sus trabajos autores como Guckert & Mossman, 2003; Blandón, 2007 y Torres, 2013 lo cuales practicaron análisis de carbono orgánico en carbones y establecen datos de TOC similares a los encontrados en este estudio. (Ver **TABLA 25**)

TABLA 25. Tabla de datos de porcentaje de carbono orgánico total (%TOC) para las muestras de hidrocarburo sólido y (1) carbón de la presente investigación.

ZONAS	MUESTRAS	FORMACIÓN DONDE SE COLECTÓ	TIPO DE HIDROCARBURO SÓLIDO	%TOC	PIRÓLISIS ROCK EVAL	REFLECTANCIA DE VITRINITA
ZONA NORTE	JM-28-01/02	Esmeralda	HS de baja reflectividad (poco soluble)	90,62	No	No
	JM-26-01	Esmeralda/Lisama	HS de baja reflectividad (poco soluble)	91,26	No	No
	JM-26-03	Esmeralda/Lisama	HS de baja reflectividad (poco soluble)	92,93	Sí	Sí
	JM-27-01/02	La Luna	HS de baja reflectividad (poco soluble)	92,69	No	No
ZONA CENTRO	JM-25-04	Umir	Carbón	63,34	Sí	Sí
ZONA SUR	JM-03-01	Tablazo	HS altamente reflectivo (no soluble)	99,3	Sí	No
	JM-21-01	Tablazo	HS altamente reflectivo (no soluble)	90,37	Sí	Sí
	JM-08-01	Paja	HS altamente reflectivo (no soluble)	95,6	No	No
	JM-09-02	Paja	HS altamente reflectivo (no soluble)	96,19	No	Sí
	JM-05-01	Paja	HS altamente reflectivo (no soluble)	99,04	No	No
	JM-06-01	Paja	HS altamente reflectivo (no soluble)	95,83	No	Sí
	JM-06-03	Paja	HS altamente reflectivo (no soluble)	97,17	No	No
	JM-10-01	Paja	HS altamente reflectivo (no soluble)	97,39	Sí	Sí

FIGURA 107. Gráfica de barras donde se observan los valores de % de TOC de los hidrocarburos sólidos. Nótese el alto contenido en carbono orgánico en todas las muestras de H.S mayor al 90% en TOC.



5.2.2 Pirólisis Rock Eval. A partir de este análisis se evaluó por medio de los parámetros S1, S2, y S3 la calidad de la materia orgánica de rocas de las formaciones Paja, Tablazo y La Luna de las tres zonas que le corresponden a esta

investigación. Los hidrocarburos sólidos también fueron analizados teniendo en cuenta las características especiales que los diferencian de una roca generadora típica y sabiendo que la Pirólisis Rock Eval es empleada generalmente para estudiar shales y no este tipo de materiales, por lo tanto su estudio se basa en la descripción y análisis de los pirogramas, además del análisis de los datos arrojados por el pirolizador.

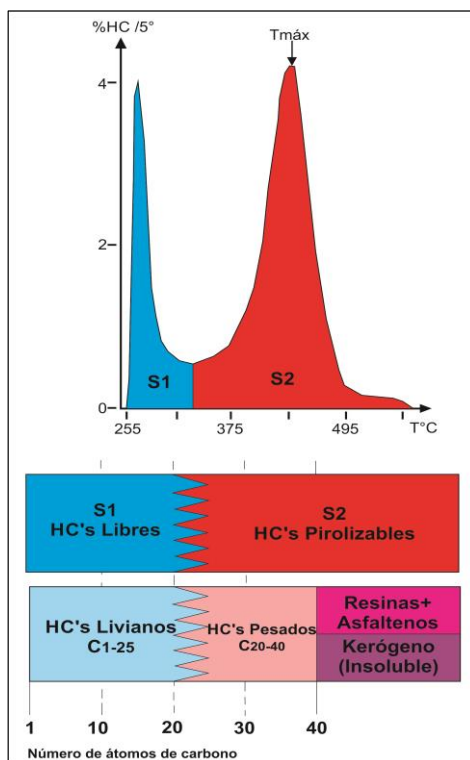
Otro parámetro importante de la Pirolisis Rock Eval es la temperatura de calentamiento ($T_{\text{máx}}$) en °C, la cual ocurre en el tope del pico S2 y es referida al grado de madurez termal de la muestra, este parámetro fue evaluado tanto para las rocas como para los hidrocarburos sólidos. Además, a partir de este parámetro se calculó la reflectancia de la vitrinita con la ecuación propuesta por Jarvie *et al*, 2001 y teniendo este valor se calculó con la ecuación de Landis & Castaño, 1995, la reflectancia estimada para los hidrocarburos sólidos.

Hidrocarburos Sólidos

En general los hidrocarburos sólidos se reconocen por tener un alto porcentaje de fracciones pesadas de hidrocarburos. Pero hay que tener en cuenta que aunque esto sea particular de este tipo de materiales, también contienen hidrocarburos livianos dentro de las macromoléculas de resinas y asfáltenos aunque sea en un pequeño porcentaje.

Las fracciones livianas de HC (C_{1-25}) son débiles con las primeras temperaturas de la pirólisis (200-300°C), por otro lado las fracciones más pesadas restantes (C_{20-40}), insolubles son más resistentes a la pirólisis a baja temperatura, estas se empiezan a ver afectadas con temperaturas mayores a los 300°C (Ver **FIGURA 108**).

FIGURA 108. Gráfica donde se observan las principales fracciones de hidrocarburos producto de la pirólisis en sus diferentes estadios y a diferentes temperaturas.



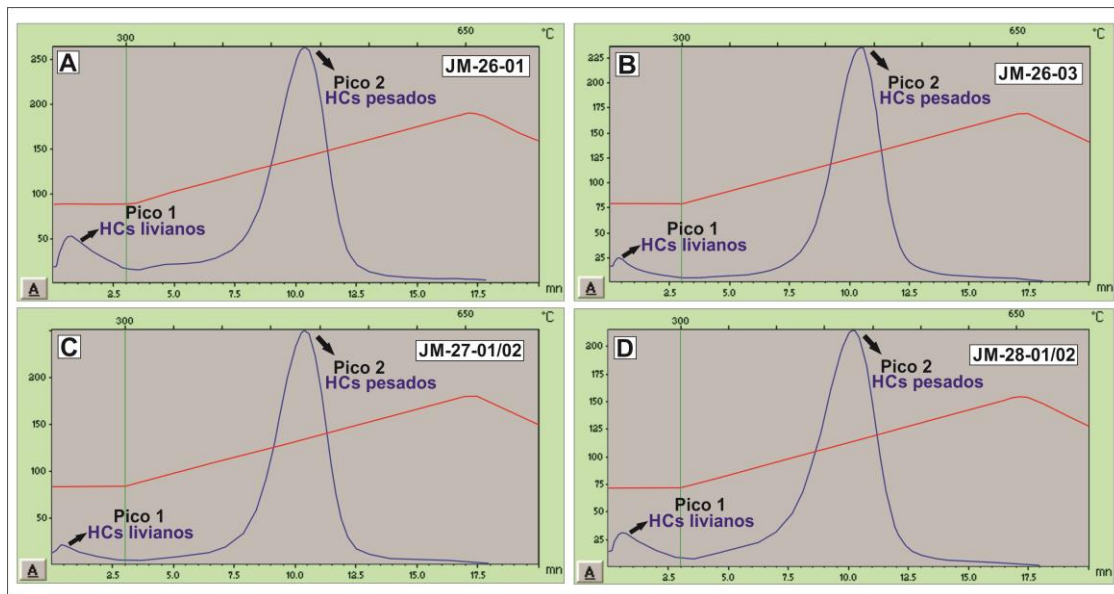
Fuente. Delvaux *et al*, 1990. Modificado por los autores.

Los pirogramas de los hidrocarburos sólidos de la **Zona Norte** son entre sí muy parecidos y muestran dos series de hidrocarburos que se ven reflejados en dos picos (pico 1 y pico 2). El pico 1 representa los hidrocarburos livianos, de más bajo peso molecular presentes en las muestras. Este pico se muestra más pequeño que el pico 2 y se genera en la primera parte de la experiencia de la pirólisis entre los 200 y 300°C. El pico 2 mejor formado y en proporción más grande que el pico 1 representa la fracción de hidrocarburos más pesada presente en las muestras (Ver **FIGURA 109**).

Los altos valores en la data de los picos 1 y 2 muestra que son hidrocarburos sólidos que al calentarse tienen y que pueden aun generar grandes cantidades de

hidrocarburos tanto livianos como pesados, esto refleja la inmadurez y menor evolución de estos hidrocarburos sólidos en comparación con los de la zona sur.

FIGURA 109. Pirogramas de los hidrocarburos sólidos de la zona norte.



En la **FIGURA 110** se muestran los pirogramas de los hidrocarburos sólidos de la **Zona Sur**, en estos se observan valores muy pequeños de hidrocarburos livianos y de hidrocarburos pesados que se ven reflejados en ambos picos. Sin embargo es necesario tener en cuenta la escala vertical que representa la cantidad de hidrocarburos de dicha gráfica, ya que a pesar de que en algunas de las imágenes se vean picos bien formados (rangos entre 0-1 mg HC/ g de roca) al compararlos con los valores observados en la zona norte (rangos entre 0-250 mg HC/ g de roca), es posible apreciar que los hidrocarburos sólidos de la zona sur no exhiben cantidades significativas de hidrocarburos livianos y pesados; esto puede deberse a las siguientes hipótesis:

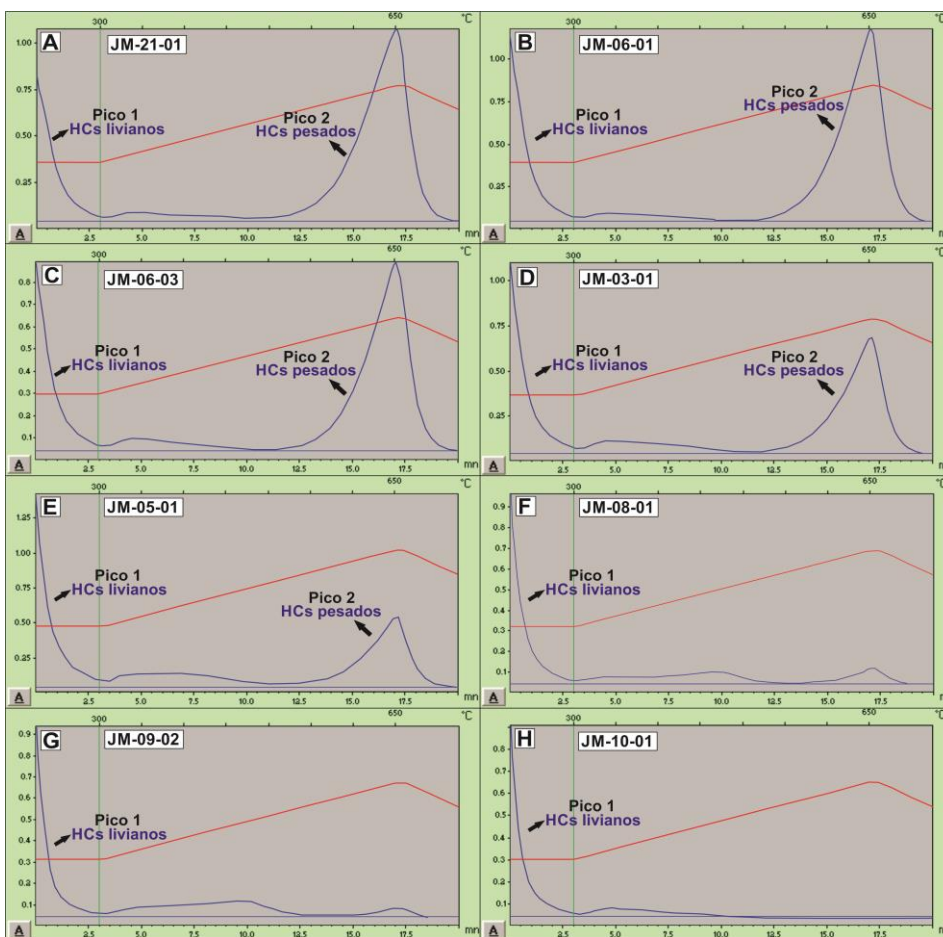
1. Que la temperatura que alcanza el pirolizador no sea la suficiente para desprender las fracciones pesadas de estas muestras de hidrocarburos sólidos y posiblemente las moléculas livianas se encuentren atrapadas dentro de la

estructura atómica de la macromolécula y por esta razón tampoco se observan valores altos en el pirograma o que están simplemente no existen dentro de la estructura de los H.S.

2. Que debido a la sobremadurez de estos materiales y a su complejo ordenamiento molecular (observado en la RMN) casi alcanzando niveles de un grafito, se presenta poco desprendimiento de hidrocarburos.

Además dichos valores no son acordes al % de carbono orgánico (TOC), el cual alcanza valores de hasta 99%, los cuales corresponden a moléculas de hidrocarburos que no están siendo reflejadas en el pirograma.

FIGURA 110: Pirogramas de los hidrocarburos sólidos de la zona sur.



En la **TABLA 26** se muestran los resultados de la pirólisis Rock Eval para los hidrocarburos sólidos y un carbón. Se muestran los resultados por formaciones y de acuerdo a las zonas. Además, a partir del T_{máx} arrojado por el pirolizador se calculó para los hidrocarburos sólidos la reflectancia de la vitrinita con la ecuación propuesta por Jarvie *et al*, 2001 y teniendo este valor se calculó con la ecuación de Landis & Castaño, 1995, la reflectancia estimada para los hidrocarburos sólidos.

TABLA 26: Tabla de datos de los resultados del análisis de pirólisis Rock Eval para las muestras de hidrocarburo sólido y un carbón.

Zona	Muestra	Formación donde se colectó	Tipo de Hidrocarburo Sólido	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	T _{máx} (°C)	Reflectancia de la vitrinita calculada	Reflectancia del HS calculada
ZONA NORTE	JM-28-01-02	Esmeralda	HS de baja reflectividad (poco soluble)	39,56	515,01	0,69	437	0,71	0,36
	JM-26-01	Esmeralda/Lisama	HS de baja reflectividad (poco soluble)	57,83	482,01	0,08	442	0,80	0,46
	JM-26-03	Esmeralda/Lisama	HS de baja reflectividad (poco soluble)	24,82	468,4	0,09	444	0,83	0,50
	JM-27-01-02	La Luna	HS de baja reflectividad (poco soluble)	23,94	523,88	0,23	445	0,85	0,52
ZONA CENTRO	JM-25-04	Umir	Carbón	9,05	209,51	0,82	435	0,67	0,32
ZONA SUR	JM-03-01	Tablazo	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,59	1,45	1,19	610	3,82	3,75
	JM-21-01	Tablazo	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,51	2,26	2,01	609	3,80	3,73
	JM-08-01	Paja	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,37	0,36	2,32	610	3,82	3,75
	JM-09-02	Paja	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,36	0,44	2,72	425	0,49	0,12
	JM-05-01	Paja	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,9	1,7	1,87	608	3,78	3,71
	JM-06-01	Paja	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,46	1,63	1,24	608	3,78	3,71
	JM-06-03	Paja	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,47	1,63	1,38	608	3,78	3,71
	JM-10-01	Paja	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,34	0,1	2,96	300	-1,76	-2,33

La **FIGURA 111** muestra los datos graficados de los parámetros S1, S2 y S2 para los hidrocarburos sólidos y un carbón; en ella se puede observar que los hidrocarburos sólidos de la **zona norte** tienen un alto contenido de hidrocarburos livianos que se ve representado por el valor del S1, además de un muy alto contenido de hidrocarburos más pesados, resinas y asfáltenos (S2). En general ambos datos S1 y S2 son altos para estos H.S lo que podría sugerir inmadurez por parte de estos materiales ya que muestra que tienen aún una alta fracción pirolizable.

Por otro lado los hidrocarburos sólidos de la **zona sur** muestran una mayor madurez al manifestar datos muy bajos de S1 y S2 por lo general menores a 1 mg/g lo que

sugiere que estos además de no mostrar hidrocarburos libres, tampoco exhiben ninguna cantidad de hidrocarburos pirolizables, resinas o asfáltenos. Es curioso comparar altos % de TOC (>90%) de los H.S de la zona sur con los bajos contenidos especialmente del S2 que no están reflejando la fracción pesada presente en su estructura todo lo opuesto de la muestras de H.S de la zona norte que si lo exhiben.

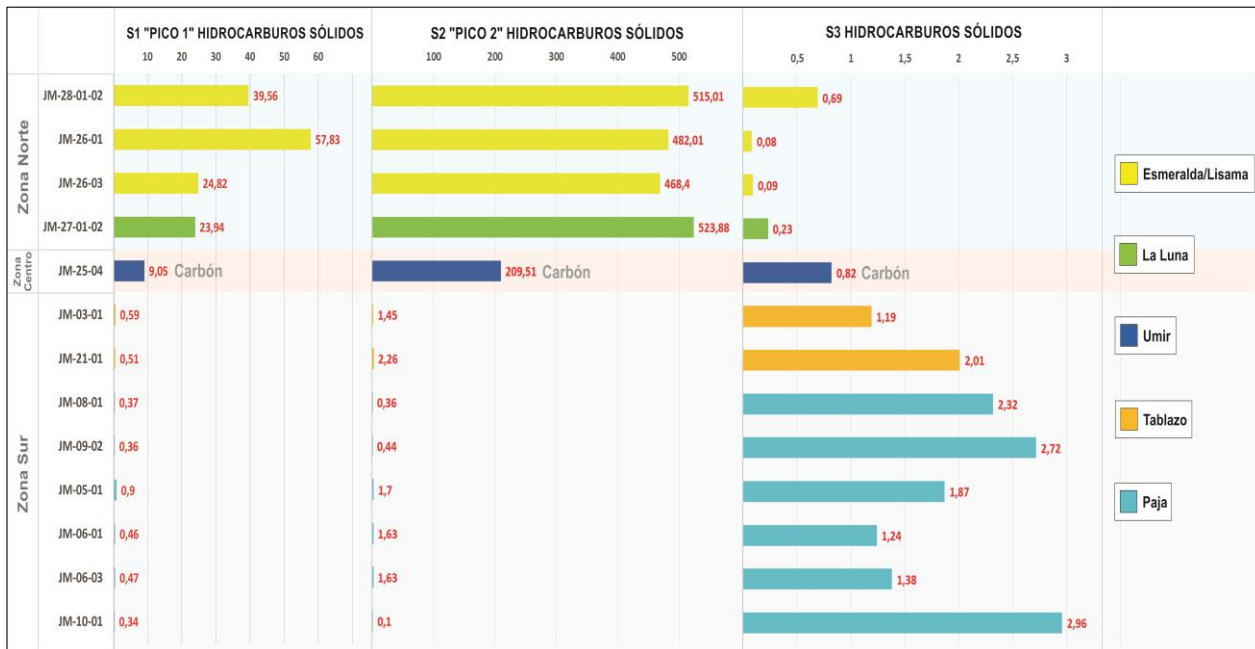
Con respecto al S3, en la **FIGURA 111** se puede observar que los valores de S3 de los H.S de la zona sur son más altos en comparación con los H.S de la zona norte. El S3 corresponde al CO₂ liberado durante el craqueo del kerógeno, esto indica que el CO₂ liberado en las muestras de la zona sur fue mayor que en las muestras del norte.

Al igual que en el análisis de porcentaje de carbono orgánico (% TOC) han sido muy pocos los autores que han realizado análisis de pirólisis Rock Eval a hidrocarburos sólidos. Márquez *et al*, 2013, hizo análisis de pirólisis Rock Eval a un hidrocarburo sólido muestreado en la fm. Tablazo reportando un bajo índice de hidrogeno (HI cercano a 50 mg HC/g TOC); Guckert & Mossman, 2003; practicaron análisis de carbono orgánico a carbones, y a bitúmenes sólidos que se encontraban rellenando fracturas en New Brunswick, Canadá. Para los bitúmenes sólidos éstos obtuvieron resultados de S1 entre 0,19 a 0,29; S2 entre 21,6 a 94,66; S3 entre 0,64 a 6,1 y T_{máx} entre 441 a 493°C.

Los bitúmenes que exponen Guckert & Mossman, 2003 en su trabajo son parecidos a los de la zona sur en que tienen valores muy bajos de S1 reflejando poca cantidad de hidrocarburos livianos, pero se diferencian en que los de la presente investigación (zona sur) exhiben también bajos valores de S2, mientras que los mencionados por Guckert & Mossman, 2003 si presentan valores a considerar (21.6-94.66 mg/g). Los valores de S3 de la zona norte son bajos en comparación con los de la zona sur y con los datos antes mencionados por Guckert & Mossman, 2003. Además estos autores obtuvieron valores de T_{máx} entre 441-493°C que no son muy diferentes a los alcanzados por las muestras de H.S de la zona norte (437-

445°C), pero que por el contrario si varían a los obtenidos en las muestras de H.S de la zona sur (608-610°C).

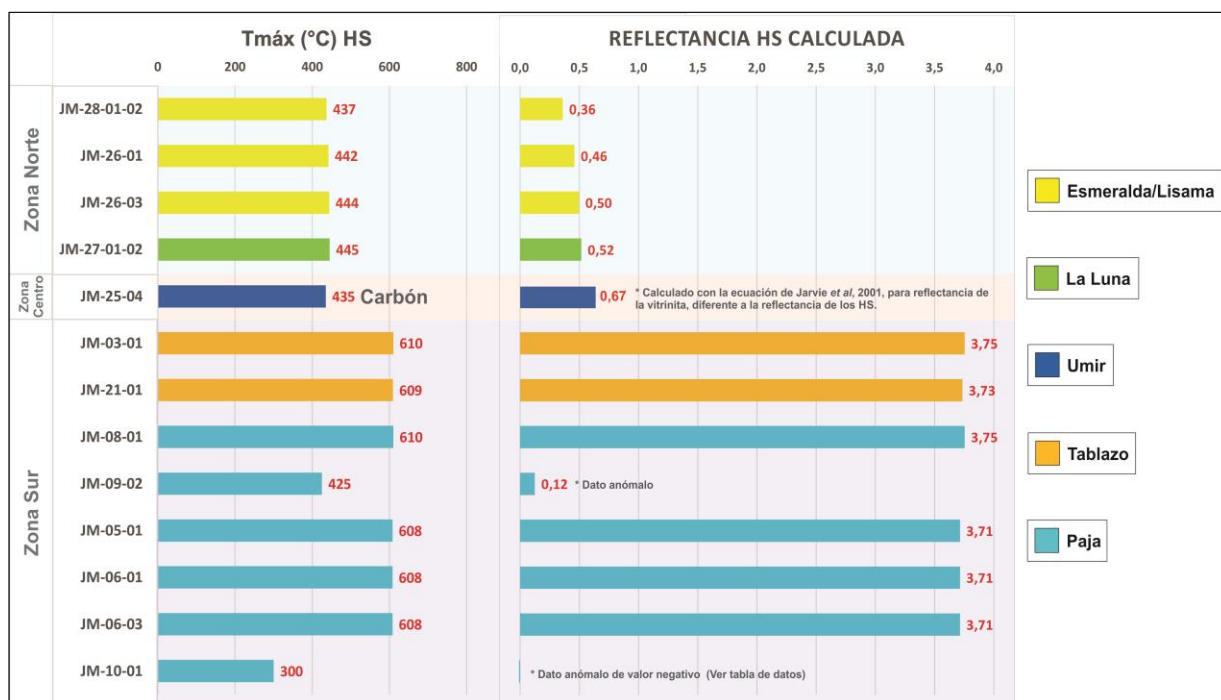
FIGURA 111: Gráfica de barras donde se observan los parámetros S1, S2, y S3 de los hidrocarburos sólidos. Nótese los altos contenidos en S1 y S2 de los hidrocarburos solidos de la zona norte en comparación con los del sur.



Con respecto a los parámetros de T_{máx} y Reflectancia de los H.S calculada se puede apreciar que los H.S de la zona sur exhiben mayores temperaturas y por lo tanto mayor madurez que los de la zona norte como se muestra en la **FIGURA 112**. Además la reflectancia de los H.S calculada muestra mayores valores (3,71-3,75) para la zona sur, mientras que para la zona norte los datos de madurez son mucho menores (0,36-0,52). Nótese también que la ecuación para calcular la reflectancia propuesta por Jarvie *et al*, 2001 para la muestra de carbón es diferente a la calculada con la ecuación de Landis & Castaño, 1995 para los hidrocarburos sólidos.

A partir de los datos de reflectancia calculada para los H.S se pudo determinar teniendo en cuenta la clasificación propuesta por Landis & Castaño, 1995; que las muestras de la zona sur corresponden a Impsonitas, y las de la zona norte a Asfaltitas las cuales son variedades de menor madurez termal que las muestras de la zona sur.

FIGURA 112: Gráfica de barras donde se observan los parámetros T_{máx} y reflectancia de los H.S calculada a partir de la ecuación de Landis & Castaño, 1995.



Rocas Asociadas a los H.S

En la **FIGURA 113** se observan los pirogramas representativos para las rocas que estaban asociadas a los puntos de muestreo de los H.S. Nótese que las formaciones Paja y Tablazo de la zona sur presentan valores bajos de S1 y S2, mientras que la formación La Luna muestra mayores valores y picos bien formados asociados a una mayor expulsión de hidrocarburos tanto libres como pirolizados. En dicha imagen

también se observa la muestra de carbón que presenta valores significativos de hidrocarburos libres y especialmente de pirolizados. Los pirogramas de las formaciones Paja y Tablazo de la zona sur muestran claramente señales de sobremadurez debido a los bajos valores de S1 y la falta de un claro desarrollo de picos S2, lo cual evidencia que estas rocas ya expulsaron los hidrocarburos que podían generar.

Los resultados de pirólisis Rock Eval (S1, S2, S3 y T_{máx}) para las muestras de roca del presente estudio se pueden observar en la **TABLA 27**, además se calcularon a partir de estos parámetros los índices de hidrógeno (HI), oxígeno (OI) y de producción (IP); los parámetros S2/S3 y S1+S2. La reflectancia de la vitrinita de las rocas fue calculada por medio de la ecuación propuesta por Jarvie *et al*, 2001.

En la **FIGURA 114** se observan graficados los parámetros S1, S2, y S3 de las rocas. Nótese que en las zonas norte y centro (fm. La Luna) los valores de S1 y S2 son más altos (alcanzando rangos muy buenos y excelentes en el S1 y S2 respectivamente) que en las formaciones Tablazo y Paja de la zona sur (rangos pobres para S1 y S2); esto debido a que en general las rocas de la fm. La Luna son potencialmente rocas generadoras, mostrando mayor cantidad de cantidad de hidrocarburos libres y lo que es más importante una mayor cantidad de hidrocarburos pirolizables que reflejan el gran potencial que estas rocas tienen.

Con respecto a los valores de S3, todas las rocas asociadas a los punto de muestreo de los hidrocarburos sólidos presentan valores pobres de S3, esto respecto a los rangos propuestos por Quiroga & Gainza, 1990.

En la **FIGURA115** se muestran graficados los parámetros de madurez termal (T_{máx}, IP y V_{Ro} calculada a partir de la ecuación de Jarvie *et al*, 2001) para las muestras de roca. Nótese que las rocas de la fm. La Luna exhiben rangos de madurez temprana en los parámetros T_{máx} e índice de producción y se encuentra en el pico de madurez con la reflectancia de la vitrinita calculada por medio de la ecuación de Jarvie *et al*, 2001.

FIGURA 113: Pirogramas representativos de las rocas asociadas a los puntos de muestreo H.S.

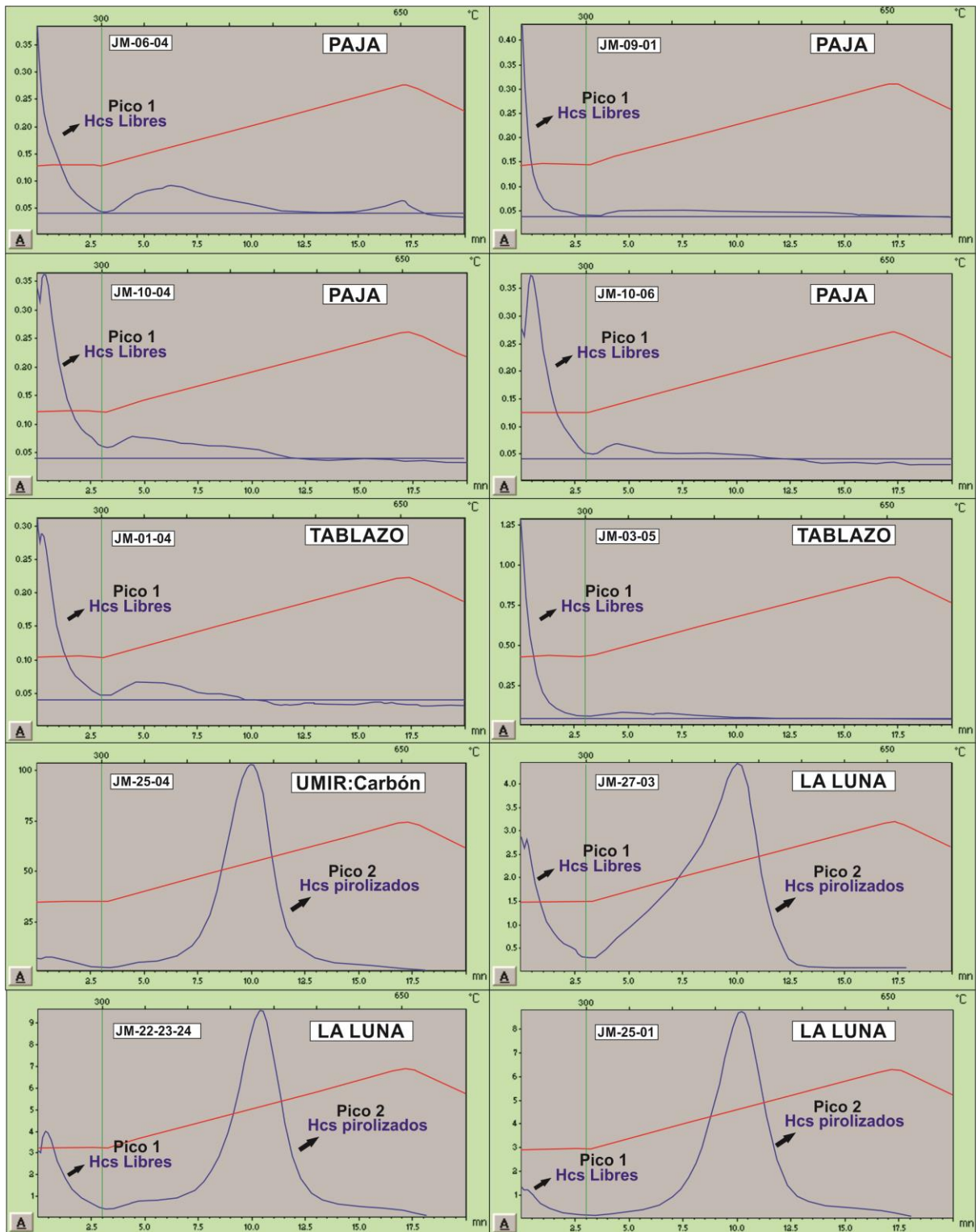
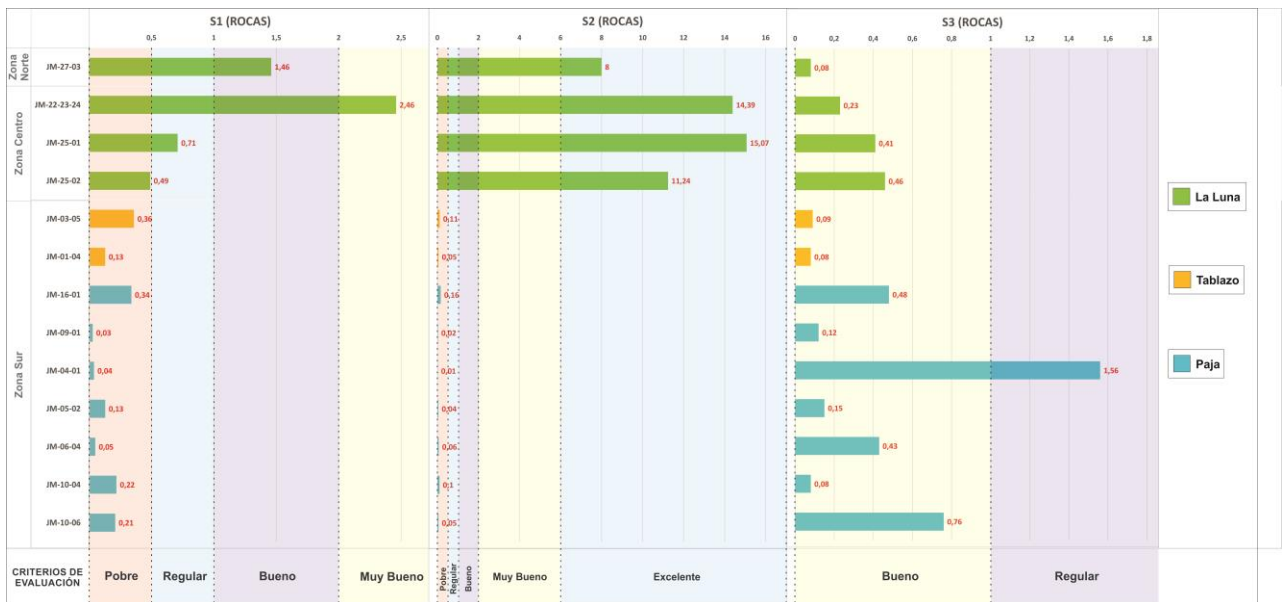


TABLA 27: Tabla de datos de los resultados del análisis de pirolisis Rock Eval para las muestras de roca del presente estudio. Además de los cálculos de los parámetros HI, OI, IP, S2/S3, S1+S2 y Reflectancia de la vitrinita calculada

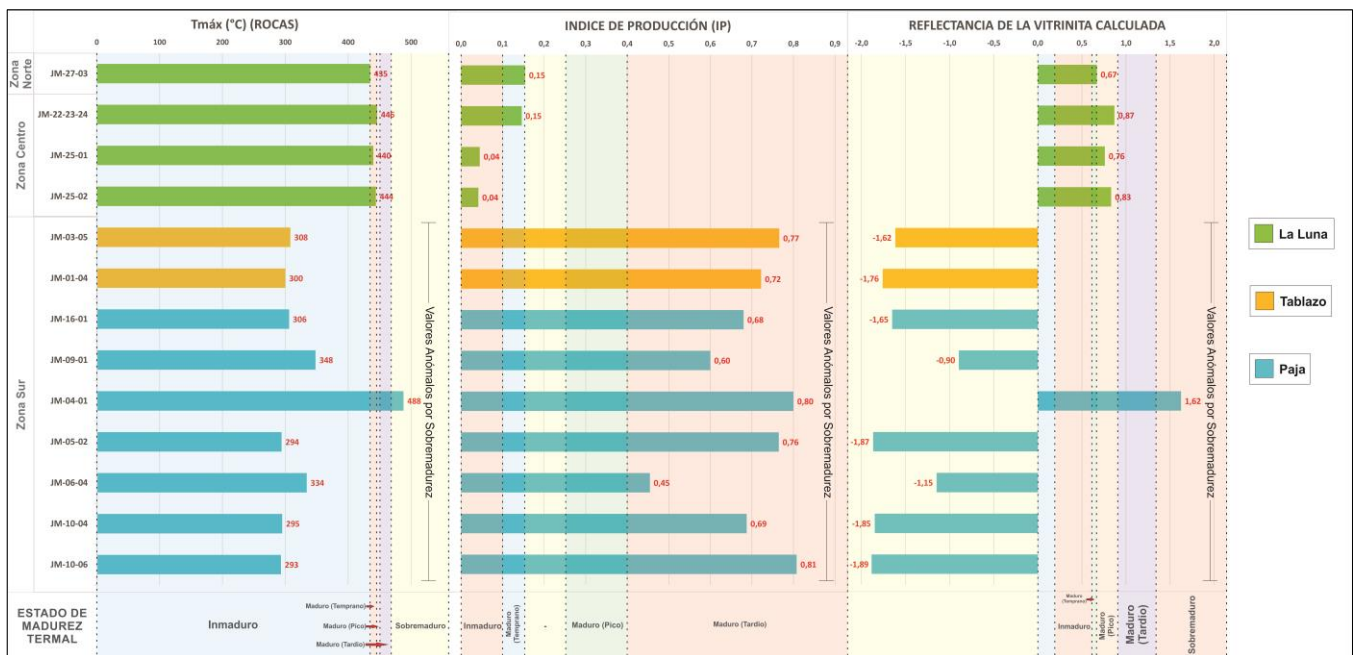
Zona	Muestra	Formación	%TOC	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	S3 (mg/g)	Tmáx (°C)	HI (mg-g/TOC)	OI (mg-g/TOC)	Indice de Producción (IP)	S2/S3	S1+S2	Reflectancia de la vitrinita calculada
ZONA NORTE	JM-27-03	La Luna	1,31	1,46	8	0,08	435	611,9	6,12	0,15	100,00	9,46	0,67
ZONA CENTRO	JM-22-23-24	La Luna	3,63	2,46	14,39	0,23	446	396,3	6,33	0,15	62,57	16,85	0,87
	JM-25-01	La Luna	3,67	0,71	15,07	0,41	440	410,8	11,18	0,04	36,76	15,78	0,76
	JM-25-02	La Luna	2,79	0,49	11,24	0,46	444	402,7	16,48	0,04	24,43	11,73	0,83
ZONA SUR	JM-03-05	Tablazo	1,70	0,36	0,11	0,09	308	6,5	5,30	0,77	1,22	0,47	-1,62
	JM-01-04	Tablazo	4,41	0,13	0,05	0,08	300	1,1	1,81	0,72	0,63	0,18	-1,76
	JM-16-01	Paja	1,80	0,34	0,16	0,48	306	8,9	26,67	0,68	0,33	0,5	-1,65
	JM-09-01	Paja	1,94	0,03	0,02	0,12	348	1,0	6,20	0,60	0,17	0,05	-0,90
	JM-04-01	Paja	5,23	0,04	0,01	1,56	488	0,2	29,84	0,80	0,01	0,05	1,62
	JM-05-02	Paja	1,01	0,13	0,04	0,15	294	3,9	14,78	0,76	0,27	0,17	-1,87
	JM-06-04	Paja	1,71	0,05	0,06	0,43	334	3,5	25,09	0,45	0,14	0,11	-1,15
	JM-10-04	Paja	5,61	0,22	0,1	0,08	295	1,8	1,43	0,69	1,25	0,32	-1,85
	JM-10-06	Paja	13,68	0,21	0,05	0,76	293	0,4	5,55	0,81	0,07	0,26	-1,89

FIGURA 114: Gráfica de barras donde se observan los parámetros S1, S2 y S3 de las rocas muestreadas en el presente estudio.



Con respecto a las muestras de roca de Tablazo y Paja de la zona sur, exhiben valores anómalos de T_{máx}, muy por debajo de lo que se espera para estas rocas, mostrando para el T_{máx} rangos inmaduros en estas rocas. El índice de producción muestra para las formaciones Tablazo y Paja rangos de madurez tardía, sin embargo hay que tener en cuenta que la clasificación del índice de producción de Peters & Cassa, 1994 utilizada en el presente estudio solo alcanza el rango de madurez tardía (>0,40), sin tener en cuenta el rango de sobremadurez. Los valores de reflectancia de la vitrinita calculada muestran valores anómalos (negativos) para las formaciones Tablazo y Paja de la zona sur.

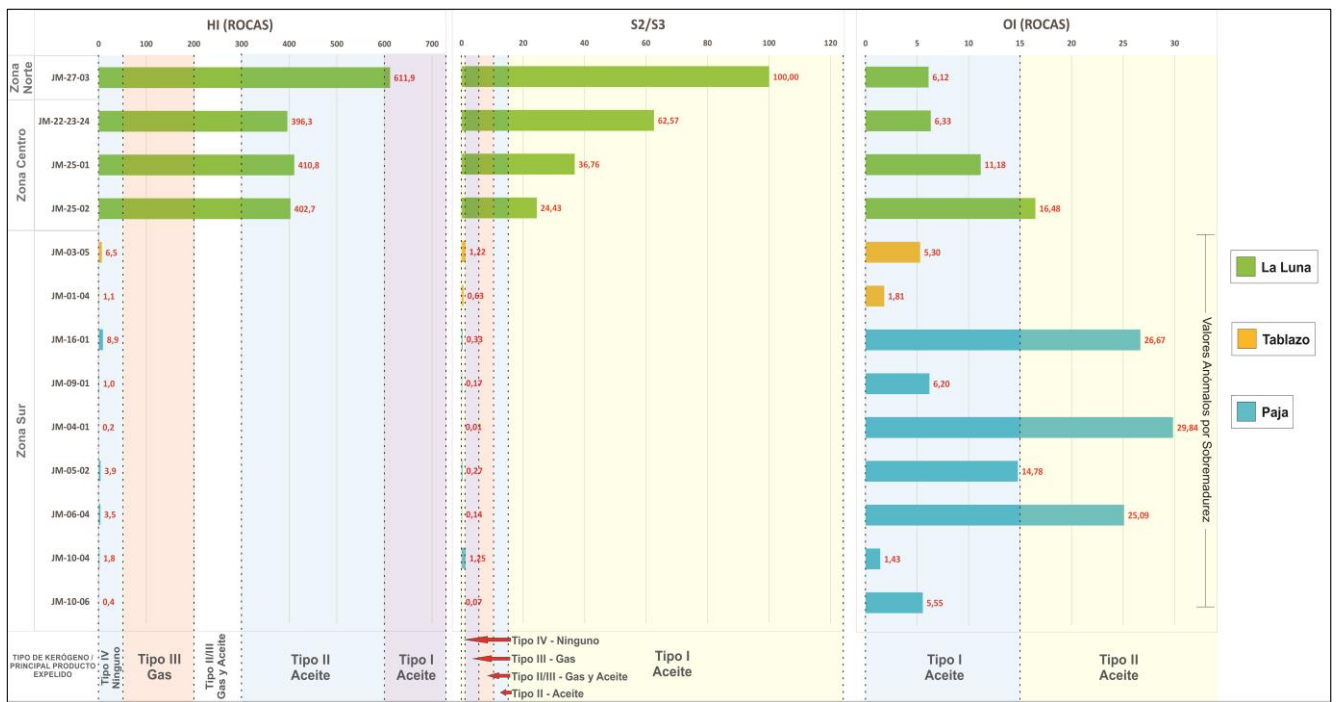
FIGURA 115: Gráfica de barras donde se observan los parámetros de madurez termal, T_{máx}, IP y VRo calculada, de las muestras de roca del presente estudio.



Los parámetros que revelan el tipo de kerógeno y el principal producto generado (HI, S2/S3 y OI) fueron graficados en la **FIGURA 116**, donde se aprecia que las rocas de la fm. La Luna muestran rangos de Kerógeno Tipo II en el parámetro HI y Kerógeno Tipo I en los parámetros S2/S3 y OI. Por otro lado las rocas de las

formaciones Tablazo y Paja exhiben rangos de Kerógeno Tipo IV inerte (en los parámetros HI y S2/S3) que es una forma de carbón muerto y no tiene potencial para generación de HC, es material que ha perdido su H a través de procesos de maduración termal, es decir, corresponden a rocas sobremaduras. Según el índice de oxígeno las rocas de la zona sur muestran datos anómalos de tipo kerógeno, esto producto de la sobremadurez.

FIGURA 116: Gráfica de barras donde se observan los parámetros calculados índice de hidrógeno (HI), S2/S3 e índice de oxígeno (OI) de las muestras de roca del presente estudio. A partir de estos parámetros se puede inferir el tipo de kerógeno y el principal producto generado.



A partir de los datos emitidos por el pirolizador Rock Eval para las muestras de roca, no solo se mostraron los datos a partir de graficas con sus respectivos gráficos como se hizo previamente sino también a continuación se muestran graficas Y vs X de algunos de los parámetros.

En la **FIGURA 117** se muestran graficados los parámetros HI vs OI. Nótese que las muestras de roca de la Fm La Luna, según el diagrama de Van Krevelen son 268

kerógeno Tipo II, generadores de petróleo. Por otro lado las muestras de la zona sur (formaciones Tablazo y Paja) serían kerógeno Tipo IV, inertes producto de su sobreinmadurez.

Los parámetros S₂ vs % TOC fueron graficados en la **FIGURA 118**; las muestras de la Fm. La Luna muestran buen porcentaje de carbono orgánico y buena cantidad de S₂, lo que indica que tienen un buen potencial para rocas generadoras de hidrocarburos ya que tienen buena cantidad de hidrocarburos, y además estos aún se encuentran sin generar dentro de estas rocas. Por otro lado las muestras de las formaciones Tablazo y Paja exhiben algunos buenos porcentajes de TOC, pero esto se ve alterado por los bajos porcentajes en valores de S₂, lo que es producto de la sobremadurez de estas rocas que ya expulsaron los hidrocarburos que pudieron haber generado.

FIGURA 117: Gráfica HI vs OI de los valores de las muestras de roca del presente estudio.

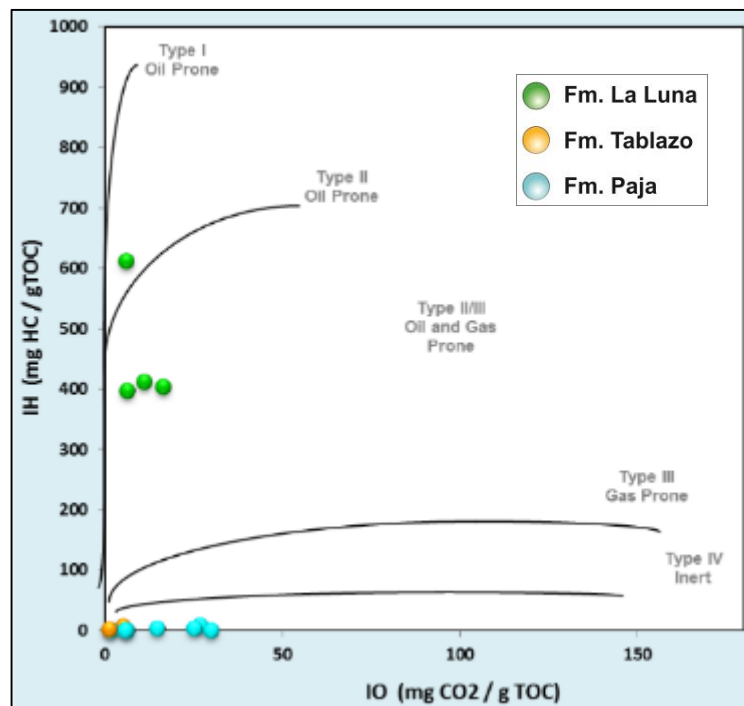
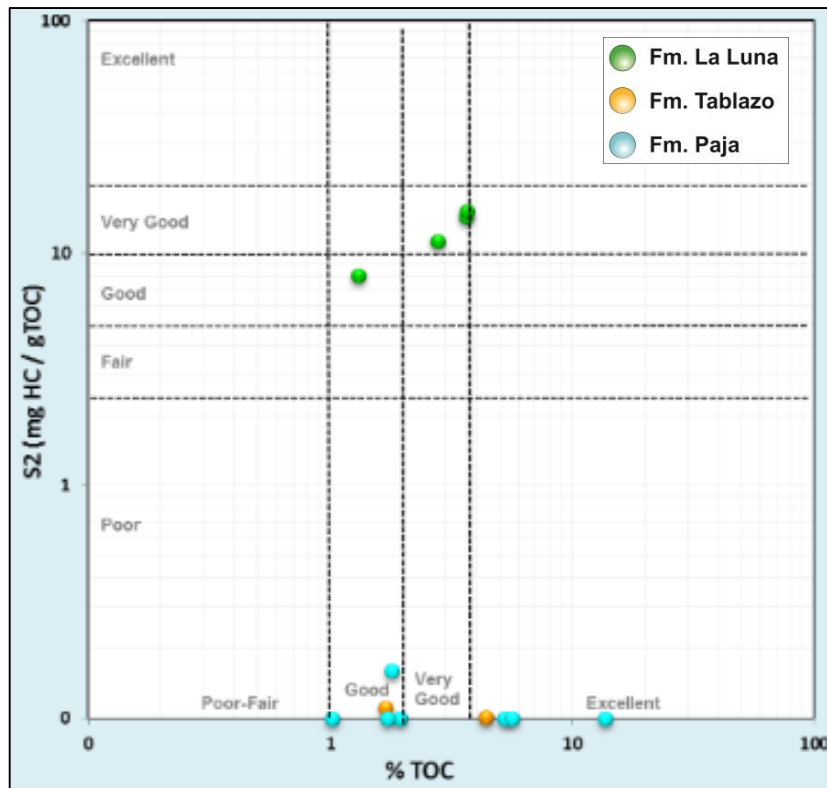


FIGURA 118: Gráfica S2 vs %TOC de los valores de las muestras de roca del presente estudio.



En la **FIGURA 119** se graficaron los parámetros S1+S2 vs %TOC. Nótese que para las muestras de la Fm. La Luna el potencial genético y el porcentaje de carbono orgánico están dentro del rango bueno a muy bueno, lo que indica que las muestras tienen buena cantidad de hidrocarburos y además que la cantidad potencial que tienen para generar hidrocarburos es muy buena también. Las muestras de las formaciones Tablazo y Paja (zona sur) a pesar de exhibir buenas cantidades de carbono orgánico, muestran pobres valores de potencial genético.

Los parámetros HI vs T_{máx} se pueden observar en la **FIGURA 120**; en esta se puede distinguir que de acuerdo al T_{máx} las rocas de la Fm La Luna son maduras y se encuentran en ventana de generación y además que poseen un índice de hidrogeno (HI) que las ubica en kerógeno Tipo II potencial generador de petróleo. Por otro lado las muestras de roca de las formaciones Tablazo y Paja exhiben

valores anómalos para caracterizarlos dentro la clasificación de T_{máx}, sin embargo respecto a la clasificación de tipo de kerógeno del HI, estos se muestran como kerógeno Tipo IV que aunque no se observa en la gráfica, el kerógeno Tipo IV se encuentra hacia la parte más inferior del diagrama de Van Krevelen.

FIGURA 119: Gráfica S₁+S₂ vs %TOC de los valores de las muestras de roca del presente estudio.

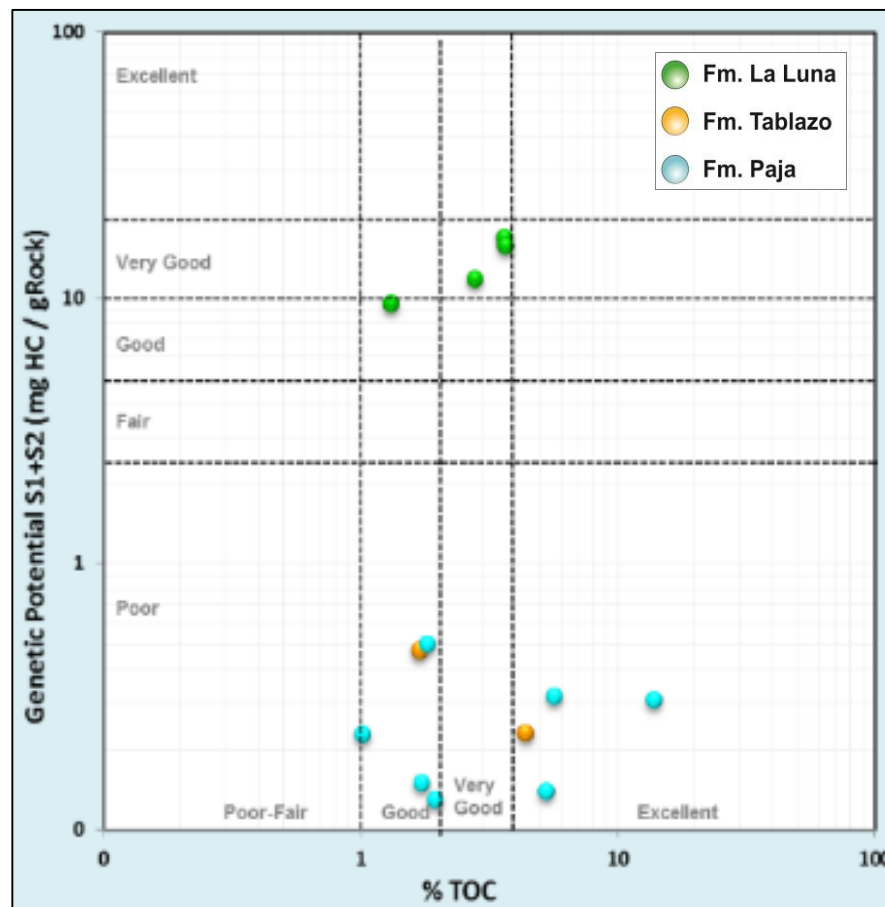
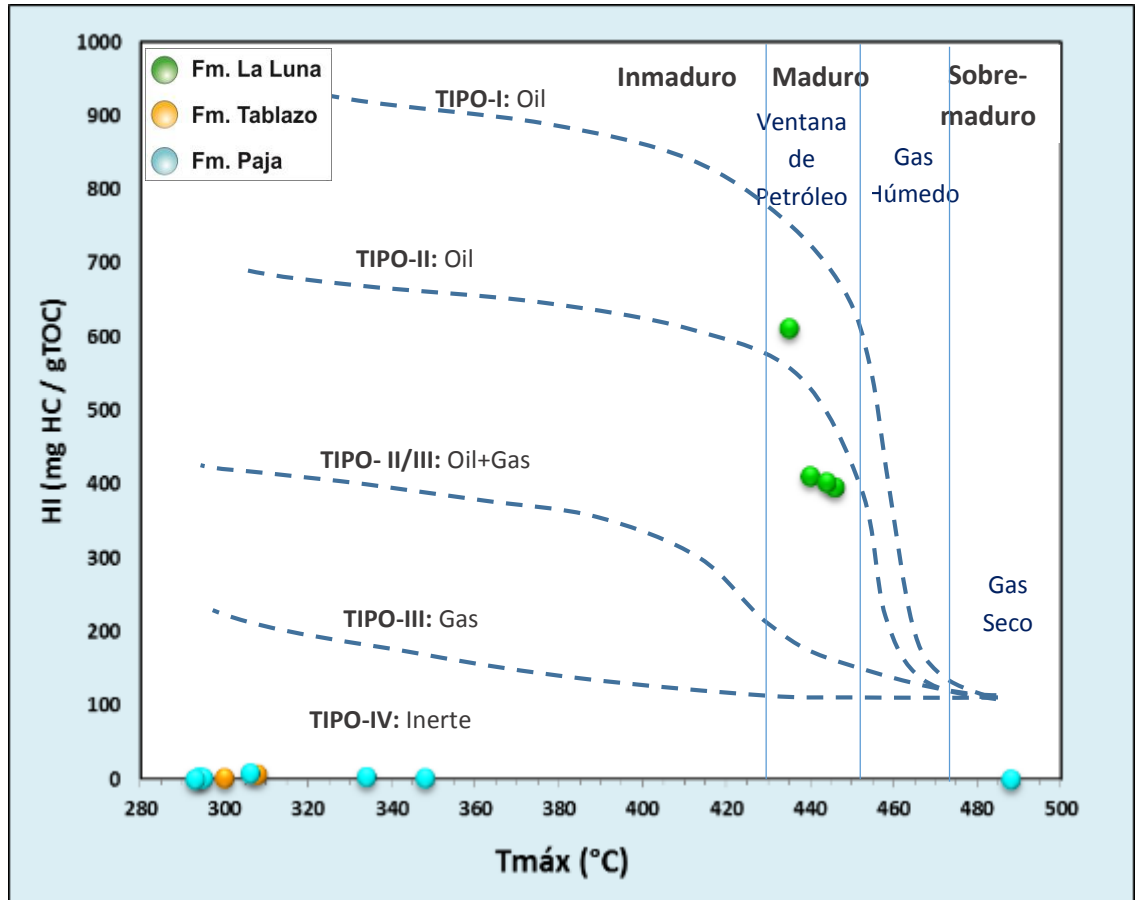


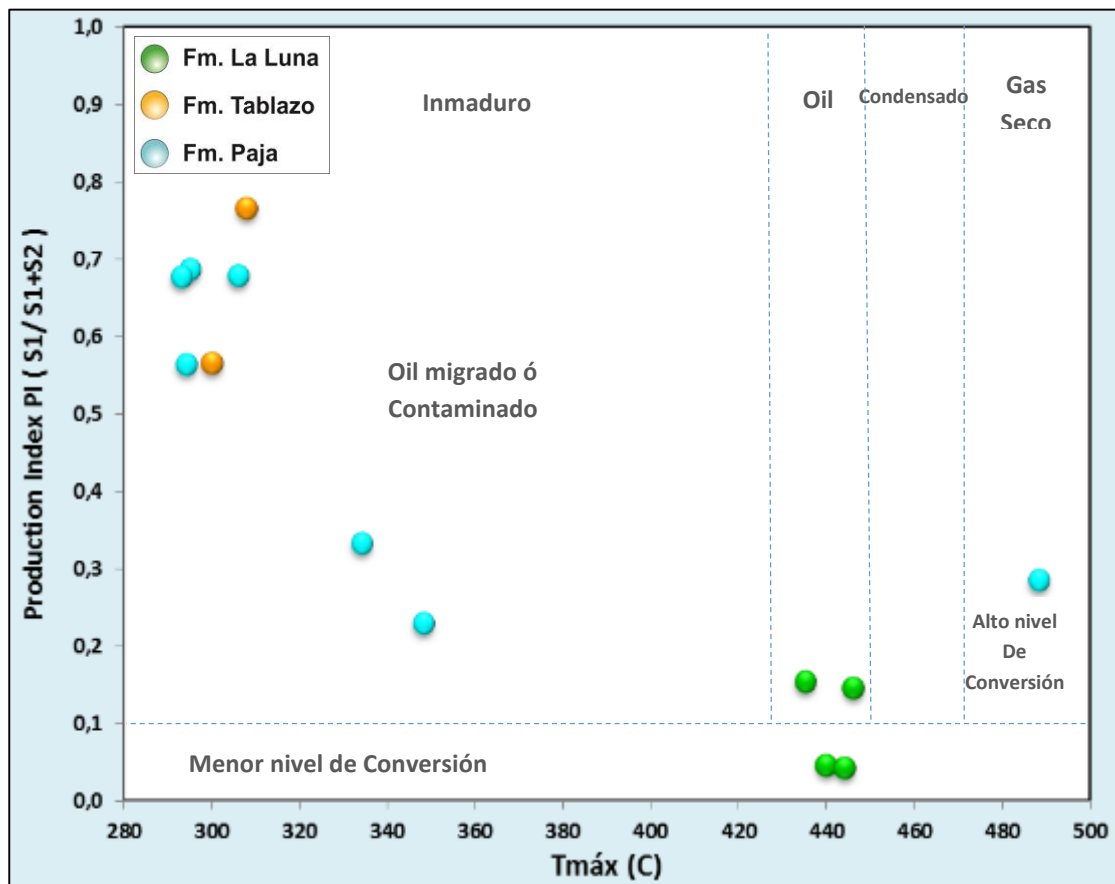
FIGURA 120: Gráfica HI vs T_{máx} de los valores de las muestras de roca del presente estudio.



En la **FIGURA 121** se observa graficado el IP vs T_{máx}, lo que muestra que para la Fm. La Luna de acuerdo al T_{máx} las rocas se encuentran en ventana de petróleo y además que tienen un bajo nivel de transformación del kerógeno. Las muestras de las formaciones Tablazo y Paja exhiben comportamientos anómalos ya que deberían estar en ventana de gas seco evidenciando su sobremadurez y por el contrario se muestran inmaduras lo que no corresponde y no se espera para estas rocas.

Los parámetros S2 vs %TOC se pueden observar en la **FIGURA 122**; nótese que la fm. La Luna al igual que en varias de las gráficas mostradas anteriormente vuelve a dar en el rango de kerógeno Tipo II como generador de petróleo. Las muestras de las formaciones Tablazo y Paja dan por el contrario dentro del rango de kerógeno tipo IV como generadoras de gas lo que es coherente y se ha venido evidenciando a lo largo de este capítulo de geoquímica.

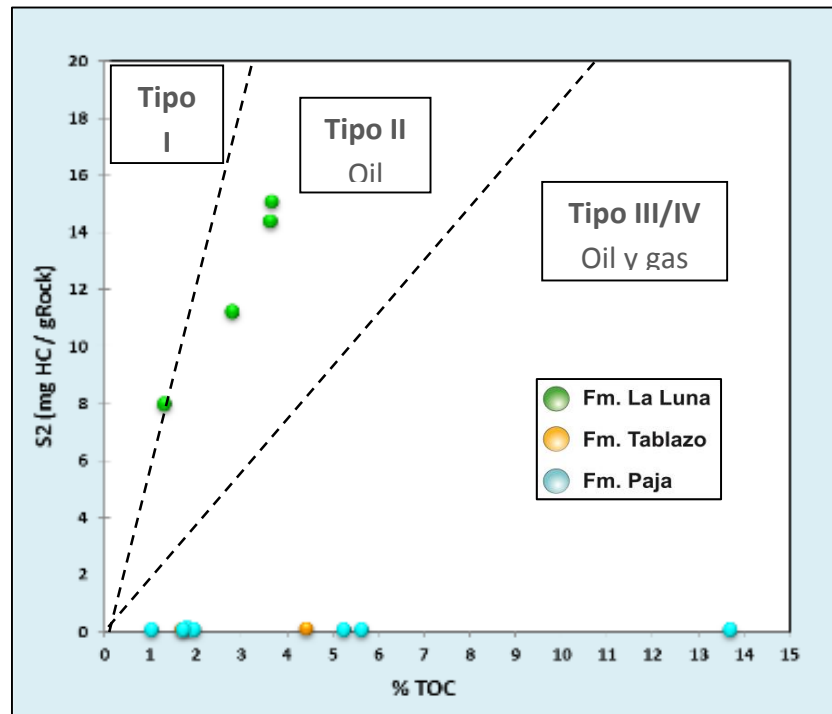
FIGURA 121: Gráfica IP vs T_{máx} de los valores de las muestras de roca del presente estudio.



Son pocos los autores que han reportado en el mundo estudios en hidrocarburos sólidos y de las rocas asociadas a estos. Xiao *et al*, 2007 hizo análisis de pirólisis Rock Eval a pirobitúmenes y a rocas en la cuenca de Sichuan en China. El

pirobitúmen (impsonita) es la variedad de H.S de más alta madurez lo que en mayoría de los casos quiere decir que las rocas que tuvieron que haber generado este H.S debieron haber alcanzado grandes temperaturas y gran madurez termal, lo cual hoy en día se traduciría en kerógenos tipo IV sobremaduros y/o en ventanas de gas. Un ejemplo de esto es lo que proponen Xiao *et al*, 2007, Sichuan una cuenca en la cual han encontrado la variedad de H.S pirobitúmen y en la cual análisis de pirólisis de las rocas asociadas a estos hidrocarburos muestran valores de S1 y S2 muy bajos (0.01-0.21 mg/g) lo que es muy similar con lo que se observó en los análisis de pirolisis Rock Eval en la zona sur del presente estudio asociado a variedades de H.S de alta madurez termal.

FIGURA 122: Gráfica S2 vs %TOC de los valores de las muestras de roca del presente estudio.



Ya a nivel más local y respecto a las formaciones Tablazo y Paja, autores como Galvis, 2012; Villamizar, 2012 y Duarte 2013 hicieron análisis de pirólisis Rock Eval en rocas de estas formaciones y encontraron datos muy similares a los valores de

S1 y S2 encontrados en el presente estudio, obteniendo valores menores a 0.3 mg/g en ambos parámetros, lo que corrobora los datos y hace énfasis en la sobremadurez de estas rocas en distintas partes de la cuenca del VMM.

Por otra parte, autores como Rangel *et al*, 2000; Torres, 2013 y Galvis, 2014 realizaron análisis de pirólisis Rock Eval en rocas de la fm. La Luna y encontraron datos de S1 y S2 que van de 0.01 a 5.81 y de 0.01 a 20.83 respectivamente, los cuales son valores excelentes de estos parámetros lo que es similar a los encontrados en la presente investigación.

Sarmiento, 2011 planteó graficas de interpretación geoquímica Y vs X para las formaciones de la cuenca del VMM incluyendo las formaciones La Luna, Tablazo y Paja en las que utilizo parámetros como HI, OI, T_{máx}, S1+S2 y %TOC. Este autor encontró que la fm. La Luna se encuentra madura con potencial para generar petróleo proveniente de kerógeno Tipo II. De manera general para el grupo calcáreo basal encontró que maneja niveles de maduración que pueden ir de maduros a sobremaduros, de kerógenos Tipo III y IV con buenos potenciales para generar petróleo y gas; conclusiones que son muy similares a lo que se observó en el presente estudio.

5.3 GEOQUIMÍA ELEMENTAL

5.3.1 Elementos mayores, menores y traza H.S zonas norte y sur. Se emplearon dos técnicas analíticas para caracterizar geoquímicamente los hidrocarburos sólidos. La fluorescencia de rayos X (FRX) permite cuantificar los elementos menores y traza y el análisis último que calcula los elementos mayores (%C, %H, %O y % N). El análisis último no cuantifica el oxígeno, por lo tanto se sumaron los porcentajes de elementos menores y traza obtenidos en FRX y el resto de elementos mayores (%C, %H y % N). El total obtenido se le resto al 100% y se calculó el valor aproximado de oxígeno.

En la **TABLA 28** se observan los resultados de los análisis de FRX y análisis último en porcentaje. Con respecto a los elementos menores y traza, nótese que para la mayoría de las muestras de la zona sur estos no superan el 2%, además que los elementos menores que más dominan en las muestras de H.S de la zona sur son el S, V y Ni. Para las muestras de H.S de la zona norte los elementos menores y traza se encuentran entre 3 y 4% superando a los de la zona sur. Estos contienen elementos menores como S, V y Ni en mayor cantidad al igual que en la zona sur.

Por otro lado el carbón presenta un 14% en los elementos cuantificados en la FRX, mostrando el Al y el Si como elementos mayores.

Con respecto al análisis último que nos da los elementos mayores de los H.S, exhiben en total valores aproximadamente de 98% para las muestras de H.S de la zona sur y de 96% para las muestras de la zona norte, que principalmente se ve influenciado por los valores de carbono que es mayor en las muestras de la zona sur lo que es coherente con valores como *fa* y %TOC. El carbón al haber arrojado valores en FRX mayores a los de los H.S debido a su mayor contenido de Si y Al, compensa esos datos mostrando un menor contenido de carbono y por lo tanto un total en análisis último de 85%.

En la **FIGURA 123** se observan graficados los valores obtenidos de elementos mayores, menores y traza para cada una de las muestras de H.S de la zona sur. El diagrama circular corresponde a los elementos mayores obtenidos en el análisis último, y los diagramas de barras corresponden a los elementos menores y traza cuantificados en FRX. Nótese en los diagramas circulares la alta concentración de carbono con respecto a los demás elementos mayores, lo cual es lógico teniendo en cuenta la naturaleza carbonosa y altamente aromática de estos materiales.

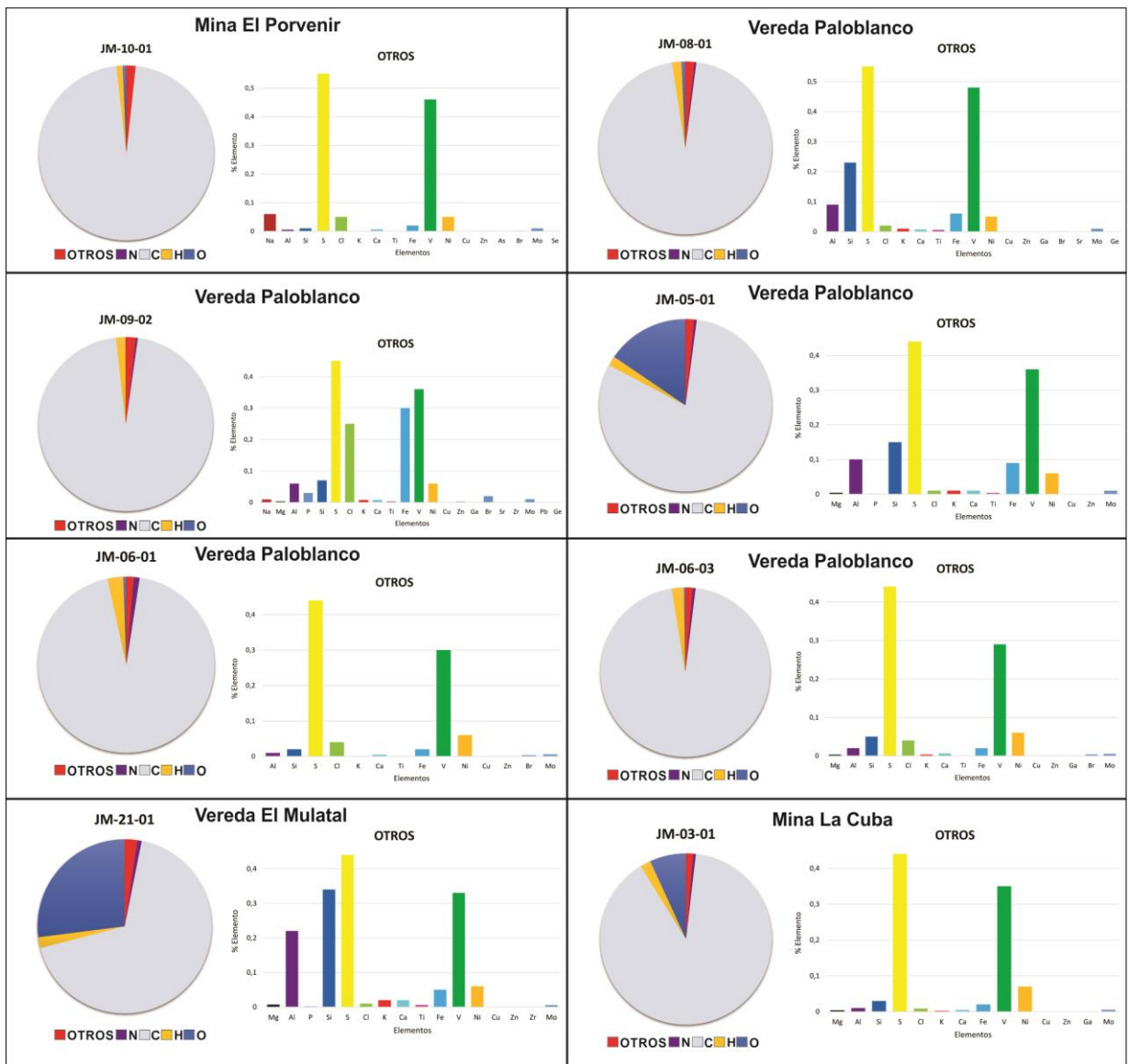
TABLA 28: Resultados de los análisis de fluorescencia de rayos x y análisis último aplicado a las muestras de H.S de las zonas norte y sur y al carbón de la zona centro.

TÉCNICA EMPLEADA	ELEMENTOS	ZONA SUR									ZONA NORTE			
		JM-10-01	JM-08-01	JM-09-02	JM-05-01	JM-06-01	JM-06-03	JM-21-01	JM-03-01	JM-25-04	JM-27-01/02	JM-26-01	JM-26-03	JM-28-01/02
FLUORESCENCIA DE RAYOS X	Na	0,06	D	0,009	D	-	-	D	-	0,11	-	D	D	D
	Mg	-	D	0,003	0,004	-	0,003	0,0071	0,004	0,08	-	0,02	0,0096	0,0079
	Al	0,0055	0,09	0,06	0,1	0,0096	0,02	0,22	0,01	4,79	-	0,19	0,07	0,09
	P	D	D	0,03	0,0012	-	-	0,002	-	0,02	D	D	D	-
	Si	0,01	0,23	0,07	0,15	0,02	0,05	0,34	0,03	8,35	0,01	0,39	0,15	0,19
	S	1,02	0,69	0,67	0,82	0,9	0,89	1,29	0,82	0,01	3,58	3,09	3,5	3,11
	Cl	0,05	0,02	0,25	0,01	0,04	0,04	0,01	0,0085	-	0,01	0,005	0,01	0,0071
	K	0,001	0,0097	0,0077	0,01	0,001	0,0033	0,02	0,0025	0,16	0,0014	0,03	0,01	0,02
	Ca	0,0066	0,0075	0,0078	0,01	0,0047	0,0063	0,02	0,0049	0,1	0,0027	0,04	0,01	0,05
	Ti	0,001	0,0059	0,0032	0,0037	0,0006	0,001	0,0063	0	0,15	-	0,01	0,0041	0,0058
	Fe	0,02	0,06	0,3	0,09	0,02	0,02	0,05	0,02	0,35	0,005	0,08	0,03	0,04
	V	0,46	0,48	0,36	0,36	0,3	0,29	0,33	0,35	0,0052	0,17	0,13	0,17	0,11
	Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0017	-	-	-	-
	Mn	-	-	-	D	-	-	D	-	0,0007	-	0,0017	-	D
	Ni	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,0004	0,03	0,03	0,04	0,02
	Cu	0,0006	0,0006	0,0008	0,0006	0,0005	0,0005	0,0005	0,0004	0,0009	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
	Zn	0,0015	0,0007	0,0025	0,0007	0,0002	0,0002	0,0007	0,0003	0,0006	0,0003	0,0033	0,0003	0,0004
	Ga	-	0,0003	0,0006	D	D	0,0003	D	0,0003	0,0005	-	-	-	-
	As	0,0002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Br	0,0016	0,0013	0,02	D	0,0034	0,0038	D	D	-	0,0003	-	D	-
	Rb	-	-	-	-	-	-	D	-	0,001	-	D	-	D
	Sr	-	0,0003	0,0003	-	-	D	D	-	0,0087	-	0,0003	D	0,0003
	Zr	-	D	0,0004	D	-	-	0,0005	-	0,0071	-	0,0003	-	D
	Mo	0,01	0,01	0,01	0,01	0,0057	0,0052	0,0055	0,0056	-	0,0029	0,0021	0,0024	0,0021
	Pb	-	-	0,0007	-	-	-	-	-	0,0011	-	-	-	-
	Ge	-	0,0002	0,0004	D	-	-	-	-	D	-	-	-	-
	Nb	-	-	D	-	-	-	-	-	0,0007	-	-	-	-
	Co	-	D	-	-	D	D	-	-	-	-	D	-	-
Ba	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0076	-	-	-	-	
Ce	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0039	-	-	-	-	
Y	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0015	-	-	-	-	
Sc	-	-	-	-	-	-	-	-	D	-	-	-	-	
Th	-	-	-	-	-	-	-	-	D	-	-	-	-	
Se	0,0003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
SUBTOTAL		1,6983	1,6565	1,8664	1,6302	1,3657	1,3936	2,3626	1,3265	14,1616	3,8131	4,0232	4,0069	3,6541
ANÁLISIS ULTIMO	N	0,00	0,39	0,37	0,46	1,07	0,55	0,79	0,51	1,14	0,26	0,24	0,51	0,00
	C	96,46	95,48	95,97	80,61	94,13	95,47	67,84	89,32	70,56	85,03	82,48	86,22	64,19
	H	1,16	1,75	1,73	1,79	2,87	2,29	1,99	1,99	8,28	8,69	8,19	8,43	6,71
	O	0,68	0,72	0,07	15,51	0,56	0,29	27,01	6,86	5,86	2,21	5,06	0,83	25,45
	SUBTOTAL	98,30	98,34	98,13	98,37	98,63	98,61	97,64	98,68	85,84	96,19	95,97	95,99	96,34
TOTAL		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Con respecto a lo mencionado anteriormente, existen ciertas excepciones como en las muestras JM-21-01, JM-05-01 y JM-03-01 las cuales exhiben valores de oxígeno mayores al resto de las muestras pero que a pesar de esto siguen mostrando un porcentaje de carbono dominante. Los diagramas de barras que muestran los elementos menores y traza, exhiben por lo general mayores valores en S, Vn, Ni, Al y Fe en las muestras. Por otro lado en la **FIGURA 124** se observan graficados los

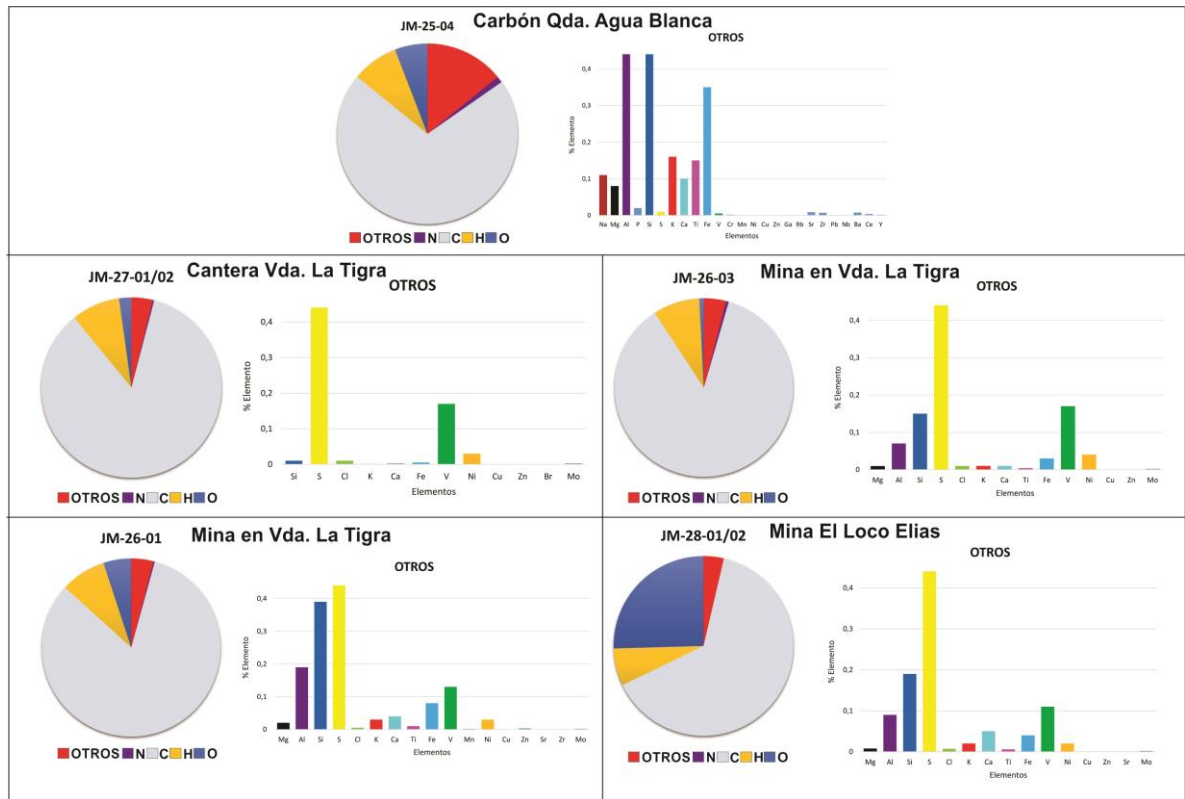
valores obtenidos de elementos mayores, menores y traza para las muestras de H.S de la zona norte y del carbón de la zona centro. Y al igual que en la anterior figura, el diagrama circular corresponde a los elementos mayores obtenidos en el análisis último, y los diagramas de barras corresponden a los elementos menores y traza cuantificados en FRX.

FIGURA 123: Graficas circulares y de barras que representan los valores obtenidos de elementos mayores, menores y traza para cada una de las muestras de H.S de la zona sur.



En los diagramas circulares se puede observar que a diferencia de la zona sur, en estas muestras hay mayores proporciones de elementos como el N, H y O pero sin embargo sigue dominando el contenido de C sobre estos elementos, pero en una menor proporción que en las muestra de la zona sur.

FIGURA 124: Graficas circulares y de barras que representan los valores obtenidos de elementos mayores, menores y traza para cada una de las muestras de H.S de la zona norte y del carbón de la zona centro.

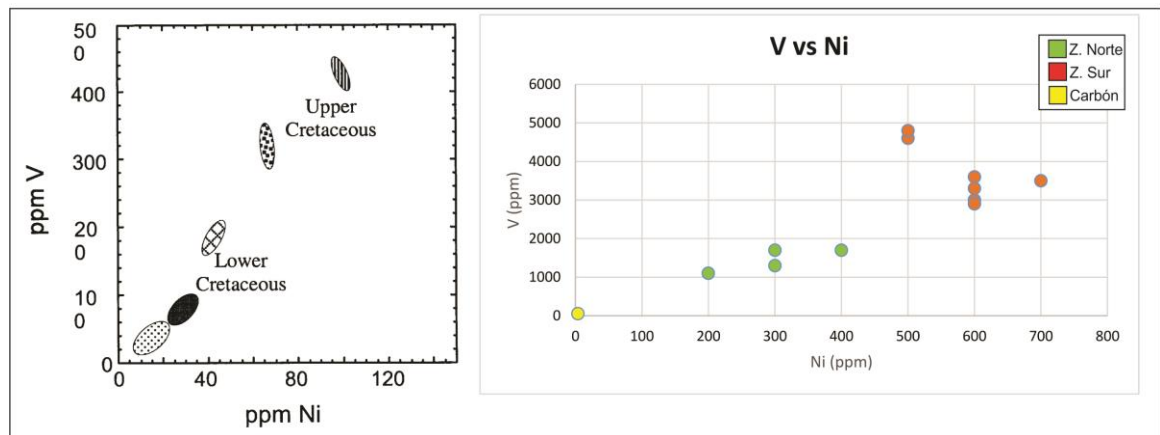


Continuando con la **FIGURA 124**, los diagramas de barras de los elementos menores y traza, muestran más altos valores de S, V, Al y Ni respecto al resto de elementos al igual que lo mencionado anteriormente para las muestras de H.S de la zona sur.

Con respecto a la muestra de Carbón, esta presenta valores similares de H y O a las muestras de H.S de la zona norte, pero presenta una mayor proporción de otros elementos que se ven graficados en el diagrama de barras que revela altos valores para el Si, Al, Fe, K, Ti y Na.

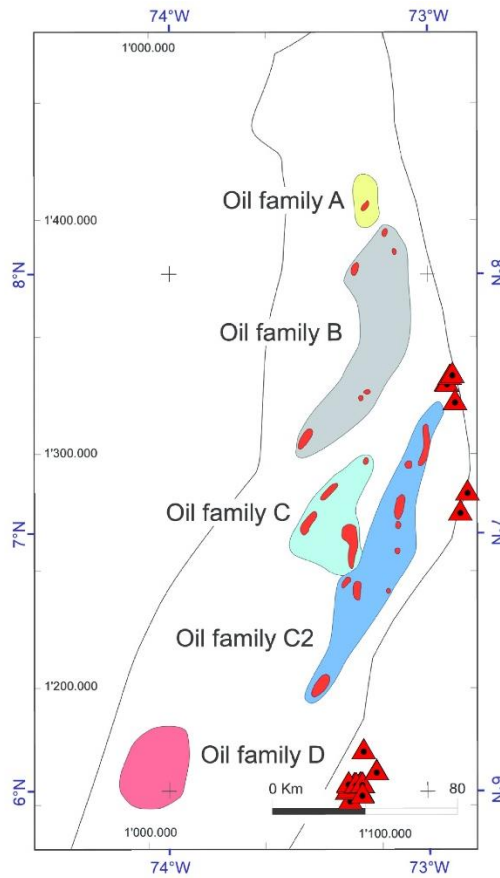
5.3.2 Análisis Vanadio, Níquel y Azufre. En la **FIGURA 125** se observan graficados los parámetros V vs Ni de la presente investigación a la derecha, y a la izquierda una gráfica de Ramón, et al, 2001 en donde propone unas familias de crudos para el VMM basada en estos parámetros. Nótese como la anomalía de V y Ni existente en las muestras de H.S tanto de la zona norte como de la zona sur, hacen que estos sobrepasen muy por encima de lo estimado para los crudos. Sin embargo a pesar de estos altos valores en la **FIGURA 126** se observan los puntos de muestreo en color rojo graficados encima del mapa que propone Sarmiento, 2011 y que ubica los H.S de la zona norte con la denominada familia C2.

FIGURA 125: Grafica de V vs Ni de los H.S comparada con las familias de crudos del Cretácico Superior e inferior.



Fuente. Izquierda, Ramón *et al*, 2011.

FIGURA 126: Mapa de las familias de crudos en el VMM.

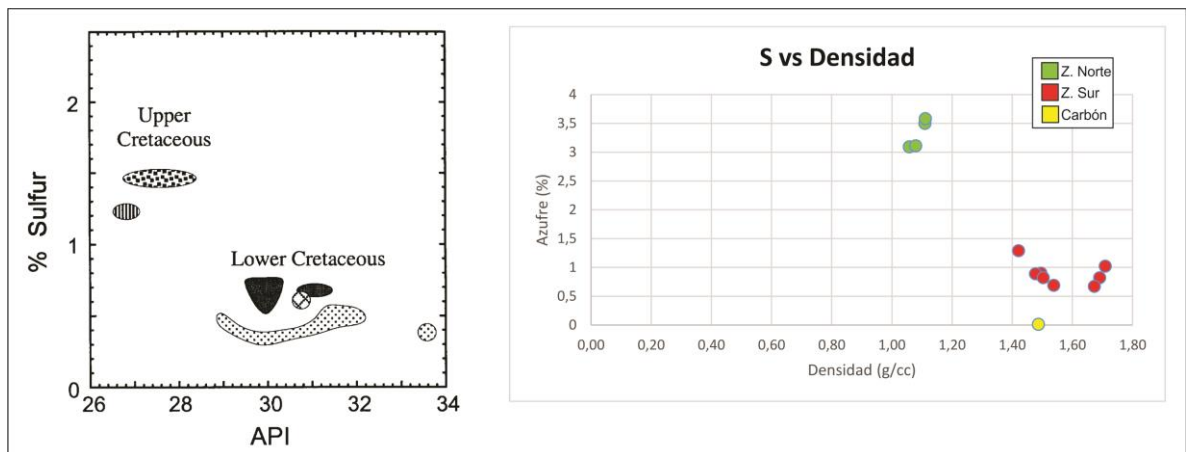


Fuente. Sarmiento, 2011. Modificado por los autores.

En la **FIGURA 127** se observan graficados los parámetros S vs densidad de la presente investigación a la derecha, y a la izquierda una gráfica de Ramón *et al*, 2001 en donde se muestran las familias de crudos del Cretácico. Nótese como las relaciones son inversamente proporcionales, es decir que a mayor densidad la cantidad de azufre será menor como en las muestras de la zona sur; no obstante esto podría depender de las características geoquímicas de la roca parental o alteraciones durante la migración (Mossman, 1999); lo anterior se ve reflejado en la gráfica de Ramón, et al, 2001 en donde las rocas del Cretácico superior poseen un menor °API (análogo a la densidad) y una mayor concentración de azufre mientras que las del Cretácico Inferior son de mejor calidad API y con menor contenido de

azufre. Esto permite concluir que la concentración de azufre depende en gran medida de las características de la roca madre, su ambiente de depósito (facies) y no de la densidad que es afectada por la evolución del crudo parental.

FIGURA 127: Grafica de Azufre vs densidad de los H.S comparada con las familias de crudos del Cretácico (Tomado de Ramón, et al, 2001)



Fuente. Izquierda, Ramón, et al, 2001. Modificado por los autores.

5.3.3 Concentración de los elementos respecto al Clark. En la **TABLA 29** se observan los valores promedio de la corteza (Clark) correspondientes a cada uno de los elementos cuantificados de acuerdo a diferentes autores (Shaw, 1976; Taylor, 1985; Taylor, 1995; Rudnick, 1995 y <http://education.jlab.org>)

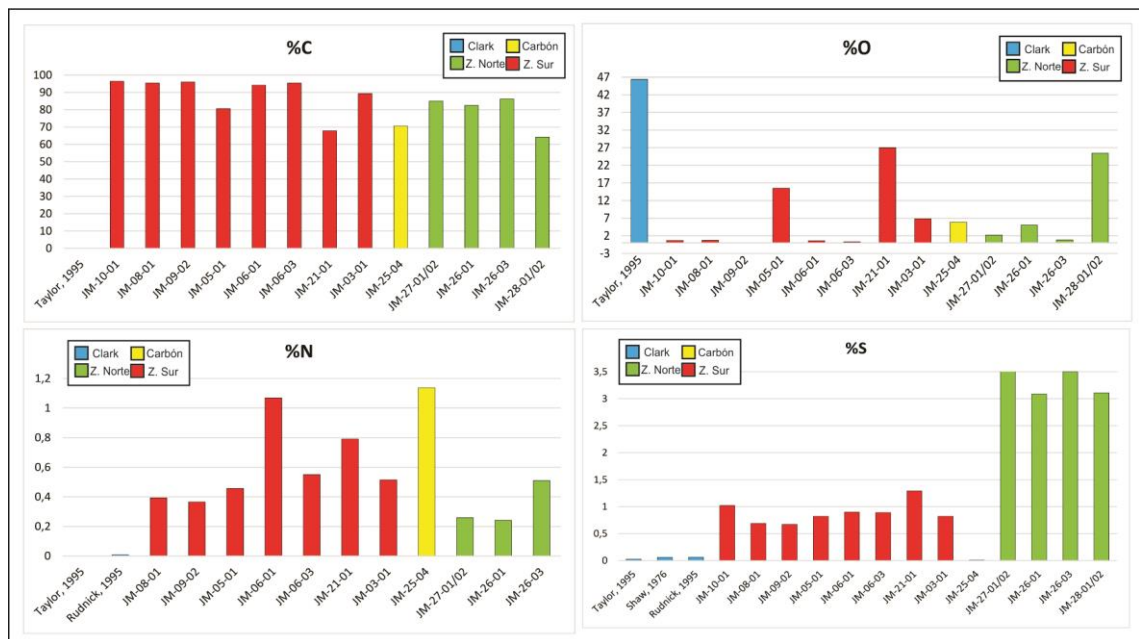
TABLA 29: Valores elementales promedio de la corteza terrestre.

ELEMENTO	VALORES PROMEDIO EN LA CORTEZA (CLARK)				
	Taylor, 1985	Taylor, 1995	Shaw, 1976	Rudnick, 1995	http://education.jlab.org
Na	2,89	-	-	-	2,36
Mg	1,33	-	-	-	2,33
Al	8,04	-	-	-	8,23
Si	30,8	-	-	-	28,20
k	2,8	-	-	-	2,09
P	0,07	-	-	-	-
Ca	3	-	-	-	4,15
Ti	0,39	-	-	-	0,57
V	0,011	0,0135	0,0053	0,0097	-
Fe	3,5	-	-	-	5,63
Ni	0,005	0,0075	0,0019	0,0047	-
Cu	0,0025	0,0055	0,0014	0,0028	-
Zn	0,0071	0,007	0,0052	0,0067	-
Ga	0,0017	0,0015	0,0014	0,00175	-
Ge	0,00016	0,00015	-	0,00014	-
As	0,00015	0,00018	-	0,00048	-
Mo	0,00015	0,00015	-	0,00011	-
Cr	0,0085	0,01	0,0035	0,0092	-
Mn	0,06	0,095	-	-	-
Se		5E-06	-	0,000009	-
Rb	0,0112	0,009	-	0,0084	-
Sr	0,035	0,0375	0,0316	0,032	-
Y	0,0022	0,0033	0,0021	0,0021	-
Zr	0,019	0,0165	0,0237	0,0193	-
Nb	0,00125	0,002	0,0026	0,0012	-
Ce	0,0064	0,006	0,00656	0,0063	-
Ba	0,055	0,0426	0,107	0,0624	-
Pb	0,0016	0,00125	0,0017	0,0017	-
Cl	-	0,013	0,01	0,037	-
S	-	0,026	0,06	0,0621	-
Br	-	0,00025	-	0,00016	-
N	-	0,002	-	0,0083	-
C	-	0,02	-	-	-
O	-	46,4	-	-	-

Fuente. Shaw, 1976; Taylor, 1985; Taylor, 1995; Rudnick, 1995 y <http://education.jlab.org>

En la **FIGURA 128** se observan graficados los elementos mayores respecto al Clark, nótese como en C, S y N se observan anomalías por encima del Clark. Lo anterior se asocia principalmente a que los H.S son una variedad de material orgánico. Además entre las variedades del presente estudio se nota como las de la zona norte presentan valores de azufre muy por encima de las del sur y muy similares a los de crudos extrapesados. Con respecto al oxígeno todas las muestras de H.S se encuentran muy por debajo del valor promedio de la corteza.

FIGURA 128: Elementos mayores de los H.S comparados respecto al Clark.

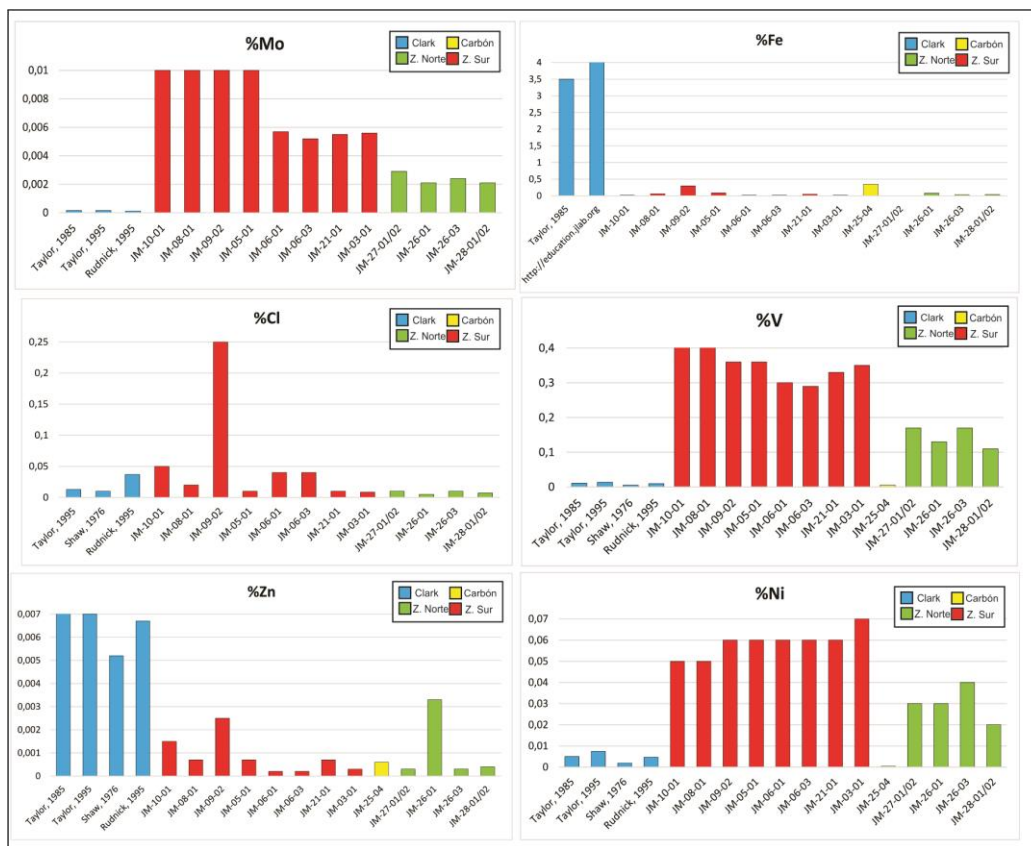


En la **FIGURA 129** se observan graficados los elementos menores respecto al Clark. Elementos como el Mo, Cl, V y Ni tienen notables anomalías por encima respecto al Clark. Curiale, 1987 en Mossman, 1999 menciona que los crudos pesados y bitúmenes sólidos están usualmente enriquecidos en V, Ni y Fe aunque también se pueden encontrar Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Mo y Zn. Frecuentemente el V y el Ni se encuentran como porfirinas en materiales orgánicos. La misma autora mostro por primera vez que el promedio de las concentraciones de los metales son mayores en

los H.S que en los crudos sugiriendo una tendencia a incrementar complejos y moléculas órgano metálicas a través de la evolución del crudo a H.S.

Contenidos de V y Ni en algunos H.S pueden alcanzar el grado de depósitos (Parnell, 1988).

FIGURA 129: Grafica de elementos menores comparados con el Clark.



Al comparar las concentraciones de V y Ni de la zona sur con las arenas bituminosas de Athabasca (100 ppm de Ni y 250 de V) se observó que estas poseen un enriquecimiento hasta 7 veces mayor para el Ni y 12 veces para el V.

Minerales autigénicos formados dentro del H.S también pueden aportar a la concentración de diferentes elementos. Estos se forman debido a que los hidrocarburos suelen migrar en muchas instancias acompañados de fluidos

acuosos los cuales le imparten una química particular y permiten el desarrollo de estos minerales. Algunos elementos asociados a este proceso son el Zn, Pb, Au, Ag, U, etc. (Mossman, 1999).

En la **FIGURA 130** se observan graficados los elementos traza respecto al Clark. Elementos como el Ge, Se y Br presentan anomalías por encima del Clark en algunas de las muestras de la zona sur lo que podría asociarse a la interacción de fluidos hidrotermales que son comunes en esta zona.

Como algo adicional y de acuerdo a las características químicas elementales de los H.S de la zona sur se recomiendan estudios enfocados a la exploración de yacimientos tipo Mississippi Valley ya que estos reflejan una química muy similar y suelen estar asociados a estos depósitos (Mossman, 1999)

FIGURA 130: Elementos traza de los H.S comparados con el Clark

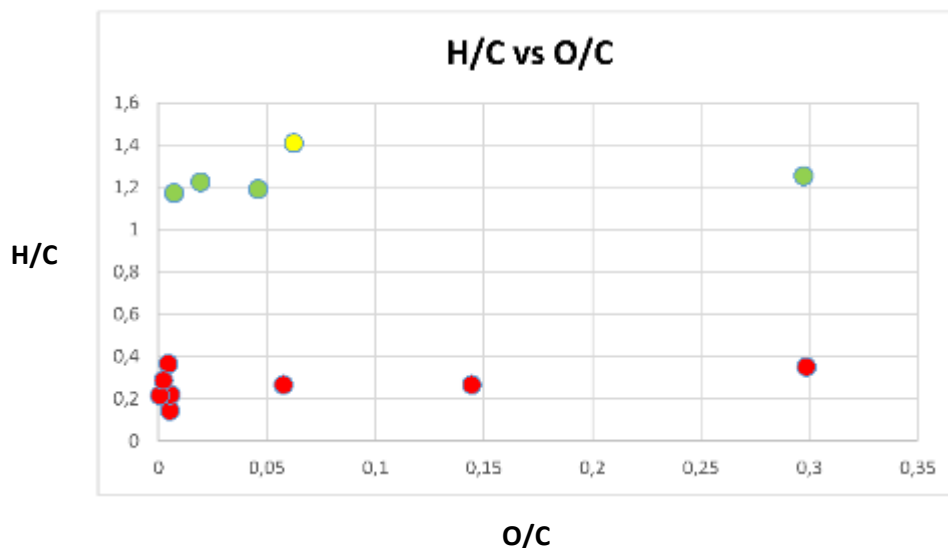


5.3.4 Clasificación y madurez de los H.S usando análisis elemental

En la **FIGURA 131** se observan una gráfica de las relaciones H/C vs O/C donde se muestra que los H.S de la zona sur (color rojo) presentan relaciones de H/C muy por debajo de las asfaltitas de la zona norte y del valor promedio de un crudo ($>1,8$).

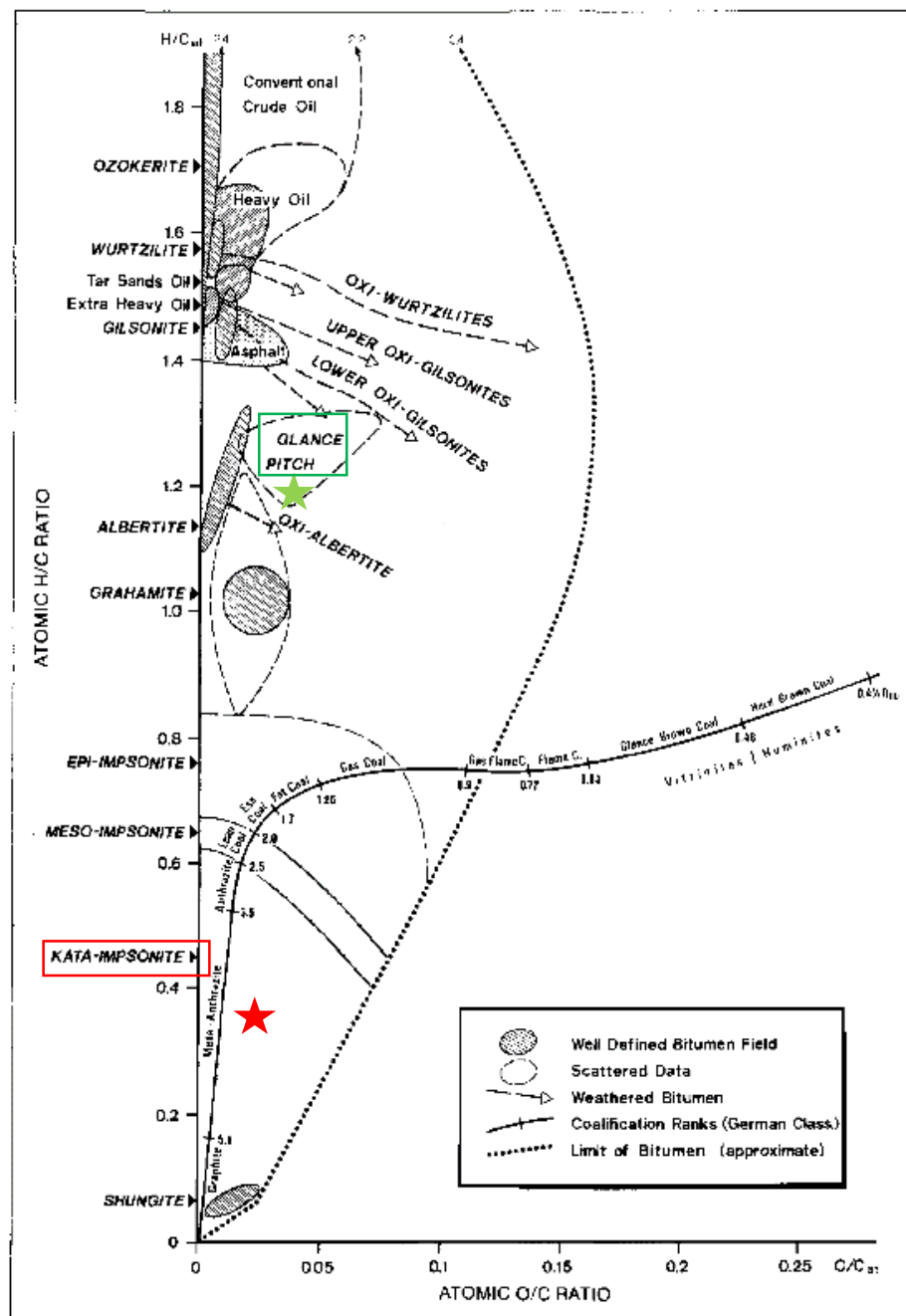
Por el contrario la relación O/C no permite distinguirlos claramente y puede variar de acuerdo a muchos factores como la meteorización, oxidación y lavado por aguas meteóricas. Algunas de las muestras de H.S de ambas zonas presentan estas anomalías.

FIGURA 131: Relación H/C vs O/C de los hidrocarburos sólidos estudiados.



En un intento de clasificar los H.S a través de sus relaciones H/C vs O/C se utilizó el diagrama modificado de Van Krevelen propuesto por Cornelius, 1987 (**FIGURA 132**) donde se observa claramente y se reafirma la correspondencia de las muestras de H.S de la zona sur con la variedad Cata-impsonita (color rojo) y para las muestras de la zona norte con la variedad Glance pitch (asfaltita) (color verde). El anterior resultado es consistente con lo determinado por los análisis fisicoquímicos.

FIGURA 132: Diagrama de clasificación de los H.S. utilizando relaciones H/C vs O/C.



Fuente. Cornelius, 1987. Modificado por los autores.

Según Jacob, 1989, (TABLA 30) las muestras de H.S del sur corresponden a Impsonitas y las muestras del norte corresponden a variedades dentro del grupo de las asphaltitas. Esta clasificación es menos precisa ya que elementos como el N, S y O son muy variables y se sobreponen para las distintos variedades de H.S, por ejemplo el contenido de oxígeno puede aumentar si la roca ha sido expuesta a procesos de meteorización.

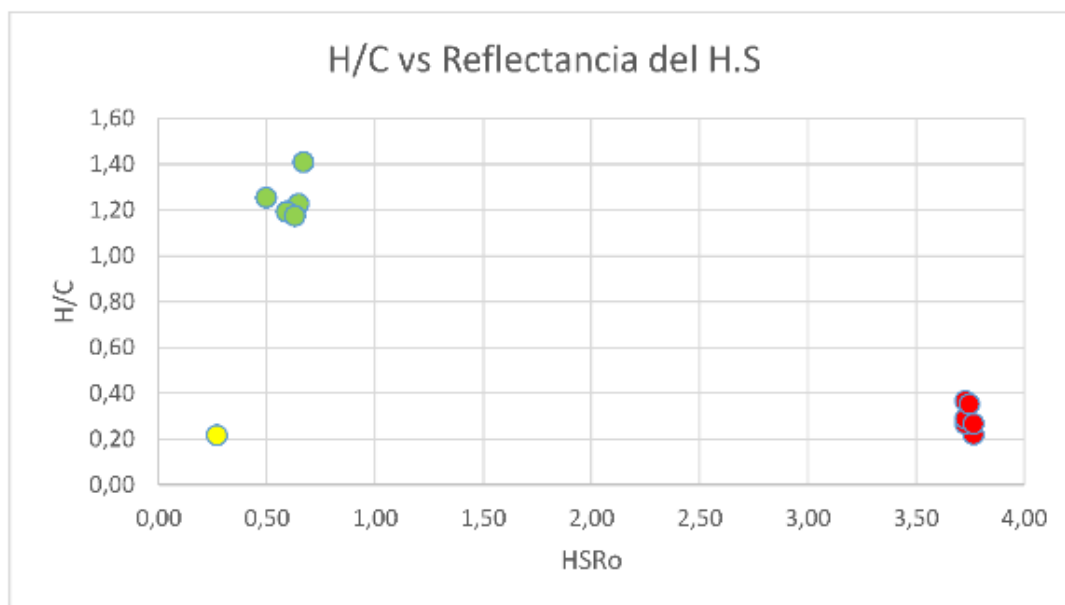
Por lo anteriormente expuesto se recomienda elaborar una clasificación usando elementos mayores con técnicas de análisis más actualizadas y para cada cuenca.

TABLA 30: Clasificación de los H.S según el análisis último (Tomado de Jacob, 1989)

	C (% daf)	H (% daf)	O* (% daf)	N (% daf)	S (% daf)
Ozocerite	84-89	11-17	<0.1-0.8	<0.1-0.5	<0.1-1.5
Asphalt	75-86	11-13	<0.1-1.0	1.0-3.0	0.2-6.0
Gilsonite	85-86	9-11	<0.1-1.0	2.0-4.0	0.1-3.0
Glance pitch	80-85	7-11	<0.1-1.0	<0.1-2.0	0.1-8.0
Grahamite	83-90	6- 9	0.5-1.0	0.1-2.0	1.0-8.0
Wurtzilite	72-84	8-13	0.7-1.0	2.0-5.0	1.0-6.0
Albertite	83-92	6-13	0.1-1.0	0.1-3.0	<0.1-7.0
Impsonite	88-93	2- 6	0.7-2.0	0.7-2.0	1.0-4.0

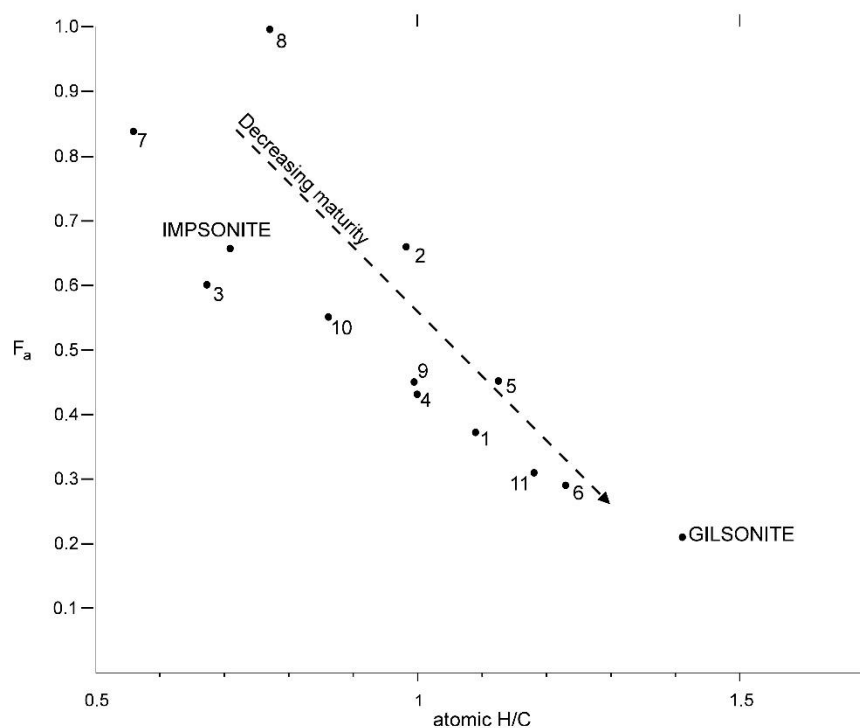
En la **FIGURA 133** se observa la relación H/C vs HSRo, que muestra una relación inversamente proporcional en las muestras de H.S del presente estudio. Esto quiere decir que H.S maduros como los de la zona sur (color rojo) ($HSRo \pm 3,7$) muestran menor cantidad en la relación H/C y por tanto en su contenido de hidrogeno. Por otro lado en las muestras de H.S de la zona norte (color verde) que presentan valores menores en reflectancia ($HSRo \pm 0,7$), se observan contenidos en la relación H/C mayores.

FIGURA 133: Relación H/C vs Reflectancia calculada del H.S (HSRo)



Variedades de H.S similares a las del presente estudio han sido identificadas en el trabajo de Parnell and Carey, 1995, para la cuenca de Neuquén en Argentina donde son caracterizadas por sus relaciones H/C y fa, encontrando un amplio rango de muestras que van desde asfaltitas hasta Impsonitas. Al igual que en la relación H/C vs HSRo, el factor de aromaticidad también se encuentra relacionado con la madurez, aumentado a medida que disminuye el H/C (Ver **FIGURA 134**).

FIGURA 134: Relación H/C vs factor de aromaticidad mostrando la composición de los H.S de la cuenca de Neuquén.



Fuente. Parnell and Carey, 1995

5.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA-ESTRUCTURAL Y MADUREZ TERMAL DE LOS H.S

5.4.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN ¹³C). Unas de las técnicas que se empleó para caracterizar química y estructuralmente los hidrocarburos sólidos fue resonancia magnética nuclear (RMN) en ¹³C. RMN en estado sólido se le practicó a 8 muestras de H.S de la zona sur, 4 muestras de H.S de la zona norte y 1 carbón. Además, a las 4 muestras de H.S de la zona norte se le hicieron extracciones de la parte soluble y se analizaron por medio de RMN en estado líquido.

Como se puede observar en la **TABLA 31**, las muestras de H.S de la zona sur presentan valores de aromaticidad que varían de 0.97 a 1.0, es decir son muestras

altamente aromáticas con una fracción de alcanos y/o saturados casi que insignificante; las muestras de la zona norte por otro lado presentan incongruencias en sus datos de f_a si se compara el RMN ^{13}C en estado sólido con el de estado líquido; en estado líquido las muestras de la zona norte exhiben más bajos valores en sus factores de aromaticidad respecto al RMN ^{13}C en estado sólido llegando a presentar diferencias casi de un 20% en el factor de aromaticidad; sin embargo ninguno de estos valores superan los f_a presentados para las muestras de H.S de la zona sur.

Si se observa el parámetro Car/Cal descrito en la tabla se puede observar que respecto a la fracción alifática algunas muestras de H.S de la zona sur superan la parte alifática en más de un 200%; por otro lado las muestras de la zona norte tienen mayor registro de su fracción saturada que de su parte aromática por lo que este parámetro es bajo en estas muestras.

TABLA 31: Áreas integradas y factores de aromaticidad calculados para RMN ^{13}C en las muestras de H.S y un carbón.

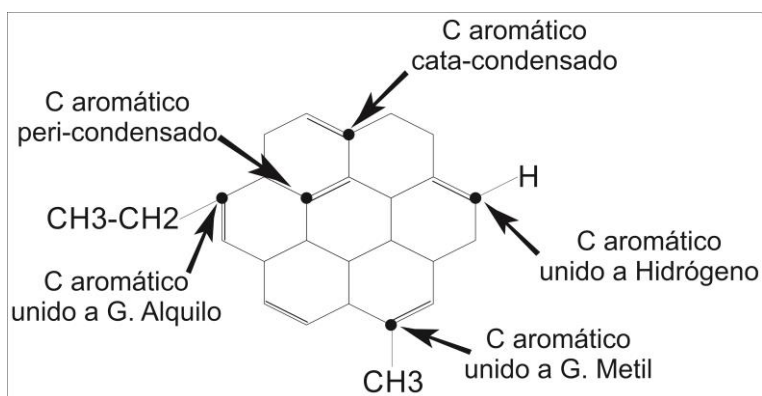
Zonas	Muestra	Tipo de Muestra	Estado Líquido RMN ^{13}C					Estado Sólido RMN ^{13}C					
			H. Aromat		H. Alif		f_a	Car/Cal	C=O	H. Aromat	H. Alif	f_a	Car/Cal
			133,5 - 165	100 - 133,5	3 - 60	170 - 200			80 - 170	0 - 80			
Zona Sur	JM-10-01	HS altamente reflectivo (no soluble)						0,0	97,22	2,78	0,97	34,97	
	JM-08-01	HS altamente reflectivo (no soluble)						4,82	92,75	2,43	0,97	38,17	
	JM-09-02	HS altamente reflectivo (no soluble)						0,02	97,67	2,33	0,98	41,92	
	JM-05-01	HS altamente reflectivo (no soluble)						2,15	97,39	0,45	1,00	216,42	
	JM-06-01	HS altamente reflectivo (no soluble)						3,86	93,74	2,39	0,98	39,22	
	JM-06-03	HS altamente reflectivo (no soluble)						0,01	99,73	0,26	1,00	383,58	
	JM-21-01	HS altamente reflectivo (no soluble)						0,18	99,22	0,6	0,99	165,37	
	JM-03-01	HS altamente reflectivo (no soluble)						0,71	98,04	1,25	0,99	78,43	
Z. Centro	JM-25-04	Carbón						0,0	60,61	39,93	0,60	1,52	
Zona Norte	JM-27-01/02	HS de baja reflectividad (altamente soluble en CS2)	16,26	29,9	53,84	0,46	0,86	0,56	26,61	72,83	0,27	0,37	
	JM-26-01	HS de baja reflectividad (altamente soluble en CS2)	20,29	25,84	56,75	0,46	0,81	0,0	26,78	73,22	0,27	0,37	
	JM-26-03	HS de baja reflectividad (altamente soluble en CS2)	14,42	33,37	52,22	0,48	0,92	0,92	30,39	68,69	0,31	0,44	
	JM-28-01/02	HS de baja reflectividad (altamente soluble en CS2)	15,6	28,39	56,01	0,44	0,79	0,57	24,71	74,72	0,25	0,33	

En la **TABLA 32** se observan los grupos funcionales que se identificaron en los espectros de RMN ^{13}C de los H.S, con sus respectivos rangos de integración. Para la región de integración en estado sólido de 0-80 ppm se identificaron los hidrocarburos saturados o alcanos, cadenas lineales sencillas de CH^3 , $\text{CH}^3\text{-CH}^2$, CH^2 y CH que hacen parte de los hidrocarburos alifáticos.

Los hidrocarburos aromáticos en el estado sólido, se identificaron en la región 80-170 ppm, y a estos pertenecen los carbonos aromáticos unidos a hidrógenos, carbonos aromáticos poli-condensados, carbonos aromáticos unidos a Grupos Metil y carbonos aromáticos unidos a grupos Alquilo. Según su estructura los aromáticos poli-condensados pueden ser cata-condensados o peri-condensados. Los cata-condensados presentan átomos de carbono terciarios comunes, unidos como máximo a dos anillos aromáticos. Por otro lado en los peri-condensados, algún átomo de carbono terciario pertenece a tres unidades aromáticas (Ver **FIGURA 135**).

Además en RMN en estado sólido se identificó el Grupo Carbonilo (170-200 ppm), más específicamente ácidos carboxílicos que denotan procesos de interacción con oxígeno.

FIGURA 135: Esquema de los diferentes tipos de carbonos aromáticos.



En RMN ^{13}C en estado líquido se identificaron los mismos grupos químicos que en estado sólido, excepto el Grupo Carbonilo. Además los rangos de integración varían un poco del RMN en estado sólido.

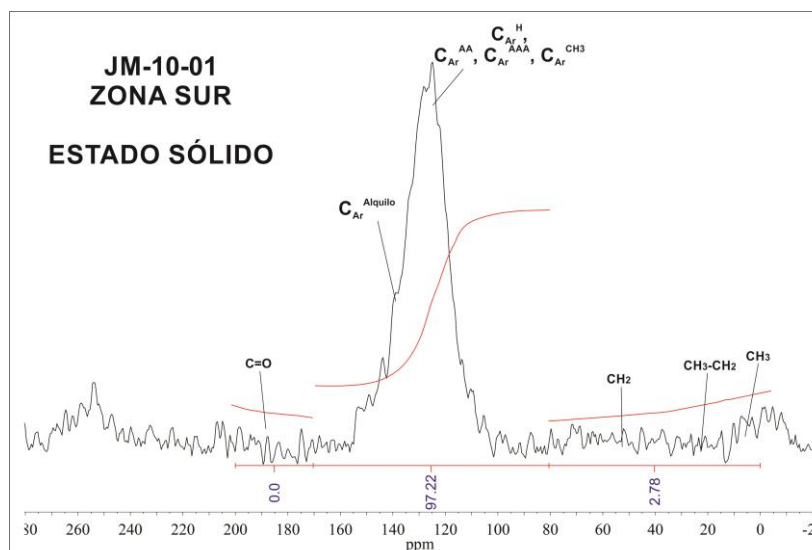
TABLA 32: Grupos químicos dominantes identificados en los espectros con sus respectivas regiones de integración para RMN ^{13}C en estados sólido y líquido

Parámetros/ Estado RMN ^{13}C	Rango de Integración (ppm)	Grupo Funcional	Cálculo del Factor de Aromaticidad
RMN ^{13}C Estado Sólido	0-16	(γ -CH ₃) Grupo Metilo	Hidrocarburos Alifáticos
	16-25	(β -CH ₃ -CH ₂) Grupo Etilo	
	25-80	G. Alquilo, G. Metileno (δ -CH ₂) y CH	
	80-135	($\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{H}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{AA}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{AAA}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{CH}_3}$) Carbonos Aromáticos unidos a Hidrógenos, en estructuras cata-condensadas ó peri-condensadas y unidos a Grupos Metil	Hidrocarburos Aromáticos
	135-170	($\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{Alquilo}}$) Carbonos Aromáticos unidos a Grupos Alquilo, excepto CH ₃	Ácidos Carboxílicos
	170-200	(C=O) Grupo Carbonilo	
RMN ^{13}C Estado Líquido	3-16	(γ -CH ₃) Grupo Metilo	Hidrocarburos Alifáticos
	16-25	(β -CH ₃ -CH ₂) Grupo Etilo	
	25-60	G. Alquilo, G. Metileno (δ -CH ₂) y CH	
	100-133.5	($\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{H}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{AA}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{AAA}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{CH}_3}$) Carbonos Aromáticos unidos a Hidrógenos, en estructuras cata-condensadas ó peri-condensadas y unidos a Grupos Metil	Hidrocarburos Aromáticos
	133.5-165	($\text{C}_{\text{Ar}}^{\text{Alquilo}}$) Carbonos Aromáticos unidos a Grupos Alquilo, excepto CH ₃	Ácidos Carboxílicos
	170-200	(C=O) Grupo Carbonilo	

Fuente. Poveda *et al*, 2014; Torres, 2013; Fergoug & Bouhadda, 2014; Helms *et al*, 2012. Modificado por los autores.

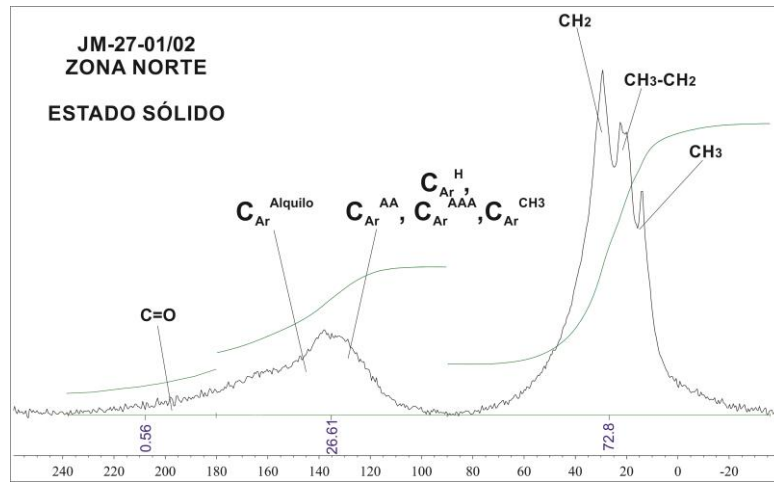
En las **FIGURAS 136, 137 y 138** se observan espectros representativos de RMN ^{13}C de las muestras de H.S. El primero de ellos en estado sólido, corresponde a una muestra de H.S de la zona sur en donde se observa claramente su pico definido de hidrocarburos aromáticos, lo que le concede a esta muestra un alto factor de aromaticidad, con una presencia muy baja de hidrocarburos saturados.

FIGURA 136: Espectro en estado sólido representativo de los H.S de la zona sur que corresponde a la muestra JM-10-01.



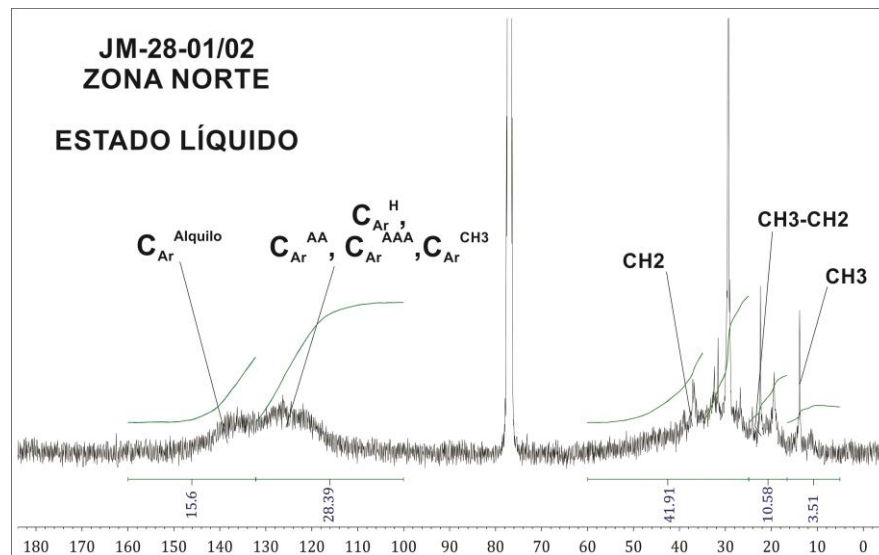
Al igual que en el primer espectro mostrado, la **FIGURA 137** también corresponde a un espectro en estado sólido, pero este pertenece a una muestra de la zona norte en donde se percibe que la fracción saturada de esta muestra es mucho más grande que en las muestras de la zona sur. Esto nos da indicios de la madurez de las muestras, en donde se percibe que las muestras de la zona norte que aún tienen parte saturada o alifática son más inmaduras que las de la zona sur que tienen poca fracción alifática y que por el contrario tienen bien desarrollada su fracción aromática que aumenta a medida que aumenta a medida que aumenta la madurez y/o temperatura.

FIGURA 137: Espectro en estado sólido representativo de los H.S de la zona norte que corresponde a la muestra JM-27-01/02.



El espectro en estado líquido representativo de las muestras de H.S de la zona norte, se puede observar en la **FIGURA 138**; en este al igual que en el de estado sólido no se distinguen abundantes hidrocarburos aromáticos pero si se observa una fracción alifática sobresaliente como se aclara en las áreas integradas que se encuentran en la parte inferior de la gráfica. Aun no es claro porque el factor de aromaticidad es diferente en estas muestras si se varía de estado sólido a estado líquido.

FIGURA 138: Espectro en estado líquido representativo de los H.S de la zona norte que corresponde a la muestra JM-28-01/02.



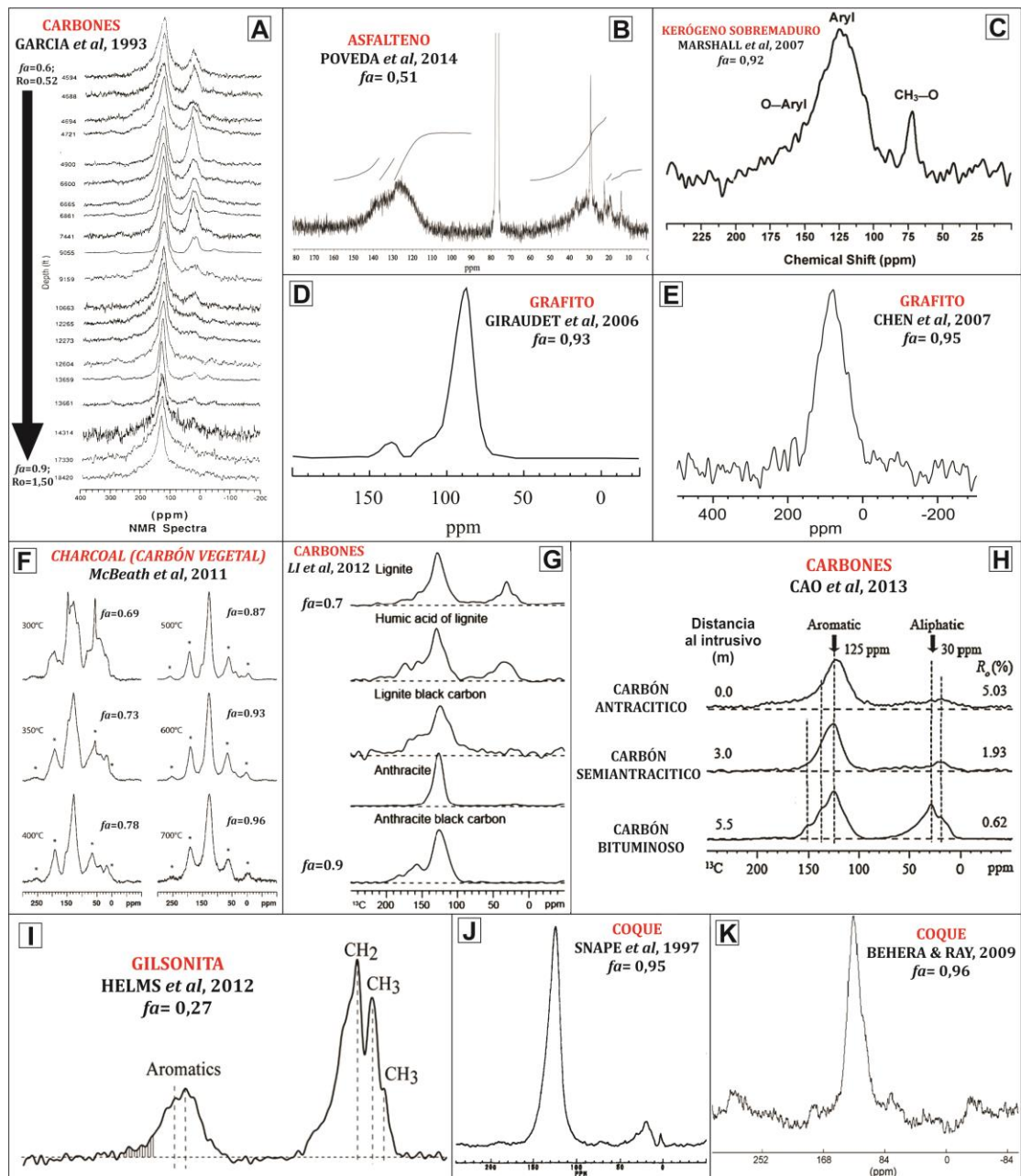
No existen en la literatura espectros de H.S, el único que se encontró se muestra en la **FIGURA 139 (I)**, es por ello que en la **FIGURA 139** se muestran diferentes espectros de RMN ^{13}C empleados para caracterizar materiales como asfaltenos, coques, carbones, carbones vegetales (charcoal), grafitos y kerógeno sobremaduro con el fin de compararlos con los espectros obtenidos en los hidrocarburos sólidos de las zonas norte y sur.

Los carbones son materiales que fácilmente pueden ser comparables con los H.S debido a que como se ha descrito anteriormente estos presentan grandes contenidos de carbono elemental y en pirólisis ambos materiales tienen altos porcentajes de TOC. Asimismo, en RMN ^{13}C los carbones y los H.S presentan similitudes y diferencias que varían a medida que aumenta la madurez. Esto es que carbones de alto rango (antracíticos y semiantracíticos) presentan características similares en cuanto a la madurez y factor de aromaticidad que las muestras de hidrocarburos sólidos de la zona sur (Impsonitas), y así mismo carbones de bajo rango (lignitos) son comparables con las muestras de H.S de la zona norte (asfaltitas).

En la **FIGURA 139 (A)** se observa como varía la madurez de los carbones a medida que aumenta su profundidad, esto se ve representado en factores como el R_o y fa . Nótese como los espectros de carbones más maduros (más profundos) solo muestran un componente aromático y como producto de su sobremadurez han perdido toda su fracción alifática. Por el contrario, carbones menos profundos exhiben una fracción alifática notable. Muy parecidas a la gráfica anterior son las **FIGURAS 139 (F), (G) y (H)** en carbones. En la **FIGURA 139 (F)** presentan como cambia el factor de aromaticidad a medida que varía la temperatura, lo que es coherente con lo planteado anteriormente de que a mayor madurez existe un aumento en las fracciones aromáticas que se ve reflejado directamente en el factor de aromaticidad. La **FIGURA 139 (G)** muestra espectros de lignitos y antracitas con sus respectivas variaciones en el factor de aromaticidad. La **FIGURA 139 (H)** hace

referencia a un estudio de RMN ^{13}C que muestra como varia la madurez de unos carbones a medida que cambia su distancia respecto a un intrusivo lo cual es una evidencia de como eventos de carácter hidrotermal si influyen en la madurez y en parámetros como el Ro y el factor de aromaticidad. Por otro lado materiales como grafitos (**FIGURAS 139 (D) y (E)**) son comparables con las muestras altamente maduras de la zona sur y esto se ve reflejado en que ambos materiales presentan factores de aromaticidad mayores a 0.9; además que en sus espectros se muestra una fracción aromática dominante y una fracción alifática casi que ausente producto del aumento de la madurez y la temperatura.

FIGURA 139: Espectros de RMN ^{13}C para distintos materiales afines. **A)** Espectros de carbones que muestran la variación de sus picos con respecto a la profundidad. **B)** Espectro de un asfalteno que exhibe notorias fracciones aromáticas y alifáticas, similar a los H.S de la zona norte. **C)** Espectro de un kerógeno sobremaduro de Australia que muestra un dominante pico aromático debido a su sobremadurez. **D)** y **E)** Espectros de grafitos que presentan la alta aromaticidad de estos materiales similares a las muestras de H.S de la zona sur. **F)** Espectros de un carbón vegetal a medida que varía la temperatura. **G)** Espectros de carbones de bajo y alto rango. **H)** Espectros de carbones que varían con respecto a la distancia de un intrusivo. **I)** Espectro de una asfaltita tipo Gilsonita. **J)** y **K)** Espectros de dos coques que exhiben altos factores de aromaticidad.



Muy similar a los grafitos, son los coques (**FIGURAS 139 (J) y (K)**), combustibles sólidos que se forman por la coquización de carbones o crudos en refinerías producto del último proceso de destilación que ocurre a altas temperaturas. Estos coques exhiben altos valores de *fa* y muestran fracciones aromáticas dominantes con ausencia de hidrocarburos alifáticos muy similares a las muestras de H.S de la zona sur.

En la **FIGURA 139 (B)** se observa un espectro de RMN ¹³C de un asfalteno. Los asfaltenos son una familia de compuestos químicos orgánicos del petróleo crudo que representan los compuestos más pesados y por tanto, los de mayor punto de ebullición. Estos se caracterizan por estar compuestos por una elevada cantidad de anillos aromáticos que se ve representado por un factor de aromaticidad generalmente mayor al 50%. El espectro del asfalteno puede ser comparable con las muestras de H.S de la zona norte y del carbón, que exhiben un desarrollo tanto de fracciones alifáticas como de fracciones aromáticas lo que representa para estas muestras un estado de madurez mucho menor al de las muestras de la zona sur que ya perdieron toda su parte saturada.

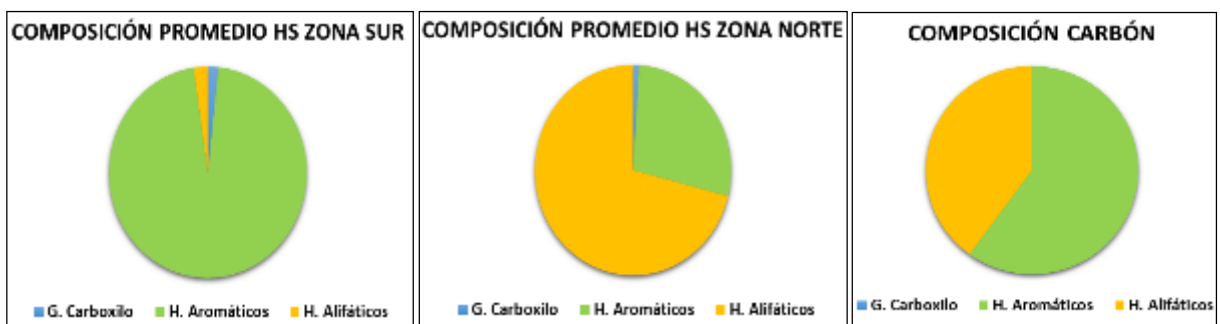
La **FIGURA 139 (C)** corresponde a un kerógeno sobremaduro de Australia que exhibe un factor de aromaticidad de 0,92. Nótese el pico aromático bien formado similar al de las muestras de H.S de la zona sur.

La **FIGURA 139 (I)** corresponde al espectro de una asfaltita tipo gilsonita muy similar al espectro de las muestras de H.S de la zona norte y con un factor de aromaticidad también parecido. Nótese que la fracción alifática en este material es más abundante que los carbonos aromáticos. Esto nos da indicios de la baja madurez de este tipo de hidrocarburos y en general de las asfaltitas.

Tal y como ya se ha venido describiendo anteriormente la composición de los H.S de la zona sur es principalmente de hidrocarburos aromáticos en un porcentaje mayor al 90%, hidrocarburos alifáticos menor al 5% y Ácidos Carboxílicos menor al

2%. Por otro lado las muestras de la zona norte presentan composiciones de hidrocarburos alifáticos aproximadamente en un 70%, hidrocarburos aromáticos menores al 30% y Ácidos carboxílicos aproximadamente en un 1%. La muestra de carbón presenta una composición de aproximadamente 60% de hidrocarburos aromáticos, y 40% de hidrocarburos alifáticos (Ver **FIGURA 140**).

FIGURA 140: Diagramas circulares que muestran las composiciones químicas promedio de las muestras de H.S de las zonas norte y sur, y del carbón.



En la **TABLA 33** se observan parámetros que de manera directa e indirecta nos sirven para el análisis de la madurez termal de los hidrocarburos sólidos los cuales se utilizaron para un análisis grafico Y vs X que se puede observar en la **FIGURA 141**.

TABLA 33: Parámetros empleados para el análisis de madurez termal de los H.S y del carbón con respecto al *fa*.

Zona	Muestra	Tipo de Muestra	<i>fa</i>	<i>Car/Cal</i>	%TOC	Tmáx (°C)	HI (mg-g/TOC)	H/C	Reflectancia del HS*	%MV daf
Zona Sur	JM-10-01	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,97	34,97	97,39	300	0,1	0,14	-2,09	3,6
	JM-08-01	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,97	38,17	95,6	610	0,4	0,22	3,76	4,56
	JM-09-02	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,98	41,92	96,19	425	0,5	0,22	0,27	6,67
	JM-05-01	HS altamente reflectivo (no soluble)	1,00	216,42	99,04	608	1,7	0,27	3,73	5,12
	JM-06-01	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,98	39,22	95,83	608	1,7	0,37	3,73	4,63
	JM-06-03	HS altamente reflectivo (no soluble)	1,00	383,58	97,17	608	1,7	0,29	3,73	4,52
	JM-21-01	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,99	165,37	90,37	609	2,5	0,35	3,75	8,06
	JM-03-01	HS altamente reflectivo (no soluble)	0,99	78,43	99,3	610	1,5	0,27	3,76	4,98
Z. Centro	JM-25-04	Carbón	0,60	1,52	63,34	435	330,8	1,41	0,67	48,9
Zona Norte	JM-27-01/02	HS de baja reflectividad (altamente soluble en CS ₂)	0,27	0,37	92,69	445	565,2	1,23	0,65	67,8
	JM-26-01	HS de baja reflectividad (altamente soluble en CS ₂)	0,27	0,37	91,26	442	528,2	1,19	0,59	70,6
	JM-26-03	HS de baja reflectividad (altamente soluble en CS ₂)	0,31	0,44	92,93	444	504,0	1,17	0,63	70
	JM-28-01/02	HS de baja reflectividad (altamente soluble en CS ₂)	0,25	0,33	90,62	437	568,3	1,25	0,50	71,1

En la **FIGURA 141** se observan diferentes gráficas Y vs X que muestran la relación de diferentes parámetros de madurez respecto al factor de aromaticidad. La **FIGURA 141 (A)** muestra graficado el % de TOC con el *fa*, dos parámetros que se observan directamente proporcionales aunque los valores de % de TOC no varíen mucho entre las muestras del norte (90-95% TOC) y del sur (>95% TOC). La **FIGURA 141 (B)**, M.V vs *fa*, muestra una relación inversamente proporcional de estos parámetros, ya que a medida que aumenta el *fa*, disminuye la materia volátil, tal y como lo mencionan también en su trabajo Suggate & Dickinson, 2004. Las **FIGURAS 141 (C) y (F)** muestran los parámetros HI y H/C vs el factor de aromaticidad; nótese la relación inversamente proporcional que existe entre estos parámetros ya que al aumentar el *fa* disminuyen el HI y el H/C, esto debido a un proceso de deshidrogenación que es típico al aumentar la temperatura y/o madurez y que por el contrario enriquece las muestras en hidrocarburos aromáticos. Las **FIGURAS 141 (D) y (E)** al contrario de las gráficas mencionadas anteriormente, muestran una relación directamente proporcional del Tmáx y la reflectancia calculada para los H.S, respecto al *fa*, es decir que a medida que aumentan el Tmáx

y la reflectancia también aumenta el fa lo que indica que estos tres parámetros aumentan con la madurez de los H.S.

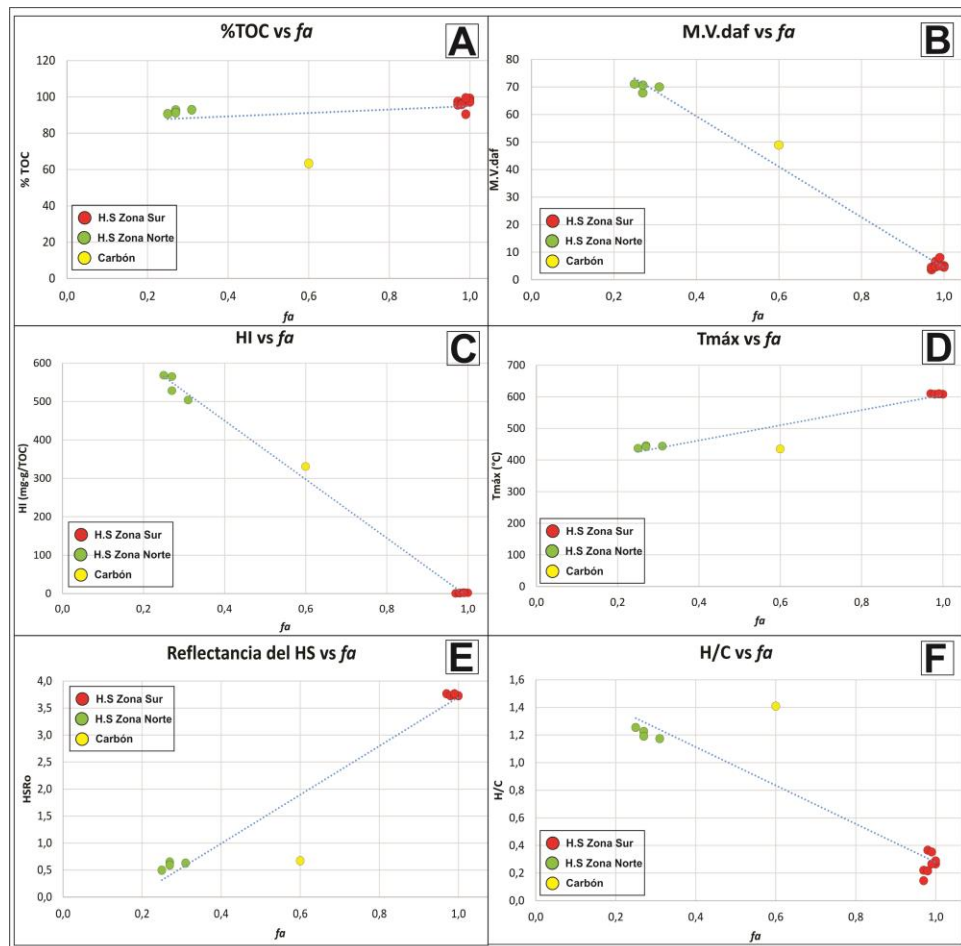


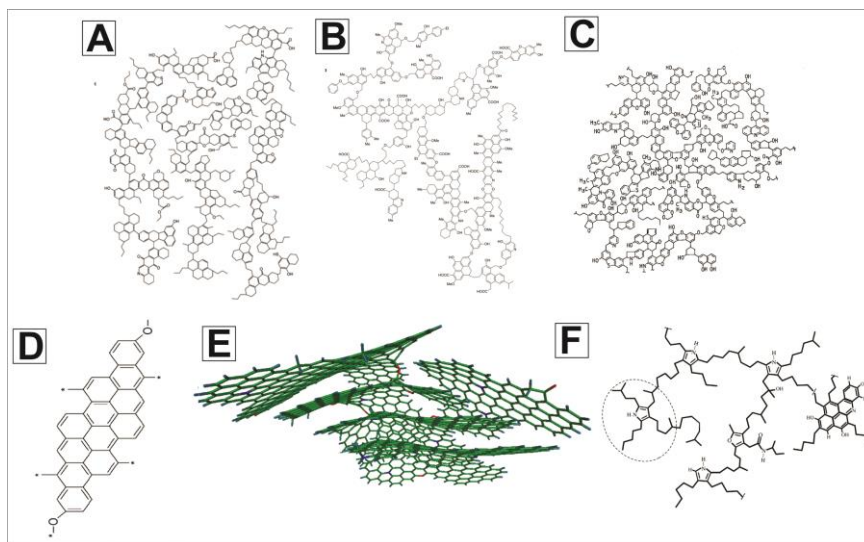
FIGURA 141: Gráficas Y vs X que muestran la relación de diferentes parámetros de madurez con respecto al factor de aromaticidad.

En la **FIGURA 142 (A)-(E)** se observan representaciones moleculares de carbonos de diferentes rangos recopilados por Mathews & Chaffee, 2012. Además, en la **FIGURA (F)** se muestra una representación molecular de una asfaltita tipo gilsonita propuesta por Helms *et al*, 2012. Hoy en día no es clara aun la estructura de los H.S, debido a que son materiales altamente complejos y con altas fracciones de carbonos aromáticos que hacen aún más difícil esta representación para algunos tipos de H.S. Algo que es claro es que al igual que los carbonos, los H.S varían de acuerdo a la madurez; es por esto que comparando las estructura moleculares de

carbones de diferentes rangos, se podría llegar a una aproximación de la estructura de H.S de alta y baja madurez.

La **FIGURA 142 (A)** muestra la estructura molecular de un lignito que exhibe una alta concentración de cadenas alifáticas de diferentes tipos unidas a anillos aromáticos. A medida que aumenta la madurez de los carbones (**FIGURAS 142 (B)** y **(C)**), la molécula va convirtiendo las cadenas alifáticas en anillos aromáticos cerrados, aumentando la proporción de carbones aromáticos sobre las cadenas alifáticas. Las **FIGURAS 142 (D)** y **(E)** corresponden a las representaciones moleculares de carbones antracíticos que exhiben casi en su totalidad carbones aromáticos sin cadenas alifáticas presentes, que sería un modelo aproximado de la estructura molecular que se espera para las muestras de H.S de la zona sur. Por último la **FIGURA 142 (F)** corresponde a la representación molecular de una asfaltita tipo gilsonita que es muy similar a la representación molecular de un lignito; muchas cadenas alifáticas unidas a algunos carbonos aromáticos lo que sería la representación aproximada de las muestras de H.S de la zona norte.

FIGURA 142: Representaciones moleculares de carbones de diferentes rangos recopilados por Mathews & Chaffee, 2012 y representación molecular de una asfaltita tipo gilsonita propuesta por Helms *et al*, 2012.



Fuente. Mathews & Chaffee, 2012

5.4.2 Espectroscopia Raman

- Madurez y Ordenamiento Estructural de los Hidrocarburos Sólidos a través de Espectroscopía Raman

Doce muestras de H.S, una de carbón y dos de roca previamente molturadas, fueron analizadas usando Micro-laser Raman, de acuerdo a los parámetros descritos en la sección metodología. Los espectros fueron tratados usando el software *Origin Pro 8 by Originlab*, con el propósito de corregir, mejorar e identificar las señales, además de calcular las áreas, altura y ancho de las bandas (FWHM = *Full Width Half Maximum*); Para tal fin se usaron las funciones de suavizado, corrección de línea base, normalización, identificación de los picos, y deconvolución de la señal.

A las muestras les fueron tomados espectros únicamente de primer orden que van desde 0 hasta aproximadamente 2400 cm^{-1} (desplazamiento Raman) en los que aparecen las bandas principales (más intensas) G y D. Que no solo permiten interpretar el grado de ordenamiento estructural, sino además a través de un tratamiento espectral de la señal es posible calcular algunos parámetros (e.g. altura de los picos G y D, Desplazamiento Raman de los picos, etc.) que permiten determinar con cierta precisión el grado de madurez de un sólido orgánico. Este cálculo de la madurez térmica a través de parámetros Raman, se realiza con base en el trabajo extensivo realizado por (Liu *et al*, 2013), donde se analizaron una gran variedad de sólidos orgánicos naturales como carbones de diferentes rangos (e.g. carbón de gas, antracitas, meta-antracitas, etc.) e H.S sólidos con diferente madurez (e.g. gilsonita, pirobitumen, etc.).

En su trabajo (Liu *et al*, 2013) presentan dos ecuaciones calibradas de los parámetros Raman (desplazamiento Raman y altura de las bandas) con respecto a la reflectancia de la vitrinita. La primera de estas ecuaciones **(1)** es aplicable a materiales orgánicos maduros a altamente maduros (e.g. desde carbones bituminosos hasta antracitas) es decir desde la etapa de catagénesis llegando

incluso hasta etapas metamórficas de muy bajo grado. Para grados de madurez muy bajos (%VRo < 1,5%) se presenta un fenómeno de interferencia en la señal debido a la fuerte fluorescencia de los materiales que causa que la banda D, sea débil, asimétrica e irregular. Lo anterior se pudo constatar para buena parte de las muestras esencialmente las de la zona norte y centro, lo que dificulta la identificación del centro del pico (desplazamiento) y al mismo tiempo puede distorsionar el cálculo de la madurez. La segunda ecuación **(2)** se aplica especialmente para materiales orgánicos sobremaduros y en proceso de grafitización (e.g. Meta-antracita, grafitoides, etc.) y tiene que ver con la relación de alturas entre las bandas G y D, la cual va aumentando conforme aumento el grado de madurez hacia la grafitización, éste aumento progresivo de la relación se da entre rangos de %VRo entre 2,1 - 14% (Liu *et al*, 2013). Estas ecuaciones tienen una ventaja sobre los métodos ópticos, para los cuales existen muchos inconvenientes (e.g. anisotropía óptica, tipo de maceral, variedad morfológica, tamaño de las partículas, etc.) Ya que permite el cálculo de la madurez a nivel molecular a través de los modos de vibración del carbono.

(1) Ecuación para sólidos orgánicos maduros a altamente maduros: **RmcRo% = 0,0537 d(G-D) – 11,21**

(2) Ecuación para sólidos orgánicos sobremaduros: **RmcRo% = 1,1659 h(Dh/Gh) +2,7588**

Donde, **RmcRo%** = Es la madurez calculada por Raman equivalente a la reflectancia de la vitrinita,

d(G-D) = Diferencia entre los desplazamientos de las bandas G y D.

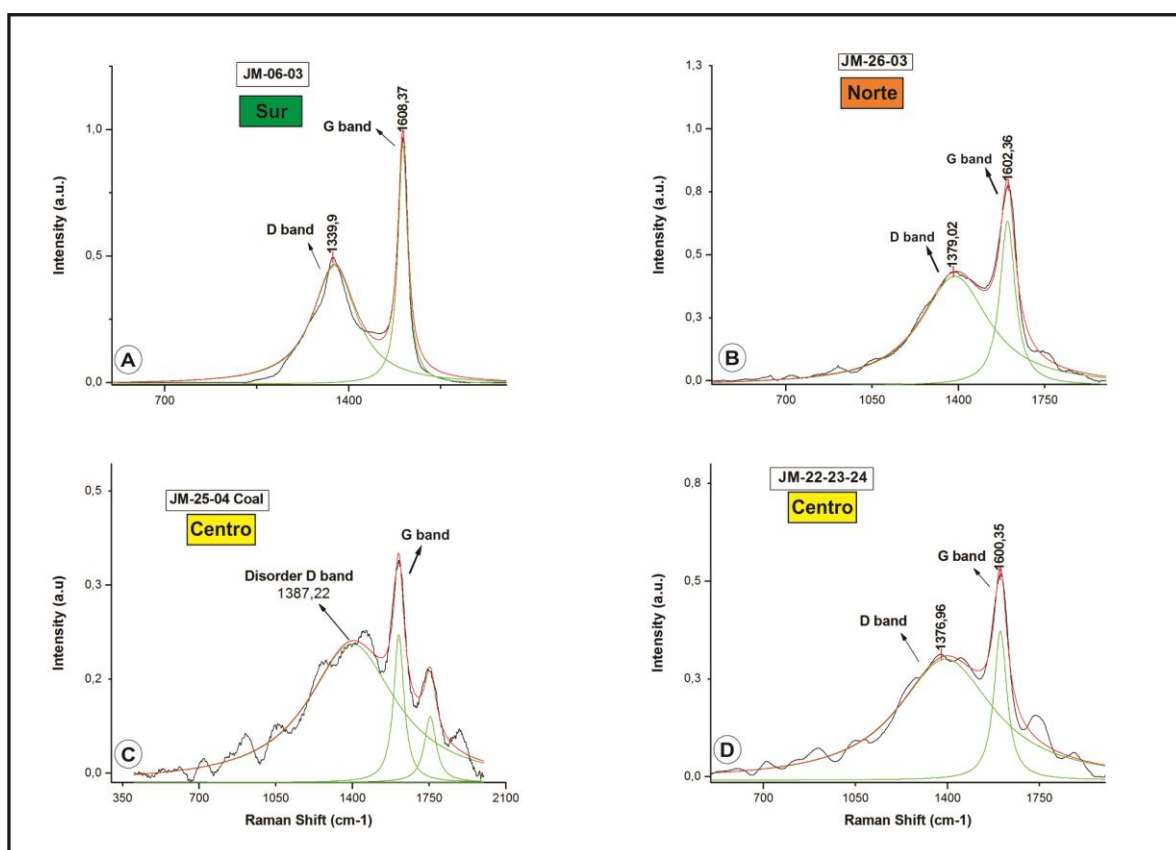
h(Dh/Gh) = Es la relación entre las alturas de las banda D sobre G.

Cuando las muestras alcanzan un metamorfismo termal de tal manera que sus picos Raman son G' (aparece en el espectro de segundo orden) > D, se podría decir que

estas han entrado en un proceso de grafitización, donde la vibración de sus átomos de carbono esta sujeta a cambios abruptos y como resultado las formulas anteriores no pueden ser aplicadas para el cálculo de la reflectancia Raman (Liu *et al*, 2013). Lo anterior ha sido corroborado con los datos de (Kwiecinska *et al*, 2010), donde las reflectancias calculadas por Raman de los grafitos y grafitoides no corresponden con las ópticas.

Las bandas G y D son características de materiales con estructuras carbonosas (Ferrari *et al*, 2000). La banda D, se conoce como la banda desordenada y suele reflejar información sobre los defectos de la estructura molecular y espacios entre lamelas de anillos aromáticos. Aparece comúnmente en el intervalo 1250-1450 cm^{-1} . Pueden existir otras bandas como la D' o D₂ que se conocen como bandas defectuosas, ya que se relacionan con estructuras poco ordenadas y se presentan como lomos u hombros asociadas a las bandas principales. La banda G conocida generalmente como la banda ordenada propicia información relacionada con el estiramiento longitudinal de modos de vibración del enlace C=C es decir de los planos aromáticos. Además está presente en toda la materia orgánica con estructuras poliaromáticas independientemente de su grado de ordenamiento (Kwiecinska *et al*, 2010). Usualmente se encuentra en el intervalo entre 1500 – 1605 cm^{-1} (Liu *et al*, 2013).

FIGURA 143: Espectros Micro-Raman de los H.S de las diferentes zonas tratados con Origin Pro 8. **A)** Espectro Raman de una muestra representativa de la zona sur donde se nota el buen desarrollo de las bandas D y G, con los desplazamientos característicos, además se aprecian las curvas resultantes de la deconvolución. **B)** Espectro representativo de la zona norte, donde se resalta la presencia de las dos bandas, aunque la D se muestra mucho más ancha y menos definida. **C)** Espectro Micro-Raman del carbón de la zona centro, el cual refleja el material orgánico en su estructura por la presencia de las bandas G y D, siendo esta última bastante ancha e irregular, con gran cantidad de defectos. Resultado de su bajo grado de ordenamiento estructural. **D)** Espectro Micro-Raman de una roca de la fm. La Luna (zona centro), el cual refleja la presencia de un material carbonoso (kerógeno) bastante desordenado, lo que se traduce en una baja madurez.



A pesar de algunos fenómenos de interferencia que puedan existir como la fluorescencia, las bandas G Y D tienden siempre a ser más estrechas, mejor definidas y puntiagudas a medida que aumenta la madurez, sin embargo la banda D tiende a desaparecer cuando el material entra en etapas de grafitización.

Asimismo será la determinación o cálculo de su intervalo de desplazamiento entre bandas ($d(G-D)$) y su altura ($h(D_h/G_h)$), permitiendo la obtención de parámetros más confiables.

En la **TABLA 34** se muestran los resultados de los parámetros calculados a partir de los espectros Raman para todas las muestras. El valor del desplazamiento Raman (cm^{-1}) se calculó usando la herramienta *peak finder* de *Origin Pro 8*, allí mismo se mostraba el valor de las alturas máximas correspondientes para las dos bandas. No obstante debido a la asimetría, poca definición e irregularidad de la banda D para las muestras de H.S del norte y el carbón de la zona centro, se utilizó como valor de desplazamiento del pico el resultante de la curva envolvente (roja), por ser el que mejor se ajusta a la forma general de la banda ya que no tiene en cuenta las anomalías producto de la fluorescencia o baja madurez térmica **FIGURA 143 (B), (C) y (D)**. Para el cálculo de las áreas y ancho de los picos a su altura media (FWHM), se realizó una deconvolución de los espectros que consiste en dividir la señal espectral en curvas más sencillas (verdes), que sumadas dan como resultado el espectro original. La herramienta usada fue *fit multi-peak* de *Origin Pro 8*, logrando un mejor ajuste para todos los espectros $r^2 > 0.98$ con las funciones Lorentzianas **FIGURA 143**.

Adicionalmente en la **TABLA 34** se agregaron los valores de madurez calculados a partir del T_{max} (Pirolisis Rock Eval) usando la ecuación de (Jarvie *et al*, 2001) y (Schoenherr *et al*, 2007), para Reflectancia de Vitrinita y Bitumen equivalente respectivamente y así poder comparar con la madurez calculada por Raman. Con el propósito de comparar los espectros estos fueron normalizados a un mismo rango de intensidades (eje y) que varía de 0 – 1,0 en unidades arbitrarias (a.u.).

TABLA 34: Resultados a partir del tratamiento espectral de las señales Micro-Raman. Se destaca la consistencia de los datos. La clasificación presentada (Jacob, 1989) fue la realizada a partir de los análisis próximos, propiedades físico-químicas y VRo recalculado a partir del T_{max}.

ZONAS	n°	Código	Clasificación Jacob 1989	Formación	Raman Peak	Raman Shift(cm-1)	Inter Peak Interval (G-D)	Peak height(a.u)	(Dh/Gh)	FWHM	Peak Area	Raman Reflectance RmcRo%	Calculated Vitrinite Reflectance % Jarvie et al, 2001	Calculated Bitumen Reflectance % Schoenherr et al, 2007
ZONA SUR	1	JM-10-01	Cata-Impsonita	Paja	G	1610,38	262,23	0,99	0,64	44,43	54,29	3,51	-	-
					D	1348,15		0,64		176,26	110,02			
	2	JM-06-01	Cata-Impsonita	Paja	G	1606,37	266,47	0,98	0,50	43,74	48,82	3,35	3,78	3,73
					D	1339,9		0,49		198,47	142,73			
	3	JM-06-03	Cata-Impsonita	Paja	G	1608,37	268,47	0,97	0,51	44,70	66,39	3,35	3,78	3,73
					D	1339,9		0,50		200,53	147,32			
	4	JM-05-01	Cata-Impsonita	Paja	G	1608,37	270,53	0,98	0,51	42,64	63,49	3,36	3,78	3,73
					D	1337,84		0,50		187,69	136,38			
	5	JM-09-02	Cata-Impsonita	Paja	G	1610,38	272,54	0,97	0,56	44,08	70,96	3,41	-	-
					D	1337,84		0,54		190,58	153,61			
	6	JM-08-01	Cata-Impsonita	Paja	G	1610,38	270,48	0,98	0,53	40,55	61,89	3,38	3,82	3,76
					D	1339,9		0,53		170,61	129,75			
	7	JM-21-01	Cata-Impsonita	Tablazo	G	1608,37	260,22	0,96	0,48	51,08	72,78	3,32	3,80	3,74
					D	1348,15		0,46		235,56	167,11			
	8	JM-03-01	Cata-Impsonita	Tablazo	G	1608,37	268,47	0,98	0,52	41,88	62,78	3,36	3,82	3,76
					D	1339,9		0,51		188,20	137,77			
ZONA CENTRO	9	JM-25-04	Bituminoso Alto en Volátiles B	Umir	G	1610,38	223,16	0,34	0,63	77,84	36,32	0,77	0,67	0,46
					D	1387,22		0,21		486,65	169,21			
	10	JM-22-23-24	Lodolita Calcárea	Luna	G	1600,35	223,39	0,52	0,60	60,68	36,36	0,79	0,87	-
D					1376,96	0,31		442,26		215,11				
11	JM-25-01	Lodolita Calcárea	Luna	G	1604,36	231,51	0,52	0,63	57,14	33,91	1,22	0,76	-	
				D	1372,85		0,33		464,67	244,44				
ZONA NORTE	12	JM-26-01	Glance Pitch?	Lisama/Esmeralda	G	1602,36	225,4	0,65	0,56	70,70	57,83	0,89	0,80	0,59
					D	1376,96		0,37		386,99	221,16			
	13	JM-26-03	Grahamita?	Lisama/Esmeralda	G	1602,36	222,32	0,78	0,56	74,86	76,86	0,73	0,83	0,63
					D	1380,04		0,43		336,90	229,62			
	14	JM-27-01/02	Glance Pitch?	Luna	G	1600,35	231,61	0,92	0,59	81,05	105,99	1,23	0,85	0,65
D					1368,74	0,55		273,63		244,27				
15	JM-28-01/02	Glance Pitch?	Esmeralda	G	1602,36	213,07	0,58	0,55	72,38	53,37	0,23	0,71	0,50	
				D	1389,29		0,32		368,99	190,17				

Descripción de los espectros Raman por zonas

Zona Sur

Para las muestra de la zona sur la banda G y D, se encuentra localizadas entre 1608 – 1610 cm-1 y 1337 -1348 cm-1 respectivamente, asimismo presentan un valle que une las dos bandas bastante cercano a la línea base a una altura promedio de 0,2 (a.u = *arbitraty units*). Lo que es acorde con los rangos establecidos para estas bandas. La banda G se presenta bastante estrecha y puntiaguda con un ancho promedio FWHM = 44,12 y está mucho mejor definida que la banda D. Su altura promedio es de 0,97 (según la escala normalizada). El área de esta banda en las muestras varía ligeramente entre 48 – 72 unidades de área de acuerdo a su ancho e intensidad. Del mismo modo la banda D se presenta bien definida, menos puntiaguda (más curva en su pico) pero mucho más ancha con un valor promedio

FWHM = 193,49 casi cinco veces más el ancho de la banda G. En general para todos los espectros de esta zona el pico G siempre es mayor que el D. La altura de la banda D tiene en promedio 0,52(según la escala normalizada) es decir es casi la mitad de la altura de la banda G. Como es de esperarse su área es mucho mayor y varía entre 110-167 unidades de área. No se reportaron bandas defectuosas para estas muestras (Ver **TABLA 34**)

Para el cálculo de la reflectancia Raman en las muestras de H.S del sur se usó la ecuación (2) propuesta por (Liu *et al*, 2013), debido a que se considera un material carbonoso sobremaduro como lo indican sus propiedades físico-químicas, clasificación (cata-impsonita), análisis próximos y los altos valores de $T_{max} > 600^{\circ}\text{C}$. La reflectancia calculada varía entre 3,3 y 3,5% lo que las ubica en la etapa de la metagénesis (gas seco), por lo tanto se consideran sobremaduras. Debido a que este tipo de técnica suele registrar sutiles cambios en el grado de ordenamiento, se menciona el hecho de que la madurez de las muestras con respecto a su ubicación geográfica parece aumentar ligeramente hacia el sur, siendo más madura la muestra JM-10-01, que también posee un evento hidrotermal sobreimpuesto y la menos madura, la muestra JM-21-01 localizada en el municipio de Chipatá fm. Tablazo. Entre formaciones este aumento se percibe en capas o niveles más antiguos. Aunque existan estas ligeras variaciones en la madurez, todas las muestras se encuentran dentro de un mismo rango. Al comparar los valores de madurez determinados por Raman con los derivados a partir del T_{max} , se evidencia que estos son inferiores, pero se encuentran dentro de un rango consistente con la madurez de la zona. Respecto a la credibilidad de los datos, aunque el uso de la técnica con estos propósitos no es del todo nueva, se hace necesario realizar calibraciones propias para cada cuenca midiendo la reflectancia de los hidrocarburos sólidos en laboratorios (método óptico). Sin embargo al estar relacionados con el ordenamiento de las estructuras químicas que se ve seriamente afectado por la temperatura y la presión, parecen datos confiables. El espectro de estas muestras (sur) y gran parte de sus parámetros Raman comparten

características con muestras reportadas en (Liu *et al*, 2013) como pirobitúmenes y antraxolitas (pirobitúmen asociado con un depósito metálico) y en (Jehlicka *et al*, 1997) con los denominados *hard solid bitumens* afines con las cata-impsonitas. Al compararse con el espectro Raman de un grafito natural o sintético, se puede notar que su ordenamiento es aún muy pobre. Aunque se resalta que este material desarrolla anisotropía óptica identificada en una muestra de impsonita para el VMM (Márquez *et al*, 2013). Un espectro presentado por (Kwiecinska *et al*, 2010) (muestra ref. #9) exhibe gran similitud con las muestras de la zona sur, además la relación I_D/I_G y H/C es también consistente. La muestra es presentada como una meta-antracita con porcentaje de C%(daf) = 96,5%.

Zona Centro

Las muestras de la zona centro presentan una banda G que varía entre 1604 -1610 cm^{-1} , con presencia de bandas defectuosas por encima de este rango formando otros picos menores **FIGURA 143 (C) y (D)**. El pico G se encuentra mejor definido que el D y su ancho promedio es de $\text{FWHM} = 65,22$; mucho mayor que el de la zona sur, reflejando un grado de ordenamiento menor. La altura de la banda G es muy baja para el carbón = 34 y mayor para las muestras de roca = 52, pero comparadas con la zona sur sus intensidades están por debajo de la mitad. El área promedio en la zona de la banda G = 36 y se relaciona con su baja intensidad (altura) por ende es mucho menor comparada la zona sur. La banda D se desplaza en el espectro entre 1372 - 1387 cm^{-1} siendo mayor el del carbón. La banda se muestra muy irregular, asimétrica, bastante ancha y poco definida; pareciera conformarse por muchas bandas defectuosas **FIGURA 143 (C) y (D)**. No obstante se resalta que parte de estas irregularidades pueden ser debidas a la baja madurez y/o la presencia de materia mineral. La curva envolvente roja es la que mejor permite definir el centro de los picos. Esta banda presenta un ancho promedio $\text{FWHM} = 465$ siendo hasta 3 veces mayor que el de la zona sur, reconfirmando su poco ordenamiento estructural. La altura de esta banda es baja en el carbón = 21 (a.u) y

ligeramente mayor en las rocas = 32 (a.u). El área de la banda D = 209 es casi el doble que la banda D sur. Al calcular la madurez Raman a partir de la ecuación (1) se obtuvo una variación entre 0,77 (carbón) a 1,22 para una de las rocas JM-25-01, que las ubica en la ventana de generación (catagénesis). Asimismo al ser comparados estos valores con los calculados a partir del Tmax, se observan ligeras variaciones (más o menos 0,1) a excepción de la muestra JM-25-01 donde la madurez calculada por Raman es mayor. Lo cual aprobaría los resultados como aceptables. No obstante una comprobación petrográfica se hace necesaria para calibrar los valores. Los parámetros Raman calculados son semejantes a los reportados por (Liu *et al*, 2013) para carbones de bajo rango RmcRo% más o menos = 0,7 (Ver **TABLA 34**).

Zona Norte

En la zona norte las bandas en general presentan menos picos defectuosos comparadas con las del centro que también son de baja madurez. La banda G para esta zona se encuentra bien definida, simétrica, con un rango de desplazamiento entre 1600- 1602 cm⁻¹ y una altura promedio (intensidad) de 0,73 (a.u.) por encima de las muestras de la zona centro pero aún por debajo de las del sur aunque se destaca que una de las muestras presentó una altura similar = 0,92. Su ancho promedio FWHM = 75 es más grande que el ancho G de la zona sur y solo es ligeramente superior con las muestras del centro. El área promedio de la zona es de 63 u² pero la muestra JM-27-01/02 evidencia un área considerablemente mayor = 106 u² debido a su mayor intensidad. La banda D en esta zona se encuentra mucho más definida que en la zona centro entre 1368 – 1389 cm⁻¹, con una curva mucho más simétrica, aunque el valle entre los picos G y D es mucho más alto para estas comparado con las muestras del sur. Lo que se observa a través de la evolución termal de este tipo de materiales y teniendo como referencia del máximo grado al grafito es que este valle o puente entre bandas se acerca progresivamente a la línea base conforme aumenta la grafitización. El ancho promedio de esta banda

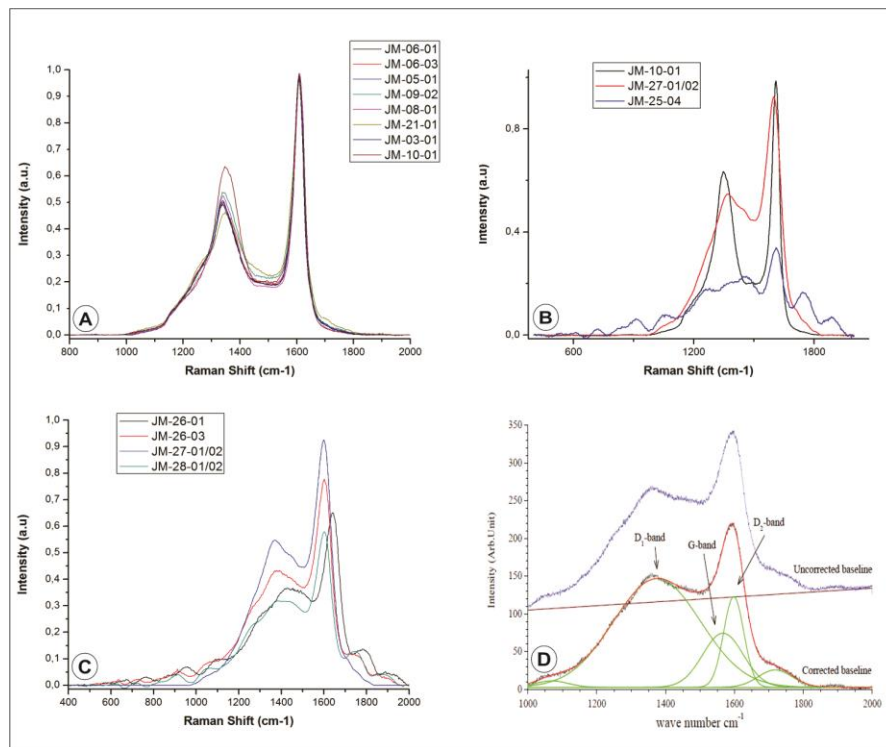
FWHM = 342, es menor que en las muestras del centro, sugiriendo mayor grado de ordenamiento que estas, pero comparado con el ancho de la banda D de la zona sur sería casi el doble, indicando que estas se encuentran menos estructuradas y ordenadas que las del sur. El área promedio en u^2 es muy similar a la banda D de la zona centro (ver **TABLA 34**).

Para calcular la madurez se utilizó la ecuación (1) debido a que las demás propiedades calculadas con otras técnicas (e.g. análisis elemental, análisis próximo, etc.) reflejan un material con baja evolución termal. La madurez Raman $R_{mcRo}\%$ varió entre 0,23 -1,23 siendo mayor para la muestra JM-27-01/02 y menor para la JM28-01/02 que las ubicaría en etapas muy tempranas de la diagénesis y en la catagénesis (*peak generation*) respectivamente. A grandes rasgos se observa una disminución de la madurez, hacia el norte. Donde los H.S se encuentran en rocas cada vez más jóvenes y menos maduras. Al compararse estos resultados con la madurez obtenido por el $T_{máx}$ y recalculada a reflectancia de vitrinita y bitumen sólido, se infiere que un valor tan bajo como 0,23 podría ser anómalo. No obstante los demás datos parecen ser consistentes y se encuentra dentro de un mismo rango (ver **TABLA 34**).

La gran sensibilidad de las estructuras químicas orgánicas al aumento progresivo de la temperatura reconfirma su gran potencial como paleotermómetro. Por otro lado el correcto procesamiento de los datos, que se dificulta mayormente en rocas inmaduras debe realizarse con mucha precaución para obtener resultados aceptables. El uso de H.S como geotermómetros se basa en la premisa de que el proceso de grafitización (aumento progresivo del rango o madurez) análogo a la carbonificación, es irreversible y en muchos casos un proceso de no equilibrio. Es así como después de exhumarse la secuencia de rocas, estos no pierden su ordenamiento estructural alcanzado con las máximas temperaturas.

Diferencias espectrales dentro de las zonas

FIGURA 144. Espectros Raman comparados por zonas. **A)** Comparación de todos los espectros de la zona sur; nótese el solapamiento de las señales en casi todos los puntos. **B)** Espectros representativos de cada zona, donde se aprecia un mayor ordenamiento estructural y grado de madurez para las muestras del sur, seguida de las muestras del norte y por último la muestra de carbón del área centro, con un ordenamiento mucho más pobre y baja madurez. **C)** Muestras de la zona norte comparadas entre sí. Allí los espectros se ven coherentes aunque con ligeros desplazamientos de las bandas D y G. **D)** Espectro Micro-Raman de una fracción de asfaltenos extraída de un crudo colombiano; nótese su similitud con las muestras del norte y centro.



Fuente. Figura D, Poveda *et al*, (s.f.).

Al graficar todos los espectros de la zona sur normalizados **FIGURA 144**, se puede observar que la muestra de la estación JM-10-01, tiene levemente una mayor intensidad en la banda D, que el resto reflejando un ligeramente mayor grado de ordenamiento. Por todo lo demás los espectros son muy similares solapándose en todas las señales. El valle entre los picos G y D varía entre 0,19 y 2,2 de intensidad

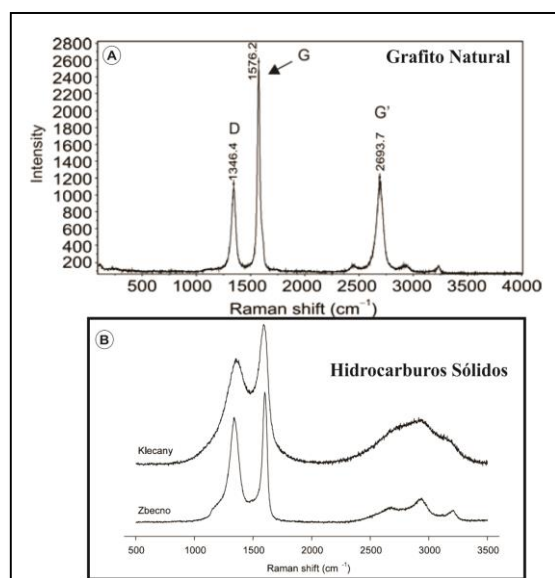
FIGURA 144 (A). Al comparar entre espectros de la zona norte **FIGURA 144 (C)**, sobresale que la muestra JM-26-01 presenta un corrimiento a la derecha en toda la señal con respecto a las demás. Asimismo la muestra JM-27-01/02 presenta una mayor intensidad de la banda G y D, por ende un mayor grado de madurez, también una banda D mejor desarrollada y definida por lo cual se destaca como la muestra del grupo con mayor ordenamiento estructural y menos bandas defectuosas. El valle entre los picos varía entre intensidades de 2,8 y 5,0 alejándose de la línea base. Incluyendo el carbón en la anterior comparación, este se muestra como un material menos maduro y con un arreglo estructural inferior a los H.S. Finalmente una comparación entre tres espectros representativos de cada zona, refleja un mayor grado de evolución termal y estructural en las muestras del sur, y un grado de ordenamiento intermedio con una madurez baja en las muestras del norte. En último lugar un ordenamiento mucho menor que las demás zonas junto con una madurez más baja se observa para las muestra del centro **FIGURA 144 (B)**. Una muestra de asfaltenos de un crudo colombiano muestra un espectro Raman bastante similar al de una asfaltita de la zona norte **FIGURA 144 (D)**.

En conclusión los resultados exponen claramente que las muestras ubicadas hacia la zona sur de las cuencas de estudio son más maduras termalmente correspondientes a la etapa de metagénesis y se hayan en rocas del Cretácico inferior, mostrando las bandas D y G mucho más estrechas, mejor desarrolladas con pocos defectos, las áreas también van disminuyendo considerablemente, la relación de las intensidades D/G aumenta. Por otro lado las rocas localizadas en la zona centro y norte, posee una madurez mucho menor, que las ubica en rangos de madurez muy temprana (inicio y pico de generación) en la catagénesis y se encuentran en rocas más recientes de edades Cretácico superior y Cenozoico, con bandas D bastante anchas, irregulares, igualmente la banda G se presente con defectos y más ancha reflejando un menor grado de ordenamiento. Lo anterior y tendencias más locales entre zonas podrían sugerir una estrecha relación entre el grado de madurez y la edad de la roca encajante. Ya que a mayor antigüedad de la

roca encajante el H.S o material orgánico suele ser más maduro termalmente. Esto puede ser debido en parte a que la presión y la temperatura aumentan con la profundidad al igual que la edad de las rocas. La alta correlación entre la morfología de los espectros y los parámetros calculados incluyendo la madurez, confirman los resultados. El bajo grado de ordenamiento de las estructuras moleculares en los H.S de todas las zonas cuando se compara con materiales muy ordenados como el grafito, ha sido corroborado también mediante DRX en la presente investigación, donde se genera un difractograma compuesta por varias bandas gamma, (100), (002) entre otras características de materiales amorfos o pobremente ordenados.

La respuesta en la señal de una roca con materia orgánica es similar a la de un sólido orgánico esto quiere decir que genera las bandas D y G en espectros de primer orden. La viabilidad de estudiar la madurez de las rocas usando esta técnica es buena ya que es capaz de detectar y reflejar a través de señales la presencia de estructuras de carbono y sur ordenamiento a pesar del contenido de materia mineral. El trabajo de (Beyssac *et al*, 2002) en rocas metasedimentarias, soporta lo anterior. Para rocas con baja madurez se requiere de un procesamiento del espectro adecuado y más meticuloso para obtener resultados coherentes.

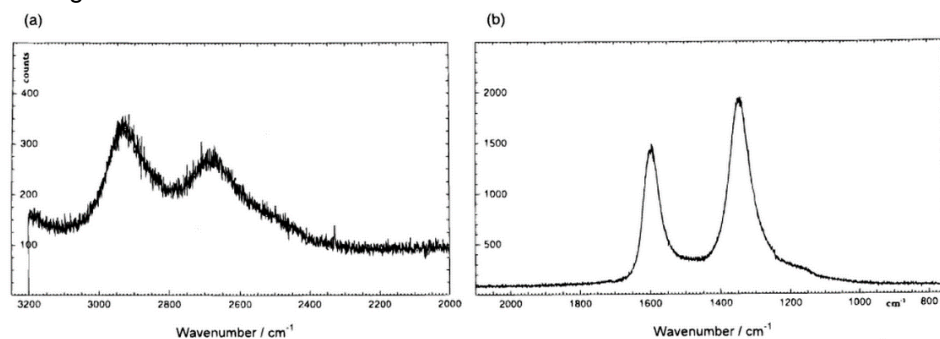
FIGURA 145: Espectros Raman comparativos. **A)** Espectro Micro-Raman completo de polvo de grafito, donde se puede apreciar la expresión de la señal de uno de los máximos grados de ordenamiento estructural que puede alcanzar la materia orgánica a través del aumento progresivo de su madurez. Nótese la alta definición de todos los picos, poco grosor y sus formas puntiagudas, se destaca también el buen desarrollo de la banda G' en el espectro de segundo orden. Por lo general el grafito presenta una muy baja intensidad a casi nula de la banda D. El anterior espectro es característico de materiales orgánicos altamente ordenados. Tomado de (Liu *et al*, 2013). **B)** Espectros Raman de hidrocarburos sólidos muy similares a los presentados en este estudio. Tomados de (Jehlicka *et al*, 2003).



Fuente. Liu *et al*, 2013; Jehlicka *et al*, 2003.

Los dos espectros presentados por (Jehlicka *et al*, 2003) **FIGURA 145 (B)** tienen una alta coincidencia con los aquí presentados para los H.S. El de Klecany (asfaltita) se asemeja mucho con los de la zona norte y se encuentra más desordenado que el de Zbecno (cata-impsonita) que a su vez tiene mayor consistencia en el rango de primer orden con las muestra del sur. Las conclusiones presentadas en su trabajo son consistentes con los datos de los parámetros Raman **TABLA 34**.

FIGURA 146: Espectros Raman de primer (b) y segundo orden (a) de un *Hard Solid Bitumen* (cata-impsonita), donde se muestra la aparición de unas bandas poco desarrolladas y de baja intensidad en la región de segundo orden.



Fuente. Jehlicka *et al*, 1997

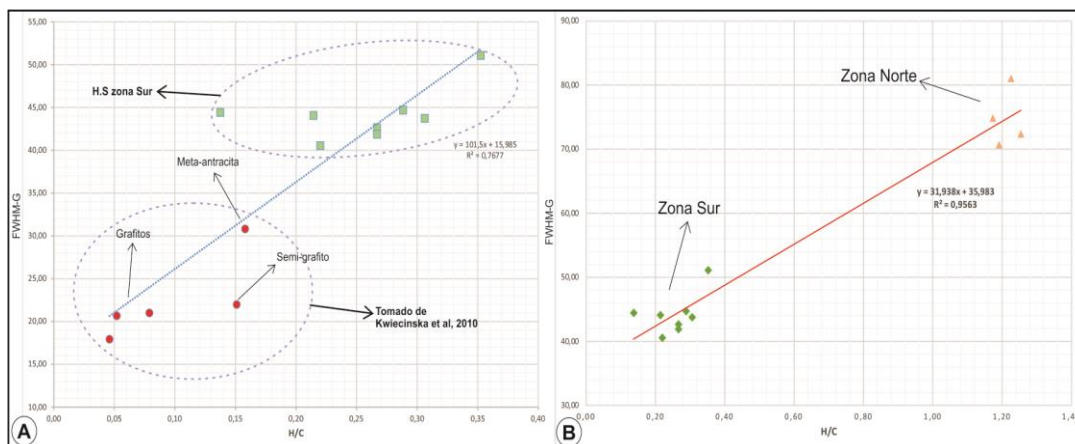
De acuerdo con el trabajo de (Jehlicka *et al*, 1997) en el que se estudió kerógeno, impsionitas, shungita (variedad de hidrocarburo sólido insoluble con un mayor grado de alteración termal que las Impsonitas, nombrado también antraxolita) y grafitos, generados a partir de rocas fuentes con propiedades químicas similares y usando espectroscopia Raman junto con microscopia electrónica de transmisión (TEM). Quedó demostrado que la variedad a la que denominaban *hard solid bitumen* afín con la variedad cata-impsonita, presenta señales (G') de bandas anchas en el espectro de segundo orden **FIGURA 146** sugiriendo un ligero cambio en el arreglo estructural pero considerado aun en términos generales poco ordenada con respecto a un grafito. Para algunas variedades de Impsonitas (Epi y meso), la no aparición de bandas en el espectro de segundo orden, indica un grado de organización estructural inferior.; de acuerdo a la investigación las unidades estructurales básicas de anillos aromáticos no superaban los 2nm y se encontraban completamente desorientadas. Mientras que la Shungita, exhibió una unidad estructural básica mucho mayor en sus laminas aromáticas y se encontraban orientadas casi paralelamente, confirmando arreglos microtexturales locales. Sin embargo sigue siendo microtexturalmente heterogénea comparada con un grafito.

El arreglo de estos clúster aromáticos formando estructuras planares y paralelas entre sí, sugiere además de su mayor grado de evolución cristalina, que el material ha liberado gran parte de las fracciones más livianas. Los espectros de primer orden contienen dos bandas una a 1350 cm⁻¹ y otra a 1575 cm⁻¹, que se encuentran usualmente en materiales orgánicos. De manera similar a las que fueron identificadas para las muestras del sur. En las muestras denominadas (*Asphaltic like bitumens*) afines con las asfaltitas el espectro muestra solo las bandas G y D. Presentan además una banda ancha defectuosa en este mismo orden a los 1350 cm⁻¹ (D'), la cual es de menor intensidad que la banda presente a los 1590 cm⁻¹. No aparecen bandas en el espectro de segundo orden, lo cual indica un ordenamiento estructural muy bajo, comprobado también mediante el (TEM = *Transmitted electron Microscopy*).

Tomando los resultados de (Jehlicka *et al*, 1997) como ejemplos análogos a la muestras del presente estudio y debido a que no se tomaron espectros de segundo orden, se espera que las muestras de la zona sur debido a las propiedades físicas y químicas que la caracterizan como una cata-impsonita, a su espectro de primer orden que le confiere una madurez promedio $R_{mC}Ro\% = 3,4$, muestren algunas pequeñas señales en su espectro de segundo orden. De la misma forma se espera que las variedades de la zona norte, no presente señales en el espectro de segundo orden, debido a su bajo ordenamiento estructural. La evolución de las características Raman está fuertemente ligada con la intensidad de la temperatura y presión sobre la materia orgánica a través del tiempo.

A continuación se presentan algunas relaciones entre los parámetros Raman calculados más importantes y parte de los resultados del análisis elemental, especialmente %C y la relación H/C, los cuales también aportan información valiosa sobre el grado de evolución termal **FIGURAS 147 y 148**. Algunos datos anómalos fueron eliminados para dar mayor soporte a las correlaciones.

FIGURA 147: Relación de parámetros Raman y químicos para los H.S. **A)** Grafica de la relación H/C y ancho de la banda G (FWHM) para las muestras del sur y algunas tomadas de (Kwiecinska *et al*, 2010), donde se aprecia el alto grado de evolución termal en comparación con meta-antracitas, grafitoides y grafitos, aunque guardan mejor relación con el primero. **B)** Relación entre el ancho de la banda G y la relación H/C para todas las muestras de H.S del presente estudio. Se obtuvo una correlación consistente y se propone una ecuación para calcular la relación H/C para casos donde no se realice análisis elemental y así asignar una madurez al material en cuestión. La tendencia muestra además la evolución termal de materiales menos ordenados (norte) a unos más ordenados (sur).



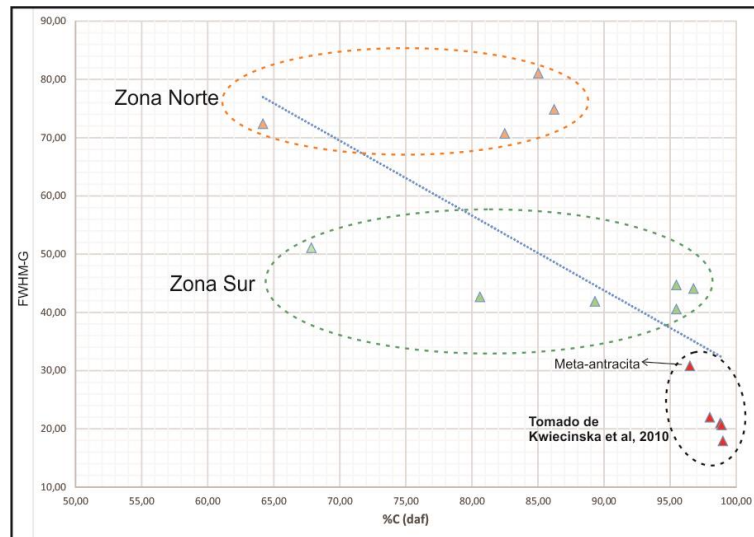
Al comparar las muestras de la zona norte y sur de acuerdo a sus relaciones de H/C y ancho de la banda G, calculada por Micro-Raman. Se muestra una tendencia característica en la evolución de la materia orgánica, disminuyendo la relación de H/C al aumentar la evolución, asimismo se observa una disminución en el ancho de la banda G para las muestras más maduras (zona sur). Se obtuvo una correlación de los datos con un $R^2 > 0,95$ y se deduce una ecuación que podría contribuir al cálculo de la madurez para H.S en las cuencas del VMM y C.O usando espectroscopia Raman y conociendo de antemano que la relación de H/C presente en una amplia variedad de diagramas de madurez, expresa de manera fiable el grado de alteración termal de un sólido orgánico **FIGURA 147 (B)**.

Lo antes expuesto puede encontrarse en el trabajo de (Baskin, 1997). Además allí se muestra que relaciones H/C =1,2 o cercanas son características de kerógenos inmaduros. La ecuación que permitiría evaluar esta etapa de alteración térmica es: $H/C = (FWHM-G - 35,983)/31,938$.

Con el objetivo de dilucidar el tipo de material carbonoso que representan las muestras del sur, se optó por comparar estos con sólidos orgánico como grafitos, semi-grafitos y una meta-antracita del trabajo realizado por (Kwiecinska *et al*, 2010) usando la relación H/C y el ancho de la banda G, parámetro que parece funcionar bastante bien para muestras sobremaduras. La **FIGURA 147 (A)** , muestra que los

H.S de la zona sur se encuentran bastante alejados del grupo de los grafitos y parecen corresponder a etapas anteriores, entre las que se destaca la cercanía con la meta-antracita que además presenta un valor de %VRo y %C, similar al calculado para las del sur. No obstante se plantea una mayor afinidad con un grado anterior a esta posiblemente antracitas como fue demostrado por diferentes parámetros físico-químicos y diagramas de clasificación en la sección de análisis próximos.

FIGURA 148: Relación del porcentaje de carbono elemental (daf) versus el ancho de la banda G (FWHM) para todas las muestras de H.S y algunas tomadas de (Kwiecinska *et al*, 2010), donde se observa una tendencia evolutiva hacia un mayor grado de cristalización y madurez, teniendo como miembros finales los grafitoides y grafitos. Nótese además la gran cercanía entre los datos de la zona sur y la meta-antracita.



Al realizar una gráfica de %C elemental (daf) y el ancho de la banda G (FWHM) para las muestras de H.S (zona norte y sur) se identificó una tendencia. Al disminuir el ancho de la banda, aumenta el porcentaje de carbono elemental, este a su vez se incrementa con la madurez, llegando incluso al 100% en un grafito teórico. No obstante la correlación que arrojó fue bastante baja, por lo que esta ecuación se descarta. Con el ánimo de obtener una mejor interpretación se realizó la misma gráfica esta vez teniendo en cuenta los datos de (Kwiecinska *et al*, 2010), en la cual

se observó la misma tendencia un poco más ajustada y mostrando la evolución hacia la grafitización **FIGURA 148**. Además se corrobora que al aumentar la madurez, el ancho de la banda G disminuye y el %C aumenta, asimismo el orden estructural se puede inferir siendo mucho menor en las muestras del sur y mayor para las muestras gráficas de (Kwiecinska *et al*, 2010). Se resalta como las muestras del sur se aproximan a la muestra de meta-antracítica y esta a su vez a los semi-grafitos.

Una correlación aceptable entre la relación H/C y las intensidades I_D/I_G para las muestras de H.S no se mostró. Aunque se diferencian en dos grupos bien definidos por su relación H/C, la relación de intensidades no se distribuye uniformemente, por lo tanto una ecuación derivada de esta relación no fue posible. De la misma manera una tendencia con buen ajuste de los datos tampoco se observó al plotear, el H/C versus la relación de intensidades. Los errores relacionados a estos ajustes podrían deberse a un incorrecto cálculo de los parámetros o datos anómalos reportados en los análisis.

Para una mayor profundización sobre esta técnica aplicada a sólidos orgánicos se recomiendan los trabajos realizados por; (Beyssac *et al*, 2002); (Jehlicka *et al*, 2003); (Quirico *et al*, 2009); (Kwiecinska *et al*, 2010); (Du *et al*, 2014); (Zhou *et al*, 2014) donde se muestra indiscutiblemente la gran utilidad de la espectroscopia Raman en el estudio de las diferencias estructurales en materiales carbonosos y su relación con la madurez en términos de presión y temperatura.

5.4.3 Espectroscopia FTIR-ATR. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) fue usada en la determinación de los principales grupos químicos de los H.S, un carbón y dos rocas con contenido de bitumen sólido, según los lineamientos y parámetros presentados en la sección metodología. La región del infrarrojo que permite detectar las vibraciones fundamentales de los materiales es la región media (MIR), que va de 200 - 4000 cm^{-1} (*Wavenumber*). Los espectros se recibieron inicialmente del equipo en porcentaje de Transmitancia (%T). No obstante, para el tratamiento y análisis de los espectros estos fueron convertidos en Absorbancia usando la ecuación **$A = 2 - \text{Log}_{10} (\%T)$** (TABLA 35).

Todos los espectros fueron tratados usando el software *Origin Pro 8 by Originlab* versión libre, con el fin de realzar las señales, disminuir el ruido de la señal, corregir la línea base y asignar picos. Para esta técnica no se realizó normalización a una escala común ya que todos los espectros en Absorbancia variaban de 0,0 – 1,0 y eran comparables. Las herramientas usadas para este procesamiento fueron: *Smoothing* = suavizado del espectro; *Base Line and Peaks* = corrección de la línea base e identificación de los picos. Finalmente teniendo en cuenta los aportes realizados por otros autores en este campo para materiales a fines con los H.S (Meléndez, 2014); (Mort, 2004); se determinaron y asignaron los grupos funcionales correspondientes de acuerdo a los máximos en la intensidad de la señal.

TABLA 35: Asignación de bandas IR para crudos y fracciones.

Señal (cm ⁻¹)	Asignación	Referencia	Comentario	Señal (cm ⁻¹)	Asignación	Referencia	Comentario
3600-3100	Presencia de enlaces O-H o N-H	(Liu, et al., 2010)	Muestra. Residuos de asfaltenos	1312	Distorsión de anillo fenilo	(Li, et al., 2013)	Crudos pesados
3090-3000	Estramiento C-H aromático	(Orrego-Ruiz, et al., 2011)	Fondos de vacío	1300 y 1050	Estramiento C-O de éster	(Castro & Vasquez, 2009)	Crudos pesados
2951-2943	Estramiento asimétrico R-CH ₃	(Orrego-Ruiz, et al., 2011), (Castro & Vasquez, 2009)	Muestras de crudos pesados y FV	1150-1070	Alifático	(Orrego-Ruiz, et al., 2011)	FV
2924-2916	Estramiento asimétrico R ₂ CH ₂			1275-1200	Aromático		
2870-2872	Estramiento simétrico R-CH ₃			1060-970	Estramiento sulfóxido S=O		
2850-2830	Estramiento simétrico R ₂ CH ₂			1034	Movimiento C-H en el plano del anillo fenilo, vibración S=O	(Li, et al., 2013)	Crudos pesados
2729, 2659	Vib. Simétrica de CH ₃ de anillo fenilico metil sustituido	(Li, et al., 2013)	Muestras de crudos pesados. Por ATR	1011	Distorsión de anillo fenilo	(Castro & Vasquez, 2009), (Orrego-Ruiz, et al., 2011)	1 H adyacente
2728	Vib. C-H de aldehido	(Stanislaus, et al., 2005)	Muestras: residuo de Hidrocracking de FV	900- 860	Flexión fuera plano Car-H		
1800-1630	Estramiento de grupo carbonilo C=O	(Castro & Vasquez, 2009), (Orrego-Ruiz, et al., 2011)	FV y crudo pesado	860-810	2 H adyacentes	(Muller, et al., 2012)	870 Flexión de fenantreno fuera del plano
1750-1730	Ester (R-COO-R, Ar-COO-Ar)	(Castro & Vasquez, 2009)	Muestra. Crudo pesado	800-750	3 H adyacentes		
1740-1730	Estramiento aldehidos C=O			740	Vib. Débil presencia C-S (S con aromático)		
1735-1705	Estramiento cetona C=O			750-735	4 H adyacentes		
1760 o 1720	Estramiento C=O ácido (R-COOH o Ar-COOH)			770-730 o 710-690	5 H adyacentes	(Orrego-Ruiz, et al., 2011)	
1690-1650	Estramiento C=O de amida libre		Asociada 1650-1640cm ⁻¹	736-731	(Movimiento CH ₂) _n		Cadenas alifáticas con n ≥ 4
1650-1600	C=C conjugado			Compilación de bandas FTIR para crudos y sus fracciones elaborada por Meléndez, 2014			
1600	Estramiento de C=C aromático	(Muller, et al., 2012)	Residuos de destilación				
1460	Flexión simétrica de R ₂ CH ₂ - o RCH ₃ -	(Castro & Vasquez, 2009), (Li, et al., 2013)	Deformaciones				
1376	Flexión simétrica de RCH ₃ -						

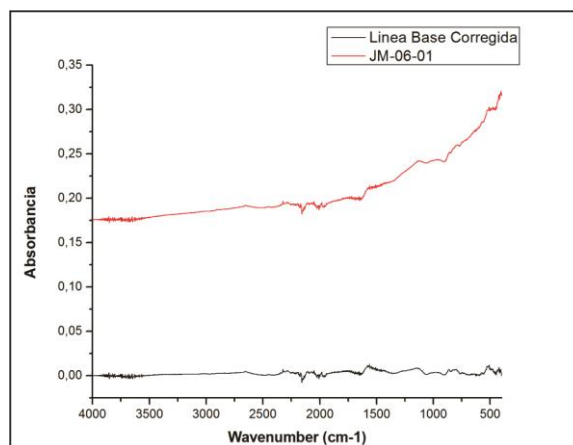
Fuente. Meléndez, 2014

A continuación se presenta la asignación de las señales por zonas, describiendo los rasgos químicos más importantes y contrastando entre todas las variedades de muestras, comenzando por la zona sur, posteriormente la zona centro y por último la zona norte. Todas las muestras presentan señales en la región de 400-700 cm⁻¹, que se conoce como *Finger Print* (FG), y corresponde a la huella característica de cada material. En el caso del carbón y las rocas en esta región aparecen algunas absorciones asociadas a la parte inorgánica.

Zona Sur. Del total de muestras las que presentaron mayor dificultad en la corrección de la línea base fueron las del sur. No obstante usando funciones polinómicas fue posible ajustarlas adecuadamente **FIGURA 149**. Asimismo se puede ver que las señales son de muy baja intensidad (absorbancia) y no se

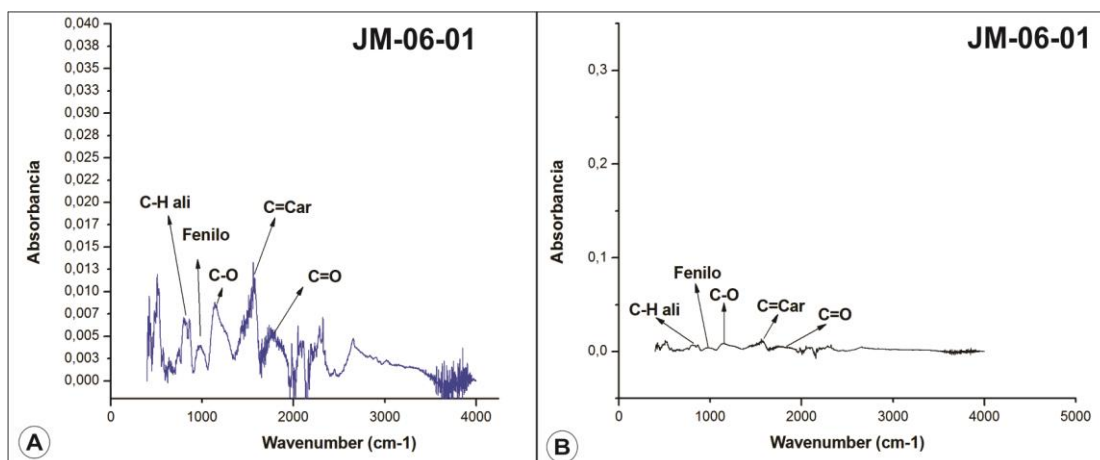
observan picos sobresalientes. Formando una línea casi recta y continua con una alta relación ruido/señal **FIGURA 150 (A) y (B)**.

FIGURA 149: Espectro sin corrección (rojo) y con corrección de la línea base (negro) para una muestra representativa de la zona sur. La línea base es corregida a cero para todas las muestras.



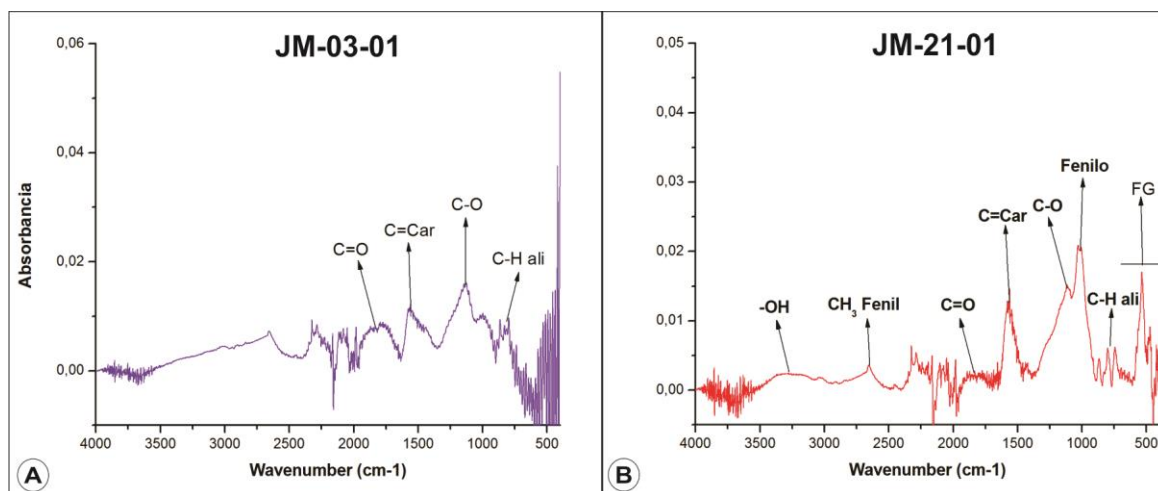
A pesar de las escasas señales presentes, se realizó un acercamiento (reduciendo el eje Y) para intentar asignar algunos picos.

FIGURA 150: Espectros FT-IR de H.S de alto grado de madurez, variedad cata-impsonita según (Jacob, 1989). Nótese la intensidad de la señal (absorbancia) la cual es muy baja comparada con muestras de otras zonas. **A)** Acercamiento del espectro FT-IR, con los grupos funcionales identificados. **B)** Espectro a escala normal, donde se observa como una línea casi recta con diminutas señales similar al de un grafito.



Así, se encontró la presencia de grupos funcionales principalmente aromáticos en la región de 1500-1600 cm⁻¹, junto con grupo carbonilo C=O en 1800 cm⁻¹ y Éter (C-O) a los 1140 cm⁻¹. Se identifica una señal que parece corresponder a C-H alifático pero con una absorbancia inferior a los demás. Otro grupo funcional denominado Fenilo aparece recurrentemente y se trata de anillos aromáticos enlazados con una cadena alifática su señal también es de muy baja intensidad. Debido a la relación directa de proporcionalidad existente entre la absorbancia y la concentración de una sustancia según: $A = \epsilon \times c \times l$; donde ϵ = constante de absorptividad molar; c = concentración; l = longitud del camino óptico. Se puede deducir entonces que la concentración de estos grupos funcionales es muy baja en las muestras analizadas (sur). No obstante técnicas como la RMN ¹³C, muestra un alto factor de aromaticidad para las mismas.

FIGURA 151: Espectros FT-IR de H.S de la zona sur, con su escala (Y) aumentada para asignar las bandas. **A)** Muestra JM-03-01, donde destacan grupos funcionales aromáticos y carbonilos. **B)** Muestra JM-21-01 con los grupos funcionales identificados entre los que resaltan el fenilo, éter y C=C aromático. Algunos radicales y C=O observados también son característicos de grafitos oxidados.

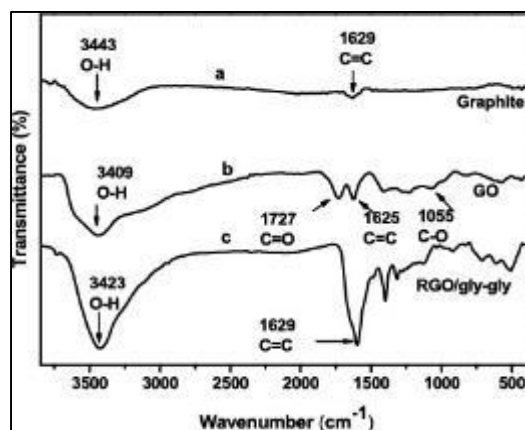


Lo anterior también fue confirmado en las pruebas de disolución con FT-IR, donde el CS₂, logro una disolución parcial muy mínima de la muestra, que generó un

aumento en el pico de 1500-1550 cm^{-1} típico de C=C aromáticos (Ver sección Análisis Fisicoquímicos). Por lo anteriormente expuesto se infiere que se trata de estructuras aromáticas altamente condensadas, con una mínima cantidad de fracción alifática (materia volátil < 8%). En mayor medida este conjunto de muestras presenta enlaces oxigenados del tipo Ésteres (C=O), Éteres (C-O), hidroxilos (OH) y Carbonilos (C=O), lo cual se ve reflejado del mismo modo en el análisis elemental (CHONS) donde el oxígeno elemental se encuentra en mayor proporción que el hidrogeno.

Como se observa en la **FIGURA 151 (B)** muestra JM-21-01, esta presenta como pico más intenso el Fenil y el enlace C-O, lo que parece consistente con los resultados observados en Raman que indican que esta muestra es la más inmadura de las del sur. Se destaca también la presencia de grupos OH en algunas de las muestras pero de igual manera en muy baja concentración. La muestra JM-03-01 **FIGURA 151 (A)**, presenta grupos funcionales similares aunque la presencia de OH, no es muy clara. Se plantea además el enmascaramiento de la concentración de algunos grupos funcionales, debido a propiedades inherentes (químicas-físicas) del material estudiado o a limitaciones de la técnica espectroscópica en el análisis de sólidos orgánicos sobremaduros (muy aromáticos), constituidos predominantemente por carbono. Ya que se esperaba que este tipo de muestras diera una marcada señal (intensa) de C=C aromáticos.

FIGURA 152: Espectros FT-IR de grafito puro (a) y modificados (b y c). Se destaca la particular similitud entre los espectros de H.S del sur con los espectros de grafitos oxidados (b) y (c).



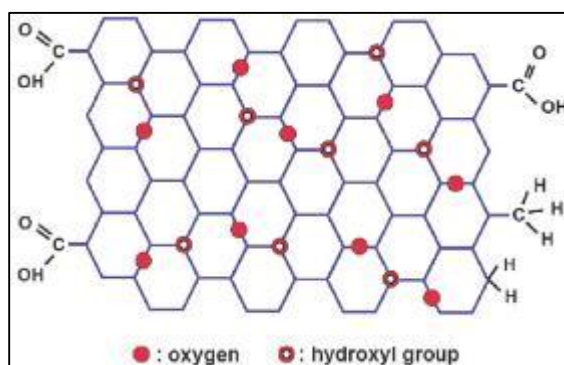
Fuente. Zhang *et al*, 2014.

Al comparar el espectro FT-IR de los H.S de la zona sur con el de un grafito se observa una alta coincidencia. Especialmente con grafitos oxidados **FIGURA 152**, en los cuales también se identifican los mismos grupos funcionales (e.g. OH, C-O, C=O y C=C, etc.) con bajísima intensidad (absorbancia); espectros similares se pueden ver en (Kumar *et al*, 2011); (Ciszewski & Mianowski, 2013) entre otros. Este gran consistencia entre espectros y de acuerdo con alto factor de aromaticidad > 90% reportado para ambas sustancias nos permite inferir de manera muy general, que a pesar de que el grado de ordenamiento estructural (por Raman) de las muestras del sur sea menor (lamelas aromáticas no paralelas) que el de un grafito, la unidad estructural básica probablemente más pequeña, podría ser como la de un grafeno (una sola lámina de grafito) oxidado **FIGURA 152**.

Por otro lado al compararse con espectros de asfaltenos como los presentados en (Poveda *et al*, 2014), que también muestran baja intensidad de las señales por el contrario exhiben un mayor contenido de hidrocarburos livianos (alifáticos). Por lo cual no se consideran una buena referencia comparativa. Los espectros para coque de petróleo presentados en los trabajos de (García, 2011); (Novoa, 2011),

comparten algunas características con estos H.S, como que están constituidos principalmente por anillos aromáticos con alto grado de sustitución/condensación y cierto contenido de fracciones alifáticas. Ellos relacionan la alta condensación de las estructuras con la evolución de la materia volátil (principalmente alifáticos) con la temperatura y presión.

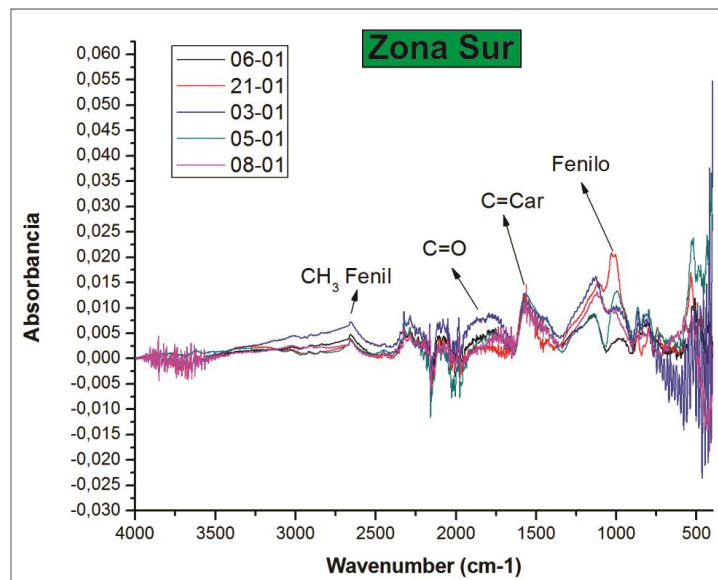
FIGURA 153: Modelo esquemático de la estructura de una lámina de grafito oxidado. Nótese que estas estructuras podrían tener incluso algunos enlaces con cadenas alifáticas (CH₃ metil). Consideramos esta una estructura probable y comparable con los datos espectroscópicos (RMN, Raman y FTIR) para un H.S de la zona sur.



Fuente. Jeong *et al*, 2008.

Una comparación entre las muestras de la zona sur permite señalar que todas reflejan los mismos grupos químicos conformados por enlaces oxigenados y aromáticos principalmente, con ligeras variaciones en la intensidad. Estas sutiles variaciones se asocian con el mayor o menor grado de evolución termal de cada una. Un Pico de fenilo en la muestra JM-21-01 destaca entre resto **FIGURA 154**. En conclusión se destaca la gran correspondencia química de estos H.S entre sí a pesar de estar distanciados geográficamente; también su gran semejanza con grafitos oxidados y muy probablemente con su estructura **FIGURA 153**.

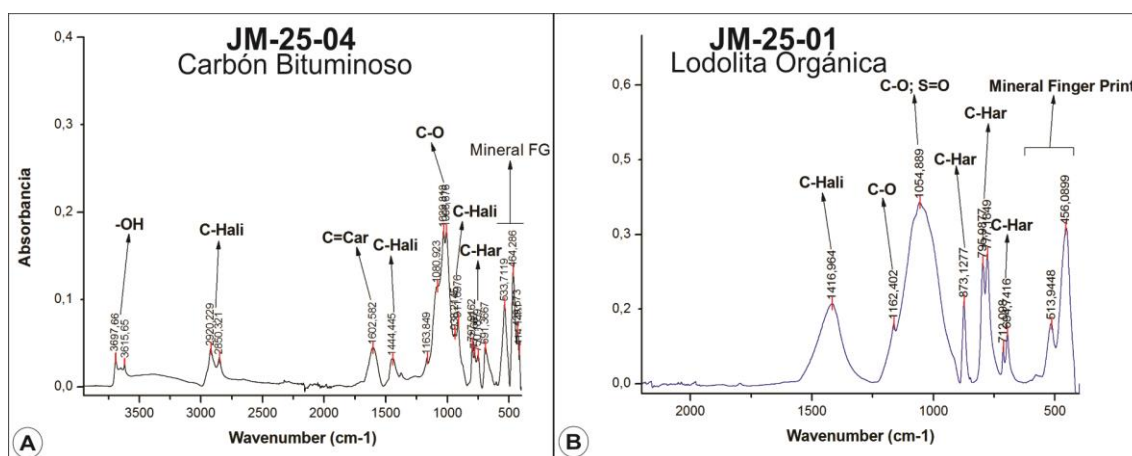
FIGURA 154: Espectros FT-IR de gran parte de las muestras de la zona sur, comparados a una misma línea base, donde se observan ligeras variaciones en la absorbancia pero en términos generales el quimismo es igual para todas.



Zona Centro

En la muestra de carbón bituminoso correspondiente a la formación Umir, se identificaron grupos funcionales de carbonos aromáticos y alifáticos casi en proporciones y concentraciones iguales. Destacándose la vibración de C=C aromático a los 1602 cm-1 y los picos entre 690 y 780cm-1 característicos de enlaces C-H aromáticos. La parte alifática se ve representada por las bandas: 2850-2920 cm-1; 1444 cm-1; 911-938 cm-1 (más intensa). Dentro de los grupos funcionales presentes sobresale el enlace C-O, con una mayor intensidad que los demás en 1006-1029 cm-1. La vibración del OH a 3615 - 3697cm-1 podría estar asociada a la humedad de la muestras. Y las señales entre 400-700 cm-1 (*Finger Print*) se encuentran más asociadas a la materia inorgánica, que según el análisis próximo presentado alcanza un 28%. En términos generales el espectro se presenta consistente para carbonos de ese rango como los presentados por (Torres, 2013), donde aún se conserva una buena fracción de HC livianos (**FIGURA 155 (A)**).

FIGURA 155: Espectros FT-IR de dos muestras representativas de la zona centro (carbón y roca). **A)** Espectro de un carbón bituminoso de la fm. Umir, donde se asignan una amplia variedad de grupos funcionales entre los que destaca el C-O y enlaces aromáticos. La fracción alifática es pequeña pero no menos importante. **B)** Espectro FT-IR de una muestra roca (lodolita orgánica con bitumen sólido) perteneciente a la fm. La Luna. Destacan enlaces principalmente del tipo aromáticos y C-O.



Una muestra de roca de la fm. La Luna (Lodolita calcárea con H.S en la matriz) también fue analizada por esta técnica. En primer lugar no se observó ninguna señal a partir de los 1610 cm⁻¹; región donde aparece una importante zona de C-H alifáticos. Por el contrario las asignaciones de los picos corresponden predominantemente a sistemas aromáticos con enlaces C-H y otra parte a enlaces S=O (sulfoxido) y C-O (éteres) dominando este último. Se menciona además la no presencia de vibraciones C=C, en la región de 1475-1620 cm⁻¹. El espectro FT-IR refleja con precisión los grupos funcionales de la fracción orgánica, que puede incluir el kerógeno y bitumen presente en la roca. La porción mineral se distingue en el rango de 400 - 700cm⁻¹. La diferencia más significativa entre los dos espectros anteriores es la no aparición de señal a partir de 1610 cm⁻¹ en la muestra de roca donde se muestran señales importantes de alifáticos y OH (**FIGURA 155 (B)**).

Zona Norte

Los espectros FTIR de los H.S de la zona norte se caracterizan por presentar un amplio rango de bandas en el espectro (MIR), Donde se destaca en primera instancia un mayor contenido de grupos funcionales alifáticos, en regiones: 1375-1454 cm^{-1} y 2850-2920 cm^{-1} , siendo más intensa estas últimas señales. Además también presentan grupos aromáticos representados por las vibraciones C=Car, Car-H con hasta 4H adyacentes, en 1600 cm^{-1} y 720-860 cm^{-1} respectivamente. Otros radicales asociados con oxígeno C-O y S=O (sulfoxido) aparecen en la región de 1030-1244 cm^{-1} .

Finalmente la región de la huella dactilar no presenta señales muy marcadas asociado a su bajo contenido mineral. Unas pequeñas señales de Fenilo CH_3 aparecen ligadas a la región alifática predominante **FIGURA 156 (A)**. Asimismo, no se identificaron radicales OH. Otro espectro procesado de la misma zona **FIGURA 156 (B)** muestra grupos funcionales similares a la JM-26-03 en todas las regiones, indicando así un carácter genético regional probablemente asociado. Los anteriores espectros difieren en gran medida con los de la zona sur, principalmente por la intensidad de las señales y la aparición de señales mejor definidas de carácter esencialmente alifático; la técnica de RMN C_{13} en muestras del norte también señala un resultado similar ya que ninguna de ellas sobrepasa el 50% en el factor de aromaticidad. Comparando los espectros de la zona norte con algunos carbones (Torres, 2013) y JM-25-04 se nota su mayor contenido de fracciones alifáticas.

FIGURA 156: Espectros FT-IR más representativos de los H.S de la zona norte. **A)** Espectro FT-IR de la muestra JM-26-03, posible grahamita según (Jacob, 1989) donde se aprecia una marcada señal alifática y la presencia de sulfoxidos. **B)** Espectro FT-IR de la muestra JM-28-01 posiblemente un glance pitch según (Jacob, 1989) entre otros; que exhibe grupos químicos similares a la grahamita.

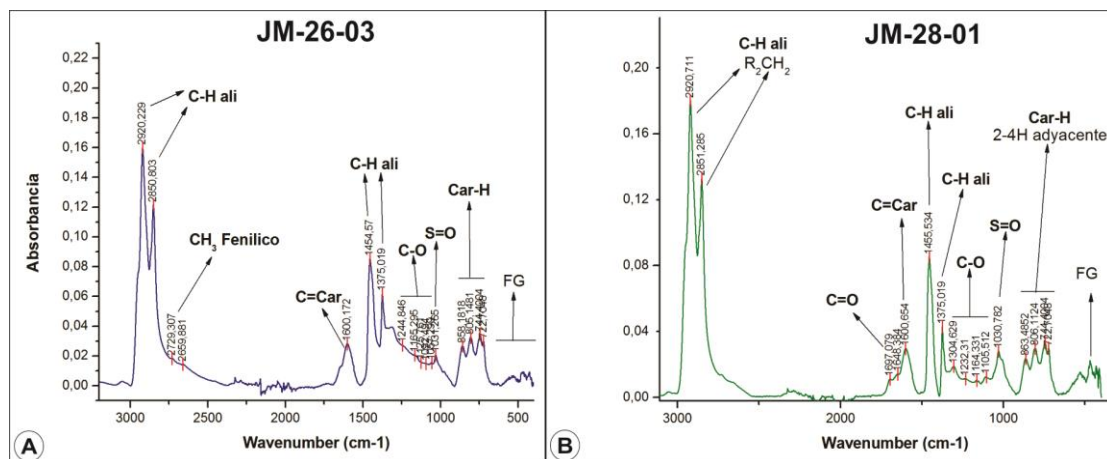
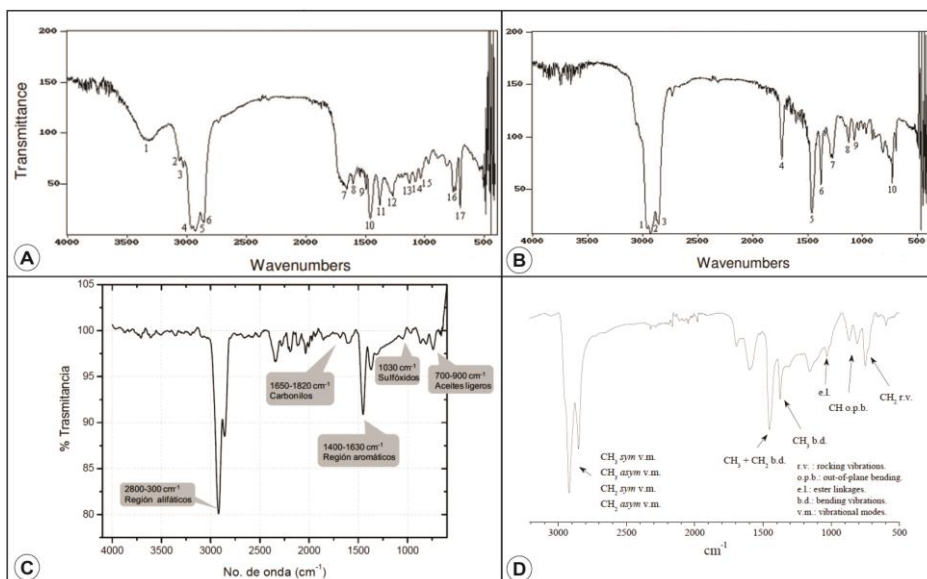


FIGURA 157: Espectros FT-IR de sustancias relacionadas con los H.S. **A)** Espectro FT-IR de la fracción aromática de una asphaltita. **B)** Espectro FT-IR de la fracción alifática de una asphaltita (Saydut & Hamamci, 2008). **C)** Espectro FT-IR de un asfalto Colombiano (Múnera, 2012); **D)** Espectro FT-IR de una fracción de asfaltenos de un crudo colombiano (Poveda *et al*, 2014).

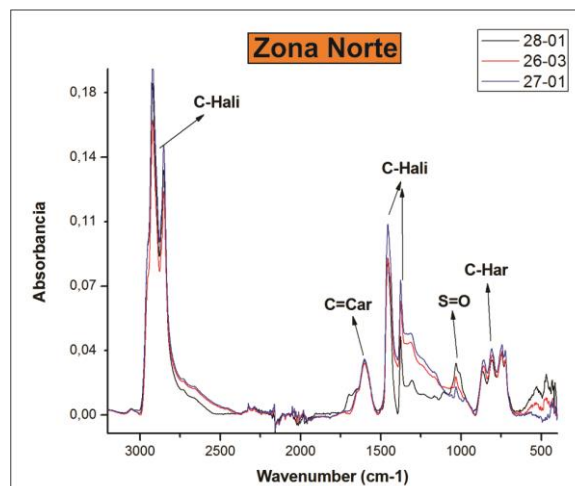


Fuente. Saydut & Hamamci, 2008; Múnera, 2012; Poveda *et al*, 2014.

Debido a que los H.S sufren una evolución progresiva en la que van perdiendo cadenas saturadas a partir de un tipo de crudo inicial por acción de la temperatura o la biodegradación, tienen estrecha relación con los asfaltos. Es por eso que el espectro FT-IR de un asfalto **FIGURA 157 (C)** es muy similar en composición a un H.S del norte (maduro) presentando un pico intenso en la región alifática 2800-3000 cm^{-1} . Los asfaltenos son una fracción del crudo, muy resistente a la temperatura y en la cual se va enriqueciendo un asfalto a medida que se sigue alterando. De igual manera que un asfalto el espectro de esta fracción comparte características químicas y espectrales con las muestras aquí tratadas (**FIGURA 157 (D)**). Por último se encontró una afinidad con los espectros FT-IR de una asfaltita (**FIGURA 157 (A) y (B)**) presentados por (Saydut & Hamamci, 2008). Sumando todas las anteriores observaciones se infiere un importante potencial energético para las muestras estudiadas, soportado igualmente por los análisis próximos y alto poder calorífico.

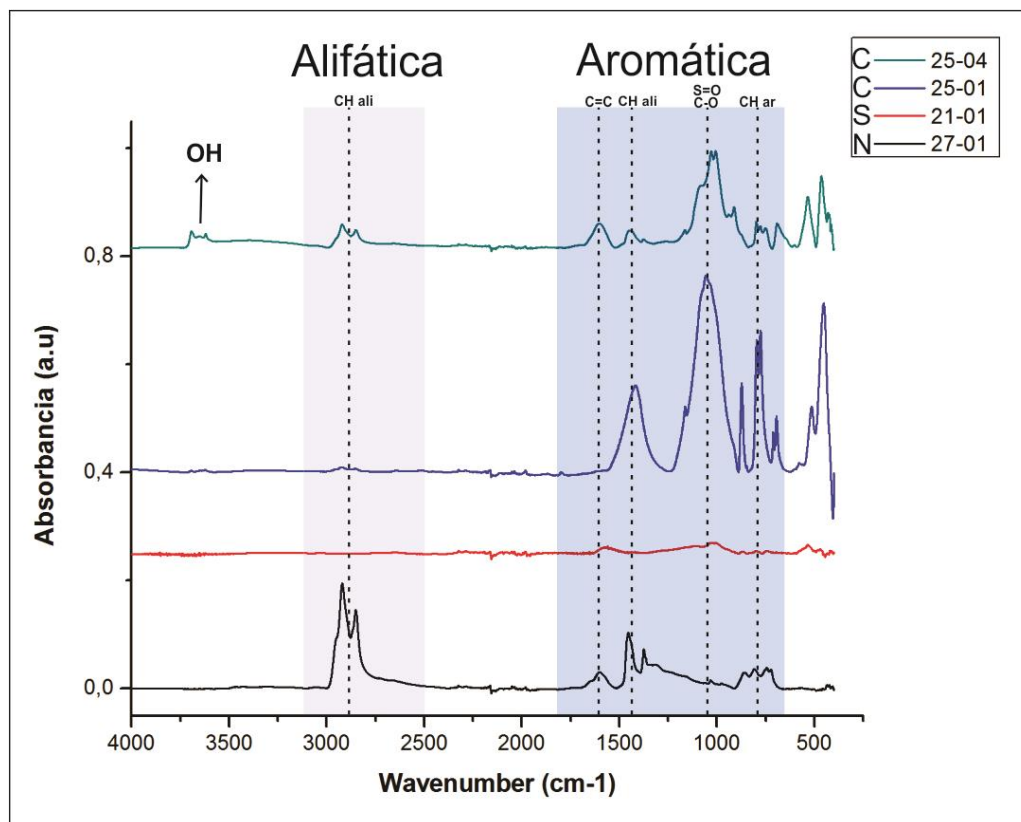
Comparando la señal infrarroja entre algunas de las muestras de H.S de la misma zona **FIGURA 158** se pudo constatar que todos los espectros son consistentes y presentan los mismos grupos funcionales. Representados en mayor proporción por bandas de cadenas alifáticas (2800 -3000 cm^{-1} y 1390-1475 cm^{-1}) Los espectros se solapan con ligeras diferencias principalmente en el rango de los éteres y sulfoxidos. Este último enlace es coherente con los análisis elementales donde se reporta un porcentaje de azufre > 2,5% para todas las muestras de la zona.

FIGURA 158: Espectros FT-IR comparados de H.S de la misma zona.



Por último se presenta una comparación general entre zonas y variedades (roca, hidrocarburo, carbón) de muestra **FIGURA 159**. Allí se visualiza claramente las principales diferencias en su composición química y se da a una idea de su relación con la madurez. Teniendo en cuenta que estas variaciones composicionales pueden deberse igualmente a factores biológicos (degradación de HC) y ambientales (oxidación, humedad) lo anterior aplica principalmente para las muestras de la zona norte.

FIGURA 159: Espectros FT-IR comparadas de las muestras más representativas de cada zona. Nótese la gran diferencia entre las señales y los correspondientes grupos funcionales.



Como se observa en la **FIGURA 159** de los espectros completos existen dos regiones de interés que van de 3100- 2500 cm⁻¹ que corresponden en su mayoría a bandas de vibraciones de grupos alifáticos y de 1800 – 600 cm⁻¹, la cual corresponde en su mayoría a las vibraciones de grupos aromáticos.

En esta comparación se destaca que la única muestra que presenta grupo OH es el carbón y algunos H.S del sur, pero es tan baja la intensidad de la señal que a la escala presente no se observa. Una segunda característica importante es la presencia de grupos alifáticos predominante en las muestras del norte, los cuales se asocian a su bajo grado de evolución termal donde aún preserva buena parte de los saturados del crudo parental. En esta misma región aparece una señal de menos intensidad en el carbón pero igualmente importante. Las muestra del centro y norte no presentan esta banda. En la parte aromática del espectro se observa un mejor desarrollo para las muestras del centro (carbón y roca). Aunque el bitumen de la roca presenta una pico alifático sobresaliente en esta región. Los grupos de HC con enlaces aromáticos en las muestras del norte son inferior en relación a la fracción saturada. En las muestras del sur una señal aromática dominante solo es observable realizando un aumento al espectro, la cual es indicativa entre otros rasgos del alto grado de evolución termal que han sufrido la muestras donde además han perdido gran parte del Hidrogeno y Oxigeno primaria, quedando un residuo esencialmente de carbono, lo anterior se soporta en el análisis elemental y factor de aromaticidad presentados en esta investigación.

Una señal bastante intensa en el intervalo 1000-1040 cm^{-1} se destaca en las muestras del centro; siendo mucho mayor en la lodolita orgánica con H.S en la matriz que en el carbón. Y se interpreta como vibraciones de enlaces C-O y S=O.

De acuerdo a los grupos funcionales presentes, intensidad de las señales, y a otros parámetros determinados en este proyecto; además suponiendo una evolución esencialmente termal. Se propone un orden aproximado y muy general de acuerdo a la madurez **FIGURA 159**: Las muestras más maduras serían las de la zona sur. Le seguiría la muestra de roca del centro, junto con el carbón y finalmente las que reflejan ser más inmaduras son las colectadas en la área centro. La relación de madurez entre roca y el carbón parece coherente ya que la formación Umir se

encuentra estratigráficamente en un nivel superior a la fm. La Luna, donde se extrajo la roca con bitumen.

5.4.4 Difracción de Rayos X (DRX). Un total de 16 muestras entre H.S “puro”, brechas de H.S, un carbón y algunas rocas de la fm. La Luna fueron sometidas a un análisis por difracción de rayos-X con el fin de determinar algunas fases minerales que pudieran estar presentes pero debido a limitaciones no se identificaron. El resultado de todas las fases minerales con respecto a la muestra y zona de estudio se presenta en la **TABLA 36**.

TABLA 36: Fases minerales identificadas en las muestras de H.S por zonas a través de DRX.

Clasificación		South Area									Central Area			North Area			
		Cata-impsonita	Brecha H.S	Cata-impsonita	Cata-impsonita	Cata-impsonita	Cata-impsonita	Cata-impsonita	Cata-impsonita	Cata-impsonita	Roca	Carbón	Roca	Asfaltita	Asfaltita	Asfaltita	Asfaltita
Mineral	Fórmula	10-01	10-02	08-01	09-02	05-01	06-01	06-03	21-01	03-01	25-01	25-04	22-23-24	27-01/02	26-01	26-03	28-01/02
Cuarzo	SiO ₂		xxx			xxx				xxx	xxx	xxx		xxx	xxx	xxx	xxx
Calcita	CaCO ₃	xxx	xxx								xxx	xxx	xxx				xxx
Caolinita	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄										xxx	xxx					
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂		xxx														
Pirita	FeS ₂		xxx								xxx	xxx	xxx				
Oxido de Titanio	TiO ₂											xxx					
Karelianita	V ₂ O ₃	xxx		xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx							
Oxido de Hierro	Fe ₂ O ₃				xxx												
Oxido de Estaño	SnO ₂					xxx											
Plattnerita	PbO ₂					xxx											

Allí se destaca que la mayoría de las muestras de la zona sur presentan una variedad de óxido de vanadio reconocido como una fase cristalina, dentro de los H.S. Esta variedad se identificó como Karelianita (V₂O₃). Las propiedades físicas de este mineral, son bastante similares a las del H.S **TABLA 37**, lo que explicaría su difícil identificación. Además, durante el barrido del SEM se constató su existencia como una fase mineral separada del H.S. con tamaños entre 5-10 micras. Los datos de FRX también mostraron un alto enriquecimiento en vanadio para la mayoría de las muestras de H.S en la zona sur, el cual se creía inicialmente asociado a compuestos

órgano metálicos. Aunque en la muestra JM-21-01 mostro un alto contenido en FRX, no se identificó ninguna fase mineral asociada.

Se confirma que las brechas de la estación JM-10 están cementadas por un fluido carbonatico que precipito dolomita y calcita.

La muestra JM-05-01 ubicada en el sector de Vélez, presentó dos fases minerales anómalas, la primera un oxido de estaño y la segunda un oxido de plomo. Se conoce para el sector manifestaciones de Galena y metales base asociadas probablemente a depósitos Missipi Valley (aún sin confirmar). El análisis elemental por fluorescencia también corresponde con las variedades identificadas.

Por lo general todas las muestras exhiben cuarzo, posiblemente transportado por el crudo durante la migración. En el área centro las rocas de la formación la Luna y el carbón de la fm. Umir presentan fases de pirita, asociadas a pirita framboidal (de origen biogénico) como se pudo constatar por la SEM junto con calcita, lo cual es coherente ya que se trata de lodolitas calcáreas.

TABLA 37: Propiedades físicas principales del óxido de vanadio detectado mediante DRX.

Karelianita	
Cleavage:	Ninguno
Color:	Negro
Densidad	4.87 g/cc
Fractura:	Concoidea y microfracturas desarrollando superficies curvas
Habito:	Granular- pero puede ocurrir anhedral en la matriz
Habito:	Prismático
Dureza:	8-9
Brillo:	Metalico
Raya	Negra

Fuente. Webmineral.com. Modificado por los autores.

En conclusión se identificaron fases minerales relacionadas con procesos de arrastre y transporte propios de la migración del HC (cuarzo y calcita) o asociados también a la formación de minerales autigénicos dentro de la mezcla crudo-salmuera como lo propone (Parnell *et al*, 1994).

Se destaca en el enriquecimiento en vanadio por encima del promedio de la corteza y la identificación de esta anomalía en forma de fase cristalina. Un caso similar a este es reportado para diques de pirobitumen (Impsonitas) en Perú, donde el vanadio se encontraba de la misma forma pero en variedades denominadas Patronita y Quisqueita. El origen propuesto para la anormal acumulación de vanadio se entiende afín con procesos sin-sedimentarios durante la depositación de la roca madre y posteriormente asociado a migración del crudo de la roca fuente y a la formación autigénica dentro del hidrocarburo según las presiones y temperaturas de estabilidad.

Cristalinidad de los Hidrocarburos Sólidos. Los difractogramas de todas las variedades de H.S sin importar el grado de alteración termal, presentan bandas amplias y confinadas a ciertos intervalos de 2θ . Lo cual es característico de materiales amorfos, con un grado de ordenamiento estructural inferior al de una estructura cristalina y que por lo general muestra picos en los espectros. Las muestras de la zona centro (carbón y rocas) expresan un patrón normal de fases cristalina (picos) en el difractograma, debido a su alta proporción de material mineral (cenizas).

De acuerdo a los postulados de (Yen *et al*, 1961) en el estudio de asfaltenos por DRX. Donde se muestra que los estos y fracciones afines exhiben el desarrollo de dos bandas simétricas principales en el difractograma. Una banda gamma, a la reflexión de estructuras alifáticas y una banda (002) de grafeno asociada a la fracción aromática. Estas suelen aparecer entre $20-25^\circ$ aunque no exclusivamente. A partir del tratamiento de los espectros es posible calcular el espaciamiento entre

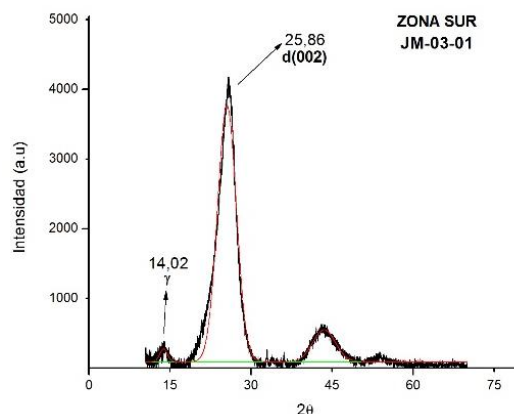
láminas aromáticas, el cual se puede asociar con el grado de evolución de la materia orgánica y un factor de aromaticidad.

A partir de la ecuación $d = \lambda / 2 \sin(\theta)$. Donde $\lambda = 1,54056$ (Å) de acuerdo a la radiación usada en el equipo Cu K α . Y $F_a = A_{002} / (A_{002} + A_g)$; donde A es el área de la respectivas bandas. F_a =factor de aromaticidad.

Para el tratamiento de los datos se usó la misma metodología que con otras técnicas usando la versión libre del software *Origin Pro 8*. (**TABLA 38**)

Debido a que la mayoría de las muestras presentan valores y características similares, a continuación se muestran los espectros y resultados de una muestra representativa para cada zona.

FIGURA 160: Difractograma tratado de una muestra representativa de la zona sur (JM-03-01), donde se pueden apreciar las dos bandas características de sólidos orgánicos amorfos. Nótese además que la banda predominante es la relacionada con sistemas aromáticos.



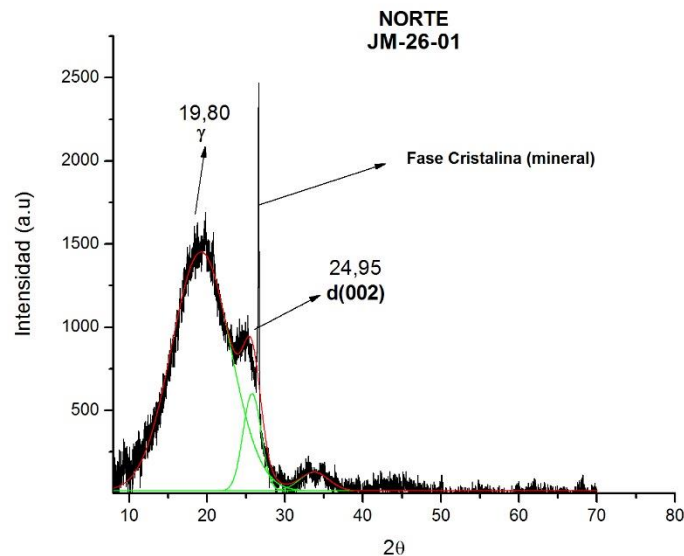
En el difractograma representativo de una muestra de H.S del sur **FIGURA 160** se presentan las dos bandas principales, siendo mucho mayor la relacionada con sistemas aromáticos, que también se refleja en el alto factor de aromaticidad calculado > 0.97 . Lo anterior es consistente con los datos de RMN para este grupo de muestras. Estos espectros son característicos de sólidos orgánicos muy evolucionados termalmente donde su estructura aunque no es cristalina, está

compuesta esencialmente de anillos aromáticos. Al comparar el espaciamento con valores de grafito (3.35 Å), grafitoides (3.37 Å) y meta-antracitas (3.40 Å) (Kwiecinska *et al*, 2010) estos se encuentran por debajo indicando un grado de ordenamiento menor pero bastante cercano a las meta-antracitas. Muy probablemente sus valores estén más cercanos a los espaciamentos aromáticos en una antracita.

TABLA 38: Parámetros calculados a través del tratamiento de los difractogramas con el programa Origin Pro 8.

	Muestras	2θ		Area		Parametros calculados	
		002	Gamma	002	Gamma	fa	dm(002)
Sur	JM-03-01	25,86	14,02	16008	328	0,98	3,44
Norte	JM-26-01	24,95	19,8	1699	13558	0,11	3,57

FIGURA 161: Difractograma representativo tratado de los H.S de la zona norte, donde se destaca que la banda más intensa es la asociada con sistemas alifáticos.



En las muestras de H.S de la zona norte (Ver **FIGURA 161**) se presentan de igual manera las dos bandas características de los asfaltenos, entre 19 y 25°. Siendo de mayor intensidad la banda gamma asociada a las reflexiones de las cadenas

alifáticas. El cálculo del factor de aromaticidad arroja un valor inferior al calculado en resonancia de estado sólido. Por lo que no se considera confiable. El espaciamiento entre láminas aromáticas como era de esperarse por su menor grado madurez termal es inferior a todos los anteriores tipos de muestra (e.g grafito, hidrocarburo solido del sur, meta antracita, etc.). Solo es comparable con valores para fracciones de asfaltenos extraídos de crudos.

En conclusión queda demostrado la utilidad de la DRX en la estimación cualitativa de la madurez y grado de ordenamiento estructural de solidos orgánicos. Además se corrobora nuevamente que las muestras del sur, son más evolucionadas termalmente que las del norte, con un mayor nivel de ordenamiento molecular.

5.4.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). La microscopia electrónica de barrido se empleó en la caracterización morfológica-estructural e identificación de posibles ocurrencias minerales usando la sonda acoplada EDAX. Se analizaron 6 muestras así: un H.S de la zona norte, dos H.S de la zona sur, un shale de la formación Paja, un shale de la formación La Luna y una caliza de la fm Rosablanca.

La **FIGURA 162** corresponde a la muestra de H.S de la zona sur JM-03-01, en la cual se observó un patrón de estriamiento y/o fracturamiento paralelo muy marcado, asociado a la forma en cómo se quiebra y más íntimamente ligado a su estructura molecular de láminas esencialmente aromáticas. El H.S se presenta muy homogénea de color negro y gris oscuro. Además se identificaron unas fases minerales que en las imágenes se observan a manera de pequeños cristales blancos de aspecto más brillante que la matriz **FIGURA 163** (círculo rojo), las cuales mostraban altos contenidos de vanadio en el EDAX. Esto sugiere que se traten muy probablemente de la fase mineral Karelíanita (óxido de vanadio) que también fue identificada en los análisis por DRX. Con respecto a la porosidad, se observaron y midieron algunos poros con tamaños de 4 a 11 μm , que se encontraban distribuidos por toda la muestra pero eran muy escasos por unidad de área. Un análisis EDAX

en la superficie del H.S arrojo altos contenidos de carbono con algo de oxígeno principalmente. La no identificación de vanadio en la matriz de la muestra indica indudablemente que los altos contenidos de vanadio detectados en la FRX son aportados únicamente por la fase mineral autigénica de vanadio.

En la **FIGURA 164** se observan las fotografías al SEM de la muestra JM- 06-03 que corresponde a un H.S de la zona sur. Se destaca que a pesar de ser también una muestra de H.S de la misma zona que la muestra anterior, esta no presenta el estriamiento y/o fracturamiento tan marcado y se muestra con una morfología plana muy homogénea. Sin embargo sí se logró identificar una relativa mayor cantidad de poros que variaban de 1 a 5 μm con respecto a la otra muestra. Asimismo se identificó la misma fase mineral de vanadio que en la muestra anterior pero en mayor cantidad por unidad de área, esta se mostraba de color blanco brillante. Lo anterior es consistente con los análisis de DRX que mostraron una fase cristalina de óxido de vanadio identificada como karelianita.

FIGURA 162: Imágenes SEM de la muestra de H.S JM-03-01

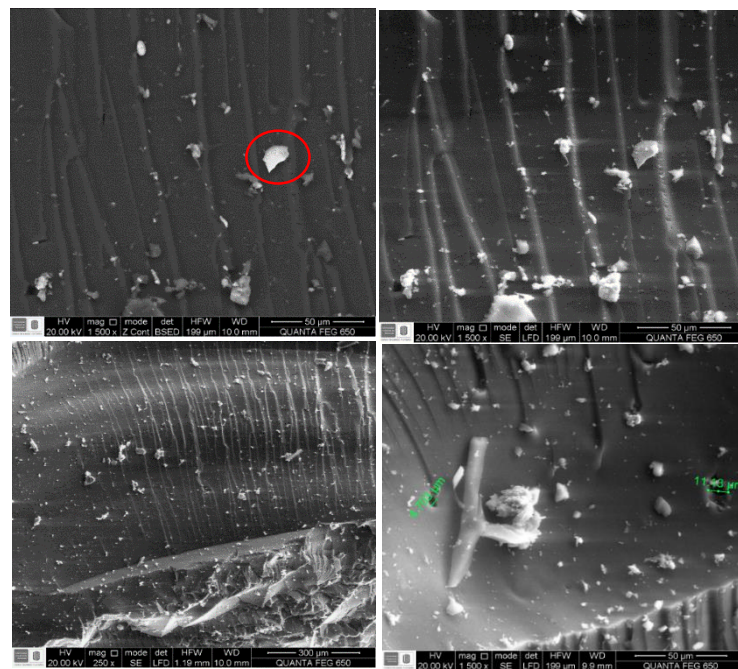


FIGURA 163: Análisis EDS del H.S (matriz) (izquierda) y una fase mineral de vanadio (derecha).

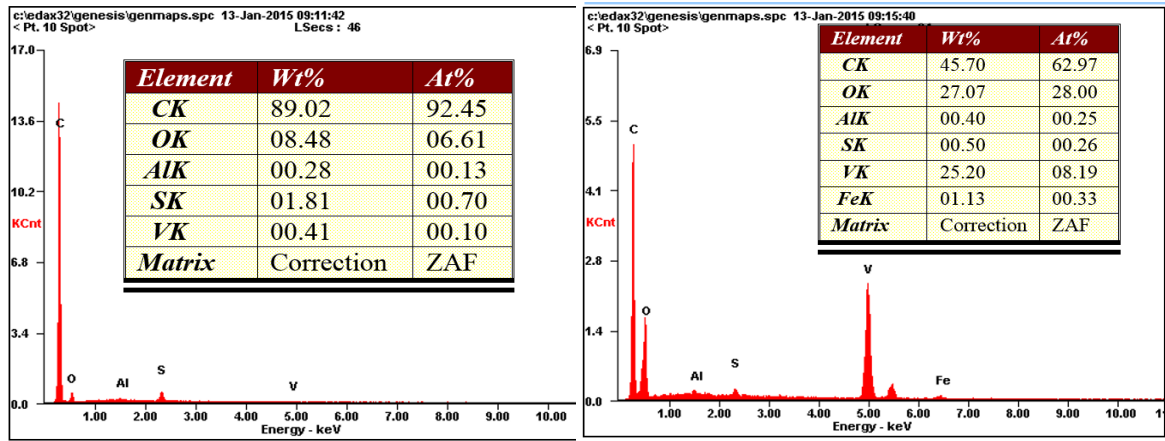
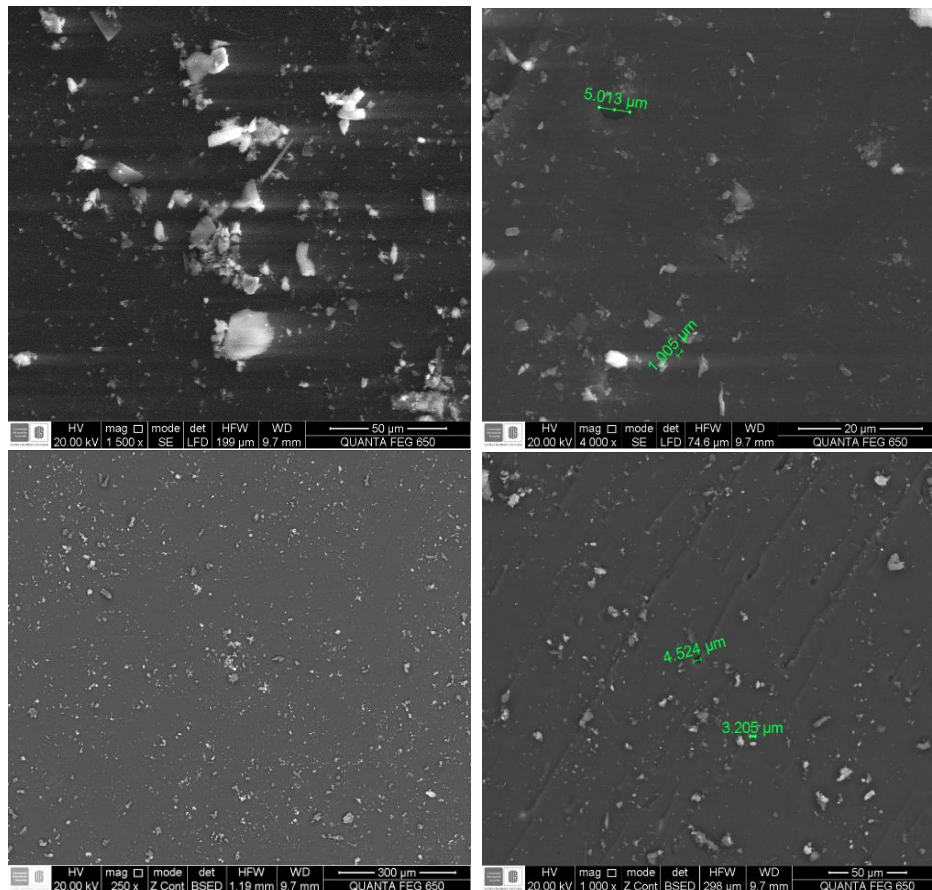


FIGURA 164: Imágenes SEM de la muestra de H.S JM-06-03



En la **FIGURA 165** se observa la muestra JM-26-01 que corresponde a un H.S de la zona norte. Esta se presenta con una morfología ligeramente más rugosa distinta a las muestras del sur relacionado a su forma de fracturarse. En el barrido se logró observar unas micro vetillas que cortaban al H.S y estaban constituidas esencialmente de azufre y oxígeno, probablemente relacionado a la química del crudo parental. En este barrido no se identificaron fases minerales de vanadio sino asociado a la matriz del H.S, muy probablemente se encuentra formando compuestos organometálicos (porfirinas) en su estructura. En esta muestra se identificaron gran cantidad de poros por unidad de área que varían de 3 a 6 μm en comparación con las muestras de la zona sur. Estos poros se asocian a procesos de exsolución de gases a medida que la muestra se va madurando.

Los análisis EDS (**FIGURA 166**) por sonda EDAX muestran valores coherentes para el tipo de muestra orgánica, con altos contenidos de carbono > 80% y algo de oxígeno más azufre. Por otro lado, algunos análisis puntuales realizados en partículas dentro de las muestras exhiben composiciones de minerales silicatados, posiblemente micas de origen autigénico.

En conclusión las dos variedades de H.S presentan rasgos morfológicos distintivos entre los que destaca una mayor porosidad en la muestras del norte y composiciones elementales ligeramente distintas, especialmente por la anomalía de vanadio en las muestras del sur en forma de fase mineral. El estudio de la porosidad orgánica desarrollada en estos materiales y su distribución de tamaños es aun tema de investigación. Ya que estas cavidades podrían alojar gases principalmente metano y cumplir así un papel importante en los reservorios de gas shale (no convencionales) donde suele encontrarse frecuentemente.

FIGURA 165: Imágenes SEM de la muestra JM-26-01.

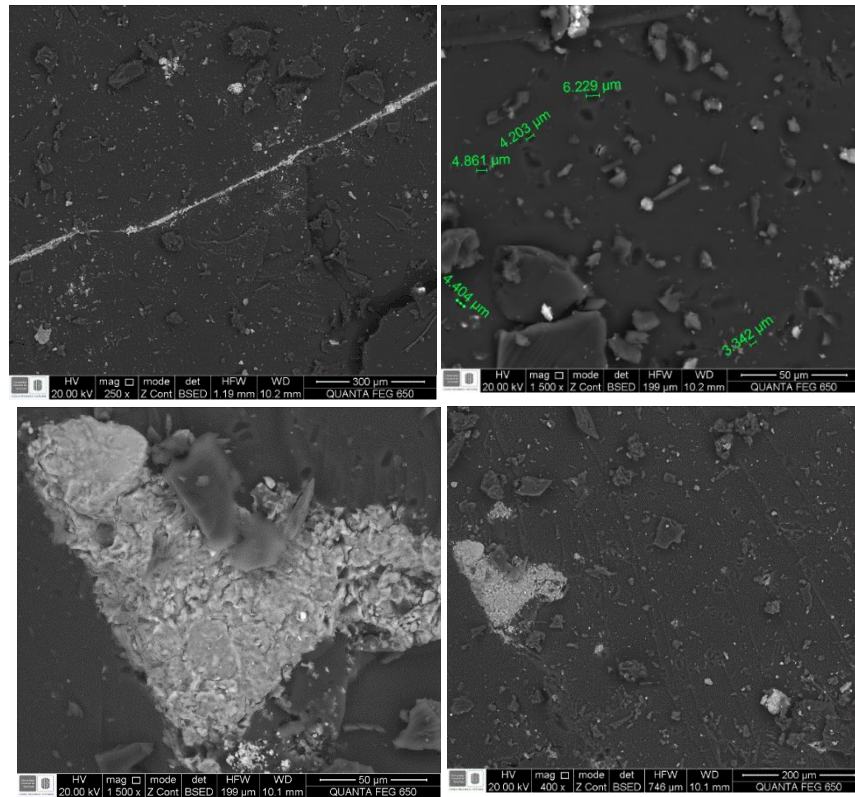
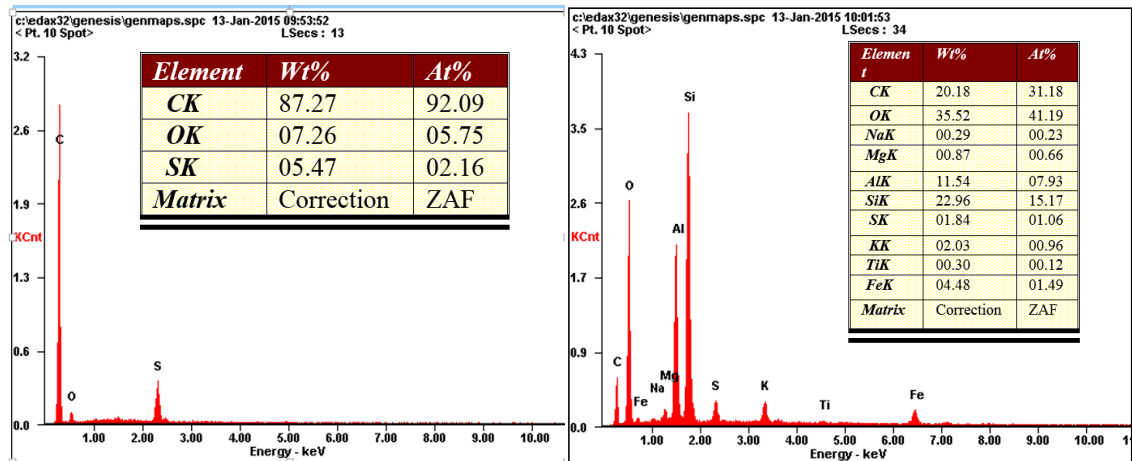
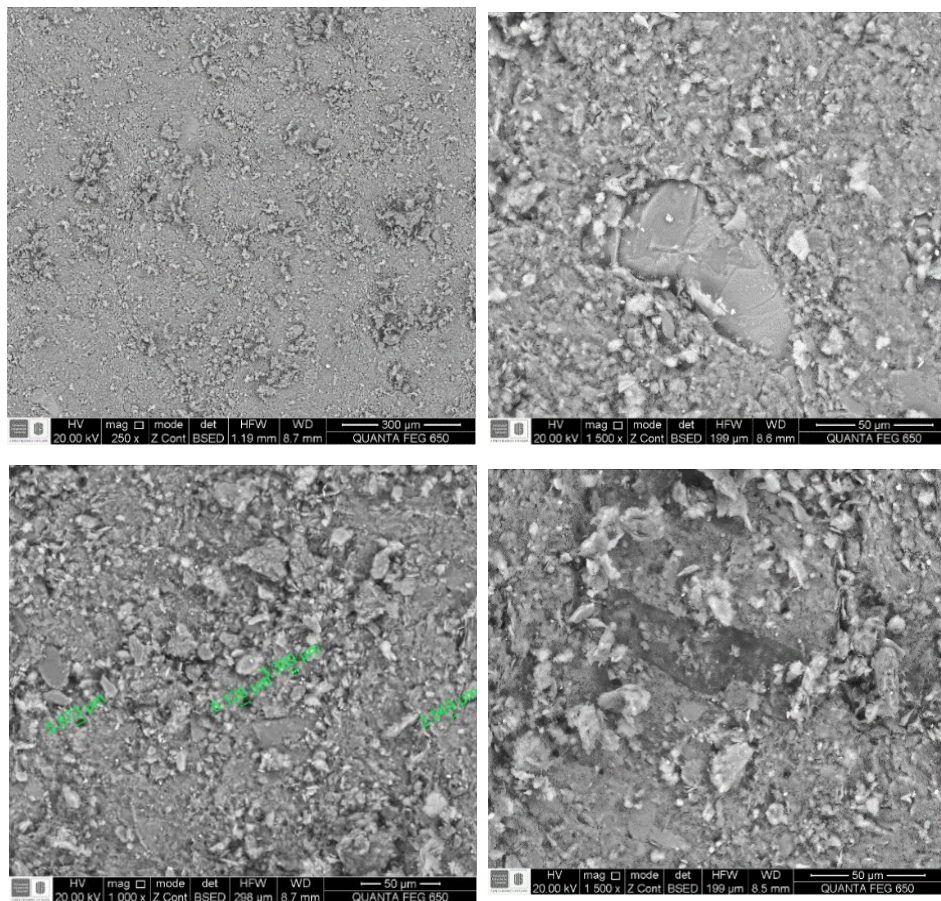


FIGURA 166: Análisis EDS del H.S (matriz) (izquierda) y una fase mineral silicatada (derecha).



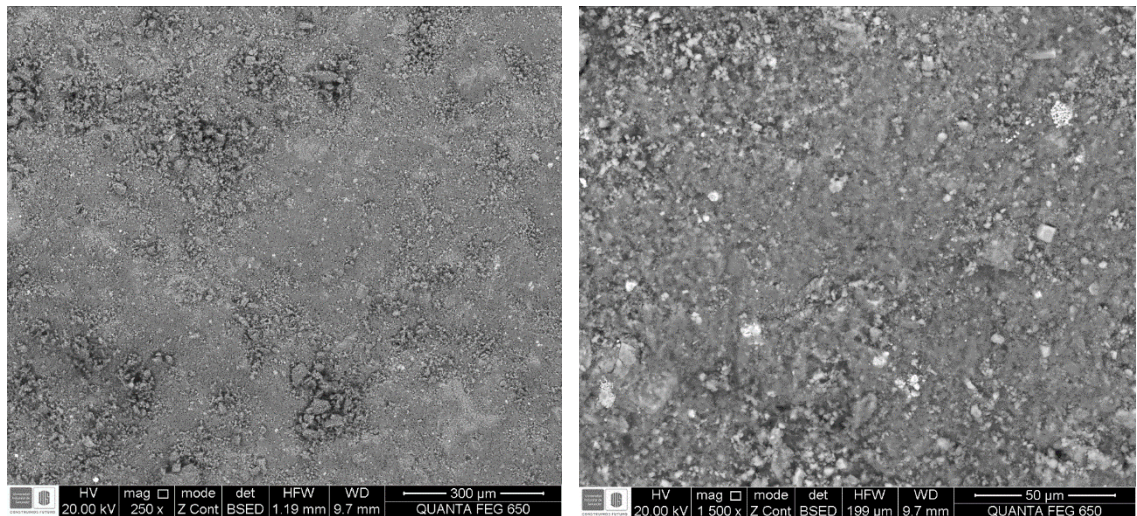
La **FIGURA 167** corresponde a un black shale de la formación Paja JM-04-01. Este se observó con rasgos texturales muy homogéneos durante todo el barrido. Su morfología hojosa está definida principalmente por los filosilicatos que son abundantes en toda la muestra. Composicionalmente se observaron grandes cantidades de Si y C, como era de esperarse por su riqueza orgánica y mineral. En cuanto a la porosidad, esta mostró una cantidad relativamente grande de poros por unidad de área que van desde 2 – 6 μm . No se identificó la presencia de H.S dentro de la matriz.

FIGURA 167: Imágenes SEM de la muestra de roca JM-04-01



La **FIGURA 168** corresponde a la muestra JM-22-23-24 de un shale carbonoso de la formación La Luna en donde se observó al igual que en la muestra anterior una superficie con rasgos texturales y morfológicos muy homogéneos en los que composicionalmente dominaba una matriz carbonosa con bastante sílice. En esta muestra se identificaron algunos elementos como vanadio y níquel pero en una baja proporción, además fases minerales de pirita framboidal se encontraban distribuidas por toda la muestra. Con respecto a la porosidad esta no era muy clara y se considera por tanto bastante baja. La presencia de H.S en la muestra no fue confirmada, no obstante muestras macroscópicas de la misma formación exhiben una generación de H.S insitu de unos cuantos milímetros.

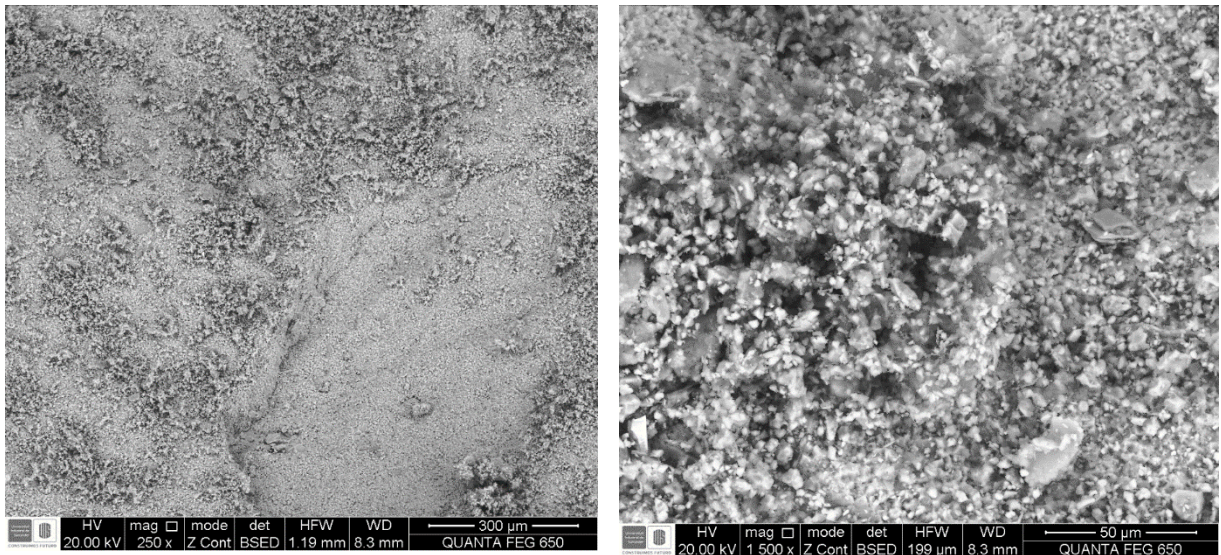
FIGURA 168: Imágenes SEM de la muestra de roca JM-22-23-24.



Por último, en la **FIGURA 169** se observa la muestra JM-11-01, que corresponde a una caliza de la formación Rosablanca en donde se observan variedades de minerales rombohédricos que corresponden a Calcita principalmente. Asociados a estos se observaba lo que parecía ser una porosidad secundaria producto de la disolución. En general la muestra se observa morfológica y texturalmente muy homogénea, sin evidencias que indiquen la presencia de H.S. Asimismo se

recomienda un estudio exhaustivo de microscopía electrónica de barrido para todas las muestras.

FIGURA 169: Imágenes SEM de la muestra de roca JM-11-01

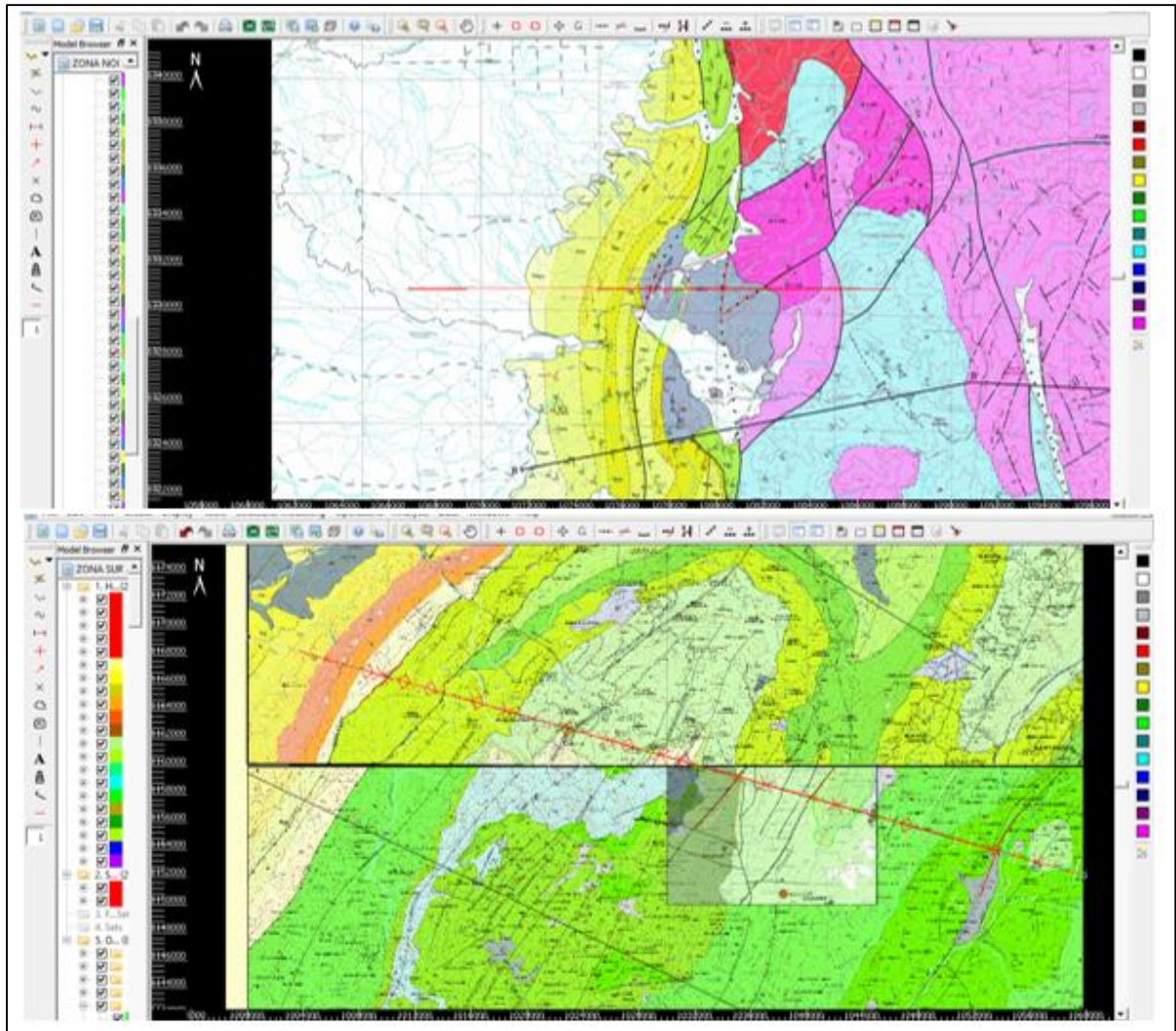


5.5 INTERPRETACIÓN ESTRUCTURAL Y MODELADO GEOQUÍMICO DE LAS ZONAS DE INTERÉS

Interpretación Estructural

Utilizando el Software Global Mapper (versión libre) se descargaron y exportaron la topografía de los cortes; para ello primero se procedió a cargar y a georeferenciar (respecto al DEM) los mapas geológicos. Posteriormente se trazaron dos secciones estructurales (zona norte y zona sur del presente proyecto) las cuales fueron exportadas al software 2D-Move en formato .txt. También se exportaron los mapas geológicos en formato .TIFF, que se observan en la **FIGURA 170**.

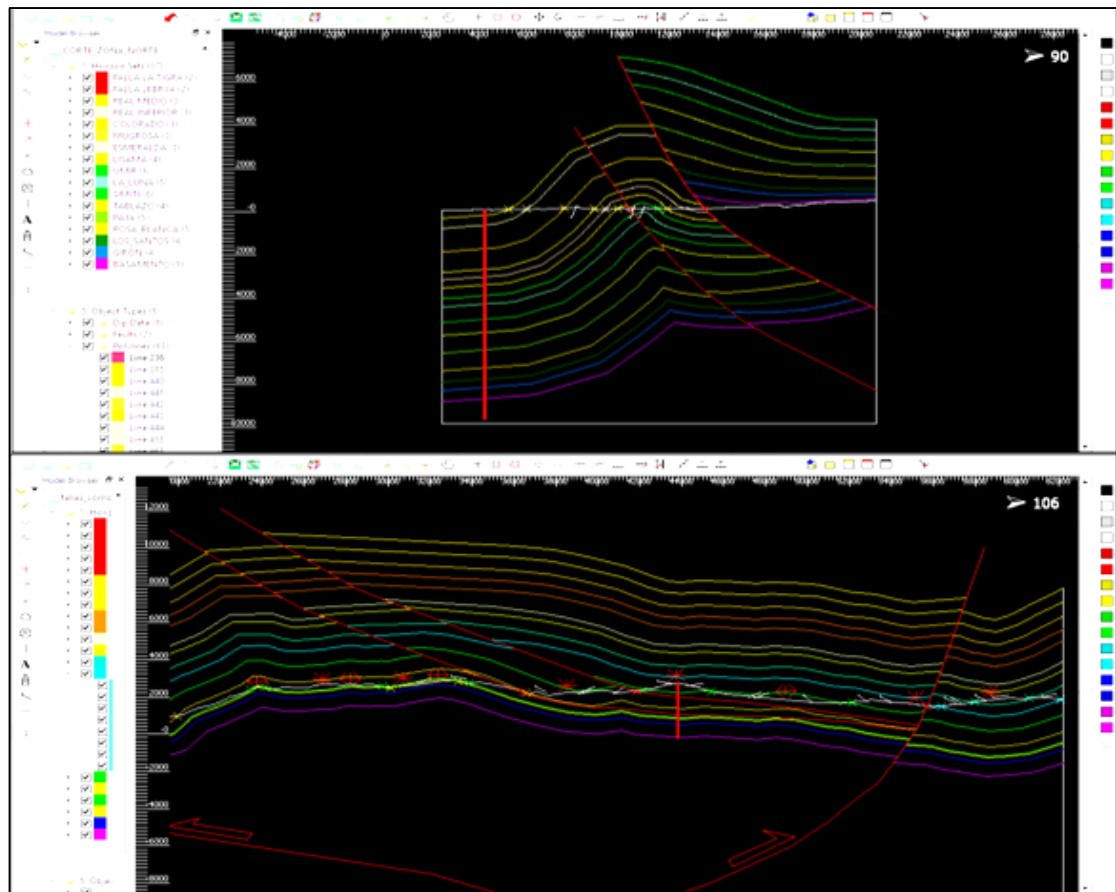
FIGURA 170: Vista en planta de la topografía de la sección estructural cargada sobre el mapa geológico del área de estudio para la zona norte (arriba) y la zona sur (abajo)



Una vez en 2D-Move se seleccionaron los datos de buzamiento obtenidos de las planchas del servicio geológico, los contactos geológicos y la topografía de la sección estructural. Estos parámetros se pueden observar tanto en vista de planta como en vista de corte en el software 2D-Move. Es muy importante tener en cuenta lo antes mencionado ya que son los datos más certeros a la hora de efectuar una interpretación estructural, trazar horizontes y fallas.

En la **FIGURA 171** se observan los cortes con la interpretación estructural de las zonas norte y sur. En esta se observa como para la zona norte se plantea un sinclinal y un anticlinal afectados por las fallas La Tigra y Lebrija que produjeron la exhumación y subsecuente erosión de la sección sedimentaria. Para la zona sur se aprecia un pop-up regional influenciado por las fallas de La Salina y la continuación hacia el sur del sistema de fallas del Suarez; además se observa un anticlinorio fallado por escamación delgada hacia las zonas de Vélez y Bolívar. Nótese como el bloque derecho de la salina se encuentra más exhumado y erosionado debido a la fuerte inversión tectónica y al rápido movimiento de las fallas.

FIGURA 171: Interpretación estructural y localización de los pseudo-pozos de las zonas norte (arriba) y sur (abajo).



En la **FIGURA 172** se muestran los mapas de la zona norte y sur con sus respectivos cortes y la ubicación de los pseudo-pozos los cuales se pueden apreciar en los cortes de la **FIGURA 173** y la **FIGURA 174**

FIGURA 172: Mapa del corte y pseudo-pozo (estrella) de la zona norte (arriba) y zona sur (abajo). Nótese la localización de los puntos azules que corresponden a puntos con HS.

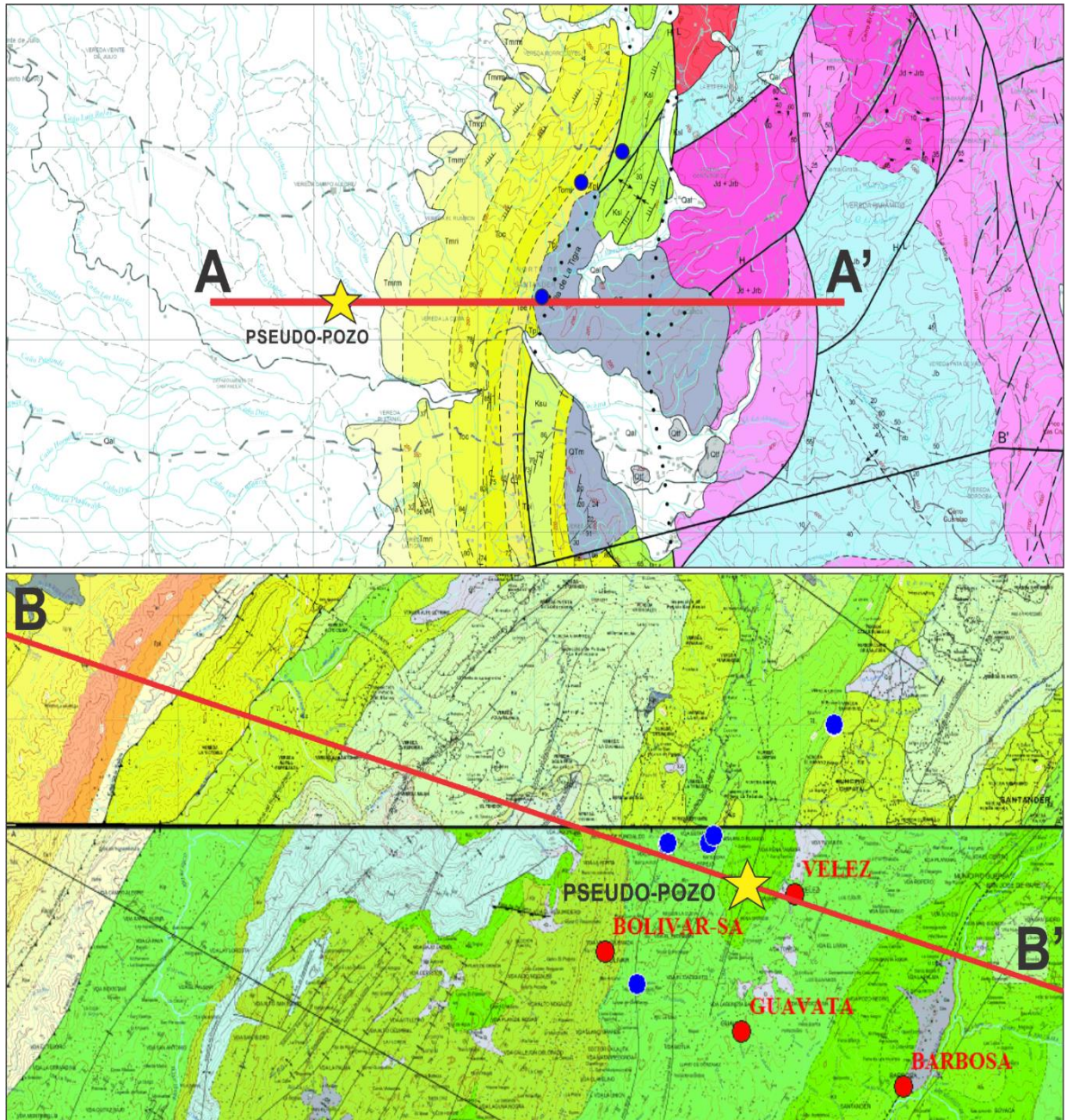


FIGURA 173: Corte A-A' de la zona norte donde se ubica el pseudo-pozo del modelo Geoquímico 1D

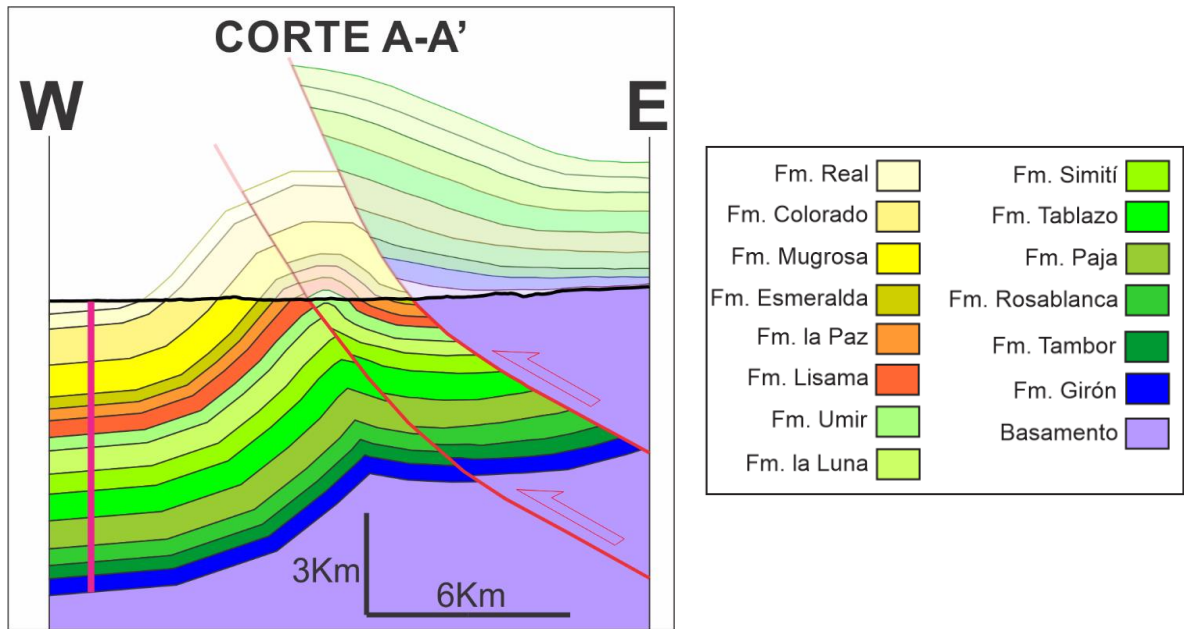
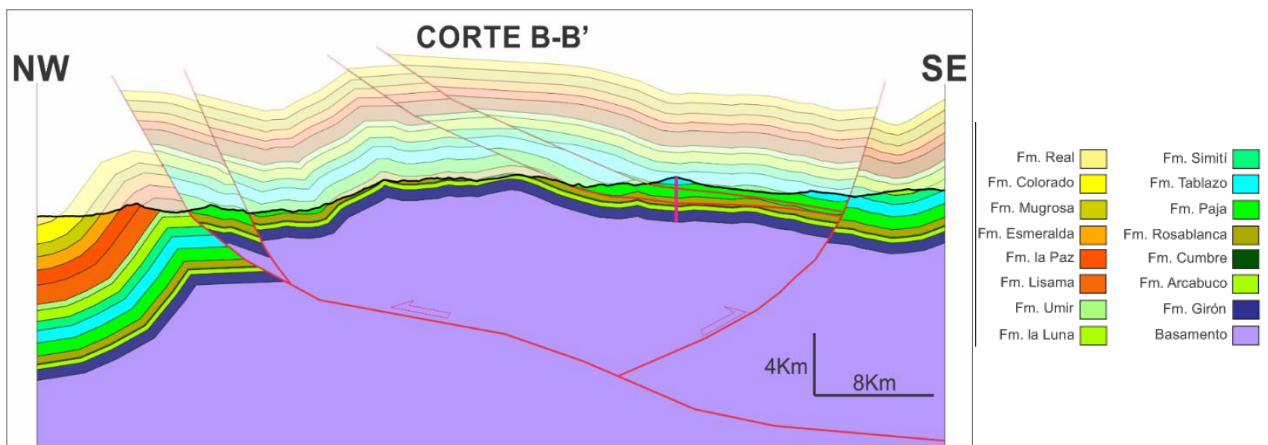


FIGURA 174: Corte B-B' de la zona sur donde se ubica el pseudo-pozo del modelo Geoquímico 1D



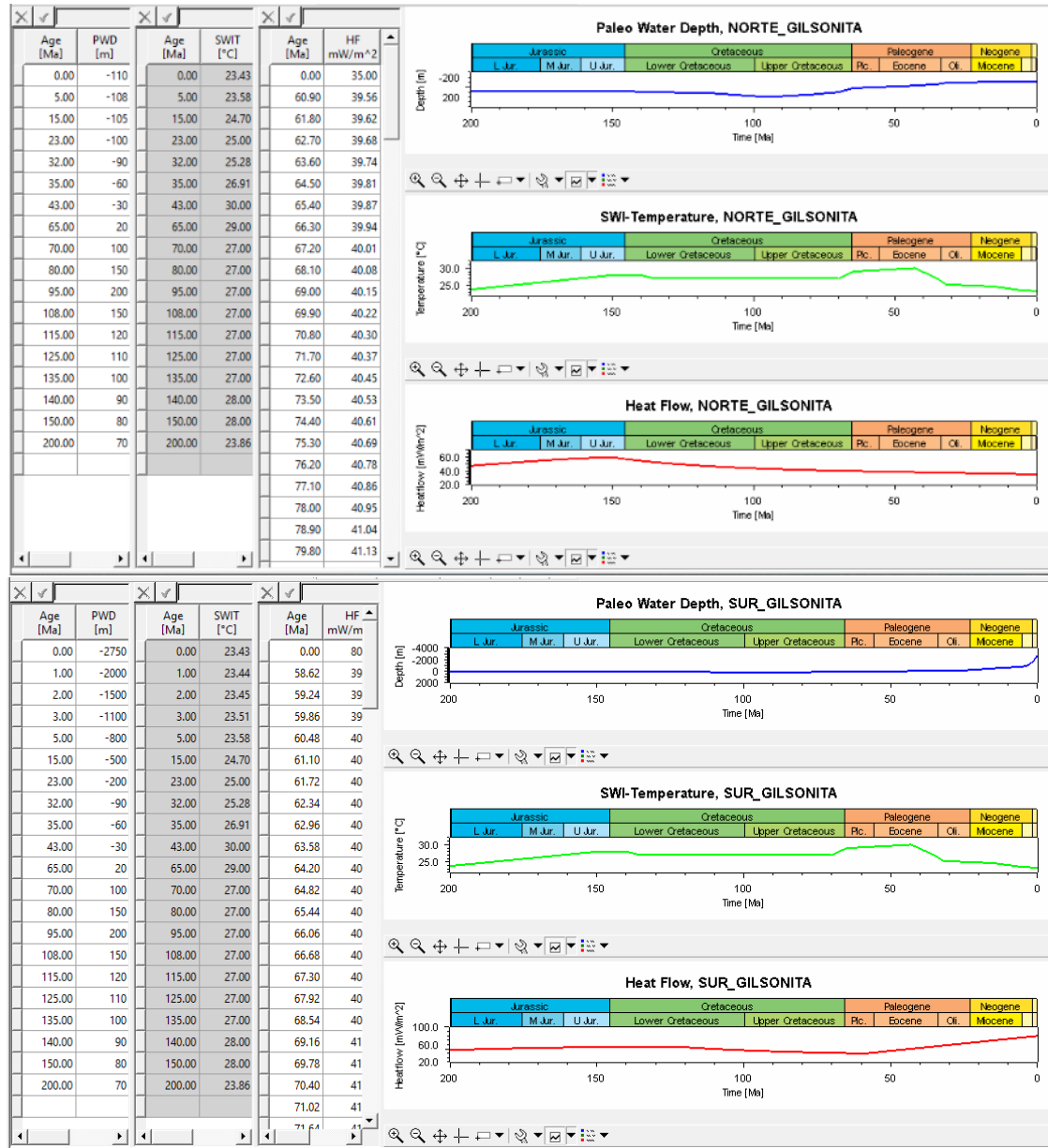
Modelado Geoquímico 1D. Se inició el desarrollo de los modelos geoquímicos 1D de los pseudo-pozos definidos en los modelos estructurales con la asignación de las edades de depositación y erosión a las distintas formaciones presentes en los cortes propuestos, además de establecer las facies litológicas, cada una con su respectivo puesto dentro del sistema petrolífero. A su vez para la roca generadora se le asignaron los valores de HI, TOC, y cinética usada para conocer la tasa de transformación de la materia orgánica tal y como se muestra en la **FIGURA 175**. La información recopilada fue tomada de literatura citada para las zonas norte y sur del presente estudio que se complementó con los resultados obtenidos de la Pirólisis Rock Eval.

FIGURA 175: Valores de entrada para todas las formaciones, elementos del sistema petrolífero, y características geoquímicas del modelado 1D de la zona norte (arriba) y sur (abajo).

NORTE													
Layer	Top [m]	Base [m]	Thick. [m]	Eroded [m]	Depo. from [Ma]	Depo. to [Ma]	Eroded from [Ma]	Eroded to [Ma]	Lithology	PSE	TOC [%]	Kinetic	HI mgHC/gTOC
MESA	-110	-110	0	100	5.00	2.00	2.00	1.00	Sandstone (typical)	Overburden Rock			
REAL_SUP	-110	140	250		8.00	5.00			Shale (typical)	Overburden Rock			
REAL_MED	140	594	454		10.00	8.00			Sandstone (typical)	Overburden Rock			
REAL_INF	594	1673	1079		15.00	10.00			Shale (typical)	Seal Rock			
COLORADO	1673	2643	970	100	23.00	18.00	18.00	15.00	Sandstone (typical)	Reservoir Rock			
MUGROSA	2643	3003	360	150	32.00	26.00	26.00	23.00	Sandstone (typical)	Reservoir Rock			
ESMERALDAS	3003	3376	373		45.00	32.00			Shale (typical)	Seal Rock			
LISAMA	3376	3885	509	200	65.00	50.00	50.00	45.00	Sandstone (typical)	Reservoir Rock			
UMIR	3885	4285	400		80.00	65.00			Coal (with impurities)	Source Rock	50.00	IES_TIII_Tertiary_Coal_2C	250.00
LA LUNA	4285	4985	700		95.00	80.00			Limestone (organic rich - 10% TOC)	Source Rock	7.00	IES_TII_Brown_Limestone_2C	450.00
SIMITÍ	4985	5585	600		108.00	95.00			Shale (typical)	Seal Rock			
TABLAZO	5585	6385	800		115.00	108.00			Limestone (organic rich - 1-2% TOC)	Source Rock	2.00	IES_TII_Brown_Limestone_2C	300.00
PAJA	6385	7235	850		125.00	115.00			Shale (organic rich, 3% TOC)	Source Rock	3.00	Burnham(1989)_TII	350.00
ROSABLANCA	7235	7735	500		135.00	125.00			Limestone (organic rich - typical)	Source Rock	1.50	IES_TII_Brown_Limestone_2C	300.00
ARCABUCO	7735	8150	415		145.00	135.00			Sandstone (typical)	Reservoir Rock			
GIRÓN	8150	8650	500	300	200.00	150.00	150.00	145.00	Sandstone (typical)	Reservoir Rock			
BASAMENTO	8650	8950	300		400.00	200.00			Gneiss	Underburden Rock			
						400.00							
SUR													
Layer	Top [m]	Base [m]	Thick. [m]	Eroded [m]	Depo. from [Ma]	Depo. to [Ma]	Eroded from [Ma]	Eroded to [Ma]	Lithology	PSE	TOC [%]	Kinetic	HI mgHC/gTOC
COLORADO	-2750	-2750	0	550	23.00	18.00	8.00	0.30	Sandstone (typical)	Reservoir Rock			
MUGROSA	-2750	-2750	0	600	32.00	26.00	8.00	0.30	Sandstone (typical)	Reservoir Rock			
ESMERALDAS	-2750	-2750	0	500	45.00	32.00	8.00	0.30	Shale (typical)	Seal Rock			
LA PAZ	-2750	-2750	0	450	48.00	45.00	8.00	0.30	Sandstone (typical)	Reservoir Rock			
LISAMA	-2750	-2750	0	800	65.00	61.00	8.00	0.30	Sandstone (typical)	Reservoir Rock			
UMIR	-2750	-2750	0	350	80.00	65.00	8.00	0.30	Coal (with impurities)	Source Rock	50.00	IES_TIII_Tertiary_Coal_2C	250.00
LA LUNA	-2750	-2750	0	500	95.00	80.00	8.00	0.30	Limestone (organic rich - 10% TOC)	Source Rock	7.00	IES_TII_Brown_Limestone_2C	450.00
SIMITÍ	-2750	-2750	0	500	108.00	95.00	8.00	0.30	Shale (typical)	Seal Rock			
TABLAZO	-2750	-2000	750	250	115.00	108.00	8.00	0.30	Limestone (organic rich - 1-2% TOC)	Source Rock	2.00	IES_TII_Brown_Limestone_2C	300.00
PAJA	-2000	-1200	800		125.00	115.00			Shale (organic rich, 3% TOC)	Source Rock	3.00	Burnham(1989)_TII	350.00
ROSABLANCA	-1200	-750	450		135.00	125.00			Limestone (organic rich - typical)	Source Rock	1.50	IES_TII_Brown_Limestone_2C	300.00
CUMBRE	-750	-700	50		140.00	135.00			Sandstone (typical)	Reservoir Rock			
ARCABUCO	-700	-400	300		145.00	140.00			Sandstone (typical)	Reservoir Rock			
GIRÓN	-400	300	700		200.00	150.00			Sandstone (typical)	Reservoir Rock			
BASAMENTO	300	500	200		400.00	200.00			Gneiss	Underburden Rock			
						400.00							

Además se tuvieron en cuenta las condiciones límite (boundary conditions) de la cuenca aspectos como la paleobatimetría, flujo de calor y temperatura de la interface agua-sedimento como se aprecia en la **FIGURA 176**.

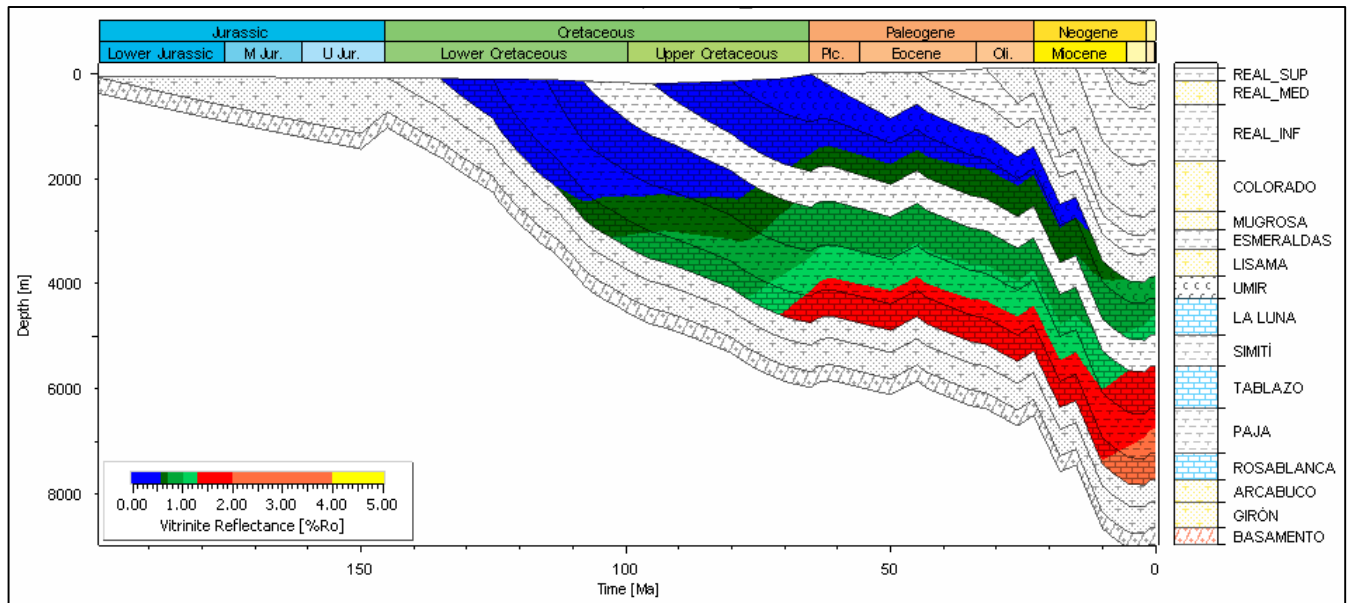
FIGURA 176: Datos de las condiciones límites empleados para generar los modelos geoquímicos 1D de la zona norte (arriba) y la zona sur (abajo).



Modelado Geoquímico 1D Zona Centro Norte

En la **FIGURA 177** se aprecia el diagrama de enterramiento perteneciente al pseudo-pozo de la zona norte que se va a tener en cuenta también para la zona centro ya que en ambas zonas la secuencia se encuentra mejor preservada que en la zona sur. Nótese que la formación Rosablanca alcanza el valor de 2%Ro (inicio de ventana de gas) a 8Ma mientras Paja lo hace a 4Ma. Por otro lado, es posible apreciar que los valores actuales de %Ro son Rosablanca=2,45%, Paja= 2,15%, Tablazo= 1,6%, La Luna=1,05% y Umir=0,84%.

FIGURA 177: Diagrama de enterramiento y Reflectancia de Vitrinita de las rocas generadoras de la zona Centro Norte.



La **FIGURA 178** permite identificar los cambios de temperatura a medida que se produce el enterramiento de la cuenca. Además, es posible observar que los valores máximos de temperatura alcanzados por las rocas generadoras son actuales ya que están en el máximo enterramiento. Dichos datos son: Rosablanca=208°C, Paja= 193°C, Tablazo=175°C, La Luna= 142°C y Umir= 126°C. Por otro lado la **FIGURA**

179 muestra la Taza de transformación de las rocas generadoras, la cual se producía a medida que aumentaba el enterramiento y subsecuente maduración del Kerógeno. Nótese como dichas rocas alcanzan el 50% de Transformación cuando se aprecian las tonalidades verdes y actualmente sus valores de taza de transformación son: Rosablanca= 99, 87%, Paja= 99,90%, Tablazo= 99,58%, La Luna=96,64% y Umir= 35,61%. Dichos valores quieren decir que dentro del Shale el Kerógeno ya se transformó y la roca se encuentra saturada con petróleo, pero no necesariamente indican que ya se generó y migró por fuera de dicha roca madre.

FIGURA 178: Diagrama de enterramiento y Temperatura de la zona Centro Norte.

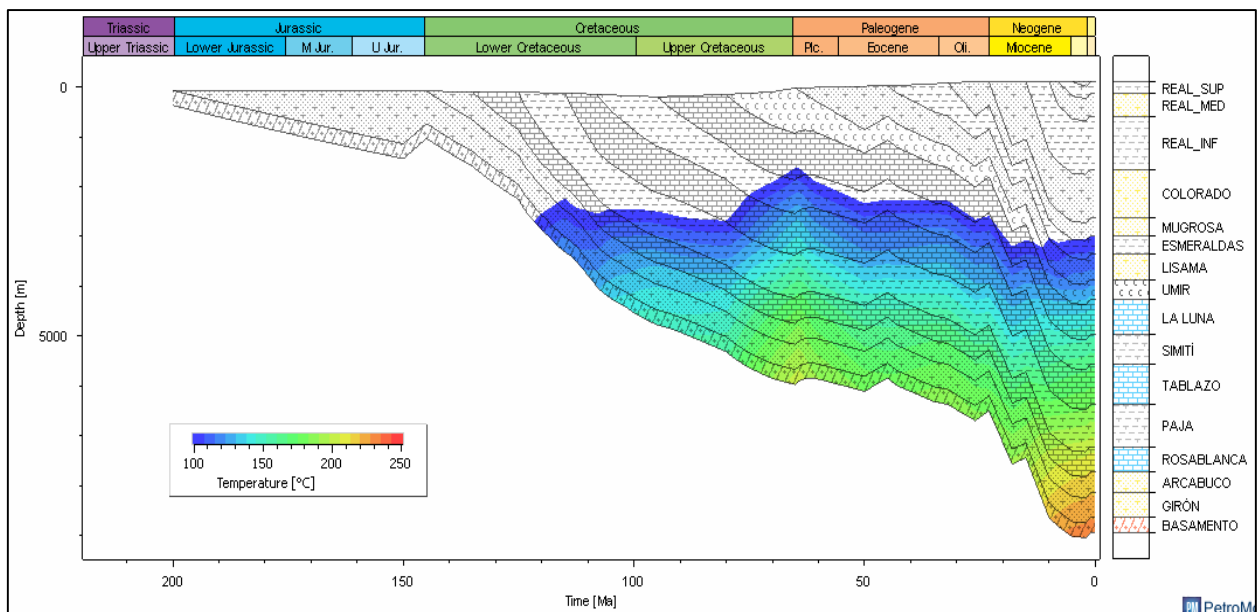
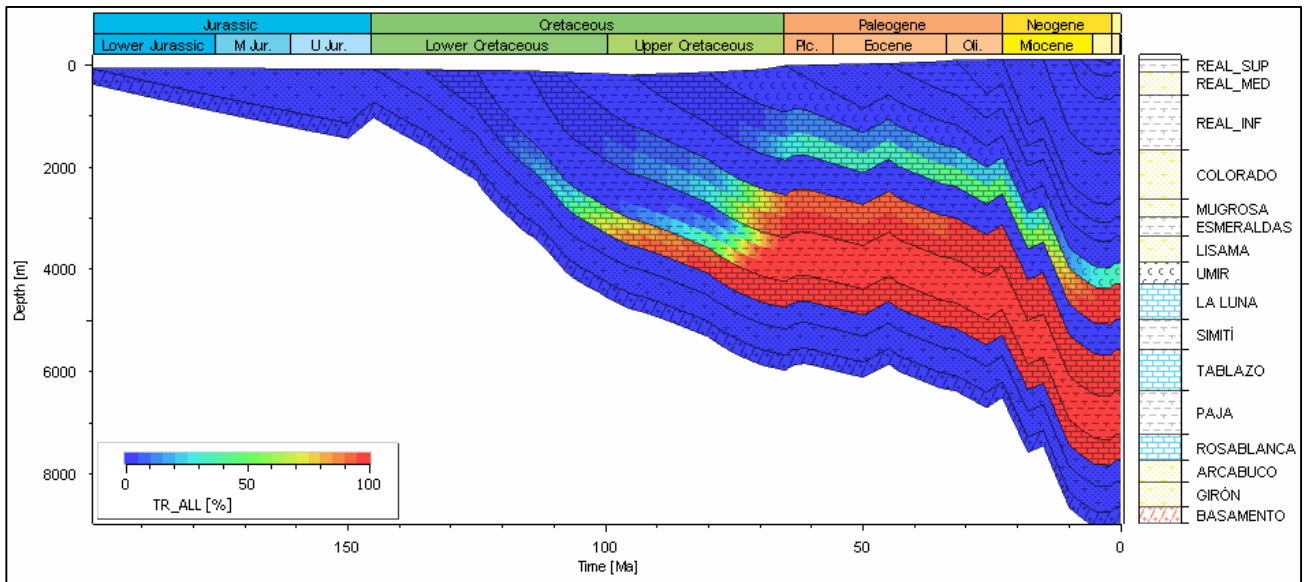
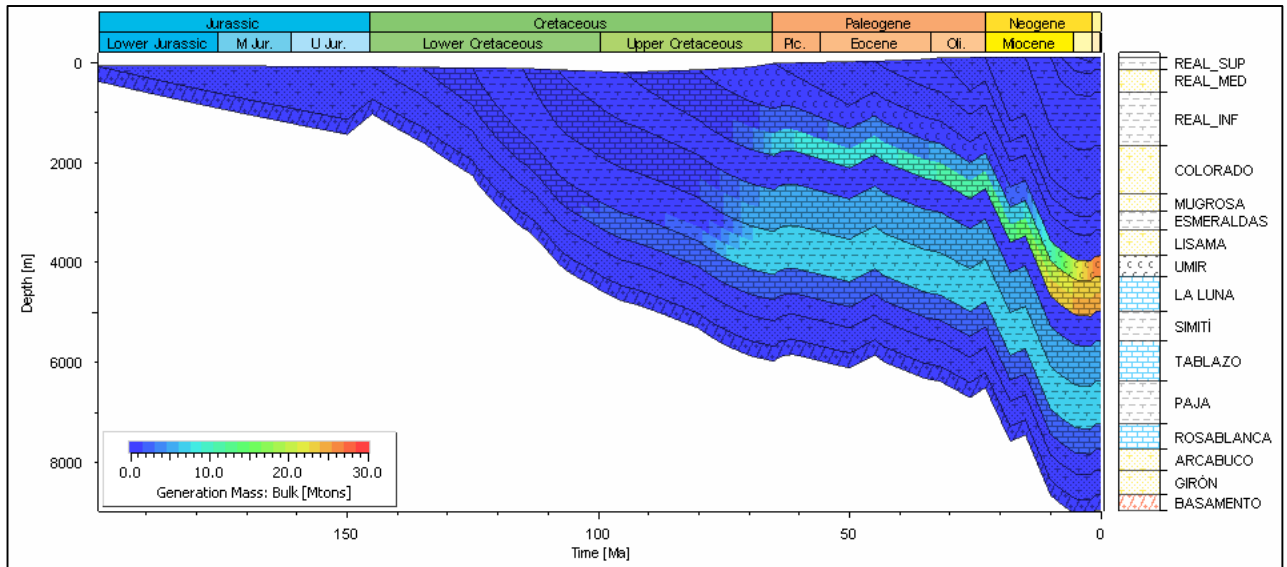


FIGURA 179: Diagrama de enterramiento y tasa de transformación del kerógeno de las zonas Centro y Norte.



Por lo tanto es necesario apreciar el diagrama de generación de hidrocarburos de la **FIGURA 180** con el fin de saber verdadera edad y cantidad de generación de las rocas analizadas a lo largo del pseudo-pozo. Además, se observa como las rocas del Cretácico inferior no produjeron tantos Hidrocarburos en comparación con la Formación la Luna y la formación Umir lo cual se observa en los datos de las formaciones: Rosablanca=2,65Mtons (18'000.000 barriles-e), Paja= 7,05Mtons (50'000.000 barriles-e), Tablazo= 5,71Mtons (38'000.000 barriles-e), La Luna= 24,28Mtons (170'000.000 barriles-e) y Umir= 26,63Mtons (180'000.000 barriles-e)

FIGURA 180: Diagrama de enterramiento y Generación de Hidrocarburos de la zona Centro Norte.



Modelado Geoquímico 1D Zona Sur

Nótese en la **FIGURA 181** que la formación Rosablanca alcanza el valor de 2%Ro (inicio de ventana de gas) a 41Ma, Paja a 36Ma, Tablazo a 22Ma. Por otro lado dicho modelo permite apreciar que los valores actuales de %Ro de las rocas generadoras es: Rosablanca= 3,98%, Paja= 3,6%, Tablazo= 2,4%. Además, antes de que se erosionaran las rocas generadoras del Cretácico superior obtuvieron los siguientes valores: La Luna= 1,46% y Umir= 0,99%

La **FIGURA 182** permite identificar los cambios de temperatura a medida que se produce el enterramiento de la cuenca. Además, es posible observar que los valores actuales de temperatura para las rocas generadoras no fueron los máximos ya que estas mayores temperaturas fueron alcanzadas antes de la exhumación. Dichos datos máximos son: Rosablanca=265°C, Paja= 250°C, Tablazo=214°C, La Luna= 164°C y Umir= 141°C.

FIGURA 181: Diagrama de enterramiento y Reflectancia de Vitrinita de las rocas generadoras de la zona Sur.

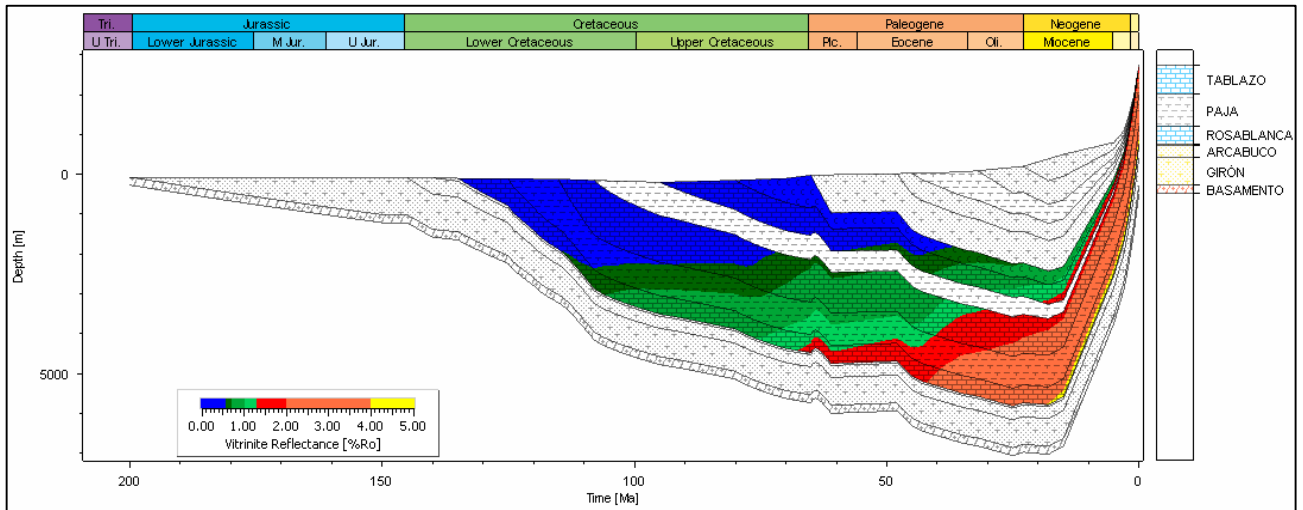
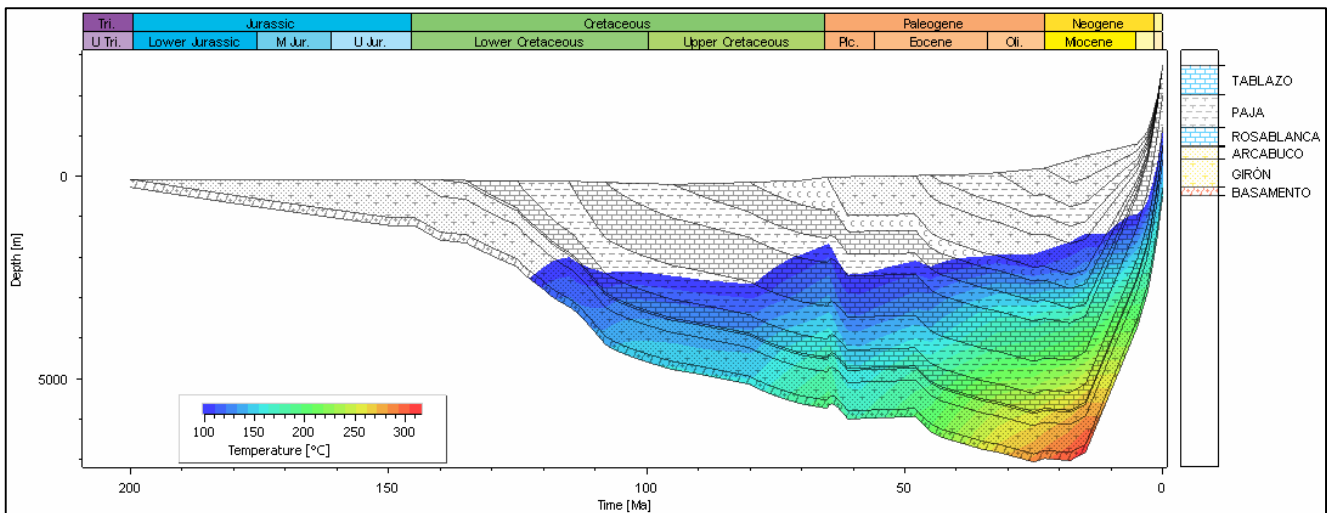
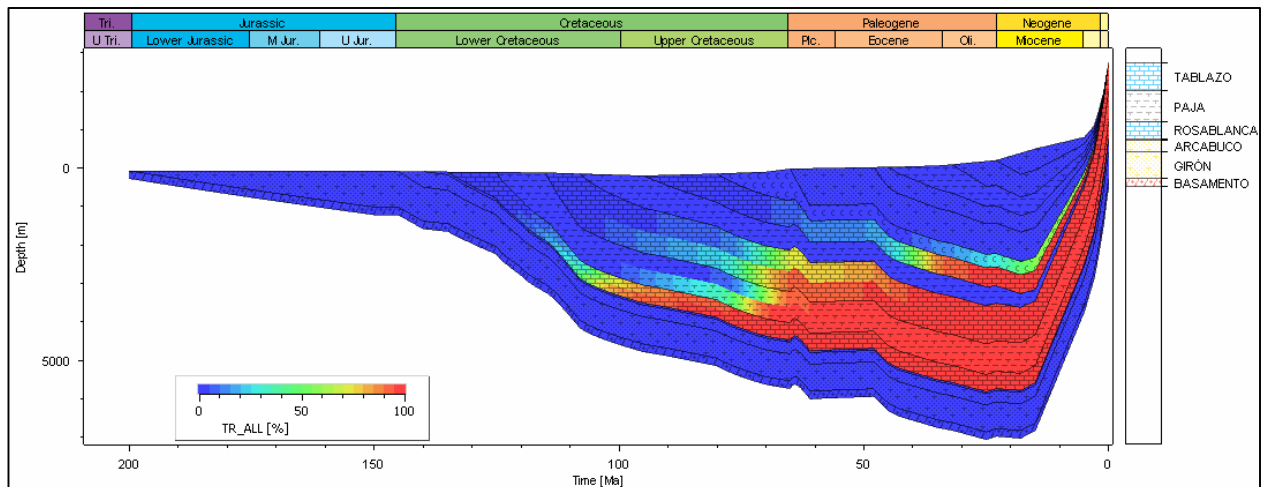


FIGURA 182: Diagrama de enterramiento y Temperatura de la zona Sur.



Al observar la **FIGURA 183** se puede identificar la Taza de transformación de las rocas generadoras, la cual se producía a medida que aumentaba el enterramiento y subsecuente maduración del Kerógeno. Nótese como dichas rocas alcanzan el 50% de Transformación cuando se aprecian las tonalidades verdes y actualmente sus valores de taza de transformación son: Rosablanca= 100%, Paja= 100%, Tablazo= 99,70%, La Luna=98,73% y Umir= 57%. Dichos valores quieren decir que dentro del Shale el Kerógeno ya se transformó y la roca se encuentra saturada con petróleo, pero no necesariamente indican que ya se generó y migró por fuera de dicha roca madre.

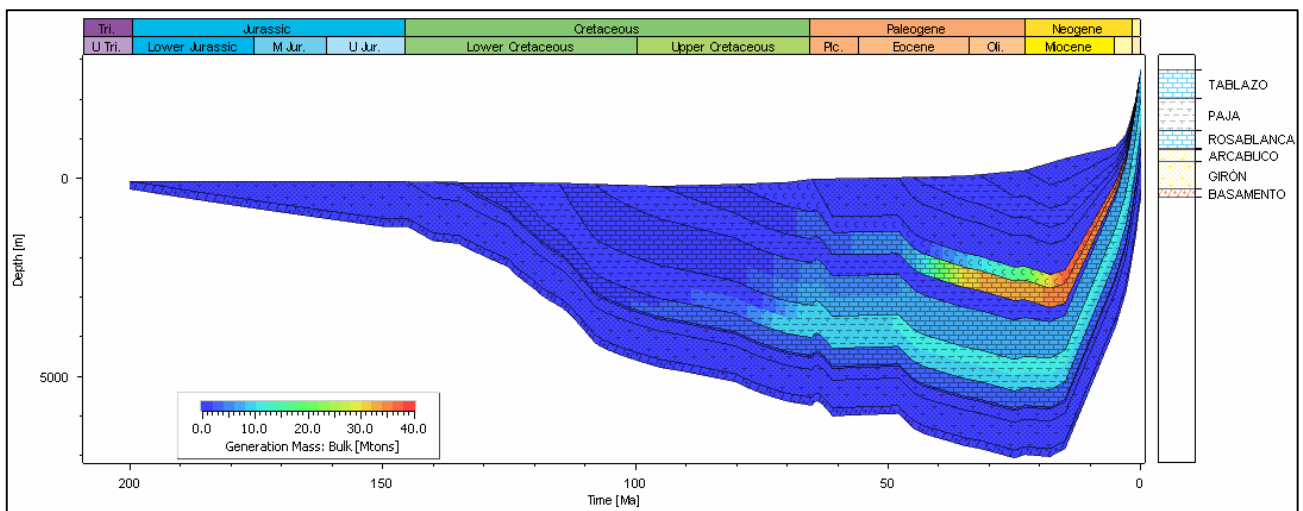
FIGURA 183: Diagrama de enterramiento y Taza de transformación de la zona sur



Por lo tanto es necesario apreciar el diagrama de generación de hidrocarburos de la **FIGURA 184** con el fin de saber verdadera edad y cantidad de generación de las rocas analizadas a lo largo del pseudo-pozo. Además, se observa como las rocas del Cretácico inferior no produjeron tantos Hidrocarburos en comparación con la Formación la Luna y la formación Umir. Además resulta importante saber que la edad de generación de hidrocarburos es anterior a la edad de la formación de las estructuras que se estima en el momento en que las rocas alcanzan los 160°C, es decir entre 42Ma-40Ma.

Es por esto que se determinó una edad de 44Ma para apreciar los valores de generación de las rocas madres del pseudo-pozo que se muestran a continuación: Rosablanca=2,33Mtons (16'000.000 barriles-e), Paja= 10,1Mtons (70'000.000 barriles-e), Tablazo= 6,95Mtons (47'000.000 barriles-e), La Luna= 7,37Mtons (50'000.000 barriles-e) y Umir= 0,56Mtons (4'000.000 barriles-e)

FIGURA 184: Diagrama de enterramiento y Generación de Hidrocarburos de la zona Sur.



5.6 DISCUSIÓN SOBRE EL ORIGEN DE LOS HIDROCARBUROS SÓLIDOS EN EL LÍMITE DE LAS CUENCAS DEL VMM Y C.O

Pocos trabajos se han realizado hasta el momento relacionado con la génesis o evolución de los hidrocarburos sólidos en las cuencas del VMM y C.O. A continuación se presentan varias hipótesis y escenarios geológicos asociados con el origen de estos materiales. Todo esto a partir de los resultados de madurez y caracterización obtenidos con las distintas técnicas así como en las observaciones y postulados de otros autores entre los que se destacan el trabajo de (Mantilla *et al*, 2003, García *et al*, 2003; Mora *et al*, 2013 entre otros).

La descripción se realizará por zonas; dividiendo en dos grandes temas que son observaciones de campo y modelado geoquímico. Debido a que existe muy poca información que intente explicar la génesis de los H.S es difícil contrastar las hipótesis planteadas con otras ideas, no obstante lo plasmado en estas páginas no intenta ser ni la primera ni la última palabra en este tema.

Observaciones Preliminares. En primera instancia y con base en las observaciones de la fase de campo, se expone que el intervalo de rocas sedimentarias del cretácico inferior conocido como grupo calcáreo basal, generó hidrocarburos líquidos en algún momento del tiempo geológico. Dentro de las evidencias que soportan este postulado, se encuentra una generación de H.S insitu de unos cuantos milímetros identificada en rocas de la fm. Rosablanca cerca al contacto con la suprayacente fm. Paja en el sector de Vélez- Bolívar.

En el trabajo de cartografía geológica de Mantilla *et al*, 2003 se menciona que en algunos sectores se presentan diques en calizas de la **fm. Rosablanca**, no obstante son mucho más restringidos y de menor tamaño que los presentes en formaciones superiores. Además en el presente estudio se encontró que los diques de H.S se encuentran ampliamente distribuidos en niveles de black shale predominantemente de la **fm. Paja**, reportados igualmente por (Ingeominas, 1996; Mantilla *et al*, 2003). Diferentes reportes y menciones se han hecho en trabajos como el de (Bonilla y Fajardo, 1978) donde señalan diques similares ubicados en el municipio de Albania.

Datos informales sobre carbones antracíticos explotadas en esa región de la Cordillera, en municipios donde afloran únicamente rocas del Cretácico inferior hacen dudar sobre el verdadero tipo de material que se extrae el cual probablemente corresponde a H.S (cata-impsonitas) (ver sección 6.1.5 ¿ cómo diferenciar un carbón de un H.S?).

En el presente estudio se identificaron fragmentos de H.S brechificados asociados a un evento hidrotermal para la zona de Vélez – Bolívar sin embargo esto no se considera una regla ya que en algunas estaciones localizadas principalmente hacia el norte no presenta este tipo de evento sobre impuesto permitiendo así inferir que se trata de dos eventos distintos siendo el evento hidrotermal (asociado a las esmeraldas?) posterior en el tiempo geológico. Asimismo (Jiménez *et al*, 2005) presenta varias fotografías y descripciones de brechas hidrotermales con clastos de “pirobitumen” en la región esmeraldífera de Muzo. En el artículo sobre depósitos de esmeraldas de (Groat *et al*, 2008) en la sección de Colombia se menciona el bitumen como un factor determinante y recurrente en la génesis de las esmeraldas en ambos cinturones. Por otro lado la tesis de pregrado de (Gómez, 2011) reporta la presencia de unas brechas tectónicas-hidrotermales localizadas en el municipio de Sucre (sur de Vélez). Datos más informales y comunicación personal con pobladores apuntan a que en Municipios como Albania, Briceño, Florián, Sucre, Puente Nacional entre otros, también poseen este tipo de inyecciones en forma de diques, fragmentos brechificados, fracturas y rellenos de venas de H.S.

Todas las anteriores menciones geográficas sobre manifestaciones de H.S son aledañas y se ubican en el borde occidental de la C.O hacia el sur y este de la zona de estudio. Durante la campaña de campo de la presente investigación, se visitaron dos manifestaciones (Vereda la Cuba, Mpo Chipatá) con características similares a las encontradas en las otras formaciones, esta vez emplazadas en lodolitas orgánicas de la **fm. Tablazo** localizadas hacia el sur del municipio Vélez. Manifestaciones hacia este sector habían sido reportadas por (Quintero y Wokittel, 1957) región del Gualilo, donde lo describen como una inyección asfáltica en esquistos arcillosos denominándolo como una asphaltita (variedad de H.S de bajo rango). En la región nororiental del Mpo. de Briceño y en la localidad de Florián hospedados principalmente en rocas de la fm. Tablazo (Reyes *et al*, 2006) reporta “carbones” en forma de diques, los cuales cortan la estratificación; particularmente

los resultados de los análisis próximos coinciden con los presentados en este proyecto para los H.S (cata-impsonitas). Además los autores insinúan debido a las inconsistencias, un origen asociado a hidrocarburos.

Madurez de la zona sur. De acuerdo a los datos más recientes se tiene claro que todos los reportes en este sector de la cordillera corresponden a variedades de alto rango tipo Impsonitas, confundidos erróneamente con antracitas por la escasa disponibilidad y difusión de la información. A grandes rasgos se identifica una ligera tendencia relacionada con la madurez y la posición estratigráfica para este sector donde los H.S con mayor grado de alteración y los eventos hidrotermales se restringen hacia el sur de Vélez en las fm. Paja y Rosablanca. Por el contrario hacia el norte del municipio los diques afectan niveles estratigráficos superiores (fm. Tablazo) y para el caso de la estación JM-21 (Chipatá), el H.S presenta el valor de madurez Raman más bajo.

De acuerdo con las evidencias mencionadas anteriormente, las rocas del Grupo Calcáreo Basal (GCB), son las responsables de la generación del hidrocarburo líquido que en algún momento se inyectó en las rocas de la misma edad y se encuentra ampliamente distribuido desde la vereda el Gualilo cerca de Landázuri hasta la región esmeraldífera de Muzo. Hacia el este se conoce de manifestaciones en San José de Pare, pero podrían extenderse mucho más en esa dirección.

Para el VMM también se ha reportado un H.S con características similares a los de la C.O en un pozo exploratorio (Márquez *et al*, 2013); que fue localizado en un nivel de la fm. Tablazo. Lo que soporta aún más la hipótesis de un evento de carácter regional restringido a rocas de esa edad (Cretácico inferior). No obstante se deja en claro que la extensión de los afloramientos y manifestaciones podría ser mucho mayor, incluyendo más zonas donde aflora este intervalo estratigráfico. Aún se

requiere más trabajo de campo para poder determinar los límites de este evento; el cual también asocia al flanco este de la Cordillera oriental (Chivor, Gachalá, etc).

La teoría de la migración y emplazamiento de inyecciones de H.S en diferentes partes del mundo, deja en claro la íntima relación de proximidad entre estas estructuras y la roca fuente. Es así como en la región, las formaciones Cretácicas a pesar de encontrarse suprayaciendo las formaciones Cumbre y Arcabuco, estas últimas no cuentan con las características necesarias para generar esa cantidad de hidrocarburo, por lo tanto no podría atribuírseles tal evento.

Con respecto a la riqueza, calidad de la materia orgánica y características geoquímicas optimas del GCB como potenciales rocas generadoras, los datos en la actualidad al parecer subestiman su capacidad para generar hidrocarburos líquidos debido a que las rocas han sido expuestas a altas tazas de calentamiento transformando y expulsando casi en su totalidad la materia orgánica en forma de hidrocarburos. Por lo tanto mediciones como el %TOC, estarían por debajo del valor inicial. Lo anterior también se expone en (García *et al*, 2003) donde los contenidos de TOC más bajos se encuentran donde las rocas son más maduras como es el caso del borde occidental de la cordillera. Aunque en el caso del intervalo Paja-Tablazo se presentan variaciones muy amplias en el contenido orgánico pasando desde porcentajes de TOC menores a 1% hasta valores cercanos a 8% (García *et al*, 2003).

Por otro lado posibles aportes a los crudos actuales en la cuenca del VMM por parte del GCB son sugeridos en (García *et al*, 2003); de la misma forma un trabajo reciente de (Prince *et al*, 2011) menciona que los crudos originados en la parte norte del VMM provienen principalmente de rocas marinas del Cretácico inferior (GCB) y son maduros en las partes más profundas de la cuenca. Estos migran verticalmente a través de planos de fallas inversas y son transportados por *carrier beds*, hasta

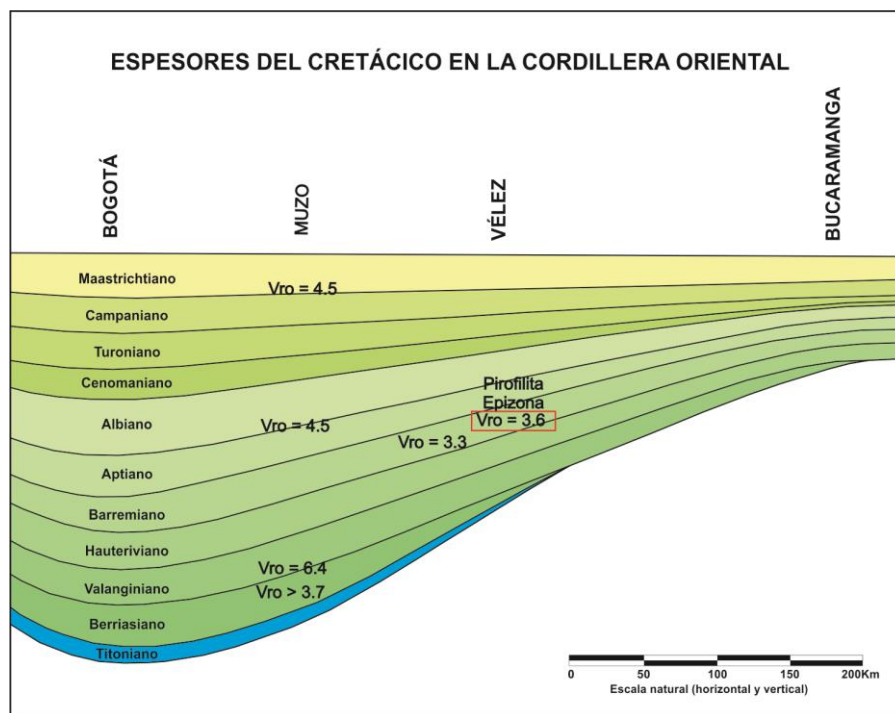
acumularse en niveles arenosos de la fm. Umir. Lo que les permite proponer un nuevo sistema petrolífero, diferente al ya conocido de la Luna y reservorios Cenozoicos (Prince *et al*, 2011). No obstante ambos autores señalan que no se han realizado las correlaciones crudo-extracto, que permitan probar la procedencia inequívocamente, debido esencialmente al poco conocimiento geológico de las rocas del Cretácico inferior.

Los datos aquí reportados para las rocas de este intervalo indican que están sobremaduras en etapa de metagénesis. El tipo de kerógeno es inerte o no reactivo, por lo tanto su potencial de generación actual es casi nulo. Los trabajos de (Córdoba, F. *et al*, 2001 y García, D., *et. al*, 2001; en García *et al*, 2003) coinciden en afirmar que un intervalo estratigráfico localizado al tope de la Formación Paja y la base de la Formación Tablazo, constituyen junto con la fm. La Luna las más importantes rocas generadoras de petróleo en las cuencas del VMM y C.O. Las demás unidades (e.g. Rosablanca) poseen potenciales de generación más pobres y la variabilidad lateral de sus propiedades geoquímicas a través de la cuenca les confiere una importancia marginal. Lo anterior explicaría por qué existen algunos sectores en la cordillera oriental donde afloran las mismas formaciones (e.g mesa de San Gil y Barichara) y a pesar de exhibir niveles de madurez similares como en las zonas periféricas al depocentro (e.g Región de Vélez) no se han reportado manifestaciones de H.S ni a micro o gran escala. Aunque otra posibilidad sugiere la no formación de estructuras adecuadas para el emplazamiento de los H.S, no obstante se recomienda explorar más estas postulaciones.

En referencia a la madurez de estas rocas, diferentes estudios concluyen que hacia este sector estas se encuentran sobremaduras con valores de VRo entre 2-5% (García *et al*, 2003) existiendo así un agotamiento termal hacia el sur de la cuenca. Como también lo demuestran datos de reflectancia en H.S calculada del presente estudio (Raman y Tmax), entre 3,5 - 3,7% más localmente para la región de Vélez.

Datos de reflectancia en (Reyes *et al*, 2006) para “carbones” en forma de diques (fm. Tablazo) y antracitas (fm. Umir) localizadas el sector de Briceño y Otanche respectivamente, muestran valores de VRo entre 4 – 5 %, los cuales son consistente con la geometría del depocentro ya que hacia el sur de Vélez, los espesores son relativamente menores; no obstante reflejan altos valores de madurez, que podrían considerarse incluso como comienzos del metamorfismo. En (Mantilla *et al*, 2003) se reportan datos inéditos de reflectancia VRo en torno a 4% para el sector de Vélez. Asimismo en (Nolasco, 2004) se menciona la presencia de pirofilita neoformada asociada a un metamorfismo muy incipiente que se evidencia también por el desarrollo de clivajes pizarrosos; algunos de los datos de cristalinidad de la illita sugieren etapas de epizona para algunos sectores en el área de Vélez.

FIGURA 185: Espesores del Cretácico en la Cordillera Oriental en la zona de Velez.



Fuente. Mora *et al*, 2013; Nolasco, 2004; Gómez, 2011; Reyes *et al*, 2006. Modificado por los autores.

Un rasgo tectónico-estratigráfico predominante para la zona de estudio sur, son los grandes espesores que alcanza la secuencia cretácica, asociados a las zonas depocentrales (más profundas), desarrolladas durante el rift del Triásico Jurásico que configuró el paleorelieve sobre el cual ocurriría la depositación marina del Cretácico (Sarmiento, 2011) ; (Cediel *et al*, 2011). Esto se considera un factor clave en el grado de madurez alcanzado por los H.S del sur y norte. Esta configuración también se puede inferir a partir de los mapas paleogeográficos de (Sarmiento, 2011), en los cuales las facies más profundas desarrolladas en plataforma exterior coinciden con los rocas aflorantes en los municipios antes mencionados y los mayores espesores de la secuencia, también reportados para estas zonas.

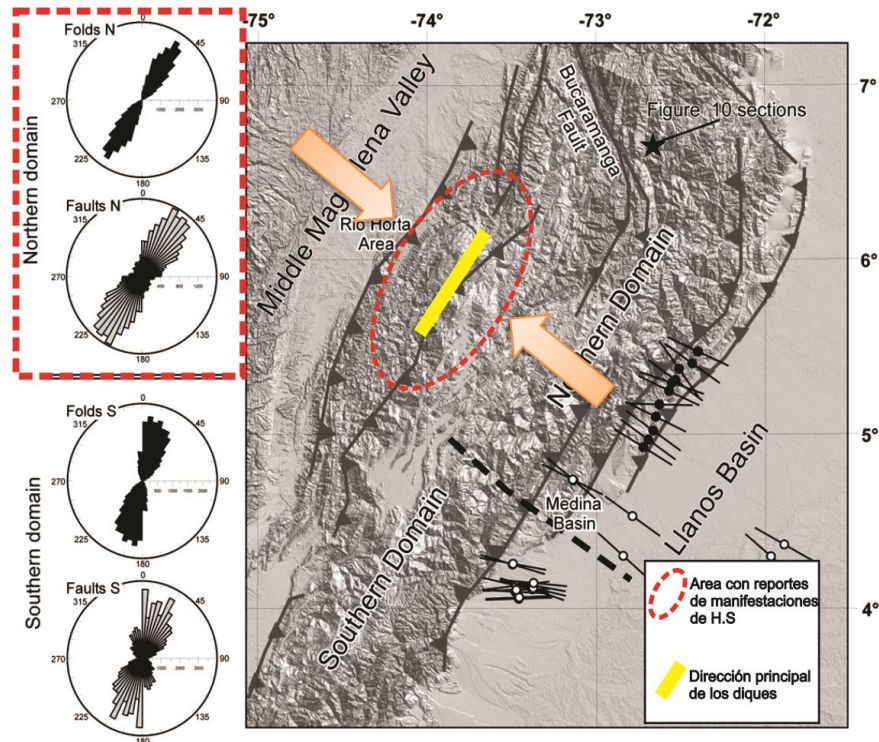
Aspectos Estructurales. En el sector sur, Mpo. de Vélez y zonas aledañas, los H.S se encuentran principalmente en forma de diques aunque algunas ocurrencias en brechas pueden ser recurrentes. Estas Inyecciones de hidrocarburo que migraron en un estado fluido penetraron las distintas rocas del Cretácico inferior de manera concordante y discordante. La mayoría de las manifestaciones indistintamente de la edad de la roca encajante se encuentran orientadas en la misma dirección (rumbo principal NE-SW) de las estructuras regionales (fallas inversas y pliegues) producidas durante el levantamiento e inversión tectónica de la C.O. Estas observaciones también fueron documentadas por (Mantilla *et al*, 2003) para la misma zona, donde además sugiere una asociación temporal entre estas estructuras y algunos tipos de clivaje tectónico presente en las mismas rocas. Para la zona del Gualilo (norte de Vélez) y en la vereda Paloblanco, también se reportan diques perpendiculares a la estratificación orientados hacia el NE en las formaciones Tablazo y Paja respectivamente, compuestos esencialmente de H.S. (Quintero y Wokittel, 1957); (Ingeominas, 1996).

En el presente estudio todos los afloramientos visitados correspondían a diques de mayor o menor escala, orientadas en dirección NE-SW a excepción de la mina

ubicada en el Mpo. de Chipatá donde la dirección era más N-S. En (Mantilla *et al*, 2003) se documentan claramente todas las observaciones de campo y en especial se destaca la presencia de dos fallas de cabalgamiento de bajo ángulo asociadas a una actividad hidrotermal intensa. Estas se plantean como canales favorables para el flujo de paleofluidos y fueron denominadas el Guamito y la Jabonera con una dirección NE-SW consistente con estructuras regionales. En relación a estas fallas se identificaron dos franjas de una intensa actividad de deformación penetrativa, evidenciada en el desarrollo de diferentes tipos de clivajes (foliaciones). Todos los datos rumbo señalan que estos clivajes fueron desarrollados durante las distintas etapas compresivas de la orogenia Andina, principalmente porque se encuentran orientados en la misma dirección que los pliegues de primer orden (NE-SW) y estructuras mayores (**FIGURA 186**), además de que se encuentran ampliamente distribuidos en rocas del Cretácico inferior. Todos los rasgos estructurales a escala mesoscópica reportados por (Mantilla *et al*, 2003) son consistentes con la evolución de la C.O y un tensor de esfuerzos principal NW-SE (**FIGURA 186**). Los datos estructurales reportados por (Maya *et al*, 2004) para los distintos sectores del cinturón esmeraldífero occidental en su mayoría son coherentes con lo anteriormente señalado.

Estas relaciones de paralelismo entre pliegues, fallas inversas, diques de H.S y foliaciones además de algunos sistemas de diaclasas, lleva a preguntarse sobre el carácter hereditario de los diques, teniendo en cuenta que fallas regionales como la Salina con dirección principal NE se consideran invertidas y su génesis se asocia a la evolución de la cuenca de rift en el Triásico-Jurásico.

FIGURA 186: Modelo digital de elevación donde se muestran los dos dominios de la C.O. Nótese la coherencia en la orientación de los diques (amarillo) con las estructuras regionales del dominio norte ver proyección estereográfica. Las flechas naranjas muestran el tensor regional de esfuerzos asociado al levantamiento de la C.O.



Fuente. Tesón *et al*, 2013. Modificado por los autores.

En aras de aportar a la resolución de la pregunta sobre estructuras heredadas, (Mora *et al*, 2013) presenta un trabajo de investigación relacionado con estructuras pre-folding (anteriores al levantamiento) formadas durante ciertos intervalos de temperatura, justo antes de que las secuencia Cretácica alcanzara su máximo enterramiento, para posteriormente ser exhumada. Mora *et al*, 2013 presenta evidencias estructurales contundentes para ambos flancos de la C.O, gracias a la combinación de datos de campo, termocronología y paleotemperaturas (VRo). Donde además del desarrollo de un clivaje tectónico también se identificaron sets de diaclasas formadas antes de que empezara el levantamiento de las estructuras

localizadas en ambos dominios (e.g Anticlinal de la Marina, Coscuez, Rioblanco, y Domo de Chingaza, entre otros). Gran parte de estas estructuras (clivajes, venas y diaclasas) tienen la misma orientación que las estructuras locales.

A pesar de algunas controversias las relaciones entre el clivaje y la estratificación proveen excelentes pistas de la posición relativa de un afloramiento con respecto a pliegues de escala regional debido a la íntima relación genética pliegue-clivaje (Van der Pluijm & Marshak, 2004).

Algunas de las conclusiones de Mora *et al*, 2013 apuntan a que los clivajes se formaron en un rango por encima de los 180°C (frente de clivaje superior) bajo condiciones de deformación compresiva muy lenta. Estas fabricas planares solo se desarrollan si la temperatura es lo suficientemente alta. Por el contrario, las diaclasas se forman a temperaturas superiores a los 160°C. Las anteriores estructuras mesoscópicas son características de pliegues por buckling y se identifican principalmente por su relaciones ortogonales con las superficies de estratificación, debido a que los bloques cabalgantes acumulan deformación interna antes de empezar a moverse a través de planos de fallas discretos. Parte de esta teoría se puede encontrar en los libros de (Fossen, 2010); (Van der Pluijm & Marshak, 2004), donde se documenta la existencia de clivajes antes del plegamiento propiamente dicho. Las relaciones entre clivajes y estratificación, son principalmente de perpendicularidad pero con la misma orientación de plano axial.

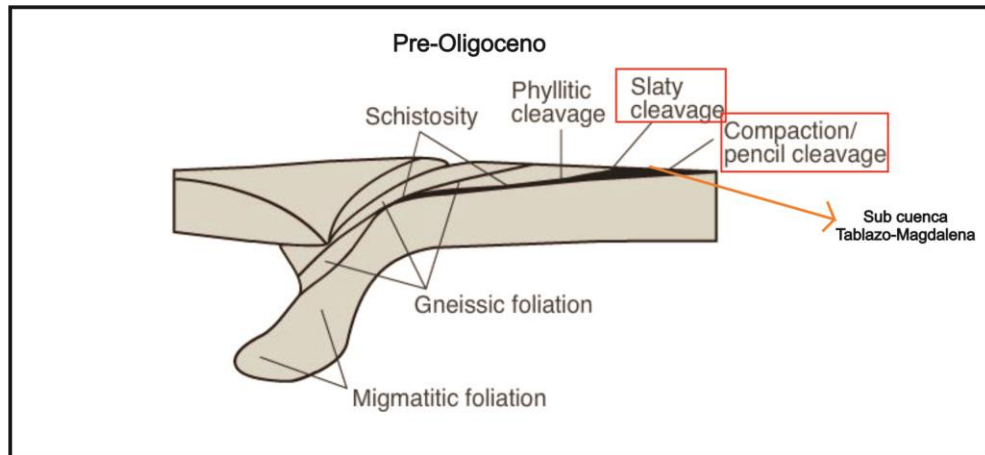
En el trabajo estructural realizado por (Sanchez *et al*, 2011) para el anticlinal de Monterralo en el piedemonte Llanero se demuestra que la perpendicularidad de las diaclasas con respecto a la estratificación sugiere una génesis temprana pre-plegamiento. Indicándose así que en fases pre-plegamiento también pueden existir estructuras permeables paralelas perpendiculares y oblicuas a los pliegues, dependiendo del nivel estructural, temperatura y reología de la roca.

Estas estructuras (clivaje y fracturas) varían de acuerdo a la competencia de la roca afectada, desarrollándose mucho mejor en litologías menos competentes (e. g shale, limolitas, arcillolitas); donde pueden llegar a ser muy penetrativas. Observaciones similares para el sector de Vélez, Bolívar y Guavatá fueron mencionadas por Mantilla et al, 2003 para foliaciones de la fm. Paja y Rosablanca.

De la misma manera que (Fossen, 2010), (Van der Pluijm & Marshak, 2004) indican que éste tipo de clivajes de bajo grado (pencil-slaty cleavage) es común en ambientes tectónicos de orógenos colisionales o márgenes convergentes especialmente en las regiones de foreland, en donde las condiciones metamórficas P-T que prevalecen son bajas. En estas regiones se muestra un estilo de deformación asociado al cinturón orogénico, en donde parte de la corteza superior es acortada por encima de detachments que involucran basamento. El acortamiento se reparte entre diferentes mecanismos entre los que destacan, las fallas de cabalgamiento, plegamiento y la formación de clivajes. Todos los anteriores mecanismos de deformación están geoméricamente relacionados porque todos ellos acomodan el mismo acortamiento regional.

Coincidentalmente, para edades pre-levantamiento de la C.O en las cuales se forman esas estructuras en la subcuenca Tablazo-Magdalena, la configuración tectónica es coherente con el modelo para el desarrollo de ese tipo de clivajes ver **FIGURA 187**.

FIGURA 187: Esquema representativo de un modelo de placas convergentes análogo a la situación tectónica de Colombia para el pre-oligoceno.

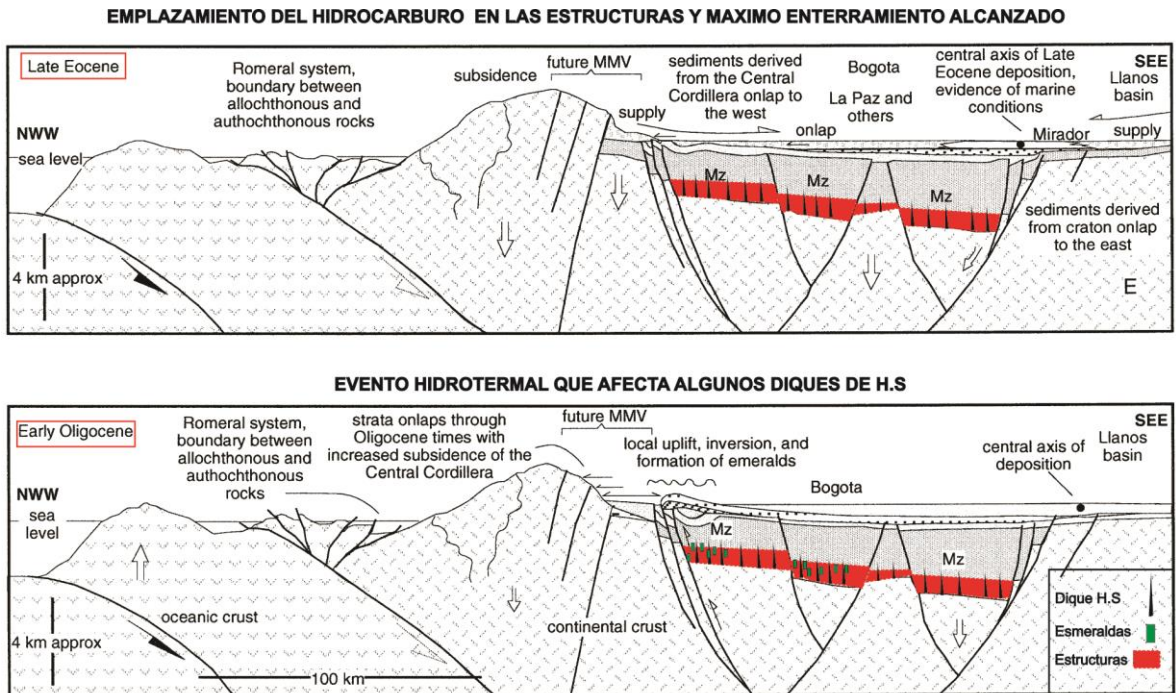


Fuente. Fossen, 2010. Modificado por los autores.

De esta manera todos los anteriores rasgos estructurales incluyendo los diques de H.S y venas mineralizadas (fracturas rellenas) son consistentes con el tensor de esfuerzos regional relacionado a la inversión tectónica de la C.O que actuó de manera discreta y con baja intensidad antes del levantamiento propiamente dicho, formando estructuras (clivajes y fracturas NE-SW) que dependían de la temperatura alcanzada por la roca. Al mismo tiempo, estas estructuras se encuentran asociadas a las inyecciones de hidrocarburo que muy probablemente aprovechó estas zonas de debilidad y menor presión para acumularse (**FIGURA 188**).

Las características litológicas impermeables del grupo calcáreo basal pudieron haber permitido la retención del hidrocarburo líquido generado, hasta que las estructuras fueron formadas y posteriormente rellenas cuando se alcanzaron las condiciones de temperatura óptimas. Mora *et al*, 2013 también sugiere de acuerdo a observaciones de campo que algunas fracturas aprovecharon la debilidad de las zonas de clivaje para propagarse o formarse.

FIGURA 188: Cuadro Esquemático evolutivo donde se muestra la formación de las estructuras que albergan los H.S.



Fuente. Villamil, 1999. Modificado por los autores.

Brechas Tectono-Hidrotermales. En la tesis de pregrado de Gómez, 2011 se propone una génesis para las brechas monomícticas de origen tectónico-hidrotermal de la región de Sucre, Santander (Región de estudio Sur), con base en análisis petrográficos y geoquímicos. Estas brechas tienen asociadas en la matriz fragmentos de H.S (pirobitumen) transportados y precipitados por fluidos de calcita-dolomita. Las brechas se presentan confinadas entre los estratos de la fm. Paja (concordantes) y sus clastos líticos son predominantemente de lodolita negra y gris.

Dos hipótesis propuestas para encajar la brechas en el modelo estructural de evolución de la C.O son en primera instancia derivadas del trabajo de Gómez, 2011. Cuando las rocas cretácicas alcanzan una transformación del kerógeno > 50 % durante el Cretácico inferior-Paleoceno estas empiezan a expulsar H.C de una

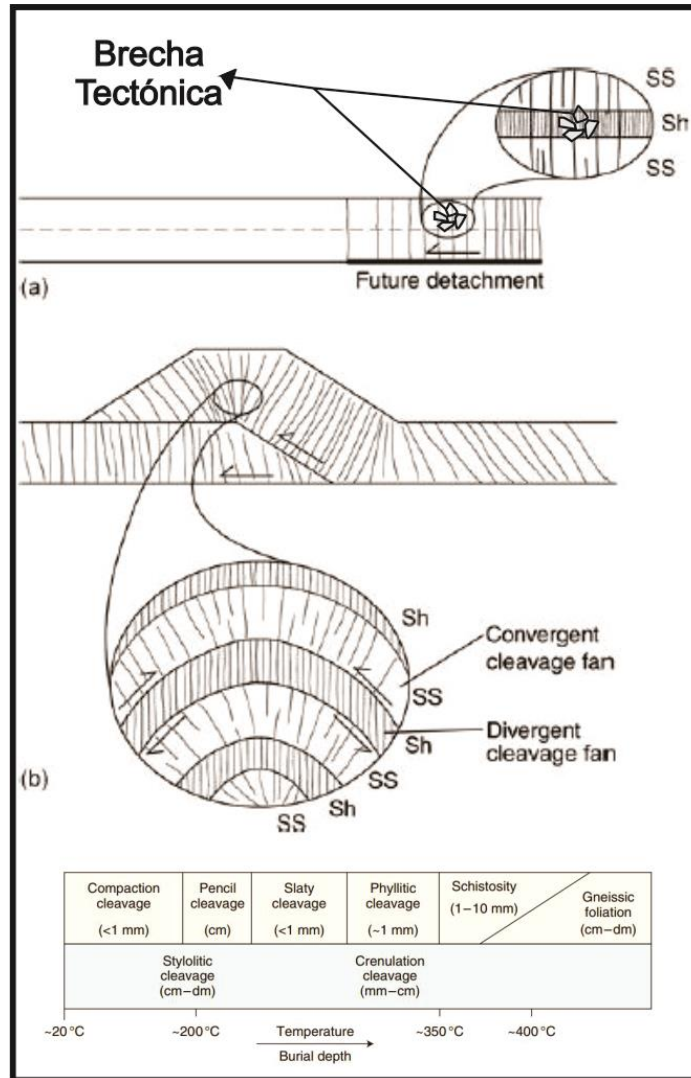
manera vigorosa causando una sobrepresión del fluido, debido a la baja permeabilidad de la secuencia compuesta esencialmente por litologías de grano muy fino y en gran parte la abundante acumulación de crudo García *et al*, 2003. Que finalmente logra brechificar las rocas en los intervalos más saturados al vencer la presión litostática. No obstante al estar sometida a presión de confinamiento de varios kilómetros, estas brechas tienen poco desplazamiento y desarrollan texturas de rompecabezas (jig saw fit) con clastos de una sola litología cementados por H.C pesado que posteriormente se solidifica debido al consecuente enterramiento de la secuencia y alcanza el pico de madurez a ($V_{Ro} > 3.0$). Esta sobrepresión fue incrementada por la conversión de parte del crudo a gas, aumentando así la presión total. El anterior fenómeno ocurrió en una edad en la que el crudo aun podía fluir y migrar. Posteriormente es importante resaltar que para el momento de la generación no existían trampas ni estructuras para almacenar o migrar el volumen de HC generado, por lo que muy poco escapa permaneciendo en la roca, hasta craquearse a gas y pirobitumen. Posteriormente a este evento y ya en la etapa de levantamiento de la C.O, se genera despresurización de las rocas y generación de fluidos hidrotermales, que afectan de nuevo estas brechas, removilizando todo el hidrocarburo sólido en fragmentos menores a 1 cm y constituyéndolos como la nueva matriz de la brecha, estos paleoflujos aportan una gran cantidad de cemento hidrotermal principalmente de calcita y algo de dolomita. Sin embargo el hecho de que las brechas sean concordantes con la estratificación sumado con el poco desplazamiento de los clastos no soporta mucho esta hipótesis, además de eso deberían tener un carácter mucho más regional de haberse formado así.

Generalmente el pirobitumen se encuentra asociado a la porosidad de la roca generadora o en los reservorios. En las ocurrencias alrededor del mundo son muy pocos los que reportan pirobitumenes en grandes diques como los que se ubican en la C.O y en el subsuelo del VMM (Márquez *et al*, 2013).

Un planteamiento mucho más coherente con la evolución de las brechas como lo sugiere Gómez, 2011 se asocia con fallas tipo decollement o de despegue que afectan la cobertera sedimentaria durante las primeras etapas de deformación interna (compresiva). Así, el movimiento horizontal bajo regímenes de esfuerzos con bajas tasas de deformación permite la brechificación tectónica de ciertas unidades concordante a la estratificación. Este tipo de fallas encaja dentro del modelo de formación de las demás estructuras pre-plegamiento (clivaje y fracturas) en un marco tectónico regional **FIGURA 189**. Por lo que podría asociarse a la misma edad de formación y emplazamiento de los diques, que se propone anterior al levantamiento de la C.O. Esta deformación interna ocurre mientras la cuenca cretácica aun continua subsidiendo, hasta alcanzar su máximo enterramiento, que queda registrado en los H.S de las brechas y rocas. Posterior a esto ocurre el evento hidrotermal generalizado para la C.O íntimamente ligado con las esmeraldas del cinturón occidental.

En la estación JM-10 del presente estudio, vereda el Caciquito del municipio de Guavatá, se identificó una inyección de H.S paralela a la estratificación de black shales de la formación Paja afectada por un evento hidrotermal que brechifica el dique. Siguiendo los lineamientos estructurales anteriores, este tipo de inyecciones estaría asociada igualmente a etapas previas al plegamiento y exhumación por incipientes mecanismos de flexural slip y sugeriría además un régimen de sobrepresión para los hidrocarburos en el momento de su emplazamiento. Es así como una combinación de tectónica compresiva incipiente con una alta presión de fluidos permite inyectar H.S no solo perpendicularmente sino entre las capas. No obstante cabe destacar que esas ocurrencias son menos frecuentes.

FIGURA 189: Modelo Esquemático sobre la formación de foliaciones y brechas. Además se muestra un cuadro comparativo entre las principales foliaciones y su temperatura.



Fuente. Fossen, 2010; Van der Pluijm & Marshak, 2004. Modificado por los autores.

Para ampliar la información sobre los aspectos estructurales locales y regionales se recomienda ir a las secciones (Marco geológico local y regional del presente proyecto (5.1 y 5.2)).

Madurez Termal de la región de Vélez – Bolívar. A continuación se presenta una estimación de la paleotemperatura a través de la ecuación propuesta por Barker and Pawlewicz (1994) a partir de los datos de Tmax y Raman (reflectancia calculada) con el objetivo de calcular las máximas temperaturas alcanzadas para este intervalo (cretácico inferior) en el sector y corroborar los datos antes mencionados. $T_{\text{peak Burial}} = \text{Ln} ((V_{\text{Ro}})+1,68)/0,0124$

La diferencia entre las temperaturas calculada para cada uno de los parámetros de madurez (Raman y Tmax) difieren en más o menos 10°C por lo cual una temperatura promedio se considera más apropiada. La paleotemperatura promedio calculada es igual a 238°C con base en la madurez termal registrada por los H.S de la zona. Este valor parece coherente con los reportes anteriores, especialmente con los de Mora *et al*, 2013 donde se evidencia que las rocas anteriores al Barremiano alcanzaron temperaturas por encima de los 200°C. La anterior temperatura máxima también permite evidenciar que las rocas asociadas alcanzaron etapas finales de la metagénesis, muy cercana al límite del metamorfismo lo que es consistente con el desarrollo de foliaciones, illitas en epizona, y el reporte de pirofilita. Finalmente se puede concluir que las rocas aflorantes en el sector de Vélez alcanzaron las condiciones de temperatura apropiada para formar las estructuras en las cuales se encuentran hospedados los H.S, previo levantamiento de la C.O.

Durante la formación y evolución de un pliegue también se pueden formar estructuras (diacclasas sin-plegamiento) con orientaciones similares al plano axial. No obstante para el caso particular de las inyecciones de H.S en el área, el emplazamiento y edad de las estructuras no podría ser posterior al máximo enterramiento de las rocas, ya que esto no explicaría por qué lo H.S de la región registran tan alto grado de madurez, demostrado consistentemente con datos de VRo y parámetros geoquímicos en rocas e hidrocarburos solidos obtenidos en múltiples investigaciones incluyendo la presente investigación.

TABLA 39: Temperaturas máximas de enterramiento calculadas a partir de parámetros Raman y T_{máx}.

Sector	Formación	Muestra	T _{max}	V _{Ro} Calculado	T Peak Burial	Reflectancia Raman	T Peak Burial
La Cuba	Tablazo	JM-03-01	610	3,82	244	3,36	233
Chipatá	Tablazo	JM-21-01	609	3,80	243	3,32	232
Velez	Paja	JM-08-01	610	3,82	244	3,38	234
Velez	Paja	JM-05-01	608	3,78	243	3,36	233
Velez	Paja	JM-06-01	608	3,78	243	3,35	233
Velez	Paja	JM-06-03	608	3,78	243	3,35	233

Algunos valores de la temperatura de homogenización en inclusiones fluidas de las brechas de Sucre varían entre 240-290°C, lo cual es consistente con los datos derivados de la **TABLA 39**. Sugiriendo además que estos fluidos ricos en carbonatos provenían de niveles estructurales más profundos en la cuenca. Los tipos de foliaciones (clivajes) identificadas en el sector de Vélez (pencil y slaty), según la **FIGURA 189** son coherentes con los rangos temperaturas aquí presentados. Valores de temperatura de los fluidos hidrotermales asociados a la precipitación de esmeraldas varían de 290 - 360°C mucho mayores que los reportados por Gómez, 2011, ubicados en las zonas más profundas de la paleocuenca cretácica (Maya *et al*, 2004).

Conclusiones del Modelado Geoquímico 1D para la zona sur.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se muestra en primer lugar que las rocas del GCB se encuentran en la actualidad con valores de madurez V_{Ro} = 2,5 en el tope y 3,0 en la base de Tablazo; la fm. Paja va desde 3,0 hasta 3,9% en la base y Rosablanca alcanzó rangos hasta 4,3 %. Según los trabajos de García *et al*, 2003 la parte superior de Paja y algunos niveles basales de Tablazo se consideran como los más prospectivos en términos de sus parámetros geoquímicos; es así como para la presente investigación se adopta este intervalo estratigráfico como la probable

fuentes de hidrocarburos para los diques de la zona sur. Además teniendo en cuenta el principio de proximidad de la migración de los H.S con respecto a la roca fuente y a que estas dos formaciones en especial la fm Paja son las que más poseen este tipo de manifestaciones. Se ha escogido como el intervalo probable que generó los H.S del sector de Vélez - Bolívar, C.O.

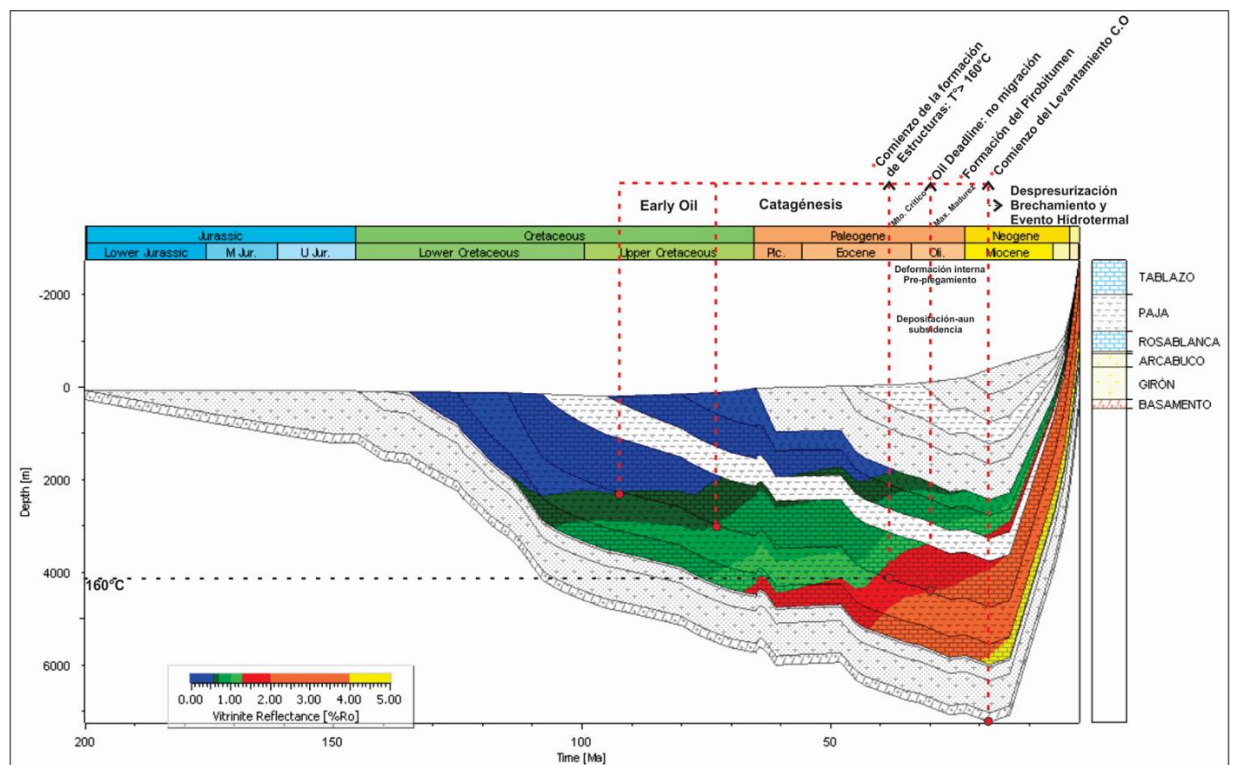
Génesis propuesta para los H.S de la zona sur

Las rocas del GCB fueron depositadas y poco a poco enterradas en el mar Cretácico, allí las transformaciones de la materia orgánica permitieron que el intervalo de interés Paja Tablazo comenzara a generar aproximadamente a los 92 M.a en el Cretácico Superior cuando entra en la ventana de generación temprana 0.6-0.7 VRo. Posteriormente a los 70-75 Ma (Cretácico Superior), este nivel alcanza la tasa de transformación suficiente > 50% del kerógeno, en la cual se considera que puede existir una migración discreta significativa. El momento crítico de acuerdo a los planteamientos de Mora *et al*, 2013 y según la temperatura de formación de las estructuras > 160 °C. Esta se alcanza en el modelo a los 43 M.a Eoceno Medio, lo cual es consistente, ya que sucede antes de comenzar el levantamiento de la C.O. Para este momento el crudo que ya se había empezado a generar aún se preserva (probablemente porque no existían vías de migración y debido a que la secuencia es bastante impermeable).

El gran volumen de generación calculado para este momento. Aproximadamente de 117 Millones de barriles, pudo generar una sobrepresión que sumado a las zonas de debilidad en las estructuras, propició el emplazamiento en un sistema cerrado; en el cual la misma sobrepresión del HC permitió ensanchar las diaclasas hasta formar inyecciones en forma de diques con espesores hasta de más de 2 m. Lo anterior corresponde a un evento generalizado y de amplia extensión como se ha documentado con anterioridad. Después de que el hidrocarburo se emplaza y las estructuras continúan formándose y creciendo, la cuenca continua enterrándose ya

que la depositación de formaciones cenozoicas aun no cesaba. En el Eoceno superior ocurre la génesis de las esmeraldas para el flanco occidental de la C.O. Este evento podría ser el responsable de las múltiples brechas con H.S que se encuentran en la zona. El intervalo Paja Tablazo alcanza su máximo enterramiento cercano a los 25 M.a en el Oligoceno, justo antes de que comience el levantamiento generalizado de la C.O. A estas temperaturas máximas el hidrocarburo muy pesado es craqueado a gas y como resultado queda un residuo de pirobitumen el cual se encuentra aflorando hoy en día en la zona de estudio. Las máximas temperaturas alcanzadas 240°C del modelo 1D para el intervalo son consistentes con los datos calculados por Raman y Tmax. Dándole así mayor fiabilidad a las interpretaciones derivadas del mismo.

FIGURA 190: Modelo geoquímico 1D que muestra la madurez en VRo, con lo eventos más importantes relacionados al origen de los H.S de la zona sur.



El modelo geoquímico 1D interpretado, resume los eventos más importantes relacionados con la génesis de los H.S de la zona sur. Para esto se tomó en cuenta el intervalo Paja-Tablazo. Allí se muestra que este empieza a generar a principios del Cretácico superior, además el comienzo de las estructuras que serán rellenadas empieza hacia finales del Eoceno cuando estos horizontes alcanzan temperaturas mayores a 160°C favorables para su formación. Posterior a ese evento se da el oil deadline (fin del petróleo líquido) alrededor del oligoceno, este punto es de gran importancia ya que cuando el hidrocarburo generado supera un $R_o > 2.0$ este empieza a craquearse a gas y pirobitumen; es decir no existe migración en estado fluido a ese nivel de madurez. Por lo tanto el comienzo de formación de las estructuras y el oil deadline se consideran los límites del momento crítico, esto significa que en este intervalo temporal del Eoceno tardío y Oligoceno, se da el emplazamiento de los diques. Posterior a este evento la secuencia cretácica y Cenozoica continua enterrándose hasta alcanzar niveles con temperaturas $> 200^\circ\text{C}$, en las cuales los diques se convierten en pirobitumen, hasta que empieza el levantamiento generalizado de la C.O a principios del Mioceno. Asociado a este levantamiento se dan una serie de eventos hidrotermales en la C.O.

Zona Centro y Norte

La principal roca generadora para esta zona es la formación la Luna y de acuerdo a las observaciones de campo especialmente a las encontradas en la Q. la Sorda y Aguablanca donde se observa que la roca ha generado hidrocarburo e incluso aún se exhiben diminutas generaciones en forma de bitumen sólido dentro de la roca, permiten sugerirla como la probable roca fuente de los H.S de la zona. La formación la Luna además se considera una roca madre probada y con un gran potencial de generación. Casos similares de rocas prolíficas se han reportado para la cuenca Uinta en USA, donde rocas fuente con un gran potencial tiende a generar vigorosamente grandes cantidades de hidrocarburo en etapas muy tempranas (early oil = 0,6 - 0,7). Estos hidrocarburos tienen la particularidad de que son muy

viscosos (pesados) es decir que contienen una fracción significativa de asfaltenos. Por lo tanto su transformación a H.S no requiere tanta temperatura y sucede principalmente por mecanismos someros como el waterwashing y la biodegradación.

Los diques para estas zonas se han reportado encajando principalmente la formación la Luna y rocas Cenozoicas como: Lisama, Esmeralda, Mugrosa y Colorado. En el trabajo de campo realizado se pudo constatar que los diques se encuentran rellenando espacios pre-existentes y no rompieron la roca caja por una presión excesiva. Asimismo, un rasgo estructural importante para la región es la falla la Tigra, la cual se considera un canal de flujo principal para los rezumaderos actuales y debido a su cercanía con los diques muy probablemente podría estar asociada. No obstante de acuerdo con los datos estructurales recopilados una temporalidad de las estructuras es difícil de sustentar por lo cual estos podrían ser tanto estructuras pre- como post-plegamiento; de cualquier forma, pudieron existir varias fases de relleno de diques, complicando aún más su cronología de eventos.

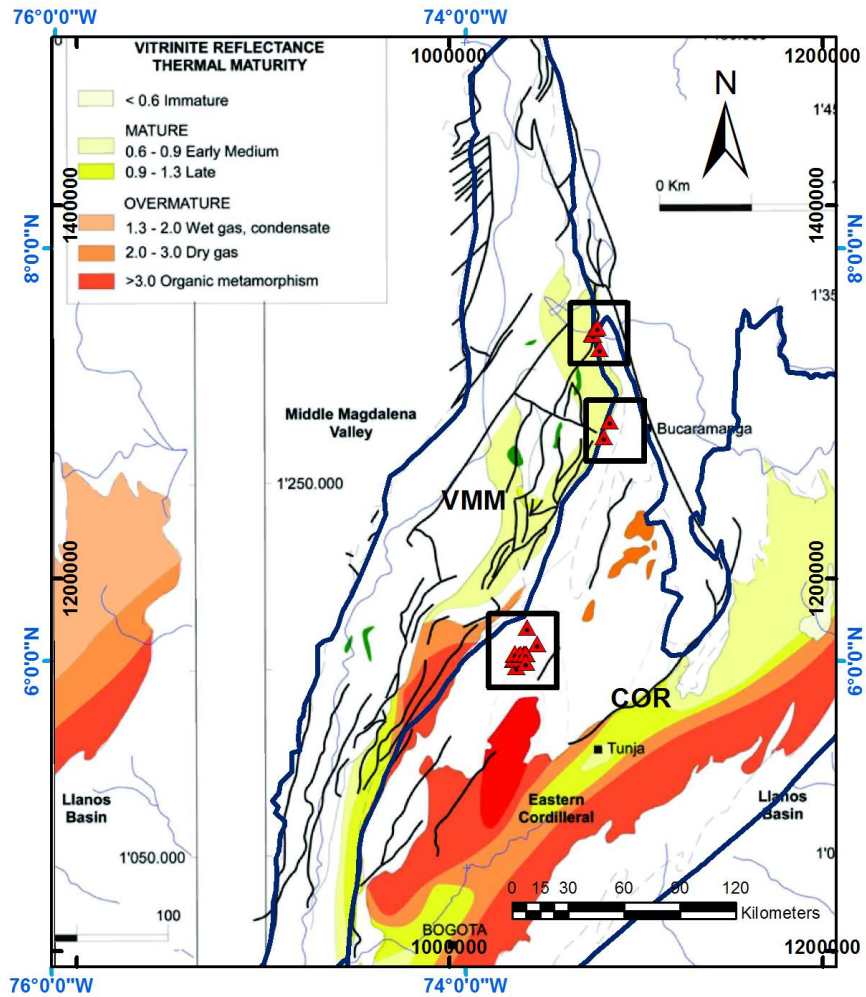
TABLA 40: Parámetros de madurez calculados a partir de algunas técnicas de análisis para la zona norte.

Sector	Formación	Muestra	Tmax	VRo Calculado	T Peak Burial	Reflectancia Raman	T Peak Burial
Vda. Esperanza	Esmeralda	JM-28-01-02	437	0,71	107	0,23	18
La Tigra	Lisama/Esmeralda	JM-26-01	442	0,80	117	0,89	126
La Tigra	Luna	JM-27-01-02	445	0,85	122	1,23	152
La Tigra	Lisama/Esmeralda	JM-26-03	444	0,83	121	0,73	110

En la **TABLA 40**, se pueden apreciar los parámetros calculados en términos de la VRo y T° máxima de enterramiento para los H.S identificados en la zona norte. Estos valores se muestran consistentes con los reportados en el modelo geoquímico y con lo que se conoce para la fm. la Luna en el sector **FIGURA 191**. Los datos de Ro

ubican el sector en la ventana de generación (catagénesis). De esta manera también se prueba la gran utilidad de los H.S como paleotermómetros ya que estos reflejan la evolución progresiva de la temperatura y estos datos parecen ser consistentes con lo ampliamente publicado para esta zona.

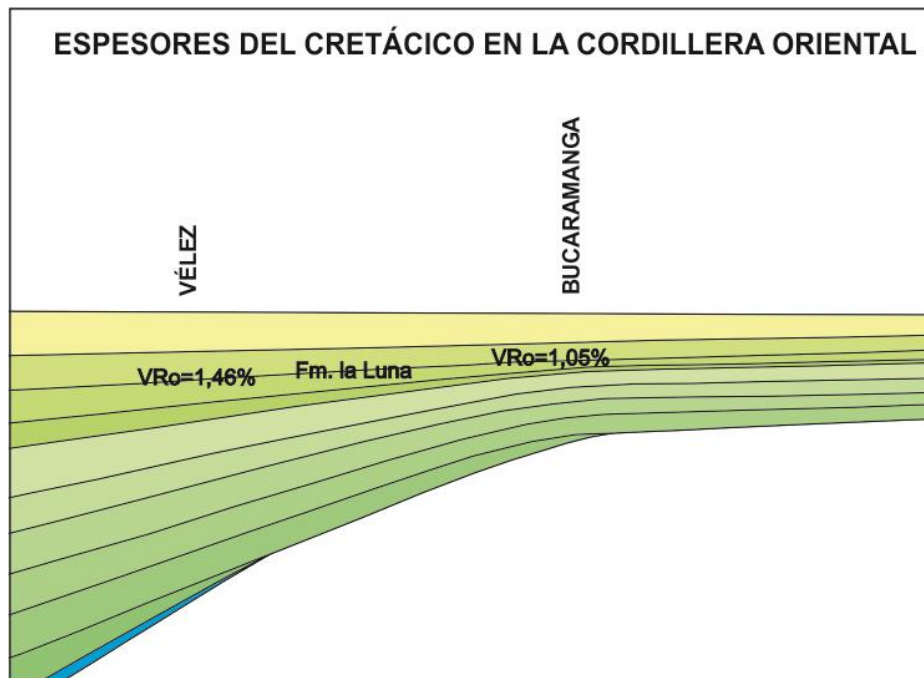
FIGURA 191: Mapa de madurez termal para la formación la Luna en la C.O y VMM.



Fuente. García *et al*, 2003. Modificado por los autores.

La importancia de la configuración de la paleocuenca, desarrollada durante la etapa extensional en el Triásico - Jurásico en términos de madurez termal se puede observar en la **FIGURA 192**, donde por ejemplo para la formación la Luna en el sector norte de estudio se tiene una madurez promedio de $V_{Ro}=1,05\%$, mientras que hacia la zona sur sector de Vélez, la madurez de esta alcanza casi el $V_{Ro}=1,5\%$. Esto demuestra que la depositación de sedimentos en zona depocentrales no solo genera un mayor espesor, sino una mayor carga litostática por ende mayor subsidencia y consecuentemente la materia orgánica allí será de más alto rango termal, como se evidencia en los pirobitúmenes (impsonitas) en Vélez - Bolívar y en el sector esmeraldífero de Muzo, Peñas Blancas, etc.

FIGURA 192: Espesores del cretácico en la C.O para el sector de Bucaramanga.

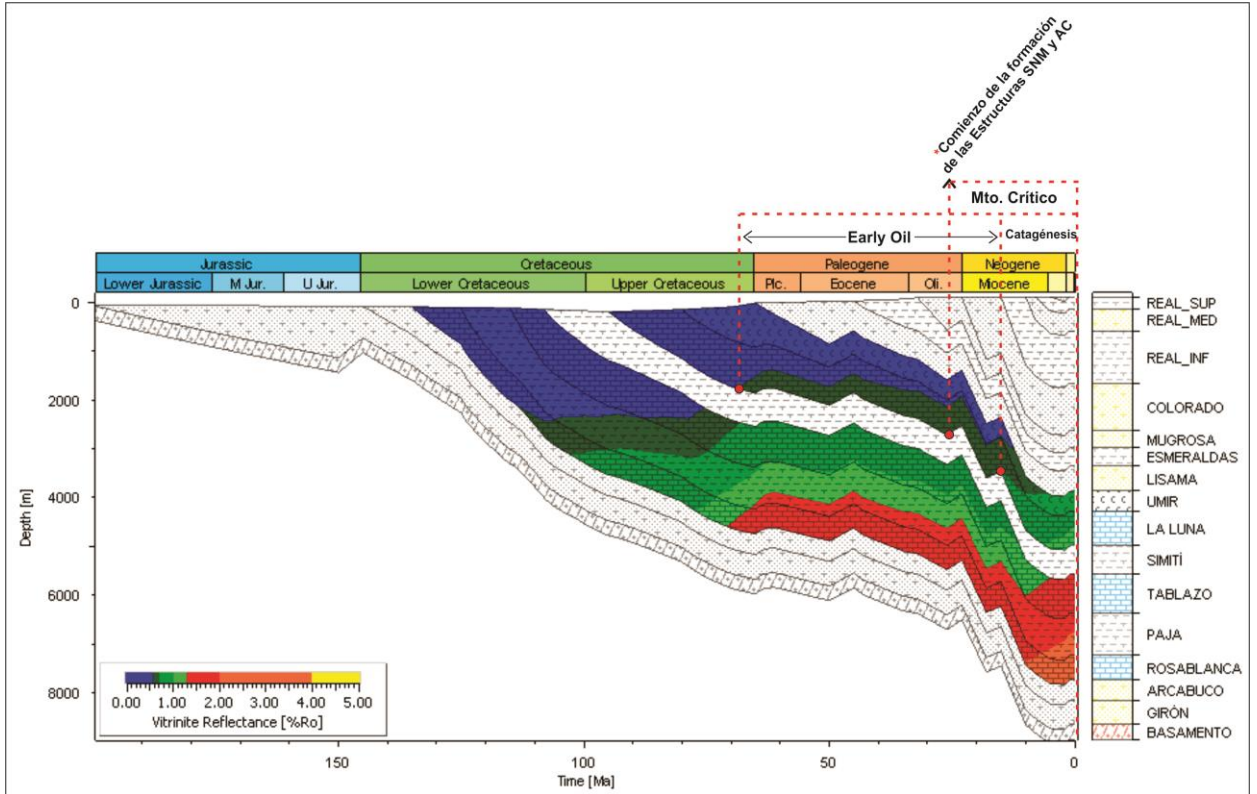


Conclusiones del Modelado Geoquímico 1D para la zona norte

En el modelo geoquímico 1D se observa claramente que la formación la Luna para el sector de estudio empezó la generación desde el Cretácico Superior y se ha mantenido desde entonces en esa ventana. Teniendo en cuenta lo anterior y que para este sector no se considera que el momento crítico de las estructuras se encuentre asociado a la temperatura como en el caso sur, se plantean las siguientes hipótesis.

El emplazamiento pudo haber ocurrido durante el levantamiento más generalizado de la C.O y que se relaciona con la evolución de estructuras regionales adyacentes como el Sinclinal de Nuevo Mundo y Anticlinal de los Cobardes cuyo comienzo se propone en el Oligoceno Tardío (Sarmiento, 2011). Lo anterior nos permite sugerir esta edad como el tiempo crítico para las estructuras. En ese momento (Oligoceno tardío) la formación la Luna aún se encontraba en la ventana más temprana de generación con una transformación del kerógeno > 50% hacia sus miembros inferiores, suficiente como para generar una migración y acumulación importante. Antes y durante el levantamiento de las estructuras locales (e.g. A. Cobardes) pudieron ocurrir muchos más emplazamientos debido a que la formación de estructuras no cesaba ya que la C.O continuaba su exhumación. La madurez termal actual que indica el modelo es correlacionable con los datos obtenidos para las rocas como para los H.S y sugiere igualmente que posterior al emplazamiento y relleno de estas estructuras no ha existido una alteración termal significativa. Es decir la cuenca no ha sufrido enterramientos significativos a lo largo de su historia de evolución geológica.

FIGURA 193: Modelo geoquímico 1D que muestra la madurez alcanzada a través del tiempo, donde además se señalan los eventos más importantes relacionados con la génesis de los H.S de la zona centro y norte.



El anterior modelo geoquímico 1D **FIGURA 193**, muestra la evolución de la secuencia cretácica y cenozoica en el sector norte, a partir de un pseudopozo. Allí se determinó que la formación la Luna intervalo de interés para esta zona empezó a generar a finales del Cretácico superior y su generación continúa hasta hoy en día. Esta fm. no ha alcanzado una madurez > 2.0 VRo, por lo que aun generado hidrocarburo líquido que puede migrar. El comienzo del momento crítico en la formación de los diques se asocia con el levantamiento de las estructuras más locales pertenecientes al VMM y C.O: Sinclinal de Nuevo Mundo y Anticlinal de los Cobardes respectivamente, en el Oligoceno tardío. Este momento crítico continúa hasta hoy en día ya que la C.O aún sigue exhumándose y formando estructuras

mientras la Luna sigue generando principalmente oil. Por lo anterior se espera que existan diferentes fases de emplazamiento.

Conclusiones generales sobre el origen de los H.S

A manera de conclusión se puede decir que estas dos variedades de H.S se encuentran ligadas a la evolución tectónica de la C.O y el VMM. Tratándose de estructuras pre-plegamiento para el sur y pre o sin-plegamiento en la zona norte. A pesar de estar dentro del mismo contexto evolutivo un factor determinante en sus diferencias termales tiene que ver con las zonas depocentrales desarrolladas durante el Jurásico-Cretácico y con la posición estratigráfica de la roca fuente (profundidad). Es así como mientras en la zona sur las rocas del GCB se encontraban generando y con una madurez de 1.7 %VRo para el momento crítico (Eoceno Medio-Tardío), a la misma edad en el sector norte de la cuenca la fm. la Luna se encontraba en la generación temprana 0.6-0.7 %VRo. Posteriormente ocurre el evento tectónico compresivo que las emplaza en las estructuras (casi coetáneas), pero a diferencia de los H.S del norte, los del sur continúan enterrándose hasta alcanzar temperaturas >240°C.

FIGURA 194: Carta de eventos asociados a la génesis de los H.S hospedados en rocas cretácicas y cenozoicas en el límite de las cuencas del Valle Medio del Magdalena y Cordillera Oriental.

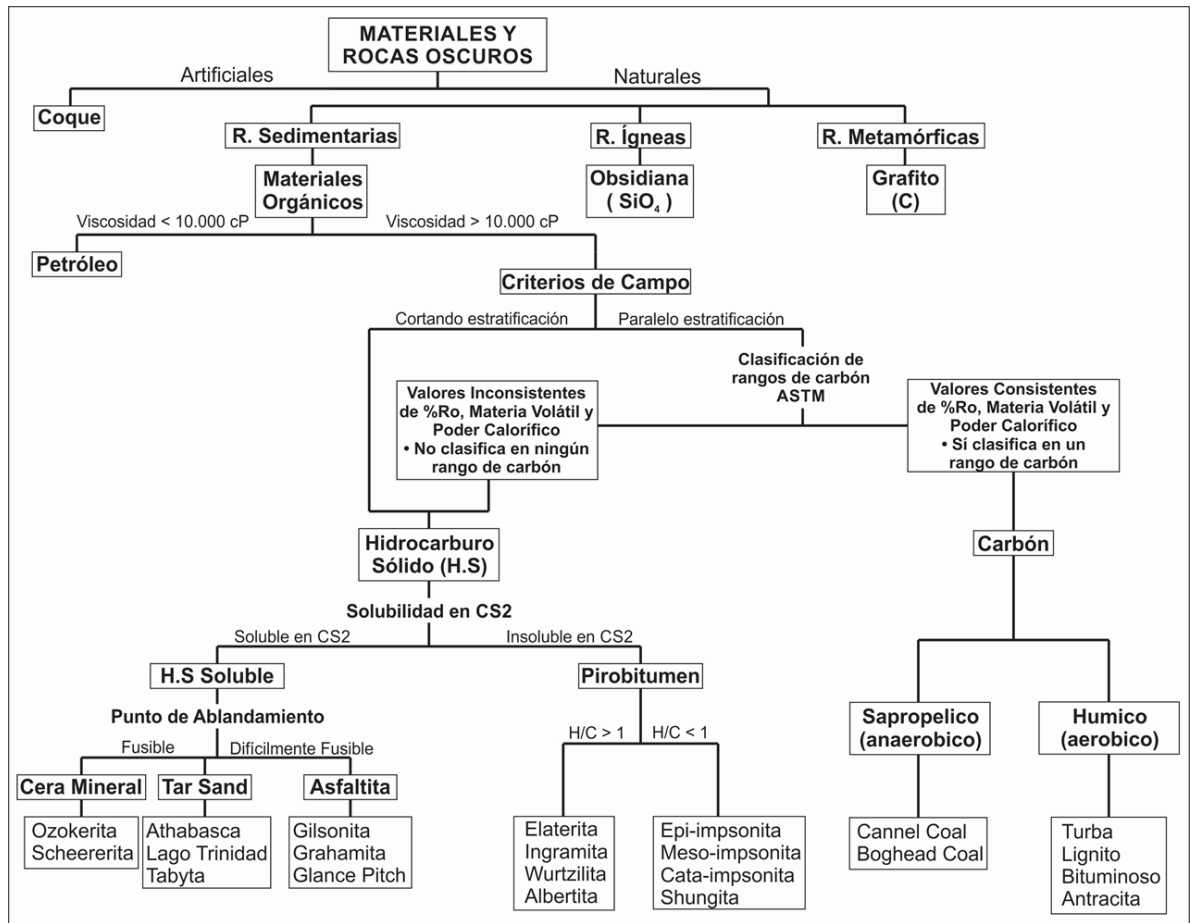
ZONA SUR	Cretácico	Paleogene			Neogene
	Upper Cretaceous	Pli.	Eocene	Oli.	Miocene
Migración					
Generación(aceite)					
Comienzo del Levantamiento C.O					
Comienzo formación estructuras					
Evento Hidrotermal y brechificación					
ZONA NORTE-CENTRO					
Migración					
Generación(aceite)					
Comienzo del Levantamiento C.O					
Comienzo formación estructuras (SNM y A. Cobardes)					

5.7 METODOLOGÍA PRÁCTICA PARA LA IDENTIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS SÓLIDOS

Con base en las diferentes técnicas realizadas y escogiendo entre ellas las más pertinentes se propone una metodología práctica y sencilla para la identificación de los H.S comparado con otros materiales de aspecto similar **FIGURA 195**.

Partiendo de materiales masivos y de color negro, podemos encontrar los de origen artificial como el coque metalúrgico y los naturales que se encuentran asociados a los distintos tipos de rocas. La distinción entre estos se hace principalmente por el contexto en el que se encuentran (forma en que se presenta, cantidad, situación geológica, etc.); además que el coque es un material muy poroso y de aspecto menos masivo.

FIGURA 195: Metodología propuesta para la identificación y clasificación de Hidrocarburos Sólidos con base en las técnicas de análisis realizadas.



Dentro de los materiales de origen natural podemos encontrar el grafito asociado esencialmente a rocas metamórficas; este presenta un aspecto similar con algunas variedades de H.S, pero se puede diferenciar una vez más por el contexto geológico, el tipo de roca, la forma en que se presenta y algunas propiedades que caracterizan al grafito como su grado de ordenamiento estructural medido por DRX y Raman. En las rocas ígneas también podemos encontrar un material bastante similar, el cual se conoce como vidrio volcánico u obsidiana. Como en los casos anteriores el contexto geológico, dictaminado por los tipos de roca juega un papel importante en la diferenciación. No obstante análisis químicos y de composición

podrían dar luz sobre diferencias muy marcadas, ya que la obsidiana es casi cien por ciento sílice amorfa.

Finalmente dentro de las rocas sedimentarias encontramos diferentes sólidos orgánicos principalmente materia orgánica dispersa en rocas de grano muy fino. Aquí se encuentran también los H.S, que se diferencian de materiales parentales (crudo, bitumen, nafta) a partir de la viscosidad, encontrándose estos con viscosidades menores a 10.000 cP, dentro de esta clasificación entran la mayoría de los hidrocarburos desde gas, livianos y condensados hasta crudos extrapesados. Entre los mayores a esa viscosidad se encuentran los H.S, asfalto, ceras y arenas bituminosas.

Existe un material igualmente sólido orgánico con el cual tiende a confundirse frecuentemente, este es el carbón natural y que se encuentra comúnmente en las cuencas sedimentarias. Con todos sus rangos los H.S comparten características a fin, incluyendo color, brillo, densidad, raya etc. Para una mayor ampliación de estas diferencias se puede ver la sección (6.1.5). Los criterios más básicos y no menos importantes que permiten diferenciar un carbón de un H.S son los de campo y se pueden ver en la **TABLA 41**. Cabe aclarar que ningún criterio por sí solo es del todo concluyente y por lo tanto se requiere de varios que puedan dar soporte en la determinación. En color azul se encuentran los criterios más disimiles y en amarillo las que son no permiten discernir claramente entre los dos. Dentro de los criterios el que se considera más importante es la relación de estratificación con la roca encajante, ya que los carbones por lo general se encuentran siempre concordantes con las capas mientras que los H.S se encuentran cortando la estratificación en forma de diques. No obstante existen algunos contextos de emplazamiento en el cual los H.S pueden originarse concordante con las capas; por lo cual se sugiere en este punto la realización de un ensayo fisicoquímico.

TABLA 41: Criterios de campo para la identificación de hidrocarburos sólidos.

CRITERIO		HIDROCARBURO SÓLIDO	CARBÓN	
DIFERENTES	CAMPO	GEOMETRIA	Prismática, en bolsones, diques, estructuras de inyección	más o menos Tabulares
		ESPESOR	Se acuñan (variable)	más o menos Constante
		BANDEAMIENTO	No	Sí (muy característico); Litotipos
		FÓSILES	No	Son comunes (hojas)
		MACERALES	Es un maceral (Secundario) en si mismo	Vitrinitas, liptinitas e inertinitas (litotipos)
		EDAD	Desde el precámbrico o antes	A partir del Devonico
		AMBIENTE	Variados	Generalmente Transicionales Costeros
		GÉNESIS	Alóctono	Autóctono
	RELACIÓN CON LAS CAPAS	Concordante o discordante	Concordante	
	LAB.	PUNTO DE ABLANDAMIENTO	Variable (depende del tipo de H.S) madurez térmica	Por lo general no tienen
	V, Ni y S	Altos Contenidos	Por lo general son bajos	
SIMILARES	CAMPO	COLOR, RAYA, BRILLO, DUREZA Y FRACTURA	Similares con algunas variedades del carbón (No bandeamiento de litotipos)	Similares a los H.S
	LAB.	SOLUBILIDAD Y DENSIDAD	Variable/densidades dependen del rango	Insolubles a poco solubles/ densidad depende del rango
		HUMEDAD Y CENIZA	Variable aunque generalmente muy	Variable; aunque generalmente altos
		TOC	Variable; 60-100%	Variable; hasta 90%

Al intentar clasificar un H.S dentro de uno de los rangos del carbón a través de análisis próximos completos, estos se muestran inconsistentes es decir una clasificación por rango es posible (ver **FIGURA 104**). Los dos parámetros que más varían entre sí son el poder calorífico y la materia volátil. Para una variedad tipo asfaltita del presente estudio la M.V está en el rango de una turba, mientras su P.C supera ampliamente los valores máximos para un carbón antracítico. En el caso de muestras de H.S de mayor rango como las impsionitas del sur, estas muestran la M.V de una antracita y el poder calorífico de un carbón sub-bituminoso.

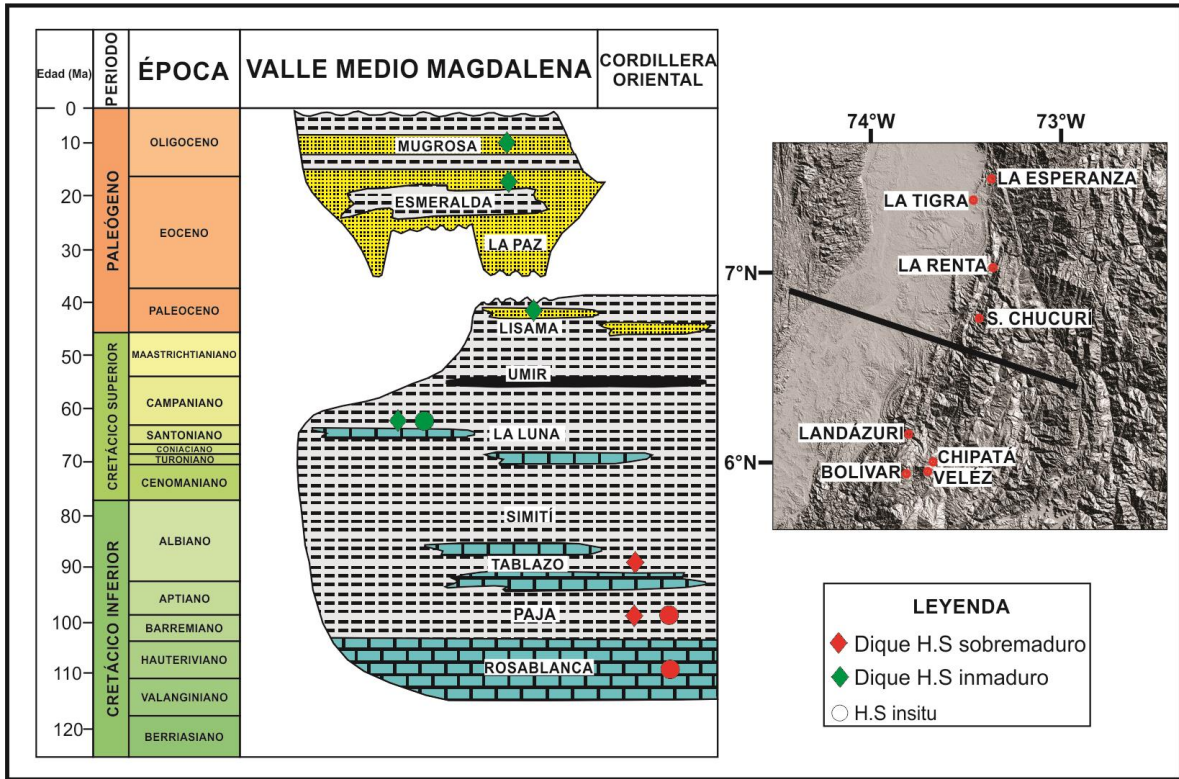
Dentro del grupo de los H.S las clasificaciones para determinar la variedad proceden según la literatura en primera instancia usando una prueba de solubilidad en CS₂, para separar entre los solubles e insolubles (pirobitúmenes). Dentro del grupo soluble un ensayo de punto de ablandamiento permite identificar el grupo de las asfaltitas pues estas se ablandan a mayor temperatura > 120°C. Para el grupo insoluble un análisis elemental (último) y según la relación H/C se puede determinar el grupo de las imponitas o el de la albertita - wurtzulita.

De esta manera se considera la aplicación de esta técnica junto con la clasificación por rango de carbón como un criterio de laboratorio importante en la identificación de un H.S. Mientras que los criterios de campo son más preliminares pero también ayuda a dar luz sobre el tipo de material.

* **Sistemas Petrolíferos**

De acuerdo a los análisis e interpretación realizada sobre la madurez termal y su situación geológica se observa claramente la existencia de dos rocas fuente con un gran potencial **FIGURA 196**, la ya probada formación la Luna aun activa en el VMM y que se evidencia por los diques de H.S inmaduro variedad asfaltita. En la zona de la C.O estos diques no han sido identificados. La otra roca fuente aun no probada es el GCB (grupo calcáreo basal), en especial las formaciones Paja y Tablazo, quienes evidencian la generación de crudo en una amplia distribución de diques de H.S de alto rango variedad imponita. Esta sucesión del cretácico inferior se encuentra en parte activa en el VMM. Existen algunos reportes en la fm Tablazo para la cuenca del VMM que reporten diques de 1 pie de espesor de imponita (Márquez et al, 2013). Sin duda alguna el presente trabajo muestra evidencia clara sobre el potencial generador principalmente para Oil de estas rocas.

FIGURA 196: Cronoestratigrafía del VMM y C.O con manifestaciones de H.S.



Fuente. Cooper et al, 1995. Modificado por los autores.

*** Implicaciones Como Paleotermómetro**

Los H.S se consideran un buen indicador de paleotemperaturas, ya que a medida que evolucionan termalmente las moléculas registran estos leves cambios, reordenando su estructura molecular para adaptarse a las nuevas condiciones. Además estos cambios son irreversibles, esto quiere decir que una vez alcanzado cierto nivel de madurez este no puede devolverse. No obstante y dependiendo del tipo de manifestación ya sea en forma de diques o insitu dentro de la matriz de la roca, su utilidad se puede ver limitada. Para estudios de carácter regional donde a pesar de la distancia de migración (varias decenas de metros), este se puede

asociar a una o un grupo de rocas fuentes probables, se puede utilizar sus valores de madurez para comparar entre grandes sectores ya que refleja la madurez de las rocas circundantes. Por el contrario para estudios detallados, que requieren mayor precisión estratigráfica a la hora de asignar la madurez a una sola roca fuente. Es conveniente que el H.S se encuentre dentro de la misma roca a analizar, de esta manera los resultados se podrían considerar inequívocos. Así que la cuestión es más de escalas, pero sin duda alguna estos materiales registran progresivamente y a nivel molecular, los cambios en la temperatura.

Prospectividad en Zonas Adyacentes

El anterior estudio refleja la importancia de investigar más a fondo este tipo de materiales, su íntima relación con los sistemas petrolíferos y evolución de las cuencas sedimentarias. De acuerdo a todo lo expuesto a lo largo de estas páginas, se considera que proyectos exploratorios en áreas adyacentes a la C.O, deberían ser planteados, ya que los H.S de la región sur y su amplia distribución sugieren un potencial de generación bastante grande, principalmente de Gas en zonas cercanas al depocentro y de crudo más al norte del VMM para el GCB. Su relación en yacimiento no convencionales también de ser explorada, especialmente como reservorios de gas, debido al desarrollo de porosidad orgánica por expulsión de volátiles a medida que aumenta la madurez. Para este propósito se recomienda estudiar la formación la Luna en sus miembros medio e inferior que parecen ser los que poseen la madurez adecuada y una prolífica generación de bitumen (early oil).

6. CONCLUSIONES

*En el límite de las cuencas, sector norte se encuentran H.S del grupo de las Asfaltitas, variedades Grahamita y Glance Pitch. Para el sector sur se identificó pirobitumen variedad cata-impsonita.

*Diferentes técnicas (Raman, Pirólisis Rock Eval y RMN 13C) demuestran que los H.S del Sur se encuentran sobremaduros con respecto a los del norte y se ubican en etapas de metagénesis y catagénesis respectivamente. Las reflectancias de los H.S calculados a partir del Tmax y Raman muestran valores de $\pm 3,6$ para el sur y $\pm 0,7$ para el norte.

*El análisis de elementos químicos indica que la variedad de H.S del sur posee mayores contenidos de Carbono y Vanadio y menores contenidos de azufre e hidrogeno, además de enriquecimientos en N, S, Mo, V, Cl, Ni, Ge, Se y Br con respecto a las variedades del norte las cuales están enriquecidas en S, N, Mo, V y Ni.

*La espectroscopia FTIR aplicada a los H.S solidos refleja para las muestras del sur unas bajas proporciones de grupos funcionales, mostrando pequeñas señales esencialmente aromáticas. Mientras que en las de la zona norte la señal las señales alifáticas son las que predominan.

*De acuerdo con la metodología para la identificación de H.S propuesta, al intentar clasificarlos dentro del estándar ASTM para rangos del carbón, estos muestran inconsistencias y no permiten asignar una variedad con certeza. Así Los análisis próximos completos y la clasificación de carbones puede utilizarse como un método para diferenciar entre carbones e H.S.

*De acuerdo con las espectroscopía Raman, las muestras de la zona sur poseen un mayor grado de ordenamiento molecular, asociado a un nivel de madurez más alto

al compararse con las del norte. Ese grado de ordenamiento es comparable con el de antracitas o meta antracitas.

* La DRX refleja un bajo grado de ordenamiento estructural para las dos variedades de H. S. presentando difractogramas con bandas característicos de materiales amorfo.

*Vistas en SEM las muestras de la zona sur presentan patrones de fracturas paralelos, baja densidad de poros y se identificó una fase mineral de óxido de vanadio. Mientras que el H.S de la zona norte no mostró tal patrón de fracturamiento, pero sí una mayor densidad de espacios porales.

*El origen de los H.S de ambas zonas se encuentran asociados al levantamiento de la C.O y a sus estructuras pre y sin-plegamiento.

*El momento crítico para la formación de los diques de H.S de la zona sur empieza en el Eoceno Tardío con el inicio de la formación de las primeras estructuras y termina en el Oligoceno tardío asociado a la fase final de hidrocarburo líquido (Oil-deadline). El momento crítico para la zona norte comienza en el Oligoceno tardío con la formación de las estructuras hospedadoras y continua hasta el presente debido a que la formación La Luna aún se encuentra en la ventana de generación.

*En la zona sur el H.S se encontraba en rocas de las formaciones Rosablanca, Paja y Tablazo en forma de diques principalmente discordantes a la estratificación. Además generaciones insitu fueron identificadas en las formaciones Rosablanca y Paja. Los diques y la foliación (clivaje) tienen un rumbo predominantemente noreste.

*En la zona norte y centro el H.S se encontraba hospedado en rocas de la formación la Luna, Lisama y Esmeralda en forma de diques que cortan las capas y concordante con estas. Así como haciendo parte de la matriz de las rocas (fm. La Luna).

*Indiscutiblemente los diques de H.S de alto rango hospedados en rocas el Cretácico inferior (GCB) hacia el sector de estudio sur, son una prueba de que este intervalo generó hidrocarburo líquido en algún momento (Cretácico) durante su historia de enterramiento. Por lo tanto se podría proponer como una posible roca fuente probada.

*Los H.S son buenos indicadores de paleotemperaturas y reflejan indudablemente la máxima temperatura a la que fueron sometidos al igual que la vitrinita y se pueden usar especialmente en rocas que contienen pocos o ningún otro indicador.

*La sola presencia de estos hidrocarburos sólidos en relación con fluidos hidrotermales ricos en carbonatos, sugiere un contexto favorable para la formación de depósitos Tipo Mississippi Valley

*La sola presencia de H.S en estas rocas cretácicas y cenozoicas abre las puertas a la exploración de áreas adyacentes donde esta secuencia haya alcanzado niveles de madurez favorables para generar hidrocarburos sin destruirlos termalmente.

*Los microporos observados durante el SEM en las distintas variedades sugieren un potencial como almacenador de gas para estos H.S. (porosidad orgánica) en yacimientos no convencionales tipo gas shale.

*Los resultados de las técnicas aquí presentados permiten tener una idea preliminar sobre el comportamiento físico y químico de estos materiales, importante para la industria petrolera en casos durante la perforación.

7. RECOMENDACIONES

- Aplicar técnicas de correlación H.S-roca con el fin de determinar con más certeza la roca generadora de la que proviene. Además, correlaciones H.S-crudo ayudarían a identificar la familia de crudo del VMM a la cual se encuentran asociadas las distintas variedades de H.S
- Realizar estudios petrográficos para identificar y caracterizar las variedades de H.S a nivel microscópico, así como una medición de la reflectancia del H.S medida insitu.
- Elaborar modelos geoquímicos 2D con el fin de comprobar y profundizar en la hipótesis planteada respecto a la génesis de los H.S en el límite de las cuencas de estudio.
- Emplear análisis termogravimétricos en los H.S para observar el comportamiento térmico, pérdidas de masa y volumen, evolución de los poros, etc.
- Realizar trabajos de campo en zonas adyacentes enfocados en la parte estructural y sobre la misma secuencia de rocas con el objetivo de obtener una mejor correlación de datos.
- Efectuar un estudio exhaustivo de microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de observar las distintas distribuciones micro-meso y macro porales con un enfoque en depósitos de tipo gas shale.

- Emplear isothermas de adsorción de CO₂ y N, para ver la capacidad adsortiva de los poros de acuerdo a su tamaño y determinar los tipos de gases que pueden hospedar.
- Realizar ensayos técnicos para determinar las posibles aplicaciones de las distintas variedades de H.S.
- Emplear análisis AVK del kerógeno presente en las rocas asociadas a los H.S con el fin de identificar la materia orgánica precursora y aportar a la génesis de los H.S.
- Estudiar las propiedades acústicas (sísmicas) de los H.S, como método preventivo en la planeación y ejecución de un pozo, ya que se consideran un factor de alto riesgo que puede dañar la perforación.
- Realizar estudios de pre-factibilidad para buscar un mercado de consumo óptimo de este material, principalmente el que se encuentra aflorante.
- Elaborar una metodología para contrarrestar los efectos adversos que pueden causar los H.S durante la perforación.
- Realizar pruebas eléctricas a los hidrocarburos de más alto rango con el fin de comprobar su potencial como conductor.
- Realizar sondeos eléctricos con el fin de mapear diques de H.S y analizar su señal de respuesta.
- Evaluar su impacto en los reservorios tipo gas y oil shale.

BIBLIOGRAFÍA

Abraham, H., 1960. *Asphalts and Allied Substances*, Sixth edition, volume 1, Van Nostrand, Princeton, 370 p.

Acevedo R., Daza D., Prince M., Rojas. D., y Sanchez C. 2008. Presencia de Gilsonita y bitumen en la cuenca Valle Medio del Magdalena: “Un reto para la perforación exploratoria” *Petróleos Del Norte S.A.- Petrolatina Energy Plc*.

Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang, D., Allenson, S., Creek, J., Kabir, S., Jammaludin, A., Marshall, A., Rodgers, R., Mullins, O., Solbakken, T. 2007. Los Asfaltenos: Problemáticos pero Ricos en Potencial. *Oilfield Review*.

Alfaro, C., Bernal, N., y Ramírez, G. 2000. Mapa geotérmico de Colombia-Flujo de calor versión 1.0 escala 1:500.000, INGEOMINAS, publicación especial.

Arias, T. A. & Vargas, H. R. 1978. Memoria explicativa de la geología de las planchas 86 Abrego y 97 Cáchira. Ingeominas, eds.

Barker, C.E., Pawlewicz, M.J., 1994. Calculation of vitrinite reflectance from thermal histories and peak temperatures. A comparison of methods. In: Mukhopadhyay, P.K., Dow, W.G. (Eds.), *Vitrinite reflectance as a maturity parameter: applications and limitations*. ACS Symposium series 570, pp. 216–229.

Barrera, B. A. E., Blanco, G. L. G. 1989. Caracterización Físico Química de los yacimientos de asfalto natural de Rionegro, Santander y su Factibilidad en usos Industriales. Tesis de Pregrado Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Barrera, A. F. E., Vargas, C. M. J. 1990. Caracterización Físicoquímica del Asfalto Natural de las Pavas (Caquetá) y su Factibilidad de usos Industriales. Tesis de Pregrado Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Baskin, D. K. 1997. Atomic H/C Ratio of Kerogen as an Estimate of Thermal Maturity and Organic Matter Conversion

Behera, B., & Ray, S., 2009, Structural changes of FCC catalyst from fresh to regeneration stages and associated coke in a FCC refining unit: A multinuclear solid-state NMR approach, Vol. 141, p. 195-204.

Bernard, S., Wirth, R., Schreiber, A., Schulz, M. & Horsfield, B. 2012. Formation of nanoporous pyrobitumen residues during maturation of the Barnett Shale (Fort Worth Basin). International Journal of Coal Geology, Vol. 103, p. 3-11.

Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., Rouzaud, J.N., 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. J. Metamorph. Geol. 20, 859–871.

Boden, T. & Tripp, B. T. 2012. Gilsonite Veins of the Uinta Basin, Utah. Utah Geological Survey, Special Study 141

Bonilla, A. D., Fajardo, B. J. A. 1978. Estudio Cualitativo de la Asfaltita y posible aprovechamiento de los productos de destilación y sus residuos. Tesis de Pregrado Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Botero, G., & De Paul, C. 1954. Espesores del Cretáceo en la Cordillera Oriental, Reconocimiento Geológico del área Comprendida por los Municipios de Mocoa, Neiva, Bogotá, Vélez, Bucaramanga y el Departamento de la Guajira, INGEOMINAS, Informe 534.

Boote, D., Clark-Lowes, D., Traut, M. 1998. Paleozoic Petroleum Systems of North Africa Geological Society, London, Special Publications. V. 132: p. 7-68.

Boyer, C., Kieschnick, J., Suarez, R., Lewis, R., Waters, G. 2007. Producción de Gas desde su Origen. Oilfield Review. p.36-49.

Bright, P. 2011. Technical Report Ni 43-101 On La Tigra Project Santander, Colombia. Report for Vega Resources Inc., SRK Consulting Engineers and Scientists.

Cao, X., Chappel, M., Schimmelmann, A., Mastalerz, M., & Li, Y., 2013, Chemical structure changes in kerogen from bituminous coal in response to dike intrusions as investigated by advanced solid-state ¹³C NMR spectroscopy, *International Journal of Coal Geology*, Vol. 108, p. 53-64.

Caballero, V., Parra, M., Mora, A. 2010. Levantamiento de la Cordillera Oriental de Colombia durante el Eoceno Tardío – Oligoceno Temprano: Proveniencia Sedimentaria en el Sinclinal de Nuevo Mundo, Cuenca del Valle Medio del Magdalena. *Boletín de Geología*. Vol. 1, No 32, p. 45-77.

Carvajal, H., 2004, Nuevas consideraciones acerca del estado de madurez termal de la formación La Luna en el Valle Medio del Magdalena, Colombia, [B.Sc. Thesis]: Universidad Industrial de Santander, Santander, 106 p.

Cardott, B. J., Landis, C. R. & Curtis, M. E. 2013. Importance of post-oil solid bitumen network to hydrocarbon production from biogenic-silica-rich Woodford Shale, Oklahoma, USA. *The Society for Organic Petrology*. 30th Annual Meeting-Poland.

Cediel, F., Shaw, R.P., Cáceres, C., 2003, Tectonic assembly of the northern Andean Block. In: Bartolini, C., Buffler, T., Blickwede, J. (Eds.), *the Circum-Gulf of Mexico and Caribbean: Hydrocarbon Habitats, Basin Formation, and Plate Tectonics*. AAPG Memoir, vol. 79, p. 815-848.

Cediel, F., Leal, H., Shaw, R., Melgarejo, J., and Restrepo, P., (2011), *Regional Geology of Colombia Vol. 1*. In *Petroleum Geology of Colombia*, Cediel, F., Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH) Special Publication, Fondo Editorial Universitario EAFIT, 183 p.

Ciszewski, M. & Mianowski, A. 2013. Survey of Graphite Oxidation Methods Using Oxidizing Mixtures in Inorganic Acids. CHEMIK, Vol. 67, No 4, p. 267-274.

Chavarro, R. H., Gómez, S. F. A. 1980. Utilización de una mezcla Asfalto–Asfaltita en pavimentos para vías. Tesis de Pregrado Ingeniería Civil, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Chen, X., Xu, Z., Li, X., Shaibat, M., Ishii, Y., & Ruoff, R., 2007, Structural and mechanical characterization of platelet graphite nanofibers, Carbon, Vol. 45, p. 416-423.

Cobbold, P., Ruffet, G., Leith, L. et al, 2011. Combustibles sólidos (asfaltitas) de la Provincia del Neuquén. Relatorio del XVIII Congreso Geológico Argentino, Neuquén.

Cooper, M., Addison, F., Alvarez, R., Coral, M., Graham, R., Hayward, A., Howe, S., Martinez, J., Naar, J., Peñas, R., Pulham, A., & Taborda, A. 1995. Basin Development and Tectonic History of the Llanos Basin, Eastern Cordillera, and Middle Magdalena Valley, Colombia. AAPG Bulletin, V. 79, No. 10, p. 1421-1443.

Cornelius, C.D., 1987, Classification of natural bitumens - A physical and chemical approach, in Meyer, R.F., ed., Exploration for heavy crude oil and natural bitumen: American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology. no. 25, p. 165-174.

Cortés, M., Angelier, J., Colletta, B. 2005. Paleostress Evolution of the Northern Andes (Eastern Cordillera of Colombia): Implications on Plate Kinematics of the South Caribbean Region, Tectonics, n° 24, p 1-27.

Delvaux, D., Martin, H., Leplat, P. et al. 1990. Comparative Rock Eval Pyrolysis as an Improved Tool for Sedimentary Organic Matter Analysis. Organic Geochemistry. Vol. 16, p. 1221-1229.

Dembicki, H., 2009, Three common source rock evaluation errors made by geologists during prospect or play appraisals, AAPG Bulletin, Vol. 93 no. 3, p. 341-356.

Dengo, C.A. & Covey, M.C. (1993): Structure of the eastern Cordillera of Colombia: for trap Styles and regional tectonics. American Association of Petroleum Geologists, 77(8): 1315–1337

Du, J., Geng, A. Zewen, L. & Cheng, B. Potential Raman parameters to assess the thermal evolution of kerogens from different pyrolysis experiments. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 107, p. 242-249.

Duarte, E., 2013, Potencial de generación para oil/gas shale en las formaciones Tablazo y Simití, en los alrededores del municipio de Socorro, Santander. (Cordillera Oriental, Colombia), [B.Sc. Thesis]: Universidad Industrial de Santander, Santander, 168 p.

Dunham, R.J. 1962. Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Texture. In, W.E. Hamm (Ed.), Classification of Carbonate Rocks, A Symposium. American Association of Petroleum Geologists, p. 108-121.

Etayo-Serna, F. 1968a. El Sistema Cretáceo en la región de Villa de Leiva y zonas próximas. Geología Colombiana, (5): 5 - 74.

Etayo-Serna, F. 1968b. Sinopsis estratigráfica de la región de Villa de Leiva y zonas próximas. Boletín. De Geología, (21): 19 - 32.

Etayo, F., Cediél, F., & Cáceres, C., (1997), Mapa de distribución de facies y ambiente tectónico durante el Berriasiano-Valanginiano, INGEOMINAS

Fergoug, T., & Bouhadda, Y., 2014, Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from ¹H & ¹³C NMR analysis, Fuel, Vol. 115, p.521-526.

Ferrari, A. C. & Robertson, J. 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 61 (20), 14095-14107

Fossen, H. 2010. *Structural Geology*, Cambridge University Press

Galvis, G., 2012, Evaluación del potencial de oil/gas shale, de las formaciones del cretáceo basal entre los municipios de Vélez y Bolívar, Santander, Colombia, [B.Sc. Thesis]: Universidad Industrial de Santander, Santander, 115 p.

Galvis, H., 2014, Caracterización geoquímica de la formación La Luna en la sección quebrada El Salto al norte de la cuenca del Valle del Magdalena Medio, [B.Sc. Thesis]: Universidad Industrial de Santander, Santander, 92 p.

García, D.F., Parra, P., Sotelo, C., López, C., Suarez, M., Mora, C., and Sarmiento, L.F., 2003, Modelo de generación, cálculo de reservas y procesos de biodegradación y evaluación de ocurrencia de crudos pesados en la Cuenca VMM. Tomo I Parte I Expulsión de petróleo en el Valle Medio del Rio Magdalena (VMM) Una aproximación al cálculo de reservas remanentes. Informe final.: Piedecuesta, Empresa Colombiana de Petróleos Instituto Colombiano del Petróleo División de Exploración Área Geoquímica., 89 p. 30 Anexos.

García, A., 2009. Evaluación del potencial gasífero de los yacimientos tipo gas-shale de la formación Rosablanca en el flanco oriental del Valle Medio del Magdalena, [B.Sc. Thesis]: Universidad Industrial de Santander, Santander, 92 p.

García, G. A. 2011. Estudio del Comportamiento Térmico del Coque de Petróleo y de sus mezclas con carbones bituminosos Colombianos, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia.

Gao, Z., Chen, Y. & Niu, F. 2001. Compressively matured Solid Bitumen and its geochemical significance. *Geochemical Journal*. Vol. 35, p. 155-168.

Gentzis, T., Goodarzi, F. 1990. A Review of the Use of Bitumen Reflectance in Hydrocarbon Exploration With examples from Melville Island, Arctic Canada. The Rocky Mountain Section SEPM (Society for Sedimentary Geology).

Giraudet, J., Dubois, M., Guérin, K., Hamwi, A., Masin, F., 2006, Solid state NMR studies of covalent graphite fluorides (CF)_n and (C₂F)_n, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 67, p. 1100-1105.

Gomez, E., Jordan, T., Allmendinger, R. 2005. Syntectonic Cenozoic Sedimentation in the northern middle Magdalena Valley Basin of Colombia and implications for exhumation of the Northern Andes GSA Bulletin, no 117, p 547-569.

Gómez, P. J. A. 1977. Fotogeología de la zona Barbosa – Landázuri. Boletín de Geología, UIS, Vol. 2, No. 25, pp. 99 – 106.

Gómez, L. M. 2011, Génesis de las Brechas en rocas Sedimentarias Cretácicas Aflorantes en el sector de la Quebrada Órganos (Limite Entre Los Municipios De Sucre Y Jesús María, Departamento De Santander). Tesis de Pregrado, Universidad Industrial de Santander.

Guckert, K. & Mossman, D. 2003. Pennsylvanian Coal and associated Bitumen at Johnson Mills, Shepody Bay, New Brunswick, Canada. International Journal of Coal Geology. Vol. 57, p. 137-152.

Graterol, V., y Vargas, A., (2010), Mapa de Anomalía de Bouguer total de la república de Colombia, Agencia Nacional de Hidrocarburos & Lithosphera, publicación especial.

Groat, L., Giuliani, G., Marshall, D. et al, 2008. Emerald Deposits and occurrences: A review. Ore Geology Reviews. Vol 34, p. 87-112.

Helms, J., Kong, X., Salmon, E., Hatcher, P., Schmidt, K., & Mao, J., 2012, Structural characterization of gilsonite bitumen by advanced nuclear magnetic resonance spectroscopy and ultrahigh resolution mass spectrometry revealing pyrrolic and

aromatic rings substituted with aliphatic chains, *Organic Geochemistry*, Vol.44, p. 21-36.

Howell, D., Wiese, K., Fanelli, M., Zink, L., & Cole, F., 1993, *the Future of Energy Gases*, USGS Professional Paper 1570, 900 p.

Hunt, J.M., 1979, *Petroleum geochemistry and geology*: San Francisco, Freeman, 617 p.

Ingeominas, 1984. *Geología de la Plancha 170 de Vélez*, Escala 1:100.000

Ingeominas. 1996. *Mina de Carbón el Espejo, Vereda Paloblanco, Municipio de Vélez, Santander*.

Ingeominas, 2007. *Mapa Geológico de Colombia*, Escala 1:1.000.000

Ingeominas, 2008. *Geología de la Plancha 150 de Cimitarra*, Escala 1:100.000

Jacob, H. 1989. Classification, Structure, Genesis and Practical Importance of Natural Solid Oil Bitumen ("Migrabitumen"). *International Journal of Coal Geology*. Vol. 11, p. 65-79.

Jarvie, Daniel M., Brenda L. Claxton, Floyd "Bo" Henk, and John T. Breyer, 2001, *Oil and Shale Gas from the Barnett Shale, Ft. Worth Basin, Texas*, AAPG National Convention, June 3-6, 2001, Denver, CO, AAPG Bull. Vol. 85, No. 13 (Supplement), p. A100.

Jehlicka, J., Urban, O., Pokorny, J., 2003. Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks. *Spectrochim. Acta, Part A* 59, 2341–2352.

Jeong, H. K., Noh, H. J., Kim, J. Y., Jin, M. H., Park, C. Y. & Lee, Y. H. 2008. X-Ray Absorption Spectroscopy of Graphite Oxide. *EPL (Europhysics Letters)*, Vol. 82 Number 6.

Jimenez, D., Mojica, J. y Prieto, G. 2005. Proyecto Cinturones Esmeraldíferos. Ingeominas.

Kelemen, S., Walters, C., Kwiatek, P., Freund, F. et al. 2010. Characterization of solid bitumens originating from thermal chemical alteration and thermochemical sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica, Acta* 74.

Kim, D. 2006. Geochemical Characterization of Solid Bitumen Deposited Within the Mississippian Sandstone Reservoir of the Hitch Field, Southwest Kansas. Ph.D Thesis. University of Oklahoma.

Kumar, R., Mamlouk, M. & Scott, K. 2011. A Graphite Oxide Paper Polymer Electrolyte for Direct Methanol Fuel Cells. *International Journal of Electrochemistry*, Vol. 2011.

Kwieceńska, B., Suarez, I., Paluszkiwicz, C. & Rodrigues, S. 2010. Raman spectroscopy of selected carbonaceous samples. *International Journal of Coal Geology*, Vol. 84, p. 206-212.

Landis, C. & Castaño, J. 1995. Maturation and Bulk Chemical Properties of a Suite Solid Hydrocarbons. *Organic Geochemistry*. Vol. 22, No 1, p. 137-149.

Li, Y., Cao, X., Zhu, D., Chappell, M., Miller, L., & Mao, J., 2012, Characterization of coals and their laboratory-prepared black carbon using advanced solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Fuel Processing Technology*, Vol. 96, p. 56-64.

Liu, D., Xiao, X., Tian, H., Min, Y., Zhou, Q., Cheng, P., & Shen, J. 2013. Sample maturation calculated using Raman spectroscopic parameters for solid organics: Methodology and geological applications. *Chinese Science Bulletin*, Vol. 58, No 11, p. 1285-1298

Macmillan, N.H. Rickerby, D.G. 1979. On the measurement of hardness in coal. *Journal of Materials Science*, V 14, P 242-246

Mantilla, L. C., Cruz, L. E., Colegial, J. D. 2003. Introducción A La Geología Del Sector Vélez–Bolívar–Guavatá (Dpto. De Santander, Colombia) Y Su Importancia Para La Exploración De Depósitos Hidrotermales. Boletín de Geología, Vol. 25, No. 40, P 39-57.

Marchall, C., Love, G., Snape, C., Hill, A., Allwood, A., Walter, M., Van Kranendonk, J., Bowden, S., Sylva, S., & Summons, R., 2007, Structural characterization of kerogen in 3.4 Ga Archaean cherts from the Pilbara Craton, Western Australia, Precambrian Research, Vol. 155, p. 1-23.

Márquez, R., Juliao, T. M., Suarez, R. I. 2013. Impacto de la Presencia de Bitumen Sólido en la Secuencia Cretácica como Reservorios No Convencionales en Pozos Exploratorios de la Cuenca VMM. Abstract para el XV Congreso Colombiano del Petróleo, ACIPET, Bogotá.

Mathews, J., Chaffee, A., 2012, The molecular representations of coal – A review, Fuel, Vol. 96, p. 1-14.

Maya, M. Buenaventura, J. y Salinas, R. 2004. Estado del Conocimiento de la Exploración de Esmeraldas en Colombia. Ingeominas.

McBeath, A., Smernik, R., Schneider, M., & Schmidt, M., 2011, Determination of the aromaticity and the degree of aromatic condensation of a thermosequence of wood charcoal using NMR, Organic Geochemistry, Vol. 42, p. 1194-1202.

McCarthy, K., Niemann, M., Palmowski, D., Peters, K & Stankiewicz, A., 2011, La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras, Oilfield Review, Vol. 23 no. 2, p. 36-47.

Meléndez, L. V. 2014. Predicción De Propiedades Físicoquímicas De Productos Destilados Del Delayed Cooking De Fondos De Vacío A Partir De Parámetros Estructurales Determinados Por Espectroscopia Infrarroja FTIR-ATR Y Métodos Quimiométricos. Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander.

Méndez, M. A., Nuñez, P. Y. 2008. Mezcla De Asfaltos Naturales Con Asfaltos de Refinería Para Producir Asfaltos Duros En La Elaboración De Mezclas Con Un Módulo Alto. Tesis de Pregrado, Universidad Industrial de Santander

Mora, A., Blanco, V., Naranjo, J., Sanchez, N., Ketcham, R., Rubiano, J., Stockli, D., Quintero, I., Nemcok, M., Horton, B., & Davila, H. 2013. On the Lag Time between internal strain and basement involved thrust induced exhumation: The case of the Colombian Eastern Cordillera, *Journal of Structural Geology*, Vol. 52, P. 96 – 118.

Mora, A., Reyes, A., Rodríguez, G., Tesón, E., Ramirez, J., Parra, M., Caballero, V., Mora, J., Quintero, I., Valencia, V., Ibañez, M., Horton, B., Stockli, D. 2013. Inversion tectonics under increasing rates of shortening and sedimentation: Cenozoic example from the Eastern Cordillera of Colombia. In: Nemčok, M., Mora, A., & Cosgrove, J., *Thick-Skin-Dominated Orogens: From Initial Inversion to Full Accretion*, Geological Society, London, Special Publications 2013, v.377, p. 411-442.

Morales, L. 1958. General Geology and Oil Occurrences of Middle Magdalena Valley, Colombia in: *Habitat Oil Symposium*. American Association of Petroleum Geologists. pp. 641-645.

Moreno, N., Silva, A., Mora, A., Tesón, E., Quintero, I., Rojas, L., López, C., Blanco, V., Castellanos, J., Sánchez, J., Osorio, L., Namson, J., Stockli, D., & Casallas, W., (2013), Interaction between thin- and thick-skinned tectonics in the foothill areas of an inverted graben. The Middle Magdalena Foothill belt. In: Nemčok, M., Mora, A., & Cosgrove, J., *Thick-Skin-Dominated Orogens: From Initial Inversion to Full Accretion*, Geological Society, London, Special Publications 2013, v.377, p. 221-255.

Mort, A., 2004, Mécanismes de formation et évolution des pyrobitumes dans les réservoirs pétroliers : cas naturels et approches expérimentales, [Ph.D Thesis]: Université D'Orléans, Amsterdam, The Netherlands, 212 p.

- Mossman, D. 1999. Carbonaceous substances in mineral deposits: implications for geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 66, p. 241-247
- Múnera Ossa, J. C. 2012. Modificación Polimérica de Asfaltos. Universidad EAFIT Medellín, Escuela de Ingeniería, Tesis de Maestría.
- Nolasco, T. J. 2004. Estudio de la Foliación Tectónica en el Sector Vélez – Bolívar – Guavatá (Departamento de Santander). Tesis de Pregrado, Universidad Industrial de Santander.
- Novoa, L. G. 2011. Aprovechamiento del Coque de Petróleo como Aditivo en la Producción de Coque Siderúrgico, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia.
- Parnell, J., 1988a. Metal enrichments in solid bitumens. *Miner. Deposita* 23, 191–199
- Parnell, J. 1988. Native Platinum in Pyrobitumen from Fonda, New York. *American Mineralogist*. Vol. 73, p. 1170-1171.
- Parnell, J., Carey, P. & Bottrell, S. 1994. The Occurrence of Authigenic Minerals in Solid Bitumens. *Journal of Sedimentary Research*, Vol. A64, No 1, p. 95-100.
- Parnell, J. & Carey, P. 1995. Emplacement of Bitumen (Asphaltite) Veins in the Neuquen Basin, Argentina. *AAPG Bulletin*. Vol. 79, No 12, p. 1798-1816.
- Patarroyo, P. 2009. Amonitas De Un Nivel De Alta Energía Del Barremiano Inferior En La Formación Paja De Los Sectores De Villa De Leyva (Boyacá) Y De Vélez (Santander). *Boletín de Geología*, Vol. 31, No. 2, P 15-21.
- Patiño, H. & Cetina, L. 2013. Determinación De Los Tensores De Esfuerzos Asociados A La Evolución Del Flanco Oeste Del Anticlinal De Los Cobardes, Santander. Tesis de Pregrado, Universidad Industrial de Santander.

Peters, K., & Cassa R, 1994, Applied Source Rock Geochemistry, In: Magoon, L., & Dow, W, 1994, The petroleum system from source to trap, AAPG Memoir 60, p. 93-120.

Poveda, J. C., Molina, D., Bohorques, N., Torres, M. y Ariza, E. (s.f) Chemical characterization of the asphaltenes from the Colombian Colorado light crude oil. Inédito.

Poveda, J., Molina, D., Martínez, H., Florez, O., & Campillo, B., 2014, Molecular Changes in Asphaltenes within H₂ Plasma, Energy Fuels, Vol. 28, p. 735-744.

Prince, M., Acevedo, R., Sánchez, C., y Rojas, D. 2013. Upper Cretaceous in the Middle Magdalena Valley, Colombia, South America: A New Exploratory Target in an Old Mature Basin. Search and Discovery. Article #10296.

Quick, J. 1998. Classification, Petrographic Expression and Reflectance of Native Bitumen, Utah Geological Survey.

Quintero, R. & Wokittel, R. 1957. Carbones de Landázuri - Asfaltita del Gualilo (Municipio de Vélez, Departamento de Santander). Instituto Geológico Nacional, informe No. 1262.

Quirico, E., Montagnac, G., Rouzaud, J.N., Bonal, L., Bourot-Denise, M., Duber, S., Reynard, B., 2009. Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. Earth Planet. Sci. Lett. 287, 185–193.

Quiroga, A., & Gainza, L, 1990, Curso de geoquímica del petróleo, YPFB, Vol. 11 no. 4, p. 93-120.

Ramon, J., Dzou, L, Hughes, W. et al, 2001. Evolution of the Cretaceous Organic Facies in Colombia: Implications for Oil Composition. Journal of South American Earth sciences. Vol. 14, P. 31-50.

Ramsay, J., & M. I. Huber 1987. The Techniques of Modern Structural Geology. Volume 2: Folds and Fractures. 391 pp

Rangel, A., Parra, P., Niño, C., 2000, The La Luna Formation: Chemostratigraphy and organic facies in the Middle Magdalena basin, Organic Geochemistry, Vol. 31 (2000), p. 1267-1284.

Retamozo, Ll. C. P., Villabona, R. H. E. 1997. Estudio para el mejoramiento de Capas de pavimentos con Asfalto Natural de Pesca Boyacá. Tesis de Pregrado Ingeniería Civil, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Reyes, G., Montoya, D., Terraza, R. et al. 2006. Geología del Cinturón Esmeraldífero Occidental Planchas 169-170 y 189-190. Ingeominas.

Rogers, M., McLary, J. & Bailey, N.1974. Significance of Reservoir Bitumens to Thermal-Maturation studies, Western Canada Basin. Vol. 58, No 9, p. 1806-1824.

Royero, J. M., Clavijo, J. 2001. Memoria Explicativa del Mapa Geológico Generalizado Departamento De Santander escala 1:400.000. Ingeominas.

Rudnick, R., 2003, Composition of the Continental Crust, Treatise On Geochemistry, Vol. 3, p.1-64

Sarmiento, Luis, (2001), Mesozoic Rifting and Cenozoic Basin Inversion History of The Eastern Cordillera, Colombian Andes: Inferences from Tectonic Models, [Ph.D Thesis]: Vrije Universiteit, Amsterdam, 319 p.

Sarmiento, L. F. 2011. Geology and Hydrocarbon Potential Eastern Cordillera Basin, Petroleum Geology of Colombia, ANH, Vol. 7.

Sarmiento, Luis, (2011), Middle Magdalena Basin Vol. 11. In: Petroleum Geology of Colombia, Cediell, F., Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH) Special Publication, Fondo Editorial Universitario EAFIT, 193 p.

Sánchez, N., Kammer, A., Mora, A., Tamara, J. & Montaña, J. 2011. Significado de fracturas en la evolución estructural del Anticlinal de Monterralo, Piedemonte Llanero, Cordillera Oriental de Colombia. *Geología Colombiana*, Vol. 36, No. 1 - Edición Especial.

Sánchez, J., Horton, B., Tesón, E., Mora, A., Ketcham, R. & Stockli, D. 2012. Kinematic Evolution of Andean Fold-thrust structures Along the Boundary Between the Eastern Cordillera and Middle Magdalena Valley basin, Colombia. *Tectonics*, Vol. 31, TC3008

Saydut, A. & Hamamci, C. 2008. Influence of Temperature on Flash Pyrolysis Products of Asphaltite. *Journal of Scientific and Industrial Research*, Vol. 67, p. 1118-1122.

Schoenherr, J. 2007. The Evolution of Halite, Solid Bitumen and Carbonate in the Petroleum System of the South Oman, Salt Basin. Ph.D Thesis. University of Technology AACHEN.

Shalaby, M. Hakimi, M. & Abdullah, W. 2012. Geochemical Characterization of Solid Bitumen (Mirabitumen) In the Jurassic Sandstone Reservoir of the Tut Field, Shushan Basin, Northern Western Desert of Egypt. *International Journal of Coal Geology*. Vol. 100, p. 26-39.

Snape, C., McGhee, B., Martin, S., & Andresen, J., 1997, Structural characterization of catalytic coke by solid-state ¹³C-NMR spectroscopy, *Catalysis Today*, Vol. 37, p. 285-293.

Speight, J.G. 1994. *The chemistry and technology of coal*. 270 Madison Avenue, New York. Marcel Dekker, Inc.

Suggate, R., & Dickinson, W., 2004, Carbon NMR of coals: the effects of coal type and Rank, *Coal Geology*, Vol. 57, p. 1-22.

Taboada, A., L. A. Rivera, A. Fuenzalida, A. Cisternas, H. Philip, H. Bijwaard, J. Olaya, and C. Rivera, (2000), Geodynamics of the northern Andes: Subductions and intracontinental deformation (Colombia): *Tectonics*, v.19, no. 5, p. 787–813.

Tesón, E., Mora, A., Silva, A., et al, 2013. Relationship of Mesozoic Graben development, stress, shortening magnitude, and structural style in the Eastern Cordillera of the Colombian Andes. *Thick-Skin-Dominated Orogens: From Initial Inversion to Full Accretion*. Geological Society, London, Special Publications.

The American Petroleum Institute, 2007. Petroleum Coke Category Analysis and Hazard Characterization. Petroleum HPV Testing Group.

Thomas, L. 2002. *Coal Geology*. Wiley, p 186 - 187

Torres, E., 2013, Unconventional gas shale assessment of La Luna formation, in the central and south areas of the Middle Magdalena Valley basin, Colombia, [M.Sc. Thesis]: University of Oklahoma, Oklahoma, 227 p.

Taylor, S., 1964, Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochimica et Cosmochimica*, Vol. 28. P. 1273-1285.

Taylor, S., & McLennan, S., Chemical Composition and Element Distribution in the Earth's Crust, *Geochimica et Cosmochimica*, p. 697-719

Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R. & Robert, P. 1998: *Organic petrology*, 704 pp, Stuttgart (Borntraeger).

Ulloa, C. & Rodríguez, E. 1978: Mapa Geológico Preliminar– Plancha 170 Vélez (Escala 1:100000) y Reseña explicativa del Mapa Geológico Preliminar 170 Vélez. Ingeominas.

UPME, 2005 *La cadena del Carbón - El carbón Colombiano fuente de Energía para el Mundo*, Bogotá.

Van Der Pluijm, B., Marshak, S. 2004. Earth Structure, Second Edition, W.W. Norton & Company Inc

Veiga, R. & Dzelalija, F. 2014. A Regional Overview of the La Luna Formation and the Villeta Group as Shale Gas/Shale Oil in the Catatumbo, Magdalena Valley and Eastern Cordillera Regions, Colombia. AAPG International Conference & Exhibition.

Villamizar, J., 2012, Caracterización geoquímica en la formación Tablazo, Sección Barichara-Villanueva departamento de Santander, [B.Sc. Thesis]: Universidad Industrial de Santander, Santander, 61 p.

Villamil, T. 1999. Campanian-Miocene Tectonostratigraphy, depocenter evolution and basin development of Colombia and Western Venezuela. Palaeo. Vol. 153 p. 239-275.

Ward, Dwight E.; GOLDSMITH, Richard; CRUZ B, Jaime & RESTREPO A., Hernan. Geología de los cuadrángulos H-12 Bucaramanga y H-13 Pamplona departamento de Santander. Boletín geológico volumen 21, Nº 1-3. INGEOMINAS. 1973.

Wavrek, D., Jarvie, D. & Burgess, J. 1999. Characterization of Solid Reservoir Bitumen: Insights to formation mechanism, Timing and Correlation. The Society for Organic Petrology. 16th annual meeting abstracts and Program.0

Xiao, X., Wang, F., Wilkins, R. et al, 2007. Origin and Gas Potential of Pyrobitumen in the Upper Proterozoic Strata from the Middle Paleo-Uplift of the Sichuan Basin, China. International Journal of Coal Geology. Vol. 70. p. 264-276.

Yen, T. F., Gordon, E. & Pollard, S. 1961. Investigation of the structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. Anal. Chem. Vol. 33, 1587–1594

Zhang, C., Chen, M., Xu, X. *et al.* 2014. Graphene Oxide Reduced and Modified By Environmentally Friendly Glycylglycine and Its Excellent Catalytic Performance Nanotechnology, Vol. 25, No13.

Zhou, Q., Xiao, X., Pan, L. & Tian, H. 2014. The relationship between micro-Raman spectral parameters and reflectance of solid bitumen. *International Journal of Coal Geology*, Vol. 121, p. 19–25.

4239-08, A.D., Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High- Temperature Tube Furnace Combustion Methods. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA.

3176-09, A.D., Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA.

REFERENCIAS ELECTRÓNICAS

Abundancia de los Elementos en la Corteza. [Citado el 29 de Diciembre de 2014]. Disponible en <http://education.jlab.org/glossary/abund_ele.html>.

Alcaldía Municipal de Lebrija. [Citado el 21 de Diciembre de 2014] Disponible en <<http://www.lebrija.gov.co>>.

Coal Properties. [Citado el 25 de Noviembre de 2014]. Disponible en <<http://www.insidenergy.com/coal/>>.

Curso de Geoquímica Virtual UNAL. [Citado el 18 de Noviembre de 2014]. Disponible en <<http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/medellin/geoquimica/index.html>>.

GoogleMaps. [Citado el 22 Diciembre de 2014]. Disponible en <<http://www.googlemaps.com>>.

Heat of Combustion. [Citado el 13 de Enero de 2015]. Disponible en <http://en.wikipedia.org/wiki/Heat_of_combustion>.

Pacific Coal. [Citado el 20 de Diciembre de 2014]. Disponible en <<http://www.pacificcoal.ca/Properties/La-Tigra-Asphaltite/default.aspx>>.

Propiedades y características del carbón. [Citado el 14 de Noviembre de 2014]. Disponible en <<http://www.catamutun.com/produccion/carbon/clasi.html>>.

Visible Geology. [Citado el 17 de Diciembre de 2014] <<http://app.visiblegeology.com/stereonetApp.html>>