CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y CORRELACIÓN DE CRUDOS ALTAMENTE BIODEGRADADOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE FACIES GENERADORAS EN LA CUENCA YARÍ-CAGUÁN, COLOMBIA.

TANIA SARITH PALMERA HENAO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE FISICO-QUÍMICAS ESCUELA DE GEOLOGÍA MAESTRÍA EN GEOLOGÍA BUCARAMANGA 2015

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y CORRELACIÓN DE CRUDOS ALTAMENTE BIODEGRADADOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE FACIES GENERADORAS EN LA CUENCA YARÍ-CAGUÁN, COLOMBIA

TANIA SARITH PALMERA HENAO

Trabajo de Grado para optar al título de Magíster en Geología

Director MARIO GARCÍA GONZALEZ, Ph. D.

Co- Directores VLADIMIR O. BLANCO VELANDIA, M. Sc. PAUL RICHARD PHILP, Ph. D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE FISICO-QUÍMICAS ESCUELA DE GEOLOGÍA MAESTRÍA EN GEOLOGÍA BUCARAMANGA 2015

DEDICATORIA

A Dios por sus infinitas bendiciones a lo largo de mi vida, por sustentarme en los momentos de dificultad y acompañarme en los momentos gran felicidad.

A mi mamá que con su gran amor, entereza, sabiduría y apoyo incondicional han hecho posible que todos mis sueños se haga realidad.

A mi hermanito que con su gran alegría y forma de ser siempre me ha mostrado el lado divertido y sereno de la vida, sin dejar atrás la seriedad.

A mi futuro esposo Luis Guillermo Rueda que con su paciencia, integridad e infinito amor me ha apoyado y acompañado durante los últimos 7 años de mi vida.

A mis familiares y amigos, por el amor y apoyo brindado a lo largo de este camino.

TANIA PALMERA

AGRADECIMIENTOS

El autor del presente trabajo de posgrado, agradece:

A la Escuela de Geología de la Universidad Industrial de Santander y su personal docente, por la formación profesional recibida que me permitió crecer académica y personalmente.

A ECOPETROL S.A por su apoyo económico a través del convenio con la Universidad Industrial de Santander, mediante el cual se hizo posible la realización de proyecto. Por confiarme el desarrollo este gran proyecto de investigación que me hizo crecer profesional y personalmente. Por la disposición del personal, laboratorios y demás recursos que hicieron posible la culminación de este proyecto de investigación.

Al Doctor Mario García González, por brindarme su dirección, apoyo y confianza a lo largo de la maestría, y especialmente durante la realización de este proyecto.

Al Magister Vladimir O. Blanco, por brindarme su dirección y apoyo durante la realización de este proyecto de maestría.

Al Doctor Paul R. Philp, por brindarme su dirección, asesoría y confianza durante la fase de análisis e interpretación de los resultados obtenidos en este proyecto de investigación.

Al Doctor Humberto Carvajal, por brindarme su asesoría sobre la geoquímica de biomarcadores, por incentivarme al uso de nuevas tecnologías en esta área de investigación y por brindarme su apoyo y amistad.

Al Doctor Eliseo Tesón, por brindarme su asesoría, apoyo y confianza durante la realización de este proyecto de maestría.

A los Geólogos y candidatos a Magister en Geología: Jose R. Sandoval y Davis E. Suarez por su paciencia y apoyo en cada una de las etapas de desarrollo de la presente investigación.

CONTENIDO

,	
pag	•

INTRODUCCIÓN	26
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	28
2. OBJETIVOS	34
2.1. OBJETIVO GENERAL:	34
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	34
3. ANTECEDENTES	35
4. MARCO DE REFERENCIA	44
4.1. MARCO GEOLÓGICO REGIONAL	44
4.1.1. Estratigrafía.	45
4.1.1.1. Formación Caballos.	47
4.1.1.2. Grupo Macarena.	47
4.1.1.3. Formación Mirador.	48
4.1.1.4. Formación Arrayán.	50
4.1.2. Geología estructural.	52
5. METODOLOGÍA	56
5.1. MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS	56
5.1.1. Muestreo.	56
5.1.2. Preparación de muestras.	62
5.1.3. Tratamiento de muestras previo a los análisis.	64

5.1.3.1. Tratamiento previo de muestras para realizar análisis de	
Biomarcadores convencionales: Extracción y Fraccionamiento SARA	
(Saturados, Aromaticos, Resinas y Asfaltenos).	64
5.1.3.2. Tratamiento previo de muestras para realizar análisis de	
Biomarcadores Ocluidos: Obtención de biomarcadores ocluidos.	66
5.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO	72
5.2.1. Análisis de parámetros totales o bulk.	73
5.2.2. Análisis de Biomarcadores.	76
5.2.2.1. Definición de biomarcadores y su utilidad.	76
5.2.2.2. Descripción de la técnica empleada para el análisis de	
biomarcadores. 77	
5.2.2.3. Uso de análisis de biomarcadores convencionales y	
biomarcadores ocluidos para correlaciones crudo-crudo en la Cuenca	
Yaí-Caguán. 81	
5.2.3. Análisis de Resonancia magnética nuclear.	82
5.2.3.1. Definición de la técnica y su aplicabilidad.	82
5.2.3.2. Parámetros de la técnica aplicados para los análisis de las	
muestras analizadas de la Cuenca Yarí-Caguán.	83
6. RESULTADOS	85
6.1. NOMENCLATURA USADA	85
6.2. RESULTADOS PARÁMETROS BULK	86
6.2.1. Cuenca Yarí-Caguán.	86
6.3. RESULTADOS BIOMARCADORES CONVENCIONALES	87
6.3.1. Resultados Cuenca Yarí-Caguán.	87
6.3.1.1. Resultados Zona Norte-Limites con Serranía de la Macarena.	87
6.3.1.2. Resultados Zona San Vicente del Caguán.	89
6.3.1.3. Resultados Zona Sur- Límites con Putumayo.	91
6.3.1.4. Zona San José del Guaviare.	93

6.3.2. Resultados Cuenca Llanos Orientales.	95
6.3.3. Resultados Cuenca Putumayo.	97
6.3.4. Resultados Cuenca Valle Superior del Magdalena.	99
6.4. RESULTADOS BIOMARCADORES OCLUIDOS	101
6.5. RESULTADOS RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	103
6.5.1. Resultados Cuenca Yarí-Caguán.	103
7. ANÁLISIS DE RESULTADOS	105
7.1. CORRELACIONES CRUDO-CRUDO EN LA CUENCA YARÍ-	
CAGUÁN	105
7.1.1. Parámetros bulk.	105
7.1.2. Análisis de biomarcadores.	107
7.1.2.1. Estado de biodegradación.	109
7.1.2.2. Estado de madurez.	133
7.1.2.3. Ambiente de depósito de la roca fuente.	145
7.1.2.4. Edad de la roca fuente.	152
7.1.3. Análisis de biomarcadores ocluidos.	154
7.1.3.1. Estado de biodegradación.	156
7.1.3.2. Estado de madurez.	161
7.1.3.3. Ambiente de depositación de la roca fuente.	164
7.1.3.4. Edad de roca fuente del extracto de crudo ocluido.	171
7.1.4. Resonancia magnetica nuclear.	171
7.2. CORRELACIONES CRUDO-CRUDO ENTRE LA CUENCA YARÍ-	
CAGUÁN Y LAS CUENCAS ALEDAÑAS: CUENCA PUTUMAYO,	
CUENCA VALLE SUPERIOR DEL MAGDALENA Y CUENCA LLANOS	
ORIENTALES (SECTOR SUR)	185
7.2.1. Análisis de biomarcadores.	185
7.2.1.1. Estado de biodegradación.	187

7.2.1.2. Estado de madurez.	195
7.2.1.3. Ambiente de depositación de la roca fuente.	203
7.2.1.4. Edad de la roca fuente.	211
8. CONCLUSIONES	213
BIBLIOGRAFÍA	225
ANEXOS	237

LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Localización de las áreas con mayor evidencia de manifestaciones de hidrocarburos en superficie (rezumaderos activos y areniscas con impregnación de hidrocarburos) presentes en la Cuenca Yarí-Caguán, Colombia. a. Zonas aledañas al Rio Yarí. b. Alrededores del Municipio de Caguán.

Figura 2. Localización de la Cuenca Yarí-Caguán, Colombia.

Figura 3. Carta crono-estratigráfica comparativa entre las Cuencas: Yarí-Caguán, Putumayo y Llanos Orientales, donde se definen los ambientes de depósito de las secuencias presentes en cada cuenca. Figura 4. Columna estratigráfica generalizada de la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 5. Modelo estructural de superficie de la Cuenca Yarí-Caguán. a. Sistema de fallas con dirección N40°E-S 50°W, denominado como sistema de Fallas Suaza-Algeciras-La Uribe. b. Sistema de fallas con dirección N60°W-S30°E, fallas inversas con componente de rumbo, paralelas a la Serranía de la Macarena. c. Sistema de fallas con dirección N-S a N20°E, son fallas inversas que se asocian a pliegues y morfoestructuras aisladas como la "Serranía de la Macarena". Figura 6. Zonas de estudio muestreadas en la fase de campo de la presente investigación desarrollada en la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 7. Mapa con localización de los principales pozos en la Cuenca-Yarí-Caguán.

12

51

46

32

45

55

60

Figura 8. Equipo de extracción. A. Equipo DIONEX ASE 350	
(accelerated solvent extractor). B. Porta-muestras del equipo Dionex	
ASE 350.	63
Figura 9. Proceso de extracción mediante la técnica Soxhlet.	65
Figura 10. Análisis SARA mediante la técnica de cromatografía liquida	
de presión media (MPLC), usando el equipo LABOPREP MPLC.	65
Figura 11. Separación de fases en el embudo de decantación.	68
Figura 12. Proceso de filtración por gravedad de la fase oleosa con	
sulfato de sodio.	70
Figura 13. Proceso de filtración de la reacción.	71
Figura 14. Diagrama esquemático de un Cromatógrafo de gases	
acoplado a un espectrómetro de masas.	80
Figura 15. Equipo de Resonancia magnética nuclear ultrashield 400,	
modelo Bruker.	84
Figura 16. Relación de parámetros Bulk: Azufre, Níquel y °API	
ajustados a la escala de biodegradación propuesta por Wenger et al.,	
2002 y modificada por Peters et al., 2007 (basados en las relaciones	
planteadas por Peters et al., 2007); para las muestras del campo	
Capella pertenecientes a la zona de San Vicente del Caguán en la	
Cuenca Yarí-Caguán.	107
Figura 17. Fragmentogramas de los iones m/z 191 y m/ 177 para	
muestras con biodegradación severa rango 7-8, de acuerdo con la	
escala de biodegradación propuesta por Wenger et al., 2002.	114
Figura 18. Parámetro de biodegradación que relaciona el índice Hopano	
C ₃₅ versus la relación Nor-25hopano para las muestras con	
biodegradación severa, rango 5-8 en la Cuenca Yarí-Caguán, de	
acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger et al.,	
2002 y modificada por Peters <i>et al.</i> , 2007.	117

Figura 19. *Fragmentograma* del ion m/z 217 para muestras con biodegradación severa rango 7-8, de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002.

Figura 20. *Fragmentogramas* de los iones m/z 191 y m/ 177 para muestras con biodegradación severa rango 6-7, de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002.

Figura 21. *Fragmentograma* del ion m/z 217 para muestras con biodegradación severa rango 6-7, de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002. Se presentan como ejemplo tres muestras representativas de este rango.

Figura 22. *Fragmentogramas* de los iones m/z 191 y m/ 177 para muestras con biodegradación severa rango 5, de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002.

Figura 23. *Fragmentogramas* del ion m/z 217 para muestras con biodegradación severa rango 5, de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002. Se presentan como ejemplo dos muestras representativas de este rango.

Figura 24. Relación Moretano/ Hopano versus TAS /(MAS+TAS) para las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán. A. Muestras con mayor grado de madurez termal en la Cuenca Yarí-Caguán, pertenecientes a la zona norte de la Serranía de la Macarena. B. Muestras con nivel de madurez más bajo en la zona Yarí-Caguán, pertenecientes a la zona sur de la Serranía de la Macarena, zona San Vicente del Caguán y zona Sur límites con Putumayo. C. Evidencia de que los parámetros de madurez no funcionan en muestras afectadas por biodegradación, rango 7-8 (escala Wenger *et al.,* 2002).

Figura 25. Parámetro de madurez termal basado el índice de aromatización de esteroides monoaromaticos (TAS/ (MAS+TAS)) versus el índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita

132

120

122

126

130

135

calculada (Rc), para las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán. El índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc), fue calibrado con base en las ecuaciones (3 y 4) propuestas en los modelos de correlación de Radke and welte, 1983; Mackenzie, 1984; Boreham *et al.*, 1988.

Figura 26. Parámetro de madurez termal basado en la relación Tricíclicos/ Hopanos versus Diasteranos/ C₂₇ Esterano, para las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 27. *Fragmentograma* del ion m/z 217 para la muestra IF-077, perteneciente a la zona norte de la Serranía de la Macarena en la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 28. Diagrama ternario de esteroides monoaromáticos para las muestras analizadas en cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 29. Parámetro de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Hopanos H₃₅/ H₃₄ versus Diasteranos/ Esteranos C₂₇, para las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 30. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Hopano H_{35}/H_{34} versus Hopanos H_{29}/H_{30} , para las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 31. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Terpanos Tricíclicos C₂₄/ C₂₃ versus Terpanos Tricíclicos C₂₂/ C₂₁, para cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 32. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Hopano C₃₁R /C₃₀

15

142

144

138

146

147

148

versus Terpanos Tricíclicos C₂₆/C₂₅, para las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 33. Comparación entre los *fragmentogramas* de los iones m/z 191 y m/z 177 para las muestra Capella L-18 sin extracción de ocluidos y la muestra Capella L-18 extraída de ocluidos.

Figura 34. Parámetro de biodegradación que relaciona el Índice Hopano C_{35} versus la relación 25-Norhopano para las muestras con biodegradación severa, rango 5-8 en la Cuenca Yarí-Caguán y la muestra extraída de los ocluidos Capella L-18; de acuerdo con la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002.

Figura 35. Parámetro de madurez termal basado el índice de aromatización de esteranos triaromáticos (TAS/ (MAS+TAS)) versus el índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc), para la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18 y las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán. El índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc), fue calibrado con base en las ecuaciones (3 y 4) propuestas en los modelos de correlación de Radke and welte, 1983; Mackenzie, 1984; Boreham *et al.*, 1988.

Figura 36. Diagrama ternario de esteroides monoaromáticos para la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18, incluyendo las muestras analizadas en las zonas de la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 37. Parámetro de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Hopanos H_{35}/H_{34} versus Diasteranos/ Esteranos C₂₇, para la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18, incluyendo las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 38. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente, basado en la relación Terpanos

165

157

152

160

163

Tricíclicos C₂₄/ C₂₃ versus Terpanos Tricíclicos C₂₂/ C₂₁, para la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18 y cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán. Calibrado con los modelos propuestos por Zumberge, 2000 y Peters *et al.*, 2007.

168

170

174

179

181

184

189

Figura 39. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente, basado en la relación Hopanos C₃₁R/C₃₀ versus Terpanos Tricíclicos C₂₆/C₂₅, para la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18, incluyendo cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán. Calibrado con los modelos propuestos por Zumberge, 2000 y Peters *et al.*, 2007.

Figura 40. Análisis de resonancia magnética nuclear mediante el isotopo ¹³C para muestras de la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 41. Muestras del Campo Capella como ejemplo de la contribución de las ramificaciones alifáticas, que acompañan las moléculas aromáticas, al aumento del pico de carbonos alifáticos, específicamente demarcado como zona de solapamiento.

Figura 42. Parámetro de madurez termal basado en el factor de aromaticidad (*fa*) y la relación de aromatización de esteroides monoaromáticos (TAS /(MAS+TAS), aplicado a las muestras de la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 43. Análisis de resonancia magnética nuclear mediante el isotopo ¹H para muestras de la Cuenca Yarí-Caguán.

Figura 44. Parámetro de biodegradación que relaciona el Índice Hopano C_{35} versus la relación 25-Norhopano para las muestras analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán y sus cuencas aledañas. Este parámetro se basó en la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002 y modificada por Peters *et al.*, 2007.

Figura 45. Ejemplo comparativo entre los *fragmentogramas* de los iones m/z 191 y m/z 177, para la muestra de crudo del pozo Capella F-12,

perteneciente a la Cuenca Yarí-Caguán y la muestra de crudo del pozo Akacias 18-022, perteneciente a la Cuenca de Llanos Orientales (sector sur).

Figura 46. Ejemplo comparativo entre el *fragmentograma* del ion m/z 217, para la muestra de crudo del pozo Capella F-12, perteneciente a la Cuenca Yarí-Caguán y la muestra de crudo del pozo Akacias 18-022, perteneciente a la Cuenca de Llanos Orientales (sector sur).

Figura 47. Parámetro de madurez basado en la relación Moretano/ Hopano versus TAS /(MAS+TAS) para las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y las Cuencas aledañas. A. Muestras con mayor grado de madurez termal. B. Muestras con nivel de madurez más bajo con respecto a las demás muestras. C. Evidencia de que los parámetros de madurez no funcionan en muestras afectadas por biodegradación, rango 7-8 (escala Wenger *et.al.*, 2002).

Figura 48. Parámetro de madurez termal basado el índice de aromatización de esteroides triaromáticos (TAS/ (MAS+TAS)) versus el índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc), para las muestras estudiadas en las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y las cuencas aledañas. El índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc), fue calibrado con base en las ecuaciones (3 y 4) propuestas en los modelos de correlación de Radke and welte, 1983; Mackenzie, 1984; Boreham *et al.,* 1988.

Figura 49. Diagrama ternario de esteroides monoaromáticos para las muestras analizadas en las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y las cuencas aledañas.

Figura 50. Parámetro de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Hopanos H₃₅/ H₃₄ versus Diasteranos/ Esteranos

196

201

204

191

C₂₇, para las muestras analizadas en las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y las cuencas aledañas.

Figura 51. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Terpanos Tricíclicos C24/ C23 versus Terpanos Tricíclicos C22/ C21, para las muestras analizadas en las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y sus cuencas aledañas.

Figura 52. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente, basado en la relación Hopano $C_{31}R/C_{30}$ versus Terpanos Tricíclicos C_{26}/C_{25} , para las muestras analizadas en las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y sus cuencas aledañas.

210

206

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Datos de muestreo de las zonas de estudio establecidas en	
esta investigación para la Cuenca Yarí-Caguán.	59
Tabla 2. Nomenclatura de las muestras usadas para el estudio de	
correlaciones crudo-crudo entre la cuenca Yarí-Caguán y las cuencas	
de Llanos Orientales (zona sur), Valle Superior del Magdalena y	
Putumayo.	85
Tabla 3. Resultados de Parámetros Bulk para las muestras del Campo	
Capella, perteneciente a la Cuenca Yarí-Caguán.	86
Tabla 4. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción	
saturada para las muestras analizadas en la zona Norte-Limite con la	
Serranía Macarena, Cuenca Yarí-Caguán.	87
Tabla 5. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción	
aromática para las muestras analizadas en la zona Norte-Limite con la	
Serranía Macarena, Cuenca Yarí-Caguán.	88
Tabla 6. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción	
saturada para las muestras analizadas en la zona San Vicente del	
Caguán, Cuenca Yarí-Caguán.	89
Tabla 7. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción	
aromática para las muestras analizadas en la zona San Vicente del	
Caguán, Cuenca Yarí-Caguán.	90
Tabla 8. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción	
saturada para las muestras analizadas en la zona Sur-Limites con	
Putumayo, Cuenca Yarí-Caguán.	91

Tabla 9. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción aromática para las muestras analizadas en la zona Sur-Limites con Putumayo, Cuenca Yarí-Caguán.

92

93

94

95

96

97

98

99

100

Tabla 10. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción saturada para las muestras analizadas en la zona San José del Guaviare, Cuenca Yarí-Caguán.

Tabla 11. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción aromática para las muestras analizadas en la zona San José del Guaviare, Cuenca Yarí-Caguán.

Tabla 12. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción saturada para las muestras analizadas en la Cuenca de Llanos Orientales (zona sur).

Tabla 13. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción aromática para las muestras analizadas en la Cuenca de Llanos Orientales (zona sur).

Tabla 14.Resultados de biomarcadores convencionales, fracciónsaturada para las muestras analizadas en la Cuenca de Putumayo.

Tabla 15. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción aromática para las muestras analizadas en la Cuenca Putumayo.

Tabla 16. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción saturada para las muestras analizadas en la Cuenca Valle Superior del Magdalena.

Tabla 17. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción aromática para las muestras analizadas en la Cuenca Valle Superior del Magdalena.

Tabla 18. Resultados de biomarcadores ocluidos, fracción saturadapara las muestras analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán.101

Tabla 19. Resultados de biomarcadores ocluidos, fracción aromáticapara las muestras analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán.102

Tabla 20.	Resultados	de RMN	mediante	¹³ C	para	muestras	
pertenecien	tes a la Cuenca	a Yarí-Caguá	n.				103
Tabla 21.	Resultados	de RMN	mediante	¹H β	oara	muestras	
pertenecien	tes a la Cuenca	a Yarí-Caguá	ın.				104
Tabla 22.	Resultados de	el índice de	e oleanano	para	las	muestras	
analizadas (en la correlació	n crudo-crud	o entre la C	uenca	a Yarí-	Caguán y	
las cuencas	aledañas.						212
Tabla 23.	Resumen de	los rangos	de biodegr	adaci	ón se	vera que	
presenta la	mezcla de cruc	los identificad	da en la Cue	enca \	Yari-Ca	aguan.	214
Tabla 24. I	Resumen de le	os parámetro	os usados	en la	s corr	elaciones	
crudo-crudo	entre la Cueno	ca Yari-Cagu	an y las cue	encas	aledai	ñas, para	
determinar t	ipo y ambiente	de depositad	cion de la ro	oca fue	ente.		224

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Escala de biodegradación de biomarcadores propuesta por	
wenger et al. 2002 y modificada por peters <i>et al.,</i> 2007.	238
ANEXO B. Whole oil de las muestras analizadas en la zona norte-	
límites con la serranía dela macarena, cuenca yarí caguán.	239
ANEXO C. Whole oil de las muestras analizadas en la zona de san	
vicente del caguán, cuenca yarí caguán.	241
ANEXO D. Whole oil de las muestras analizadas en la zona sur-límites	
con putumayo, cuenca yarí caguán.	243
ANEXO E. Whole oil de las muestras analizadas en la zona de san josé	
del guaviare, cuenca yarí caguán.	245

RESUMEN

TITULO: CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y CORRELACIÓN DE CRUDOS ALTAMENTE BIODEGRADADOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE FACIES GENERADORAS EN LA CUENCA YARÍ-CAGUÁN, COLOMBIA.*

AUTOR: TANIA SARITH PALMERA HENAO.**

PALABRAS CLAVES: Crudos biodegradados- Facies orgánicas generadoras Hidrocarburos ocluidos- Biomarcadores- Biomarcadores ocluidos-Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

DESCRIPCIÓN:

El presente trabajo reporta los resultados de la caracterización y correlación entre crudos altamente biodegradados presentes en la Cuenca Yarí-Caguán y los resultados de las correlaciones crudocrudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y las Cuencas: Llanos Orientales (sector sur), Putumayo y Valle Superior del Magdalena (VSM).

Los resultados de los análisis de biomarcadores convencionales y biomarcadores ocluidos realizados mediante *GC-MS* a las muestras de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán, permitieron establecer la presencia de una mezcla de crudos en la Formación Mirador de edad Eoceno Superior (roca reservorio), constituida mínimo por dos pulsos de generación.

El primer pulso de generación presenta una correlación con las muestras analizadas en la zona norte de la Serranía de la Macarena, Cuenca Yarí-Caguán, y las muestras analizadas en las Cuencas: Llanos Orientales (sector sur), Putumayo y VSM. En estas áreas se observó un mayor grado de madurez termal con respecto a las demás zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán, de acuerdo con la relación de aromatización de esteroides monoaromáticos (TAS/ (MAS+TAS)) y el índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (%Rc). Mientras, el segundo pulso de generación se restringe a las zonas: San Vicente del Caguán, Sur de la Serranía de la Macarena y zona Sur en límites con Putumayo. En esta investigación se propone que el segundo pulso puede atribuirse a una cocina de generación local en el sector de la Uribe (cercanías al pozo Uribe-1).

Los crudos analizados en la Cuenca Yarí-Caguán y las cuencas aledañas, provienen principalmente de una roca fuente marina carbonática de edad Mesozoica, de acuerdo con el índice de dinosteroides triaromáticos; que se restringe al Cretácico, con base en el índice de oleanano. Estos crudos pueden atribuirse al sistema petrolífero de las Formaciones Caballos-Villeta y sus respectivas unidades cronoestratigráficas equivales (Formaciones Une, Gacheta y Chipaque).

^{*} Proyecto de Investigación

^{**} Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Geología. Director: Mario García González, Ph. D., Profesor Titular de Geología, Universidad Industrial de Santander. Co-Director: Vladimir O. Blanco Velandia, M. Sc., Ecopetrol. Co-Director: Paul R. Philp, Ph. D., Profesor Titular, Universidad de Oklahoma.

ABSTRACT

TITLE: GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION AND CORRELATION OF HIGHLY BIODEGRATED CRUDE OILS AND IDENTIFICATION OF SOURCE ROCK FACIES IN THE YARÍ-CAGUÁN BASIN, COLOMBIA *

AUTHOR: TANIA SARITH PALMERA HENAO.**

KEY TERMS: Biodegraded crude oils- Generating organic facies- Occluded hydrocarbons Biomarkers- Biomarkers occluded - Nuclear Magnetic Resonance (RMN).

DESCRIPTION

The present study reports results on the geochemical characterization and correlation between highly biodegraded crude oils in the Yarí-Caguán basin and the results of the crude oil- crude oil correlations between Yarí-Caguán Basin and the Basins: Southern Llanos Orientales, Putumayo and Upper Magdalena Valley (VSM).

The results of the analysis of conventional biomarkers and biomarkers occluded performed by GC-MS to the samples of the zones studied in the Yarí-Caguán Basin, allowed to establish the presence of a mixture of crude oil in the Mirador Formation of Upper Eocene age (reservoir rock), constituted by at least two pulses of generation.

The first generation pulse present a correlation with the samples analyzed in the north zone of the Serranía de la Macarena, Yarí-Caguán Basin, and the samples analyzed in the Basins: Llanos Orientales (sector sur), Putumayo y VSM. In these areas the crude oils samples shows a greater maturation stage in relation to the other areas studied in the Yarí-Caguán basin, as it is indicated by the aromatization ratio of the monoaromatic steroids (TAS/ (MAS+TAS)) and the methylphenanthrene index with vitrinite reflectance calculated (%Rc). While, the second pulse of generation is restricted to the zones: San Vicente del Caguán, South of the Serranía de la Macarena and South zone on the limit with Putumayo. This research proposes that the second oil generation can be attributed to a local generation kitchen in the Uribe Sector (vicinity of the Uribe-1 well).

The crude oils analyzed in the Yarí-Caguán Basin and the surrounding basins were mainly generated from marine carbonate source rocks of Mesozoic age, as indicated by the triaromatic dinosteroids, restricted to Cretaceous, according to oleanane index. These crude oils can be attributed to the petroleum system of the Caballos-Villeta Formations and their chronostratigraphic units equates (Une, Gacheta and Chipaque Formations).

^{*} Research Project.

^{**} Faculty of Engineering's Physicochemistrys, School of Geology, Director: Mario Garcia González, Ph. D., Geology's Titular professor, Industrial University of Santander. Co-Director: Vladimir O. Blanco Velandia, M. Sc., Ecopetrol. Co-Director: Paul R. Philp, Ph. D., Titular professor, University of Oklahoma.

INTRODUCCIÓN

El descenso en la producción mundial de petróleo convencional es una realidad, ya que se prevé que el pico máximo de producción de petróleo en este tipo de yacimientos se alcance en algún momento entre los próximos 10 a 20 años (Holditch, 2003; Robert, 2005). Esto ha generado que la industria del petróleo estudie exhaustivamente los yacimientos no convencionales como alternativas que podrían satisfacer las necesidades del mercado de los hidrocarburos. Se estima a nivel mundial que el crudo pesado y las arenas bituminosas, son los recursos de los yacimientos no convencionales más grandes, ya que supera hasta cinco veces (es decir 5.6*10¹⁸bbl Vs 1.02*10¹⁸ bbl, respectivamente) las reservas disponibles de los yacimientos convencionales (Hein, 2006).

En Colombia empresas como Ecopetrol, Shell & Company, Nexen Inc, Canacol Energy, Exxon Mobil entre otras e institutos de investigación como la Universidad Industrial de Santander (UIS) y la Universidad Nacional (UNAL) han realizado campañas de exploración e investigación respectivamente, con el fin de evaluar áreas de interés de yacimientos no convencionales de tipo shale gas, shale oil, gas asociado a carbón y arenas bituminosas, principalmente en las cuencas: Valle Medio de Magdalena, Cordillera Oriental, Yarí-Caguán y Putumayo; cuyas reservas en yacimientos no convencionales podrían respaldar en un futuro las metas propuestas para la producción de hidrocarburos en el país (Revista Colombia Energía, Enero 2013).

La explotación de este tipo de yacimientos requiere una serie de estudios (geológicos, geofísicos, geoquímicos, químicos, etc.) previos que demuestren la viabilidad del proyecto. Por ende, en esta investigación se escogió el área de la Cuenca Yarí-Caguán, localizada en el Departamento de Caquetá, Colombia. Con el fin de caracterizar las manifestaciones de hidrocarburos presentes en dicha

cuenca y establecer el grado de afinidad genética existente entre los mismos; así como su afinidad con los hidrocarburos presentes en cuencas aledañas (cuencas Llanos Orientales en el sector Sur y Putumayo), mediante correlaciones crudocrudo.

Esta investigación contribuye a un mejor entendimiento y definición de los sistemas petrolíferos de la Cuenca Yarí-Caguán, Colombia, ya que a partir de correlaciones crudo-crudo se establece el grado de afinidad genética existente entre crudos producidos comercialmente en la cuenca, extractos de crudo proveniente de arenas con impregnación, extractos de hidrocarburos ocluidos en la estructura de los asfáltenos y rezumaderos, usando las técnicas de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) para análisis de biomarcadores y resonancia magnética nuclear (RMN), como herramientas tecnológicas que permiten la identificación y evaluación de áreas prospectivas para la explotación de yacimientos no convencionales de tipo arenas bituminosas.

De esta forma, empresas como Ecopetrol pueden evaluar las implicaciones exploratorias sobre los sistemas petrolíferos tanto de la Cuenca Yarí-Caguán como de las cuencas aledañas (Cuencas Llanos Orientales en el sector Sur y Putumayo), abriendo horizontes para el desarrollo exitoso de futuros proyectos de explotación en el área.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la Cuenca Yarí-Caguán de Colombia se presentan manifestaciones de hidrocarburos en superficie predominantemente en las zonas aledañas al Rio Yarí (figura 1, parte a) y en los alrededores del Municipio de Caguán (figura 1, parte b), sin embargo, no existen evidencias claras sobre el origen de dichas manifestaciones, lo cual tiene implicaciones directas sobre el nivel de incertidumbre y por lo tanto, sobre la evaluación del potencial de hidrocarburos en el área como yacimiento no convencional de tipo arenas bituminosas.

Estudios previos realizados en la región (Ramírez *et. al.*, 2013; Rangel *et al.*, 2003; Rangel *et al.*, 2001; Tegelaar *et al.*, 1995), no concluyen concretamente sobre la proveniencia de las manifestaciones de hidrocarburos en superficie presentes en la cuenca.

Ramírez et al., 2013, realizó estudios geoquímicos en la Cuenca Yarí-Caguán con el fin de establecer correlaciones crudo-crudo y crudo-roca para evaluar la geoquímica regional (entregable 6B, contrato MA0014798). Sin embargo, los resultados no son concluyentes debido a que los hidrocarburos del área presentan biodegradación severa a juzgar por sus bajas gravedades API, los altos contenidos de azufre, los bajos porcentajes de hidrocarburos saturados y las altas concentraciones del biomarcador C₂₅-NorHopano (relación C₂₅-NorHopano/C₃₀-Hopano). Dado el estado de biodegradación de los hidrocarburos del área, se utilizaron biomarcadores de la serie de esteranos, hopanos, diasteranos y terpanos tricíclicos. Se encontró además, que el patrón cromatográfico de los alcanos normales desapareció, inhabilitando la utilización de relaciones asociadas a biomarcadores como el pristano y el fitano en las correlaciones crudo-crudo; lo cual es explicable por el mal estado de preservación de las muestras de manaderos y manifestaciones tipo impregnación.

Por otra parte, las correlaciones crudo-roca a partir de muestras de extractos de posibles rocas madres tomadas en afloramientos del área de Yarí-Caguán y muestras del Pozo Uribe-1 correspondientes a la secuencia de edad Cretácica (Coniaciaciano - Santoniano), muestran una incompatibilidad entre los crudos de la cuenca y los extractos. Sin embargo, la correlación crudo-roca entre las muestras antes mencionados de la Cuenca Yarí-Caguán y muestras de roca de edad Cretácica del área de Florencia, evidencian que algunos extractos de Yarí-Caguán tienden a aproximarse a los crudos del área de Florencia; de acuerdo con los diagramas Gamacerano / C₃₀Hopano Vs. C₃₅ / C₃₄ Hopanos para estas muestras. Los autores recomiendan además, llevar a cabo la aplicación de nuevas técnicas que confirmen o amplíen las evidencias sobre el origen de los crudos y sus correlaciones, utilizando una mayor cantidad de muestras de crudo e impregnaciones de la Cuenca Yarí-Caguán y zonas aledañas.

Rangel et al., 2003, lleva a cabo una investigación en caracterización de hidrocarburos y ocurrencia de crudos pesados en el Sur de la Cuenca Llanos Orientales y Yarí-Caguán. Sin embargo, los resultados de esta investigación no son concluyentes para la Cuenca Yarí-Caguán, debido a que no se contaba con suficiente información molecular e isotópica relacionada con los crudos, extractos de roca, manifestaciones de aceite y gases en la base de datos del ICP, ni con datos de muestreos recientes en dicha cuenca. Por otro lado, esta investigación contaba con muestras de crudos, manifestaciones de aceite, extractos de roca y gases del sur de la Cuenca Llanos Orientales, lo cual permitió llevar a cabo análisis geoquímicos tales como: °API, azufre, Níquel, Vanadio y análisis de biomarcadores de la serie esteranos, hopanos, diasteranos y terpanos tricíclicos, indispensables para la determinación de las 3 familias de crudos actualmente presentes en la cuenca, denominadas como: Familia Tipo Suria, la cual comprende los crudos de los campos La Libertad, La Libertad N, Pompeya, Suria, Suria Sur y Tanané-1; familia tipo Chichimene-Apiay, que comprende crudos

Apiay, Castilla, Castilla Norte, Chichimene y la familia tipo Santiago Guarimena, en la cual se estudiaron crudos Abejas-1, Caño Duya-1, Chaparrito-1, Guanapalo-1, Palmarito-2 y Palmarito-3.

Rangel et al., 2001, realizó una evaluación geoquímica preliminar de crudos pesados en las Cuencas Llanos, Yarí-Caguán, Putumayo y VMM. Esta investigación concluye que los crudos de la Cuenca Yarí-Caguán representan un grupo adicional al igual que los crudos de la Cuenca del Putumayo, sin ningún tipo de relación con los crudos de las Cuencas de Llanos Orientales y VMM. Para la Cuenca Yarí-Caguán se realizaron análisis geoquímicos en cuatro muestras de manaderos, de los cuales obtuvieron los siguientes resultados: Azufre con valores superiores al 3%, la gravedad API no fue determinada debido a la falta de muestras, resinas - asfáltenos con un valor de 48.08%, hidrocarburos saturados con valores inferiores al 29.2%, considerado relativamente alto al promedio de los crudos pesados (16%) e hidrocarburos aromáticos con contenidos próximos al 29%, similar a lo observado en crudos livianos. Sin embargo, los resultados para las Cuencas Yarí-Caguán y Putumayo no son concluyentes, por lo que los autores recomiendan llevar a cabo un muestreo exhaustivo (muestras de crudo, rezumaderos y extractos de roca) del área, delimitar arealmente las familias de crudos y zonas de acción de los diferentes procesos de alteración, realizar análisis geoquímicos especializados que permitan definir las familias de crudos presentes en el área y desarrollar metodologías para evaluar las proporciones de mezclas de diferentes pulsos, tendencias de migración y zonas de drenaje.

<u>Tegelaar et al., 1995</u>, llevan a cabo una investigación de los sistemas petrolíferos de las estribaciones del sur de las Cuencas de Llanos Orientales y Putumayo, proponiendo con base en estudios geoquímicos y modelamientos de las cuencas (a partir de correlaciones estratigráficas y estructurales), que los crudos localizados en límites con el sur de la Cuenca de Llanos Orientales y hacia el norte de la Cuenca del Putumayo (Cuenca Yarí-Caguán), podrían ser derivados de

rocas madre de edad cretácica, cuya cocina fosilizó durante la Orogenia Andina, pero cuya generación y entrampamiento no serían contemporáneos debido a los diferentes procesos tectónicos a los que ha sido sometido el área, por lo que se requiere conocer datos de modelamientos (estructurales, estratigráficos y geoquímicos) y análisis geoquímicos especializados (geoquímica de alta resolución, isotopos estables, trazas de fision en apatitos, entre otros) que permitan verificar sí ocurrió una reactivación de la cocina o si esta se extendió hasta la actual Cordillera Oriental.

Actualmente, no se ha establecido una correlación entre las rocas generadoras, los hidrocarburos encontrados en el área de estudio y los crudos producidos comercialmente en las cuencas aledañas (Cuencas de Valle Superior del Magdalena, Putumayo y sector sur de Llanos Orientales). Principalmente la falta de datos, el estado de preservación de las muestras (afectadas por biodegradación severa), la ausencia de muestras de extractos de roca o crudo de pozos presentes en el área de estudio, impiden la obtención datos geoquímicos con resolución suficiente para establecer correlaciones crudo-crudo y crudo-roca, en la Cuenca Yarí-Caguán. Figura 1. Localización de las áreas con mayor evidencia de manifestaciones de hidrocarburos en superficie (rezumaderos activos y areniscas con impregnación de hidrocarburos) presentes en la Cuenca Yarí-Caguán, Colombia. **a**. Zonas aledañas al Rio Yarí. **b**. Alrededores del Municipio de Caguán.



Fuente: Modificado de Atlas Geológico de Colombia, Plancha 5-22, Departamento de Caquetá, Putumayo y Amazonas, *INGEOMINAS* (2007).

Es por esta razón que en el presente trabajo se usaron técnicas de análisis tales como: análisis de parámetros totales o *bulk (*gravedad API, azufre, níquel y vanadio), cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) para biomarcadores y resonancia magnética nuclear (RMN), como herramientas tecnológicas que permiten estudiar de forma efectiva y eficaz muestras de crudo de pozo, rocas impregnadas y rezumaderos. Sin embargo, teniendo en cuenta el elevado nivel de biodegradación de las muestras analizadas se realizaron

tratamientos químicos que permitieron obtener hidrocarburos ocluidos o crudo original (no biodegradado), presente en el interior de la estructura de los asfáltenos del crudo, los cuales están protegidos de la biodegradación debido a la naturaleza coloidal de estos compuestos orgánicos. Obteniendo resultados de mejor resolución y correlacionables sobre la composición química, fuentes biológicas de materia orgánica sedimentaria, litología, ambientes de depósito, edad geológica, biodegradación y madurez de la materia orgánica de las muestras analizadas, de acuerdo con los estudios realizados por Philp, 1985; Moldowan *et al.*, 1985; Dahl *et al.*, 1995; Desando *et al.*, 1999; Hein, 2006; Liao *et al.*, 2006; Peters *et al.*, 2007; Shuqing *et. al.*, 2008.

De esta manera se caracterizaron los crudos de pozos presentes en la cuenca, los extractos de hidrocarburos ocluidos presentes en la estructura de los asfáltenos de las muestras de rocas impregnadas y las manifestaciones de hidrocarburos en superficie, generándose correlaciones crudo-crudo que proporcionan una fuente confiable de origen para la estimación de presuntas facies generadoras de los hidrocarburos presentes en la Cuenca Yarí-Caguán. De igual forma, se estableció la afinidad genética existente entre los hidrocarburos presentes en esta cuenca y dominios adyacentes, tales como: Cuenca Putumayo, Valle Superior del Magdalena y el sector sur de la Cuenca Llanos Orientales.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL:

Establecer el grado de afinidad genética entre crudos producidos en la cuenca, extractos de roca con impregnación y manifestaciones de hidrocarburos en superficie, mediante correlaciones crudo-crudo en la Cuenca Yarí-Caguán de Colombia.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

 Caracterizar las manifestaciones de hidrocarburos presentes en el área de estudio por medio de análisis geoquímicos especializados tales como: análisis de parámetros *bulk*, cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) y resonancia magnética nuclear (RMN).

• Realizar un estudio de correlación crudo –crudo entre los extractos de roca con impregnación, las manifestaciones de hidrocarburos en superficie y el crudo producido comercialmente en la cuenca.

• Establecer mediante correlación crudo-crudo el grado de afinidad genética existente entre los hidrocarburos presentes en el área de estudio y los producidos comercialmente en las cuencas aledañas.

3. ANTECEDENTES

En el marco del desarrollo de este proyecto de investigación, se han utilizado una serie de artículos, informes de proyectos llevados a cabo por ECOPETROL-ICP y trabajos investigativos previos realizados en la región, que han permitido conocer y entender cuáles son las características estratigráficas, sedimentológicas, geoquímicas y estructurales más representativas del área de estudio.

Tegelaar et al., 1995, proporciona información muy general de los sistemas petrolíferos de las cuencas aledañas a la Cuenca Yarí-Caguán (Cuencas Llanos Orientales en el sector Sur y Putumayo), a partir de integraciones de estudios y modelamientos geoquímicos en las cuencas, se establece la proveniencia de los crudos (posibles cocinas de generación), tiempos de generación V entrampamiento de los hidrocarburos y procesos de remigración de los mismos. Sin embargo, en los límites de la Cuenca del Putumayo hacia la Cuenca de Yarí-Caguán, la falta de datos impide dar conclusiones concisas sobre la localización de la cocina y sobre los procesos de generación y expulsión. Aunque se propone que los crudos son derivados de rocas madre de edad cretácica cuya cocina se fosilizó durante la Orogenia Andina; se requieren aun datos de modelamientos (estructurales, estratigráficos У aeoquímicos) análisis geoquímicos V especializados (geoquímica de alta resolución, traza de fisión en apatitos, isotopos estables, entre otros) que permitan verificar sí ocurrió una reactivación de la cocina o si esta se extendió hasta la actual Cordillera Oriental, adicionalmente se podrían estudiar los procesos de remigración.

Con la información brindada por <u>Reyes et al., 1997</u>, se logra comprender la estratigrafía de la cuenca a partir de análisis palinológicos, bioestratigráficos y sedimentológicos; conocer la cantidad de pozos perforados en el área, con intervalos de muestreo, datos de espesores y topes de las formaciones. Además,

se establece un sistema petrolífero hipotético a partir de datos geoquímicos de muestras de afloramiento y pozo para intervalos de edad Cretácica y Cenozoica, mediante técnicas de análisis geoquímicos, tales como: Reflectancia de vitrinita (%Ro), pirolisis Rock Eval, carbono orgánico total (%TOC) y para algunos, análisis de biomarcadores; de igual manera se analizaron algunas muestras de manifestaciones de hidrocarburos en superficie.

La evaluación geoquímica de las muestras de superficie indica la presencia de una única roca fuente efectiva de hidrocarburos en la Cuenca Yarí-Caguán, localizada específicamente en el sector de la Uribe (pozo Uribe-1, ver figura 7), cuyo intervalo de edad se encuentra entre Coniaciano-Santoniano, correspondiendo estratigráficamente a la Formación Macarena Superior. Las muestras del pozo Uribe-1 correspondientes al intervalo antes mencionado, presentan características geoquímicas que varían de buenas a excelentes, con TOC que varía de bueno a muy bueno, kerógeno tipo II y III, Tmax que varían entre 435 y 447 °C, un índice de alteración termal o TAI >2, indicando madurez temprana a inicio de ventana de generación de hidrocarburos y valores de reflectancia de vitrinita entre 0.75 y 0.83 %Ro, indicando fase de expulsión dehidrocarburos (de acuerdo con Peters y Cassa, 1994). Estos resultados muestran que la secuencia Cretácica en el sector de la Uribe, se comporta como roca fuente efectiva de hidrocarburos, soportando así, la presencia de la única cocina de generación en el sector (Reyes et al., 1997).

Los análisis geoquímicos realizados en muestras de pozo y afloramiento en el sector de los pozos Piraña-1 y Payara- 1, indican que la secuencia de edad Cenozoica (Eoceno) se encuentra inmadura termalmente (TOC: Pobre, Kerógeno: Tipo II y III y TAI: 2 inmadura). De igual manera, en el sector de la Uribe (zona del pozo Uribe-1, ver figura 7), se encontró que la secuencia de edad Cenozoica (Eoceno) presenta baja madurez termal, de acuerdo con resultados de análisis

geoquímicos, tales como: TOC pobre, kerógeno tipo III, Tmax < 435°C y un TAI <2 (Reyes *et al.,* 1997).

En cuanto al potencial de los reservorios en la Cuenca Yarí-Caguán, Reyes *et al.*, 1997 deduce un menor potencial por su distribución areal y propiedades petrofísicas, en las rocas del Grupo Macarena, edad Cretácico Superior y el Paleozoico. Respecto a estas últimas, las muestras de afloramiento y de pozo analizadas, presentan alta diagénesis y compactación que en algunas partes alcanza niveles de metamorfismo de bajo grado, lo que descarta su potencial como reservorio. Sin embargo, se debe tener en cuenta que existe un nivel muy bajo de conocimiento de la secuencia de edad Paleozoica en esta cuenca y no se debe eliminar la posibilidad de encontrar rocas con buenas propiedades petrofísicas, particularmente en el sector sur de la Macarena y la región donde fueron perforados los pozos Piraña-1 y Payara-1.

Así mismo, Reyes *et al.*, 1997 propone las rocas de edad Oligoceno-Mioceno, correspondientes a la Formación Arrayán, como principal roca sello regional de la Cuenca Yarí-Caguán. Esta formación es la equivalente en tiempo a la Formación Carbonera de la Cuenca de los Llanos Orientales; el espesor de esta formación está alrededor de los 1000 pies y su litología es muy similar a la reportada a la Formación Carbonera, con espesos niveles arcillosos alternados con intervalos arenosos como resultado de oscilaciones en el nivel relativo del mar, hacia el sur, en cercanía con la Cuenca del Putumayo, se vuelve más lodosa, desapareciendo casi por completo los intervalos arenosos. Esta unidad y sus equivalentes en las Cuencas de Putumayo y Llanos Orientales son igualmente sellos importantes (Reyes *et al.*, 1997).

Los factores limitantes que se encontraron para el desarrollo de este trabajo principalmente fueron: la cantidad y calidad de la información existente, el alto grado de biodegradación en las muestras de crudo y la dificultad de adquisición de

nueva información en campo por la situación de orden público en el área; situación que actualmente se sigue presentando.

Rangel et al., 2001. Proporciona con su investigación una visión más clara sobre los sistemas petrolíferos de las cuencas de Llanos Orientales, Yarí-Caguán, Putumayo y Valle Medio del Magdalena (VMM), dejando en evidencia los principales pozos de las cuencas mencionadas, con sus respectivos muestreos, datos de espesores y topes de formaciones reconocidas; de igual manera se presentan datos geoquímicos obtenidos mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), para análisis de biomarcadores en muestras de intervalos de interés y para muestras de rezumaderos encontrados principalmente en la Cuenca Yarí-Caguán. Sin embargo, se puede establecer mediante correlaciones crudo-crudo, a partir del agrupamiento de resultados de biomarcadores, que al comparar los datos obtenidos en cada una de las cuencas no se observa claramente una compatibilidad entre el crudo de la Cuenca Yarí-Caguán y los crudos de las Cuencas Llanos Orientales y Putumayo, probablemente debido al mal estado de preservación de las muestras. Los crudos de la Cuenca Yarí-Caguán respresentarían al igual que los crudos de la Cuenca Putumayo, un grupo o familia adicional a los dos grupos o familias bien diferenciados en las Cuencas Llanos Orientales y VMM.

Es importante tener en cuenta que los autores recomiendan recolectar de manera exhaustiva una mayor cantidad de muestras de crudos de pozo, extractos de roca y manaderos, especialmente en la Cuenca Yarí-Caguán, para realizar análisis geoquímicos especializados que permitan evaluar la existencia de mezclas de diferentes pulsos, sus proporciones, definir familias de crudos y posibles rutas de migración en las cuencas.
<u>Rubio, 2002.</u> Describe de forma detallada las secuencias estratigráficas de la Cuenca Yarí-Caguán, con los posibles equivalentes cronoestratigráficos con cuencas adyacentes (Llanos Orientales, Valle Superior del Magdalena y Putumayo), a partir de análisis palinológicos y ciclos estratigráficos. Sin embargo, establece que la secuencia Cretácica presenta una correlación parcial con las secuencias del mismo periodo en cuencas aledañas (Cuencas Putumayo y sector sur de Llanos Sur); mientras que la secuencia Cenozoica presenta una correlación más evidente con las secuencias del mismo periodo en cuencas aledañas, principalmente con la Cuenca del Putumayo.

De igual manera, muestra que las secuencias Cretácicas perforadas en la Cuenca Yarí-Caguán, contienen depósitos marginales que marcan el inicio de la transgresión marina sobre el Escudo de las Guayanas durante el Albiano, seguido de un pulso de máxima inundación durante el Coniaciano. Mientras que las secuencias Cenozoicas (Eoceno Superior –Oligoceno Inferior) representan el inicio de una subsidencia regional posterior a la Orogenia preandina que cubrió toda la región de Yarí-Caguán y las cuencas adyacentes. La secuencia Oligoceno-Mioceno Inferior, evidencia el incremento en el espacio de acomodación y acortamientos verticales significativos, producto del levantamiento de la Cordillera Central y de estadios iniciales del levantamiento andino en la Cordillera Oriental; junto con el proceso de trasgresión marina que culmina durante el Mioceno Inferior.

Se observa además que durante el Cenozoico, la secuencia inferior del Eoceno tardío al Oligoceno temprano inferior, caracterizada por las areniscas basales referidas como Formación Mirador, suprayacida por arcillolitas que forman respectivamente las rocas potencialmente almacenadoras y unidades sello, referida como Formación Arrayán inferior; poseen un espesor mayor en zonas cercanas al pozo Uribe-1, indicando que este sector formaba parte de un eje

mayor de subsidencia de la cuenca al oeste y una eventual ruta migratoria de hidrocarburos hacia las márgenes más elevadas al este (Rubio, 2002).

Por otra parte, la secuencia superior del Oligoceno al Mioceno temprano, compuesta parcialmente por la Formación Arrayán superior, se caracteriza por la presencia de depósitos remanentes de secuencias mejor preservadas en cuencas adyacentes, tales como las Formaciones: Carbonera, Belén y Doima. El acortamiento vertical de esta secuencia y la ausencia de secuencias post-Neogenas, fue ocasionado por el levantamiento a lo largo de fallas normales invertidas, de bloques del basamento, representados por el Macizo de Garzón, el Macizo de Quetame y la Serranía de la Macarena. Este levantamiento regional, convierte a la cuenca Yarí-Caguán y sur el Meta en un foco de concentración en la migración de hidrocarburos, sin embargo elimina importantes elementos se sobrecarga y sello que tienen incidencia en la generación, preservación y calidad de aceite, debido a los acortamientos verticales causados por el continuo levantamiento.

Rangel et al.,2003, propone la existencia de 3 familias de crudos para el sector sur de la Cuenca Llanos Orientales y la Cuenca Yarí-Caguán, denominadas como: Familia tipo Suria, la cual comprende los crudos de los campos: La Libertad, La Libertad N, Pompeya, Suria, Suria Sur y Tanané-1; Familia tipo Chichimene-Apiay, que comprende crudos: Apiay, Castilla, Castilla Norte, Chichimene y la Familia tipo Santiago Guarimena, en la cual se estudiaron crudos: Abejas-1, Caño Duya-1, Chaparrito-1, Guanapalo-1, Palmarito-2 y Palmarito-3. Sin embargo, es claro notar que no existen muestras de crudos propios de los pozos Piraña-1, Payara-1, Losada-1 y Uribe-1, pertenecientes a la Cuenca Yarí-Caguán; por tanto no se puede establecer una relación entre las familias que se proponen para el sector sur de la Cuenca de Llanos Orientales y la Cuenca Yarí-Caguán, principalmente la falta de muestras de crudo, extractos de roca y rezumaderos de esta última cuenca impiden este tipo de correlaciones crudo-crudo y crudo-roca.

Con respecto a yacimientos no convencionales de tipo arenas bituminosas, **Shuging et al., 2008**, propone que los crudos pesados y las arenas bituminosas presentes en la cuenca sedimentaria del oeste de Canadá, derivan de rocas generadoras de edad Devónico-Misisipiano de la Formación Exshaw. Estos crudos se encuentran distribuidos en reservorios Cretácicos en las áreas de Athabasca, Lago Frio y Rio de la Paz. La composición actual y las propiedades físicas del crudo fueron controladas por el nivel de biodegradación y mezcla de las familias de crudos diferenciadas en la cuenca. Además, se encontró que estas propiedades fueron controladas por la historia de temperatura del reservorio.

A pesar de que el nivel de biodegradación es muy variable tanto a nivel regional como local, existe la tendencia generalizada al aumento de la biodegradación en dirección de oeste a este, a través de la Cuenca de Canadá. De acuerdo con resultados de análisis de biomarcadores en hidrocarburos de la fracción saturada aislados para muestras de arenas bituminosas (Shuqing *et al.*, 2008), específicamente en el cromatograma m/z 191 (C₂₃ terpanos tricíclicos; C₂₇ 17_α-22,29,30-trisnorhopano; C₂₉ 17_α- hopano; C₃₀ 17_α - hopano; C₃₅ 17_α- (H)22S y 22R homohopano) y el cromatograma m/z 177 (C₂₈ 17_α - 25-norhopano; C₂₉ 17_α - 25-norhopano; C₃₀ 17_α - 25-norhopano; C₃₀ 17_α - 5 y al oeste del Rio de la Paz no se observa degradación; de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Peters y Moldowan, 1993; donde en un rango de 1 a 10 se evidencia la susceptibilidad de varios biomarcadores a los procesos de biodegradación; siendo 1 la evidencia de una biodegradación temprana (perdida parcial de n-alcanos) y 10 un indicador de biodegradación severa .

Con base en lo anterior, Shuqing *et al.,* 2008 propone que la temperatura máxima del reservorio ejerce un control primario (a gran escala) sobre las variaciones laterales del nivel de biodegradación, mientras que la columna de agua ejerce un

control vital sobre las variaciones verticales (menor escala). Sin embargo, la carga tardía y la mezcla de crudos frescos con crudos biodegradados (proceso de *refreshing*), son en última instancia, los que determinan la distribución final de la gravedad API y la viscosidad que presenten los crudos pesados y las arenas bituminosas.

Shuqing *et al.,* 2008, plantean que las variaciones en la composición (efectos de biodegradación en los biomarcadores) y las propiedades físicas (API, azufre, níquel y vanadio) del crudo pueden ser fácilmente predichas con base en modelos derivados de investigaciones geológicas y geoquímicas. Tales estudios permiten el mapeo clave de la viscosidad dentro de los centros de acumulación de crudos pesados, proporcionando una mejor definición de los intervalos de interés y las estrategias de producción.

Pengfei et al., 2013, evalúa la distribución de las arenas bituminosas presentes al NE de Alberta, a partir de datos de saturación de agua - aceite, descripción de núcleos y registros de pozo que revelan las litofacies principales del área. Evidenciando la relación existente entre las interpretaciones de las litofacies identificadas en los registros de pozos y la descripción de los núcleos de arenas bituminosas. Con esta investigación los autores concluyen como llevar a cabo la integración de los datos anteriormente mencionados para crear un modelo geofísico en 3D, basado en la clasificación de facies sedimentarias.

Aquino Neto *et al*, 1983; Moldowan *et al.*, 1985; Philp R., 1985; Dahl *et al.*, 1995; Pieri *et al.*, 1996; Desando *et al.*, 1999; Dzou*et al.*, 1999; Liao *et al.*, 2006; Wenger et al, 2002; Peters *et al.*, 2007; brindan información de contexto para el uso de técnicas analíticas de caracterización, tales como: biomarcadores y resonancia magnética nuclear (RMN), permitiendo conocer: i) la aplicabilidad de las técnicas en la evaluación de yacimientos convencionales y no convencionales (tipo arenas bituminosas); ii) los rangos de comparación entre crudos pesados y

arenas bituminosas en cuencas sedimentarias de Venezuela, Australia, Oeste de Canadá, entre otras; iii) los resultados de biomarcadores convencionales en crudos y muestras de hidrocarburos ocluidos en los asfáltenos de crudos altamente biodegradados; iv) la estructura química de las muestras de crudos pesados altamente biodegradadas mediante ¹³C-RMN; y v) Algunos parámetros requeridos para el tratamiento de las muestras que serán analizadas en el presente trabajo.

4. MARCO DE REFERENCIA

4.1. MARCO GEOLÓGICO REGIONAL

El presente proyecto se desarrolló en los alrededores del Río Yarí y el Municipio del Caguán en el Departamento de Caquetá, Colombia. Esta área de estudio pertenece a la denominada Cuenca Yarí-Caguán, la cual desde el punto de vista exploratorio ha sido considerada como una subcuenca de la Cuenca del Putumayo, o incluso, como el apéndice más sur de la Cuenca de los Llanos Orientales (Reyes *et al.*, 1997).

La Cuenca Yarí-Caguán se define como una Cuenca Subandina, limitada por el Alto del Yarí y la Serranía de La Macarena al este (coordenada E: 1.050.000) y la Cordillera de los Andes al oeste. Al norte la cuenca está separada estructuralmente de la Cuenca de los Llanos Orientales por la intersección de la Serranía de La Macarena con la Cordillera Oriental (coordenada N: 850.000) y al Sur por el paleoalto de Florencia que actuó como límite divisorio con la Cuenca del Putumayo durante el Cretáceo (Reyes *et al.,* 1997; Rubio, R., 2002), figura 2.

Esta Cuenca en su estado de evolución puede ser considerada de tipo *foreland*, la cual hasta el Mioceno Superior era parte de una cuenca más extensa que incluía el Valle Superior del Magdalena, Llanos Orientales, Putumayo y Cordillera Oriental, e incluso se extendía más al norte de Colombia (Reyes *et al.*, 1997). La configuración de la cuenca es el resultado de una historia geológica sobre la cual hay poca información y el estudio de su evolución debe estar asociado con las áreas vecinas como la Cuenca del Putumayo (Western A., 1995 en Reyes *et al.*, 1997), el Valle Superior del Magdalena (Reyes *et al.*, 1997) y los Llanos Orientales (Cooper *et al.*, 1995 en Reyes *et al.*, 1997).



Figura 2. Localización de la Cuenca Yarí-Caguán, Colombia.

Fuente: Modificado de Atlas Geológico de Colombia, Plancha 5-22, Departamento de Caquetá, Putumayo y Amazonas, *INGEOMINAS* (2007).

4.1.1. Estratigrafía. Dentro de la cuenca se registran megasecuencias Cretácicas y Cenozoicas, las cuales reposan sobre sedimentos del Paleozoico y rocas metamórficas del Proterozoico (Rubio, 2002). Sin embargo, la estratigrafía definida dentro de estas megasecuencias conlleva nomenclaturas que dificultan entender su relación con secciones generadoras y almacenadoras en cuencas adyacentes.

Estratigráficamente el sector norte de la cuenca se correlaciona bastante bien con la Cuenca de Llanos Orientales, pero operativamente se le asigna casi siempre la nomenclatura estratigráfica del sector del Putumayo. Esta nomenclatura podría aplicar excepto para las rocas de edad Cretácica; ya que estas están conformadas por facies arenosas hacia el este, y algunas intraformaciones desaparecen por cambios faciales o erosión (Uptc, 2009); ver figura 3.

Figura 3. Carta crono-estratigráfica comparativa entre las Cuencas: Yarí-Caguán, Putumayo y Llanos Orientales, donde se definen los ambientes de depósito de las secuencias presentes en cada cuenca.

PERIODO Putumayo Norte Florencia Pozo Piraña Pozo Payara Losada Uribe S. Macarena Pozo SA 17 Pozo Sa Juan 0 Cuatermario Piesitocen			SECTOR PUTUMAYO SECTOR CAGUÁN					SECTOR LLANOS		
Cuaternario Fm. Caimán Fm. Talanqueros - Fm. Yari Fm. Necesidad Piloceno Fm. Osina Fm. Arrayán Chafurray Grupo Caja Diablo Fm. Guavaba Oligoceno Fm. Orteguaza Fm. Arrayán Chafurray Grupo Caja Diablo Fm. Guavaba Eoceno Fm. Orteguaza Fm. Arrayán Chafurray Grupo Caja Diablo Fm. Cairbonera Paleoceno Fm. Rumiyaco Fm. Mirador Fm. Losada Fm. Mirador Fm. Mirador Variácico Fm. Nileter (2) Grupo Macarena Grupo Guadalupe (Jurásico Fm. Moterna Permiano Catbonifero Grupo Guadalupe (Devonico Silurico Ordovicico Grupo Macarena Grupo Guadalupe (Marino Igneo-Metamórfico Continental Marino Continental	PERIODO		Putumayo Florencia Norte	Pozo Piraña	Pozo Payara	Losada	Uribe S. N	lacarena	Pozo SA 17	Pozo San Juan -1
Piesitoceno Fm. Caimán Fm. Talanqueros - Fm. Yari Fm. Necesidad Mioceno Orito-Belén Fm. Arrayán Chafurray Grupo Caja Diablo Fm. Guayaba Oligoceno Fm. Orteguaza Fm. Arrayán Chafurray Grupo Caja Diablo Fm. Guayaba Oligoceno Fm. Orteguaza Fm. Arrayán Chefurray Grupo Caja Diablo Fm. Carboner Paleoceno Fm. Orteguaza Fm. Arrayán Orteguaza San Fernando, San Ferna San Fernado, San Fernando, San Fernado, San Fernando,	•	Cuaternario								
Z Mioceno Em. Guavado Orito-Belén Fm. Orteguaza Fm. Arrayán Orteguaza San Fernando Fm. Leon Oligoceno Eoceno Fm. Orteguaza Fm. Mirador Fm. Losada Fm. Mirador Paleoceno Fm. Nuilaira Caja Diablo Fm. Mirador Fm. Mirador Paleoceno Fm. Rumiyaco Fm. Guayabero (2) Grupo Macarena Grupo Guadalupe (Cretácico Fm. Miteira Grupo Macarena Grupo Guadalupe (Jurásico Fm. Motema Fm. Motema Fm. Motema Permiano Cartonífero Devonico Silurico Ordovícico Ordovícico Cámbrico Marino Continental Transicional Marino Marino Igneo-Metamórfico Continental Transicional Continental Continental	Neógen	Plesitoceno Plioceno	Fm. Caimán Guames	F	-m. Talanqu	ieros - Fi	m. Yarí		Fm. N	ecesidad
Oligoceno Fm. Orteguaza Fm. Arrayán Orteguaza San Fernando Fm. Cm. Cm. Continental Transicional Coreno Fm. Pepino Fm. Mirador Fm. Losada Fm. Mirador Paleoceno Fm. Rumiyaco Fm. Guayabero (2) Grupo Macarena Grupo Guadalupe (1) Cretácico Fm. Viliete (2) Grupo Macarena Grupo Guadalupe (1) Jurásico Fm. Motema Permiano Carbonífero Carbonífero Devonico Silurico Grupo Metamórfico Continental Transicional Marino Continenta		Mioceno	Orito-Belén	_	Ch	efurray G		aia Diablo 🤇		
Eoceno Fm. Pepino Fm. Mirador Fm. Losada Fm. Mirador Paleoceno Fm. Rumiyaco Fm. Guayabero (2) Grupo Guadalupe (1) Cretácico Fm. Villeta Grupo Guadalupe (1) Grupo Guadalupe (1) Jurásico Fm. Motema Permiano Grupo Guadalupe (1) Permiano Carbonifero Devonico Silurico Ordovicico Grupo Metamórfico Continental Transicional Marino Transicional Marino Igneo-Metamórfico Continental Transicional Continental	eógeno	Oligoceno	Fm. Orteguaza	Fm. Arrayán		teguaza S	an FernandoSa	an Fernand) F	m. Carbonera
Image: Second Fm. Rumiyaco Em. Guayabero (2) Grupo Macarena Grupo Guadalupe ((2) Grupo Macarena Grupo Guadalupe ((2) Grupo Macarena Grupo Guadalupe (Jurásico Triásico Fm. Motema Permiano Carbonifero Devonico Silurico Ordovícico Cámbrico Precámbrico Marino Igneo-Metamórfico Marino Continental Transicional		Eoceno	Em. Pepino	Fm. Mirador	Fm	. Losada			Fm. Mira	Idor
Cretácico Fm. Villet Grupo Macarena Grupo Guadalupe (Grupo Macarena Grupo Guadalupe (Jurásico Triásico Fm. Motema Permiano Carbonífero Devonico Silurico Ordovícico Cámbrico Precámbrico Igneo-Metamórfico Continental Transicional Marino Transicional Continenta	Pal	Paleoceno	Fm. Rumiyaco		Em.	Guayabe	ero			
Jurásico Triásico Permiano Carbonifero Devonico Silurico Ordovícico Cámbrico Precámbrico Precámbrico Igneo-Metamórfico Continental Transicional Marino Transicional Continenta		Cretácico	Fm. Villeta				Grupo Maca	arena-	Grupo	Guadalupe (?)
Triásico Fm. Motema Permiano Carbonífero Devonico Silurico Ordovícico Cámbrico Precámbrico Continental Marino Igneo-Metamórfico Continental Transicional Triásico Continental	J	lurásico								
Permiano Carbonífero Devonico Silurico Ordovícico Cámbrico Precámbrico Precámbrico Marino Igneo-Metamórfico Continental Transicional Marino Transicional	Triásico		Fm. Motema							
Carbonífero Devonico Silurico Ordovícico Cámbrico Precámbrico Precámbrico Igneo-Metamórfico Continental Transicional Marino Transicional Continenta		Permiano								
Devonico Silurico Ordovícico Cámbrico Precámbrico Marino Igneo-Metamórfico Continental Transicional Marino Continental Transicional		arbonífero								
Ordovícico Ordovícico Cámbrico Precámbrico Marino Igneo-Metamórfico Continental Transicional Marino Transicional		Silurico								
Cámbrico Precámbrico Marino Igneo-Metamórfico Continental Transicional Transicional Continenta		Drdovícico			•	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~				
Precámbrico Igneo-Metamórfico Continental Transicional Marino Transicional Continenta	0	Cámbrico					~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~			
Marino 🔤 Igneo-Metamórfico 🛑 Continental Transicional Transicional Transicional	P	recámbrico			\sim					

Fuente: Modificado de Uptc (2009).

A partir de estudios que involucran aspectos litológicos, paleogeográficos, análisis de facies e interpretaciones ambientales referentes a cobertura sedimentaria de la zona, se definen las siguientes unidades estratigráficas. Cabe mencionar que la

nomenclatura que se utilizará, es diferente para la zona norte (Caguán) y la zona sur (Putumayo) que son correlacionables con la Cuenca de Llanos (Uptc, 2009).

Durante el Cretácico se observa que el oriente de la cuenca corresponde a un alto estructural por lo que la depositación se restringe al sur, en el sector Putumayo, donde aflora la secuencia marino somero, clástico-calcárea de las Formaciones Caballos y Villeta (Uptc, 2009). Hacia la zona noroccidental del sector del Caguán, las unidades reflejan un ambiente transicional deltaico con influencia continental (figura 4). A continuación se definen las unidades estratigráficas de edad Cretácica presentes en el área de estudio:

4.1.1.1. Formación Caballos. Descrita por Reyes *et al.*, 1997, como una secuencia de areniscas de grano fino a conglomerático, intercaladas con niveles lodosos. Depositada en una llanura aluvial hasta litoral que representa posiblemente un ambiente lacustre durante el ciclo transgresivo del Aptiano.

4.1.1.2. Grupo Macarena. La única información estratigráfica conocida de este grupo en el sector cordillerano en su margen llanero es la aportada por Oppen Heim et al. 1940. Según Geotec Ltda, 1972, se reconoce un espesor máximo total para el Grupo Macarena de aproximadamente 800m.

Las sedimentitas del Grupo Macarena son bastante arenosas y son descritas en dos segmentos, de acuerdo con análisis sedimentológicos y estratigráficos realizados por Reyes *et al.*, 1997, así:

1. <u>Macarena Inferior</u>: Intercalación de niveles de areniscas crema, cuarzosa, muy fina a fina, con clastos angulares a subangulares, localmente conglomeráticas; niveles de arcillolitas físiles gris oscuro a negro. Ocasionalmente se observan

niveles de carbón. Se interpreta como un depósito de llanura aluvial costera, figura 4.

2. <u>Macarena Superior</u>: Areniscas cuarzosas, de color crema, con clastos subangulares y angulares, con moderada a mala selección, fragmentos carbonosos e intercalaciones de arcillolitas gris claro, masivas, localmente físiles. Se interpreta como depósito de llanura hasta litoral.

Los ambientes observados en el área de la Macarena, hacia la región de Río Güejar, indican influencia fluvial de ríos trenzados hacia la base del depósito y una progresiva influencia marina hacia el tope (figura 4).

Durante el periodo comprendido entre el Cretácico - Paleógeno en el sector del Caguán se observa que el piso Maastrichtiano está ausente, excepto al norte donde hay sedimentitas de tipo continental, provenientes posiblemente de las áreas exhumadas que abarcan la mayoría de la zona (Uptc, 2009).

En el Paleógeno la depositación está restringida al sector norte de la Cuenca Yarí-Caguán y se caracteriza por mostrar sedimentos de ambiente continentales identificados como la Formación Mirador. Dicha formación, suprayace discordantemente a la Formación Macarena en su miembro más superior, pues en toda la cuenca se evidencia la ausencia de sedimentos del Cenozoico Inferior, ya sea por erosión y/o no depositación de la secuencia. A continuación se describe brevemente esta formación:

4.1.1.3. Formación Mirador. Descrita por Reyes *et al.*, 1997, en los sectores del San Vicente del Caguán y el Paleoalto de Florencia, como arenisca grisácea a blanca y conglomerática, de grano medio a grueso, de moderada selección, con líticos metamórficos de chert. Localmente se presenta lodolitas gris verdosas,

intercaladas con niveles de areniscas lodosas, cuarzosas, con granos subangulares a angulares, moderada selección, con fragmentos carbonosos y arcillolitas gris oscuro claro, masivas, localmente físiles; depositadas en un ambiente litoral a nerítico interno localmente con influencia aluvial (figura 4).

La Formación Mirador se encuentra suprayacida por una unidad de arcillolitas de ambiente marino marginal, suprayacida a su vez por sedimentos homogéneos de areniscas y arcillolitas de ambiente fluvial a lacustrino (Reyes *et al.,* 1997). Estos dos últimos depósitos están incluidos dentro de la denominada Formación Arrayán.

A partir de los registros eléctricos de los pozo Uribe-1, Piraña-1 y Payara-1 (registros Gamma Ray, registros de potencial espontaneos "SP", registros de corriente inducida: Microlog y Laterolog, entre otros), se interpretaron las principales características eléctricas que permiten, en forma general, dividir esta llamada megasecuencia Cenozoica en dos secuencias principales:

• Una secuencia inferior que alcanza aproximadamente 200m de espesor e incluye las areniscas basales de la Formación Mirador, suprayacida por una unidad de arcillolitas pertenecientes a la parte inferior de la Formación Arrayán, la cual marca un pulso de mayor influencia marina (figura 4).

Análisis palinológicos efectuados por Reyes *et al.*, 1997, para la sección inferior de la secuencia, correspondiente a la Formación Mirador, dieron como resultado una edad Eoceno Tardío. Correlaciones con base en respuestas eléctricas (Reyes *et al.*, 1997), en secciones Cenozoicas perforadas en la Cuenca del Putumayo, indican que la unidad de arcillolitas que cubre las areniscas de la Formación Mirador, son una continuación hacia el norte de la Formación Orteguaza a la cual se le asigna una edad Eoceno Tardío-Oligoceno Temprano Inferior (Rubio, 2002). En la Cuenca del Putumayo, la Formación Orteguaza descansa sobre las

unidades conglomeráticas de la Formación Pepino, cuya base puede alcanzar edades del Eoceno medio. Aquí la secuencia alcanza espesores superiores a los 640m.

• Una secuencia superior correspondiente a los depósitos de sedimentos finos y arenosos fluviales, y lacustrinos dentro de la sección media y superior de la Formación Arrayán (Reyes *et al.,* 1997; Rubio, 2002). A esta secuencia se le atribuye una edad de Oligoceno- Mioceno Temprano, de acuerdo con datos palinológicos efectuados por Bioss *Ltda.,* 1996 (figura 4).

Correlaciones de los intervalos antes mencionados con la Cuenca del Putumayo (Reyes *et al.*, 1997), evidencian que en el Putumayo dicha secuencia sobrepasa los 1219 m e incluye la Formación Belén, dentro del Grupo Orito, la cual presenta características litológicas y ambientales más relacionadas a las registradas dentro de la sección media y superior de la Formación Arrayán al norte.

Las dos secuencias caracterizan el inicio de una subsidencia regional posterior a la Orogenia Preandina (Rubio, 2002).

A continuación se describe brevemente la estratigrafía de la formación que suprayace concordantemente a la Formación Mirador:

4.1.1.4. Formación Arrayán. Consta de una intercalación de rocas lutíticas grises a rojas hacia la base con niveles de areniscas de grano fino y láminas de carbón hacia el tope. Se observa la presencia de algunos niveles fosilíferos (hacia el tope de la secuencia) en los que se distinguen gasterópodos, ostrácodos y foraminíferos en el sector de Uribe y San Fernando en la Serranía de la Macarena (Reyes *et al.,* 1997). Los depósitos del Mioceno se formaron en condiciones de llanura aluvial a transicional, con incursiones marinas locales (figura 4).



Figura 4. Columna estratigráfica generalizada de la Cuenca Yarí-Caguán.

Fuente: Modificado de Reyes et al., 1997.

4.1.2. Geología estructural. La región de la Cuenca Yarí-Caguán presenta principalmente los siguientes rasgos tectónicos, de acuerdo con los análisis estructurales a partir de sísmica realizados por Beicip, 1988 en Reyes *et al.*, 1997:

- Fallas inversas subverticales y a veces normales fosilizadas por el Cretácico.
- Fallas inversas o normales, de poco desplazamiento vertical fosilizadas por el Cenozoico.
- Fallas subverticales buzantes al oeste que afectan toda la sección. Su salto alcanza hasta 400 miliseg.
- Todas las fallas involucran basamento.

Por otra parte, la orientación principal de las estructuras se presenta en tres direcciones, de acuerdo con Reyes *et al.,* 1997, como se muestra a continuación:

1. Dirección N40°E-S 50°W. A este sistema se asocia la Falla Suaza-Algeciras-La Uribe, la cual posee una traza lineal y morfología típica de rumbo (figura 5, parte a). Es un sistema de fallas inversas con componente de rumbo dextral y con inclinación del plano de falla hacia el este (Reyes *et al.*, 1997). Debido a su componente de rumbo presentan dislocaciones que desplazan fallas en sentido NW localizadas a lo largo de los ríos Guayás, Caguán y Losada (Reyes *et al.*, 1997).

El movimiento en la vertical de este sistema de fallas se demuestra con los contornos topográficos presentes en el área; los cuales sobrepasan los 3000 m.s.n.m y con datos palinológicos reportados por Van Der Hammen *et al.* 1973 en Reyes *et al.*, 1997; donde las semillas de *Humiria Fruits*, encontradas usualmente fosilizadas en rocas que se depositaron en ambientes tropicales con alturas no mayores a 500 m.s.n.m; actualmente se encuentran en la Cuenca Yarí-Caguán en alturas superiores a 2700 metros. Dataciones en cenizas volcánicas intercaladas

con rocas que contienen este tipo de flora, evidencian una edad de 4 a 5 Ma; sugiriendo que el levantamiento fue posterior a estos datos (Reyes *et al.*, 1997).

El bloque occidental involucra rocas de los sistemas Paleozoico Inferior y Superior, sobre los cuales descansan rocas de edad Mesozoica (Jurásico-Cretácico) y Cenozoica. La megasecuencia Paleozoica, según datos reportados por Ingeominas para Ecopetrol, posee un espesor de aproximadamente 2000 metros; mientras que las secuencias de edad Jurásica y Cretácica, presentan un espesor de 2000 metros cada una. La secuencia del Cenozoico Inferior presenta un espesor de 3000 metros hacia el occidente del Río Magdalena y 170 metros en el área de San Vicente del Caguán (Reyes *et al.,* 1997).

El bloque oriental involucra rocas de tipo gneis, anfibolitas y granulitas del Macizo de Garzón. De acuerdo con resultados de dataciones, estas rocas precámbricas presentan una edad que varía de 1600 Ma hasta 850Ma. Sobre estas rocas descansan discordantemente rocas molásicas del Cenozoico Inferior, cuyo espesor es de aproximadamente 170 metros (Reyes *et al.,* 1997). Estos depósitos Cenozoicos se ubican en la parte oriental de este bloque y alcanzan alturas topográficas de aproximadamente 1000 metros (Reyes *et al.,* 1997).

2. Dirección N60°W-S30°E. Son fallas inversas con componente de rumbo, paralelas a la Serranía de la Macarena (figura 5, parte b). Este tipo de fallamiento limita hacia norte con los costados de la Serranía de la Macarena, poniendo en contacto el basamento cristalino del bloque levantado con depósitos Cenozoicos del bloque hundido.

De igual manera, se observa que este tipo de fallas toman una dirección esteoeste, ejerciendo control sobre los drenajes de la Cuenca Yarí-Caguán (hacia la parte oriental). Debido a que el cambio de dirección observado en este tipo de fallas afecta y corta la dirección N60°W-S30E (dirección original), se propone que

la nueva dirección del sistema de fallas (este-oeste) es el resultado de un evento más reciente con movimientos laterales de rumbo que afecta a la zona. Algunas estructuras que muestran este comportamiento son las fallas y alineamientos de los ríos Guayabero y Tunia, las cuales se paralelizan con el lineamiento del Caño Caja de Piedra (Lamilla, 1988 en Reyes *et al.*, 1997).

3. Dirección N-S a N20°E. Son sistemas de fallas inversas, se asocian a él pliegues y morfoestructuras aisladas como la "Serranía de la Macarena" (figura 5, parte c). Estas estructuras desarrollan cinturones deformados o plegados que involucran rocas cristalinas del Precámbrico y sedimentarias del Paleozoico; discordantemente sobre estas descansan depósitos Cenozoicos (Eoceno Inferior). Este sistema de fallas y pliegues dispuestos en bloques cabalgantes y repetidos sugieren un gran sistema estructural inverso con zonas de despegue no identificadas aún (Reyes *et al.,* 1997).

Figura 5. Modelo estructural de superficie de la Cuenca Yarí-Caguán. **a.** Sistema de fallas con dirección N40°E-S 50°W, denominado como sistema de Fallas Suaza-Algeciras-La Uribe. **b.** Sistema de fallas con dirección N60°W-S30°E, fallas inversas con componente de rumbo, paralelas a la Serranía de la Macarena. **c.** Sistema de fallas con dirección N-S a N20°E, son fallas inversas que se asocian a pliegues y morfoestructuras aisladas como la "Serranía de la Macarena".



Fuente: Modificado de Atlas Geológico de Colombia, Plancha 5-22, Departamento de Caquetá, Putumayo y Amazonas, *INGEOMINAS* (2007).

5. METODOLOGÍA

La estrategia metodológica usada para el desarrollo de esta investigación consta de 4 fases principales: 1. Fase inicial de planeación de actividades, 2. Fase de muestreo y preparación de muestras, 3. Fase de análisis de laboratorio y 4. Fase de interpretación de resultados. A continuación se describirán en detalle las fases de trabajo 2 y 3:

5.1. MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

5.1.1. Muestreo. La fase de recolección de muestras en campo para esta investigación dependió de las campañas de campo contratadas por ECOPETROL en el área de estudio. Sin embargo, para llevar a cabo esta fase se planteó que el área de estudio se subdividiera en 4 zonas: La zona Norte-Limite con la Serranía de la Macarena (figura 6, zona 1), la zona de San Vicente del Caguán (figura 6, zona 2), la zona Sur-Limite con Putumayo (figura 6, zona 3) y la zona de San José del Guaviare (figura 6, zona 4). De esta manera, se abarcaron las áreas con mayor presencia de manifestaciones de hidrocarburos en superficie, de acuerdo con el mapa de rezumaderos activos de Colombia (ANH, 2010).

En cada una de las zonas se realizó el respectivo muestreo de rocas con impregnación de hidrocarburos para obtener extractos de los intervalos de interés (en total 12 muestras de areniscas con porcentaje de impregnación superior al 70%), de acuerdo con columnas estratigráficas levantadas previamente en la cuenca por Reyes *et al.*, 1997 y Uptc, 2009; junto con muestras de rezumaderos activos presentes en el área de estudio (en total 5 muestras), a partir de las

secciones establecidas en la campaña de campo realizada por GRP, 2013 (contrato N° MA-0018746).

Las muestras recolectadas en campo fueron georeferenciadas y almacenadas adecuadamente para mantenerlas bajo condiciones de preservación. Las muestras con impregnación de crudo se almacenaron en bolsas especiales y las muestras de rezumaderos activos en envases de vidrio ambar. Luego de almacenadas, las muestras de afloramiento fueron clasificadas con base en la litología, el color, el contenido de materia orgánica y el grado de impregnación de crudo en la roca. Posteriormente de cada una de las zonas estudio, se escogió de forma cualitativa las muestras con mayor grado de impregnación de crudo para ser sometidas a los diferentes análisis de laboratorio. Así mismo, las muestras de rezumaderos activos fueron clasificadas de acuerdo a la sección de muestreo. Las muestras de interés seleccionadas en cada una de las zonas de estudio (ver tabla 1) fueron analizadas en el laboratorio de geoquímica del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) y en el laboratorio de resonancia magnética nuclear de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

La tabla 1 muestra en detalle el listado de las muestras recolectadas para cada zona, especificando localización, naturaleza y formación geológica a la cual pertenecen, según las columnas estratigráficas levantadas en la zona por: Reyes *et al.*, 1997; Uptc, 2009 y GRP, 2013 (contrato N° MA-0018746). Cabe mencionar que la edad geológica de las muestras fue corroborada con datos palinológicos interpretados por el Laboratorio de Bioestratigrafía del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

La compañía Emerald Energy Plc, suministró al autor un set de 4 muestras de crudo de pozo del único campo que actualmente está produciendo de forma comercial en la Cuenca Yarí-Caguán, el Campo Capella (figura 7). Este campo se encuentra localizado en cercanías a los pozos Piraña-1 y Payara-1 (figura 7); lo

cual hizo indispensable el uso del set de muestras de crudo de pozo (Campo Capella) para llevar a cabo las correlaciones crudo-crudo en la Cuenca Yarí-Caguán.

Tabla 1. Datos de muestreo de las zonas de estudio establecidas en esta investigación para la Cuenca Yarí-Caguán.

Nombre de la zona	Nombre de la Muestra	Coordenadas (N)	Coordenadas (E)	Formación	Tipo de muestra
	LA-214-d	1022687,00	740840,00	F. Mirador	Arenas con impregnación
	LA-215	1022616,00	740993,00	F. Mirador	Arenas con impregnación
Zona Norte-	LA-218	1022058,00	741400,00	F. Mirador	Arenas con impregnación
Macarena	CUB-02p	1014938,00	861791,00	Macarena Superior	Arenas con impregnación
	JAZ-22	1017842,00	857835,00	Macarena Superior	Rezumaderos
	IF-077	1007900,00	855042,00	Macarena Superior	Rezumaderos
	JR-171a	929017,00	742951,00	F. Mirador	Arenas con impregnación
	JR-120a	919529,00	740030,00	F. Mirador	Arenas con impregnación
	JR-174	929665,00	742697,00	F. Mirador	Arenas con impregnación
	JR-222a	937095,00	744410,00	F. Mirador	Arenas con impregnación
Zona San	BLL-05	911553,00	740807,00	F. Mirador	Rezumaderos
Caguán	BLL-012	911553,00	740807,00	F. Mirador	Rezumaderos
	Capella- F10	944655,01	723847,50	F. Mirador	Crudo de pozo
	Capella- F12	944820,01	723646,33	F. Mirador	Crudo de pozo
	Capella- F13	944877,91	724058,19	F. Mirador	Crudo de pozo
	Capella - L18	944271,41	724689,14	F. Mirador	Crudo de pozo
	JVB-012	1196640,00	670345,00	F. Mirador	Arenas con impregnación
Zona Sur- Limite con	JVB-032	1196642,00	670347,00	F. Mirador	Arenas con impregnación
Putumayo	JVB-03	1196638,00	670343,00	F. Mirador	Rezumaderos
	COM-B08	1170915,00	678324,00	Grupo Nema /Rumiyaco	Arenas con impregnación
Zona San José del Guaviare	CM-174PT	1133036,00	750291,00	F. Mirador	Arenas con impregnación

Figura 6. Zonas de estudio muestreadas en la fase de campo de la presente investigación desarrollada en la Cuenca Yarí-Caguán.



Fuente: Modificado de Atlas Geológico de Colombia, Plancha 5-22, Departamento de Caquetá, Putumayo y Amazonas, *INGEOMINAS* (2007).

Figura 7. Mapa con localización de los principales pozos en la Cuenca-Yarí-Caguán.



Fuente: Modificado de Atlas Geológico de Colombia, Plancha 5-22, Departamento de Caquetá, Putumayo y Amazonas, *INGEOMINAS* (2007).

Adicionalmente, esta investigación tuvo a su disposición muestras de crudo de los pozos: Cohembi-1, Nancy-1, Mansoya-1 y Quilili-3, pertenecientes a la Cuenca de Putumayo; junto con muestras de los pozos: Tempranillo Norte-1, Tenay-11 y Tello-33, pertenecientes a la Cuenca de Valle Superior del Magdalena. De igual forma, se contó con muestras de crudo de los Pozos: Akacias-18, Fauno-1, Venus-2 y Merlin-1, pertenecientes a la zona sur de la Cuenca de Llanos Orientales. Con base en esta información se llevaron a cabo las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y las cuencas aledañas.

5.1.2. Preparación de muestras. Para llevar a cabo los análisis de laboratorio las muestras fueron tratadas de forma diferente, de acuerdo con los requerimientos del análisis y con la naturaleza de las mismas.

Las muestras con impregnaciones de crudo fueron sometidas a procesos de extracción mediante la técnica de extracción acelerada con disolvente, para muestras sólidas o semisólidas, usando el equipo DIONEX ASE 350 (accelerated solvent extractor) del laboratorio de geoquímica del ICP (figura 8). El proceso de extracción se realizó durante 240 horas (24 horas por muestra) a una temperatura ajustada conforme a la metodología interna del laboratorio (procedimientos CLX-GEQ-I-036 y CLX-GEQ-I-042), bajo una atmosfera libre de oxigeno (con lo cual se evita la degradación de compuestos por oxidación), con inyección de diclorometano como disolvente y nitrógeno como gas de arrastre. Luego del proceso de extracción, las muestras deben ser concentradas. El proceso de concentración se llevó a cabo en viales de vidrio ámbar a una temperatura de 40°C, bajo invección de aire, durante aproximadamente 480 horas hasta obtener un peso constante en cada una de las muestras. Debido a la naturaleza de las muestras, fue necesario hacer inyección de nitrógeno durante las últimas 24 horas del proceso de concentración, lo cual permitió acelerar dicho proceso de forma efectiva.

Por otra parte, las muestras de rezumaderos activos fueron sometidas a procesos de lavado con diclorometano durante 10 minutos. Terminado el tiempo de lavado, se filtra la mezcla mediante papel *whatman* 42 dentro de un balón de 250 ml. El producto obtenido se concentró usando el equipo rotaevaporador modelo Turbo Vap II del Laboratorio de Geoquímica del ICP, según procedimiento interno CLX-GEQ-I-036 y CLX-GEQ-I-042.

Figura 8. Equipo de extracción. **A.** Equipo DIONEX ASE 350 (*accelerated solvent extractor*). **B.** Porta-muestras del equipo Dionex ASE 350.





Fuente: Equipos del Laboratorio de Geoquímica del ICP.

Con las muestras de crudo de pozo se llevaron a cabo análisis prueba mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (*GC-MS*) y mediante resonancia magnética nuclear (*RMN*), para verificar que no estuvieran contaminadas con ningún tipo de aditivo o rompedor. Este análisis de prueba corroboró la ausencia de aditivos químicos en las muestras de crudo del campo Capella. Los aditivos químicos son identificados en los espectros obtenidos de los análisis *GC-MS* y *RMN*, debido a que presentan características específicas tales como: frecuencia, desplazamiento químico, concentración, etc. De acuerdo con la

naturaleza del aditivo, se debe evidenciar la presencia de picos específicos en dichos espectros.

5.1.3. Tratamiento de muestras previo a los análisis.

5.1.3.1. Tratamiento previo muestras realizar análisis de de para Biomarcadores convencionales: Extracción y Fraccionamiento SARA (Saturados, Aromaticos, Resinas y Asfaltenos). El análisis de biomarcadores convencionales mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), se llevó a cabo en el Laboratorio de Geoquímica del ICP, bajo el procedimiento interno CLX-GEQ-I-022 y CLX-GEQ-I-031. Este análisis requiere que los extractos de crudo obtenidos de las muestras de roca con impregnación de hidrocarburos, los crudos de los rezumaderos activos y los crudos de pozo del campo Capella, sean sometidos a procesos de extracción y posterior fraccionamiento SARA.

El proceso de extracción se realizó por duplicado mediante la técnica de *soxhlet*, (figura 9). Del proceso de extracción, se toman los maltenos libres para realizar el análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) mediante la técnica de cromatografía liquida de presión media (MPLC), usando el equipo *LABOPREP MPLC* (1-160 ml/min), según procedimiento interno CLX-GEQ-I-034; en este proceso se utiliza n-hexano como solvente (figura 10). Cuando el análisis SARA finaliza, se obtienen las fracciones saturadas y aromáticas, las cuales deben concentrarse para eliminar el solvente utilizado (procedimiento interno CLX-GEQ-I-034). Las fracciones concentradas se disponen para iniciar con el análisis de biomarcadores convencionales mediante GC-MS.

Figura 9. Proceso de extracción mediante la técnica Soxhlet.



Fuente: Equipos del Laboratorio de Geoquímica del ICP.

Figura 10. Análisis SARA mediante la técnica de cromatografía liquida de presión media (MPLC), usando el equipo LABOPREP MPLC.



Fuente: Equipos del Laboratorio de Geoquímica del ICP.

5.1.3.2. Tratamiento previo de muestras para realizar análisis de Biomarcadores Ocluidos: Obtención de biomarcadores ocluidos. El análisis de biomarcadores ocluidos mediante GC-MS, se llevó a cabo en el Laboratorio de Geoquímica del ICP, bajo el procedimiento interno UST-158-P-066. Para llevar a cabo este análisis, se debe estimar sí la cantidad de muestra que se tiene, es suficiente para obtener la cantidad de hidrocarburos ocluidos requeridos, de acuerdo con el procedimiento interno UST-158-P-066. De ser así, se puede realizar el proceso de oxidación para abrir las moléculas de los asfáltenos y obtener los hidrocarburos ocluidos, los cuales serán analizados por GC-MS para estudiar los biomarcadores ocluidos. Con base en lo anterior, en esta investigación solo fue posible desarrollar el proceso de obtención de ocluidos en la muestra Capella L-18. Esta muestra cumple con la cantidad de muestra requerida para realizar el proceso de tratamiento y análisis.

El proceso de obtención de hidrocarburos ocluidos para la muestra de crudo de pozo Capella L-18, inicia con la separación de los asfáltenos mediante el proceso de precipitación, usando n-heptano como solvente. Este proceso se debe mantener 12 horas en agitación y 12 horas posteriores en reposo. La filtración del proceso se realiza por gravedad mediante un papel *whatman* 42. De esta forma, se obtienen como resultados maltenos libres y asfaltenos. El tratamiento al que son sometidos los maltenos libres, se encuentra descrito en el ítem 5.1.3.1, para el análisis de biomarcadores ocluidos este análisis es irrelevante. Por otra parte, los asfaltenos deben ser sometidos a un proceso de extracción. El proceso de extracción se realiza por duplicado mediante la técnica de extracción acelerada con disolvente, usando el equipo *DIONEX ASE 350* (accelerated solvent extractor) y la técnica de *soxhlet* (figuras 8 y 9, respectivamente). Durante el proceso de extracción se utilizó pentano como solvente (menos polar).

Los asfáltenos obtenidos del último proceso de extracción, descrito anteriormente, se deben disponer en un balón volumétrico (150 ml). Para obtener los

hidrocarburos ocluidos presentes dentro de la estructura de los asfáltenos, protegidos de la biodegradación debido a la naturaleza coloidal de estos compuestos orgánicos (Liao et al., 2006); se debe iniciar con el proceso de oxidación de los asfáltenos. De esta forma, en el balón volumétrico (150 ml) donde se encuentran los asfaltenos, se debe adicionar 50 mililitros de Tolueno; para que los asfáltenos sean disueltos en el Tolueno. Cuando se observe que la disolución es homogénea, se deben adicionar 0,2 gramos de metapervodato de sodio (NaIO₄ y 0,2 gramos de dihidrógeno fosfato de sodio monohidrato (NaH₂PO₄). Estos reactivos funcionan como agentes oxidantes y deben ser disueltos previamente en 10 mililitros de agua destilada (se disuelven en conjunto). Solo así, podrán adicionarse al balón volumétrico (150 ml) donde se encuentran los asfáltenos disueltos en Tolueno; de acuerdo con Liao et al., 2006 y el procedimiento interno UST-158-P-066. Posteriormente, el balón volumétrico se cubre completamente en papel aluminio (evitando el contacto con la luz) y se dispone en la plancha de agitación, con una frecuencia de 300 Rpm (revoluciones por minuto) durante 12 horas continuas. Al finalizar las 12 horas de agitación, se apaga la plancha y se deja la muestra 12 horas en reposo continuo.

Cumplidas las 12 horas de reposo, se remueve el papel aluminio del balón volumétrico y se debe observar la separación de dos fases: una fase oleosa o fase orgánica (liquido oscuro) y una fase acuosa (liquido más denso y claro). Para continuar con el proceso, se debe trasvasar la muestra del balón volumétrico a un embudo de decantación, en el embudo de decantación se observa más claramente la separación de las fases antes mencionadas (figura 11). La fase acuosa debe ser removida completamente del embudo de decantación, para tal fin, se abre lenta y cautelosamente la llave del embudo, de tal forma que solo se libere la fase acuosa (liquido más denso y claro). Adicionalmente, se debe adicionar 10 mililitros de agua destilada al embudo de decantación, se agita de forma manual el embudo durante 3 a 5 minutos, observándose la misma separación de fases (fases oleosa y acuosa, figura 11) y se elimina

completamente la fase acuosa; bajo el procedimiento interno UST-158-P-066. Esto funciona a manera de lavado con el fin de remover el exceso de reactivo, dicho lavado se debe realizar aproximadamente 4 veces por muestra.

Cuando se inician los lavados, la fase acuosa tomará una coloración lechosa o blanca; después del cuarto lavado, la fase acuosa tomará una coloración más clara a trasparente, lo cual evidencia la eliminación completa de los reactivos usados en el proceso de oxidación y corrobora que la muestra no requiera más lavados.



Figura 11. Separación de fases en el embudo de decantación.

Fuente: Equipos del Laboratorio de Geoquímica del ICP.

Con base en el proceso descrito en el párrafo anterior, se debe preservar en el embudo de decantación únicamente la fase oleosa u orgánica. Sin embargo, la fase oleosa u orgánica puede contener agua. Por esta razón, se debe disponer en

un vaso de precipitado la cantidad de 2-3 gramos de sulfato de sodio (Na₂SO₄); luego, se vierte la fase oleosa contenida en el embudo de decantación en el vaso de precipitado (procedimiento interno UST-158-P-066). De esta manera, el sulfato de sodio extrae el agua que aún contenga la fase oleosa. Se debe agitar lentamente el contenido del vaso de precipitado con una varilla de vidrio durante aproximadamente15 minutos; el vaso de precipitado se debe cubrir con aluminio para evitar la evaporación del tolueno y se deja en reposo durante 1 o 2 horas; según la tonalidad y textura que tome el sulfato de sodio.

Al concluir el reposo del sulfato de sodio (1 o 2 horas), se inicia con el proceso de filtración por gravedad para obtener la fase oleosa u orgánica limpia y sin presencia de agua en la reacción. Para tal fin, se debe tomar un embudo de vidrio, en el cual se acomoda una lámina de papel filtro Whatman 42 (figura 12). El embudo se dispone dentro de un caliper, el cual ha sido previamente purgado con tolueno (figura 12). Posteriormente, se vierte la fase oleosa con el sulfato de sodio (contenidos en el vaso de precipitado) dentro del embudo. De esta forma, el sulfato de sodio es filtrado por el papel Watman 42 y la fase oleosa (limpia sin agua) se sitúa en el fondo del caliper (figura 12).

Figura 12. Proceso de filtración por gravedad de la fase oleosa con sulfato de sodio.



Fuente: Equipos del Laboratorio de Geoquímica del ICP.

En este punto el caliper contiene la fase oleosa u orgánica, es decir, los asfaltenos estructuralmente abiertos con ayuda del proceso de oxidación descrito en párrafos anteriores. Para continuar con el proceso, el caliper se dispone en el equipo rotaevaporador modelo TurboVap II del laboratorio de geoquímica del ICP, bajo las siguientes condiciones: 60°C de temperatura e inyección de nitrógeno, con el fin de concentrar la reacción, de acuerdo con el procedimiento interno UST-158-P-066. Cuando la concentración finaliza, el contenido del caliper debe trasvasarse a un balón volumétrico (150 ml) con ayuda de diclorometano (la cantidad depende de la concentración de la muestra). Posteriormente, el balón que ahora contiene los asfaltenos estructuralmente abiertos, debe disponerse en el equipo rotaevaporador modelo Turbo Vap II para evaporar completamente el diclorometano usado durante el trasvase del caliper al balón volumétrico.

Con la remoción del diclorometano mediante el rotaevaporador modelo Turbo Vap II, se procede a tomar los pesos del asfalteno contenido en el balón volumétrico.

Posteriormente, el balón volumétrico se sitúa sobre la plancha de agitación durante 12 horas continuas con una frecuencia de 300 Rpm (revoluciones por minuto). Previamente, a la fase oleosa (contenida en el balón volumétrico) se le adicionan 20 o 30 mililitros de heptano, de acuerdo con la relación de peso de la muestra (procedimiento interno UST-158-P-066) y 3 gotas de diclorometano. Al finalizar, el periodo de agitación, el balón se aparta de la plancha y se mantiene 12 horas posteriores en reposo.

Cuando culminan las 12 horas de reposo, se toma otro balón volumétrico (150 ml) y un embudo con un papel filtro whatman 42 (figura 13), para nuevamente realizar el proceso de filtrado a la reacción. Los instrumentos deben ser previamente purgados con heptano. Con esto listo, se toma el balón volumétrico que contiene la fase oleosa limpia o asfaltenos estructuralmente abiertos y se vierte al embudo con el papel filtro whatman 42, dispuesto en el nuevo balón volumétrico (150 ml), ver figura 13. El vertimiento debe ser lento y constante (figura 13).



Figura 13. Proceso de filtración de la reacción.

Fuente: Equipos del Laboratorio de Geoquímica del ICP.

Posteriormente, se dispone el papel filtro dentro de un dedal de celulosa y se toma el balón volumétrico (150 ml) que contiene el producto de la última filtración, para realizar una extracción usando la técnica de soxhlet, según procedimiento interno UST-158-P-066. El solvente utilizado en el proceso de extracción es heptano. Como resultado de este montaje se obtienen dos resultados: los maltenos ocluidos y el residuo; de acuerdo con Liao *et al.,* 2006 y el procedimiento interno UST-158-P-066. El residuo se deshecha; mientras que los maltenos ocluidos contenidos en el balón volumétrico (150 ml), se disponen en el rotaevaporador modelo TurboVap II para eliminar los rastros del solvente utilizado.

Finalmente, se toman los maltenos ocluidos para realizar el análisis S.A.R (saturados, aromáticos y resinas) mediante la técnica de cromatografía liquida de presión media (MPLC), usando el equipo LABOPREP MPLC (1-160 ml/min); en este proceso se utiliza n-hexano como solvente. Al culminar el análisis S.A.R, se obtienen las fracciones saturadas y aromáticas, las cuales deben concentrarse para eliminar el solvente utilizado. Las fracciones concentradas son dispuestas para iniciar con el análisis de biomarcadores ocluidos mediante GC-MS. El proceso de análisis de los maltenos ocluidos es el mismo que se usa para el análisis de los maltenos libres, descrito en el ítem 5.1.3.1 para análisis de biomarcadores convencionales.

5.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO

Al finalizar la fase de preparación de muestras, se llevo a cabo la caracterización de crudos empleando las siguientes técnicas de laboratorio: análisis de parámetros totales o *bulk*, cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) para biomarcadores y resonancia magnética nuclear (RMN).

5.2.1. Análisis de parámetros totales o bulk. Los crudos pueden ser diferenciados y clasificados rápidamente usando mediciones tales como: gravedad API y cromatografía de gases (GC). Los análisis de vanadio, níquel y biomarcadores también son empleados para evaluar, caracterizar y correlacionar los crudos, pero de forma más detallada (Barbierii, 1998; Peters *et al*, 2007; Marcano, 2009; Marcano, 2013).

En la presente investigación se planteó llevar a cabo análisis de parámetros *bulk*, tales como: gravedad API y porcentaje de elementos no hidrocarburos, como: Azufre (S), Níquel (Ni) y Vanadio (V); con el fin de obtener información sobre cambios por efecto de biodegradación, relaciones del ambiente de depositación y diferenciación de grupos o familias de crudos. Sin embargo, solo se logró analizar las muestras de crudo del Campo Capella, debido a que no fue posible extraer de las muestras de arenas con impreganación y rezumaderos activos, la cantidad de crudo requerida por los laboratorios del ICP (mínimo 1 gramo de muestra) para llevar a cabo dichos análisis.

Los análisis de gravedad API y contenido de azufre (S) se llevaron a cabo en el laboratorio de caracterización y evaluación de crudos del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Para el análisis de gravedad API fue empleado un densímetro digital *Anton Paar* y para el análisis del contenido de azufre fue utilizado un analizador elemental *Horiba*, bajo la Norma ASTM D 4294.

El análisis de contenido de níquel y vanadio fue realizado en el laboratorio de espectroscopia del ICP, mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica usando el espectrómetro *ICP-OES* (donde ICP: Plasma de acoplamiento inductivo y OES: Espectrofotómetro de emisión óptico).

A continuación se explican brevemente los parámetros *bulk* que fueron empleados y su respectiva funcionalidad:

Gravedad API:

La gravedad API es una propiedad física de los crudos que puede ser utilizada como indicador de madurez termal (Peter *et al*, 2007). Esta escala de gravedad específica fue desarrollada por el Instituto Estadounidense del Petróleo, para precisar cuan pesado o liviano es el crudo (*American Petroleum Institute*, API).

Durante la maduración termal, los componentes pesados en el crudo (componentes NSO, asfaltenos, compuestos saturados pesados y aromáticos) son sometidos a un mayor *cracking*, generando un aumento en la gravedad API. De esta manera, los crudos que presenten una mayor gravedad API serán los crudos más livianos. Sin embargo, se debe tener presente que la gravedad API también se ve afectada por otros factores, incluyendo el aporte de la materia orgánica original, la biodegradación, el lavado de aguas, la migración (separación de fases, fragmentación molecular) y la evaporación (Peters *et al.*, 2007).

Níquel y vanadio:

Las concentraciones y la relación níquel / vanadio pueden ser usadas para clasificar y correlacionar crudos. Estos metales existen en el crudo en forma de complejos de porfirina. Los crudos provenientes de rocas de origen marino carbonatico o siliciclástico mostrarán las siguientes características: contenido de azufre que varía de moderado a alto, altas concentraciones de níquel y vanadio y una relación níquel / vanadio menor o igual a uno (Barwise, 1990 en Peters *et al.*, 2007). El predominio de vanadio o níquel en los crudos es causado por una mayor estabilidad relativa de las porfirinas de vanadio bajo condiciones de reducción, asociadas con reducción de sulfatos durante la diagénesis de rocas generadoras de origen marino (Lewan, 1984 en Peters *et al.*, 2007). Los crudos generados a partir de rocas de origen lacustrino, mostrarán bajos contenido de azufre, una cantidad moderada de metales y una relación níquel / vanadio mayor a dos (>2). Los crudos generados a partir de rocas de origen no marino, derivados de materia
orgánica de plantas superiores, mostrarán bajas cantidades de azufre y muy bajas cantidades de metales (Peters *et al.*, 2007).

Para llevar a cabo comparaciones de crudos usando los parámetros *bulk*, se requiere tener en cuenta la maduración termal de las muestras analizadas. El contenido de metales y azufre disminuye con el aumento de la maduración para muestras de extractos o crudos (Peters *et al.*, 2007).

La relación níquel / vanadio puede ser útil en la clasificación genética de los crudos, incluso cuando estos presentan diferencias en el estado de maduración termal y grado de biodegradación (Peters *et al.*, 2007).

Contenido de Azufre (S):

El contenido de azufre es un parámetro *bulk* comúnmente utilizado para evaluar las relaciones genéticas de los crudos. Para comprender el origen del azufre en los crudos es necesario conocer la roca generadora y el ambiente de depositación de la misma, con el fin de llevar a cabo interpretaciones confiables y que puedan ser correlacionables (Peters *et al.*, 2007).

El azufre es el heteroátomo más abundante en los crudos, seguido por el nitrógeno, oxígeno y metales. El contenido de azufre en crudos livianos e intermedios varía entre 0,1-3% y para crudos pesados entre 5-6% . En los procesos de craqueo térmico y catalítico, el azufre presente en los hidrocarburos parafínicos y nafténicos se rompe para producir H₂S, mientras que el azufre de tipo aromático presente en las cargas no craquea y se deposita en los diferentes productos (Peters *et al.*, 2007).

5.2.2. Análisis de Biomarcadores.

5.2.2.1. Definición de biomarcadores y su utilidad. Los biomarcadores son compuestos orgánicos complejos constituidos principalmente por carbono e hidrogeno y otros elementos, que están presentes en los hidrocarburos, bitumen, rocas y sedimentos. Pueden unirse de forma inequívoca con sus precursores biológicos, pero su esqueleto de carbonos base se preserva de tal forma que es reconocible a pesar del proceso de diagénesis y catagénesis al que pueda estar sometido (Moldowan *et al.*, 1985), estos son sintetizados solamente a través de procesos biogénicos (Merrill, 1991). Sus estructuras orgánicas pueden ser clasificadas en grupos básicos, los cuales a su vez contienen miembros con variaciones en la misma estructura básica. Gran parte de los biomarcadores tienen inicialmente grupos funcionales que contienen oxígeno (dado que muchos de ellos derivan de los lípidos de los organismos) y se ven sometidos al mismo proceso de pérdida de grupos funcionales que el resto de la materia orgánica.

La composición de los biomarcadores refleja el tipo de materia orgánica incorporada en los sedimentos, además de los cambios químicos que tuvieron lugar después del proceso de sedimentación. La combinación de moléculas precursoras y sus reacciones químicas, varían entre una cuenca y otra, y entre un campo y otro, produciendo una distribución de biomarcadores que puede ser única para una localización determinada. Mediante la comparación del crudo con las muestras de roca generadora potencial se puede vincular el petróleo con su roca fuente. Dado que los patrones de los biomarcadores tienden a modificarse sistemáticamente con respecto al tiempo y la temperatura, pueden contribuir a análisis geoquímicos con la inferencia de las tendencias de la maduración (Moldowan *et al.*, 1985; Peters *et al.*, 2007).

Los biomarcadores pueden proporcionar información acerca de: fuentes biológicas de materia orgánica sedimentaria, litología de la roca, ambientes de depositación, oxigenación de los fondos de depósitos, edad geológica, biodegradación y madurez de la materia orgánica (Moldowan *et al.,* 1985; Dahl *et al.,* 1995; Peters *et al.,* 2007).

Cuando en una cuenca no se encuentran rocas generadoras potenciales, pueden obtenerse correlaciones indirectas entre el crudo y la roca generadora a través de las relaciones entre los biomarcadores asociados con la fuente (Peters *et al.,* 2002). Particularmente donde los biomarcadores son escasos (bajas concentraciones), los cromatogramas de masa deben ser examinados para verificar las razones de los picos de biomarcadores cuantificados.

La reflectancia de la vitrinita y el índice de coloración de esporas complementan los análisis de biomarcadores utilizados como indicadores de madurez termal, tales como los hopanos. Se ha observado que la distribución de hopanos en muestras de extractos con baja maduración termal es dominada por 17β (H)-hopano, pero al aumentar el nivel de maduración, la concentración relativa de 17β (H)-hopano disminuye, generando un aumento en la concentración relativa de 17α (H)-hopano y moretano (Philp, 1985). Por esta razón, este tipo de biomarcador es usado para proporcionar información de maduración de posibles rocas generadoras o aceites, dando solución a distintos problemas que se pueden presentar durante las etapas de exploración de hidrocarburos (Moldowan *et al.,* 1985). Estos compuestos son analizados típicamente mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).

5.2.2.2. Descripción de la técnica empleada para el análisis de biomarcadores. La técnica de GC-MS es utilizada para llevar a cabo análisis de biomarcadores. Este método fisicoquímico permite la separación de componentes

presentes en una mezcla, basándose en la separación por partición de un soluto entre una fase gaseosa móvil y una fase líquida estacionaria (sólida o liquida).

En la presente investigación se utilizó un cromatógrafo de gases modelo Agilent 7890A, acoplado a un espectrómetro de masas como detector modelo Agilent 5975C inert MSD with Triple Axis Detector, perteneciente al laboratorio de geoquímica del ICP. Esta técnica es adecuada para separar componentes que son volátiles, aplicando temperaturas que varían entre la temperatura ambiente y 300 °C. A continuación se explica brevemente los fundamentos teóricos de la técnica de GC-MS e implícitamente el procedimiento de análisis aplicado para tal fin:

Mediante la técnica de GC-MS, la mezcla de compuestos pasa sobre una superficie de material inmóvil (o fase estacionaria que puede ser sólida o líquida) que tiene distinta afinidad de acuerdo con los tipos de compuestos presentes en la mezcla. Dicha mezcla se mueve sobre la superficie de la fase estacionaria en un fluido adecuado (un gas en el caso de la cromatografía de gases), que se denomina fase móvil, y la separación de los compuestos se produce en función del distinto grado de retención de la fase estacionaria. En la aplicación de la cromatografía de gases aplicada al análisis de hidrocarburos líquidos, la fase estacionaria es una película fina, situada en la pared interior de una columna capilar, larga y tabular. Estas columnas están hechas de sílice. La fase estacionaria es una película líquida de metilsilicona, que puede movilizarse mediante enlaces químicos a la pared de vidrio de la columna. La fase móvil es un gas inerte, para este caso es helio, el cual pasa a través de la columna bajo presión.

Teóricamente, los compuestos presentes en la muestra emergen de la columna de forma individual y a distintos intervalos, transportados por la fase móvil (proceso conocido como elución), de tal forma que no hay dos compuestos que eluyan al mismo tiempo (Cañipa, 2002; García, 2010). Los compuestos se separan como

resultado de la retención producida por la fase estacionaria (García, 2010). Dado que un compuesto sólo se puede mover a lo largo de la columna cuando se encuentra en fase gaseosa, el tiempo que tarda en eluir (su tiempo de retención) depende de su presión de vapor (punto de ebullición) y de su afinidad química por la fase estacionaria (Cañipa, 2002; García, 2010). Cuanto menor sea su presión de vapor (mayor punto de ebullición) y/o mayor sea su solubilidad, más tiempo tardará en eluir, debido a que la proporción de tiempo que pasará en fase gaseosa será inferior (García, 2010). Para una serie homóloga, como los n-alcanos, la naturaleza química de los miembros individuales es similar, así que su interacción con la fase estacionaria será similar. El orden de elución está, por tanto determinado por su volatilidad, la cual desciende cuando aumenta el número de carbonos (García, 2010).

Para iniciar con el análisis de GC-MS se introduce el extracto de crudo en una pequeña cantidad de disolvente en la cabeza de columna (de acuerdo con el procedimiento interno del laboratorio CLX-GEQ-I-022 y CLX-GEQ-I-031). Se inyecta la muestra a través de un septum en el puerto de inyección, que se calienta a 300°C para que toda la muestra se vaporice rápidamente e ingrese a la columna en un corto periodo de tiempo. La cromatografía requiere que los componentes se encuentren en fase gaseosa, por lo que deben tener presiones de vapor suficientemente altas. Los compuestos no volátiles no pueden analizarse mediante esta técnica, dado que nunca saldrán de la columna.

Una vez las moléculas salen de la columna del cromatógrafo de gases (GC), entran en la región de ionización del espectrómetro de masas (figura 14). Allí, son bombardeados con electrones energéticos, que expelen al menos un electrón de cada molécula, produciendo iones moleculares cargados positivamente, que son acelerados hacia el sistema de detección.

Figura 14. Diagrama esquemático de un Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.



Fuente: Modificado de Wapples, 1985.

El espectrómetro de masas trabaja a una presión muy baja (cerca de un vacío perfecto) para facilitar el paso de los iones hacia el detector. Los iones moleculares tienen una gran cantidad de energía, por lo que suelen ser bastante inestables, lo que hace que se fragmenten en iones pequeños, relativamente estables (figura 14).

Mediante la aplicación de campos electromagnéticos, se modifica la trayectoria de estos iones de tal forma que la relación masa/carga (representado normalmente por m/z) dependerá de cada ion individual. Estos campos permiten que sólo los iones de un valor m/z determinado lleguen al detector (normalmente un multiplicador de electrones), produciendo una corriente medible. Modificando estos campos, se puede barrer un rango de valores m/z durante un determinado periodo de tiempo (1segundo). La corriente de iones, que es proporcional al número de iones producidos, se registra para cada valor de m/z durante el barrido, lo que permite construir un espectro de masas. Finalmente, se obtiene un gráfico denominado cromatograma, de la corriente total de iones versus el tiempo (figura 14).

La selección de un ion de fragmentación característico se realiza para la identificación de una familia de compuestos específicos, contenidos en el extracto de muestra analizada. De esta forma, el análisis en conjunto de diferentes iones de fragmentación, permite identificar diferentes familias de compuestos claves para la determinación de estados de biodegradación, estados de madurez termal y ambientes de depósito de la roca fuente. Esto se evidencia en los cromatogramas de primera y segunda fracción (hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos, respectivamente) con alcanos metil sustituidos, insaturados, cicloalcanos, aromáticos, entre otros.

5.2.2.3. Uso de análisis de biomarcadores convencionales y biomarcadores ocluidos para correlaciones crudo-crudo en la Cuenca Yaí-Caguán. Con base en los resultados de investigaciones previas realizadas en la Cuenca Yarí- Caguán (ver planteamiento de problema y antecedentes), esta investigación se concentró en trabajar con hidrocarburos altamente biodegradados e hidrocarburos ocluidos en las estructuras de los asfáltenos, los cuales se encuentran protegidos de los diferentes procesos de biodegradación. De esta forma, se realizaron análisis de biomarcadores convencionales a las muestras de crudo de pozo y a los extractos de arenas con impregnación y rezumaderos activos. Posteriormente, se realizaron análisis de biomarcadores ocluidos con el fin de obtener el crudo original generado por la roca madre, eliminando y/o disminuyendo el ruido causado por la biodegradación. Este análisis permite fácilmente la identificación de diferentes familias de crudo; así como, la determinación del estado de madurez y el ambiente de depósito de la roca fuente.

Para llevar a cabo los análisis de biomarcadores convencionales mediante GC-MS, se usaron tres diferentes tipos de muestras: extractos de crudo obtenidos de rocas con impregnación de hidrocarburos, crudos de los rezumaderos activos y crudos de pozo del campo Capella (único campo que produce comercialmente en

dicha cuenca). Estas muestras requieren de un tratamiento previo al análisis, el cual se encuentra descrito en el numeral 5.1.3.1.

Los análisis de biomarcadores ocluidos mediante GC-MS requirieron un tratamiento previo más complejo, descrito en detalle en el numeral 5.1.3.2. Para este análisis se usaron los extractos de crudo obtenidos de las muestras de roca con impregnación de hidrocarburos, los crudos de los rezumaderos activos y los crudos de pozo del campo Capella. En un principio, se escogieron las muestras con mayor rango de biodegradación para llevar a cabo los análisis de biomarcadores ocluidos; de acuerdo con la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002 y el análisis previo de los cromatogramas de biomarcadores ocluidos en la muestra Capella L-18. La muestra Capella L-18 contaba con suficiente cantidad de asfaltenos (cantidad gramos muestra) para realizar el proceso de oxidación descrito en el ítem 5.1.3 y obtener de este, la cantidad de hidrocarburos ocluidos requeridos para realizar el respectivo análisis.

5.2.3. Análisis de Resonancia magnética nuclear.

5.2.3.1. *Definición de la técnica y su aplicabilidad.* La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en muestras liquidas, es la técnica que proporciona mayor información sobre la estructura de un compuesto, debido a que se pueden observarlos núcleos de los átomos y conocer la influencia del entorno molecular sobre cada uno de los átomos (Slichter, 1963; Assenheim, 1966). Los átomos más abundantes en los compuestos orgánicos son el hidrogeno (H) y el carbono (C), los cuales se pueden observar fácilmente con bajas cantidades de muestra. Puesto que en cada caso se pueden sacar conclusiones sobre el entorno próximo (e incluso lejano) a cada átomo, para deducir la estructura de estos compuestos.

Además de los átomos de H y C, se pueden observar otros átomos, siempre que haya una abundancia suficiente (en función de la sensibilidad de cada uno de ellos) de un isotopo magnéticamente activo (momento magnético).

En el caso del hidrogeno, el isotopo más abúndate ¹H, es el que se observa, mientras que para el carbono, el isotopo observado es el ¹³C, debido a que el isotopo más abundante el ¹²C, es magnéticamente inactivo. Otros isotopos magnéticamente activos que pueden observarse son ¹⁵N y ³¹P, para los átomos más relevantes entre las biomoléculas de la materia orgánica (Slichter, 1963; Assenheim, 1966).

El resultado que se obtiene de RMN es un espectro. De este espectro, se obtiene principalmente la siguiente información: la frecuencia a la que sale cada núcleo en concreto, es decir, cada grupo funcional presente en la estructura del compuesto analizado mostrará un desplazamiento en una frecuencia específica y única; el número de núcleos de cada tipo y el número y disposición de los núcleos próximos.

5.2.3.2. *Parámetros de la técnica aplicados para los análisis de las muestras analizadas de la Cuenca Yarí-Caguán.* En esta investigación se realizaron los análisis de ¹H, ¹³C cuantitativo y cualitativo, DEPTH 45°, 90° y 135°, COSY y HMQC; mediante el equipo de resonancia magnética nuclear modelo Bruker Avance III, perteneciente al laboratorio de RMN de la Universidad Industrial de Santander, sede Guatiguara (figura 15). El análisis se realizó en muestras liquidas, específicamente muestras de crudo de pozo, crudo extraídos de las arenas impregnadas y rezumaderos activos. Las condiciones requeridas para llevar a cabo los respectivos análisis son las siguientes: frecuencia de 400 MHz, temperatura de 298 K, diámetro del tubo entre 5 y 10 mm.

Figura 15. Equipo de Resonancia magnética nuclear ultrashield 400, modelo Bruker.



Fuente: Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Universidad Industrial de Santander, Sede Guatiguará.

Mediante los análisis de RMN para muestras liquidas (crudo) con alto grado de biodegradación, se logró identificar la composición química, el comportamiento de los grupos funcionales que constituyen cada muestra y la relación entre los compuestos aromáticos y alifáticos; de esta forma, se llevo a cabo de forma completa la caracterización química de los crudos analizados. Sin embargo, era indispensable contar con los extractos de hidrocarburos ocluidos de las muestras con biodegradación severa, para realizar comparaciones estadisticas y establecer tendencias en el comportamiento de los compuestos.

6. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes a los análisis aplicados en esta investigación, tales como: parámetros *bulk* (api, azufre, níquel y vanadio), biomarcadores convencionales, biomarcadores ocluidos y resonancia magnética nuclear (RMN).

6.1. NOMENCLATURA USADA

Tabla 2. Nomenclatura de las muestras usadas para el estudio de correlaciones crudo-crudo entre la cuenca Yarí-Caguán y las cuencas de Llanos Orientales (zona sur), Valle Superior del Magdalena y Putumayo.

Nombre de la Cuenca	Nombre de la zona	Nombre de la Muestra	Coordenadas (N)	Coordenadas (E)	Formación	Tipo de muestra	Profundidad de Muestra en pozo
		LA-214-d	1022687,00	740840,00	F. Mirador	Arenas con impregnación	N/A
	Zona	LA-215	1022616,00	740993,00	F. Mirador	Arenas con impregnación	N/A
	Limites	LA-218	1022058,00	741400,00	F. Mirador	Arenas con impregnación	N/A
	Macarena	CUB-02p	1014938,00	861791,00	Macarena Superior	Arenas con impregnación	N/A
		JAZ-22 IF-077	1017842,00 1007900,00	857835,00 855042,00	Macarena Superior Macarena Superior	Rezumaderos Rezumaderos	N/A N/A
		JR-171a	929017,00	742951,00	F. Mirador	Arenas con impregnación	N/A
		JR-120a	919529,00	740030,00	F. Mirador	Arenas con impregnación	N/A
		JR-174	929665,00	742697,00	F. Mirador	Arenas con impregnación	N/A
CUENCA	Zona San Vicente	JR-222a	937095,00	744410,00	F. Mirador	Arenas con impregnación	N/A
YARI- CAGUÁN	del Caquán	BLL-05	911553,00	740807,00	F. Mirador	Rezumaderos	N/A
0/100/11	Cayuan	BLL-012	911553,00	740807,00	F. Mirador	Rezumaderos	N/A
		Capella-F10	944655,01	723847,50	F. Mirador	Crudo de pozo	N/A
		Capella-F12	944820,01	723646,33	F. Mirador	Crudo de pozo	N/A
		Capella-F13	944877,91	724058,19	F. Mirador	Crudo de pozo	N/A
		Capella -L18 944271,41 724689,14 F. Mirador		Crudo de pozo	N/A		
		JVB-012	1196640,00	670345,00	F. Mirador	Arenas con impregnación	N/A
	Zona Sur- Limites	JVB-032	1196642,00	670347,00	F. Mirador	Arenas con impregnación	N/A
	con	JVB-03	1196638,00	670343,00	F. Mirador	Rezumaderos	N/A
	Putumayo		1170015 00	679224 00	Grupo Neme	Arenas con	NI/A
		CON-B06	1170915,00	078324,00	/Rumiyaco	impregnación	N/A
	Zona San José del Guaviare	CM-174PT	1133036,00	750291,00	F. Mirador	Arenas con impregnación	N/A
		Acacias-18 (20091113021)	1044221,6	929126,3	Sin información		9844 pies
		Acacias-18 (200913022)	1044221,6	929126,3	Sin información		9849 pies
CUENCA	Zona Sur	Venus-2 (200849424)	1123455,25	881442,25	Sin información	Crudo de pozo	4131 pies
ORIENTALES		Venus-2 (200849425)	1123455,25	881442,25	Sin información		4131 pies
		Merlin-1	1115460,108	833840,542	Unidad productora miembro C8		N/A
		Fauno-2	N/A	N/A	Arenas Basales de Carbonera		N/A
		Cohembi-1	730925,12	530395,59	Caballos		N/A
CUENCA	Zona	Nancy-1	703677,2	554287,2	Villeta	Crudo de pozo	N/A
PUTUMAYO	Putumayo	Mansoya-1	743292,7	574744,4	Villeta		N/A
		Quilili-3	735955	553462,6	Villeta		N/A
CUENCA	Zona	Tempranillo Norte-1	866738,4	833010,2	Sin información		N/A
VSM	VSM	Tello-33 Tenay-11	869117,7 862569,9	819182,2 832451,3	Sin información Caballos	Crudo de pozo	N/A N/A

6.2. RESULTADOS PARÁMETROS BULK

6.2.1. Cuenca Yarí-Caguán.

Tabla 3. Resultados de Parámetros *Bulk* para las muestras del Campo Capella, perteneciente a la Cuenca Yarí-Caguán.

	CAPELLA-	CAPELLA-	CAPELLA-	CAPELLA-
IFO DE ANALISIS	F12	L18	F13	F10
GRAVEDAD °API	9,9	9,1	9,1	15,2
AZUFRE HORIBA (%Peso)	3,2	3,23	3,21	3,21
NIQUEL (ppm de mg/Kg)	99,54	92,75	101	99,56
VANADIO (ppm de mg/Kg)	446,8	426,2	455,8	451,5

6.3. RESULTADOS BIOMARCADORES CONVENCIONALES

6.3.1. Resultados Cuenca Yarí-Caguán.

6.3.1.1. Resultados Zona Norte-Limites con Serranía de la Macarena.

Tabla 4. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción saturada para las muestras analizadas en la zona Norte-Limite con la Serranía Macarena, Cuenca Yarí-Caguán.

PARÁMETRO	LA-214D	LA-215	LA-218	CUB-02P	JAZ-022	IF-077
		m/z 1	91			
Hopanes/Steranes	2,394	4,726	6,543	1,763	3,464	3,815
Tricyclics/Hopanes	1,329	2,376	2,204	1,108	1,370	1,279
19/23Tri	0,134	0,051	N/A	0,090	0,077	0,083
C29Ts/H29	0,377	0,760	1,108	0,284	0,225	0,236
H29/H30	0,894	4,042	0,689	1,033	1,243	1,378
OL/H30	0,167	1,838	0,448	0,145	0,134	0,172
Gam/H30	0,248	2,504	0,615	0,298	0,281	0,337
H35/H34	1,455	1,322	1,389	1,620	1,871	1,733
Tet/26Tri	0,622	0,615	0,565	0,709	0,630	0,673
26/25Tri	0,904	0,882	0,896	0,808	0,798	0,794
Tet/H30	0,419	4,918	1,218	0,456	0,477	0,589
Triterpanes(ppm)	2324,569	810,502	861,959	2646,168	3062,417	2895,365
H31/H30	0,704	1,219	0,184	0,891	0,773	0,876
S/(S+R) H31	0,551	0,264	0,000	0,549	0,574	0,594
Ts/Tm	0,898	0,866	0,867	0,635	0,583	0,621
Tricyclics Terpanes(ppm)	1887,207	1553,494	1651,585	1908,648	2822,022	2357,982
C29Ts/C30Hop	0,337	3,074	0,763	0,293	0,280	0,325
DH30/C30Hop	0,242	2,691	0,663	0,120	0,120	0,137
Moretane/Hopane	0,172	0,846	0,310	0,173	0,156	0,183
·	·	m/z 2	17			
Diasterane / Sterane C27	1,280	1,255	1,009	1,058	3,143	10,110
bb/(bb+aa) 29 Sterane	0,512	0,357	0,206	0,496	0,543	0,668
S/S+R Steranes C29	0,583	0,526	0,849	0,503	0,628	0,516
C27/C29: 218 Sterane	0,791	N/A	N/A	1,011	1,504	0,843
% 27 Steranes: 218	25,491	N/A	N/A	29,826	32,536	29,988
% 28 Steranes: 218	37,421	100,000	N/A	37,442	38,415	30,234
% 29 Steranes: 218	37,089	N/A	N/A	32,732	29,049	39,779
		OTF	ROS			
Pr/Ph(ppm-Height)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Pr/nC17 (ppm-Height)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Ph/nC18 (ppm-Height)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TAR	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
bb/aa C29 Sterane	1,050	0,556	0,260	0,986	1,188	2,009
C29 TS/DH30	1,392	1,142	1,151	2,436	2,322	2,377
(NOR25H)/(H29)	3,613	1,366	1,079	2,873	2,099	2,711
(NOR25H)/(H30)	3,230	5,522	0,743	2,969	2,609	3,735
% Ro Equivalente	1,075	2,521	2,410	0,753	1,846	1,828
		CALC	ULADOS			
TR C22 / C21	0,248	0,257	0,272	0,314	0,320	0,319
TR C24 / C23	0,555	0,538	0,520	0,458	0,522	0,448
TR C26/ C25	0,905	0,884	0,894	0,807	0,798	0,798
C31 R / C30 HOPANO	0,311	0,897	0,188	0,402	0,311	0,371
Relación 25 -Norhopano	77,020	80,767	69,995	68,889	71,217	72,351
Índice de C35 Hopano	15.439	26.383	33,903	16,091	18,740	20.000

ZONA NORTE-LIMITES CON LA SERRANÍA DE LA MACARENA

Tabla 5. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción aromática para las muestras analizadas en la zona Norte-Limite con la Serranía Macarena, Cuenca Yarí-Caguán.

ZONA NORTE-LIMITES CON LA SERRANÍA DE LA MACARENA

PARÁMETRO	LA-214D	LA-215	LA-218	CUB-02P	JAZ-022	IF-077
M	ono- (MAS) and E	steroides ⁻	Friaromátic	cos (TAS)		
(C20+C21)/S TAS	0,06	0,00	0,00	0,04	0,07	0,03
TAS #1 20/20+27	0,13	0,00	0,00	0,09	0,16	0,04
TAS #2 21/21+28	0,15	0,00	0,00	0,12	0,19	0,09
%26 TAS	17,47	19,03	19,54	18,89	20,45	23,14
%27 TAS	44,47	43,68	44,05	45,30	46,15	42,34
%28 TAS	38,06	37,29	36,42	35,81	33,40	34,52
%29 TAS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C28/C26 20S TAS	1,95	1,83	1,74	1,75	1,47	1,24
C28/C27 20R TAS	0,86	0,85	0,83	0,79	0,72	0,81
Dia/Regular C27 MAS	0,34	0,35	0,36	0,41	1,27	0,83
%27 MAS	45,59	47,12	46,80	42,35	39,07	44,20
%28 MAS	38,52	37,59	37,94	41,75	47,18	41,62
%29 MAS	15,89	15,29	15,26	15,90	13,76	14,18
(C21+C22)/S MAS	0,41	0,42	0,37	0,65	0,82	0,74
TAS/(MAS+TAS)	0,60	0,64	0,57	0,79	0,91	0,87
TA28/(TA28+MA29)	0,06	0,05	0,05	0,05	0,13	0,09
	Metilester	oides Tria	romaticos			
Dinosteroid Index	0,47	0,46	0,46	0,50	0,49	0,49
C4/C3+C4 Mester	0,68	0,68	0,68	0,77	0,77	0,77
	Fenantrenos, na	ftalenos, y	dibenzotio	ofenos		
MPI-1	0,54	0,50	0,49	0,76	0,51	0,52
Rc(a) if Ro < 1.3 (Ro%)	0,70	0,67	0,66	0,82	0,68	0,69
Rc(b) if Ro > 1.3 (Ro%)	1,97	2,00	2,01	1,85	1,99	1,98
MPI-2	0,59	0,53	0,53	0,85	0,57	0,56
DNR-1	6,90	7,17	6,29	1,35	6,62	6,72
DNR-2	3,53	3,31	3,30	1,31	3,53	3,55
TNR1	2,03	2,30	2,01	0,87	2,18	2,18
TDE-1	4,44	4,84	4,52	5,91	4,07	5,01
TDE-2	0,53	0,56	0,59	0,58	0,55	0,56
MDR	2,63	N/A	3,11	0,77	N/A	N/A
Rm (Ro%)	0,74	N/A	0,75	0,58	N/A	N/A
MDR23	N/A	N/A	0,50	2,18	N/A	N/A
MDR1	N/A	N/A	0,30	3,19	N/A	N/A
DBT/Phenanthrene	N/A	N/A	0,10	0,10	N/A	N/A

ZONA SANVICENTE DEL CAGUÁ										
PARÁMETRO	JR-171A	JR-120A	JR-174	JR-222A	BLL-05	BLL-012	CAPELLA -F12	CAPELLA- L18	CAPELLA -F13	CAPELLA- F10
				r	n/z 191					
Hopanes/Steranes	4,318	4,694	5,942	3,468	5,347	5,531	1,544	1,192	1,255	1,239
Tricyclics/Hopanes	1,680	1,241	1,252	1,188	1,061	1,154	0,996	1,213	1,160	1,186
19/23Tri	0,078	0,100	0,100	0,120	0,074	0,080	0,105	0,142	0,143	0,140
C29Ts/H29	0,434	0,272	0,295	0,311	0,278	0,268	0,244	0,290	0,292	0,299
H29/H30	2,586	1,191	1,177	1,174	1,019	1,048	0,761	0,880	0,767	0,789
OL/H30	0,525	0,153	0,157	0,150	0,143	0,131	0,095	0,139	0,131	0,129
Gam/H30	0,910	0,354	0,350	0,308	0,275	0,275	0,137	0,181	0,158	0,169
H35/H34	1,515	1,567	1,439	1,536	1,758	1,582	1,304	1,409	1,399	1,372
Tet/26Tri	0,663	0,588	0,565	0,644	0,566	0,561	0,534	0,665	0,584	0,585
26/25Tri	0,793	0,763	0,818	0,777	0,801	0,792	0,834	0,816	0,821	0,888
Tet/H30	1,476	0,417	0,424	0,427	0,340	0,355	0,232	0,381	0,297	0,321
Triterpanes(ppm)	1997,638	2580,130	2444,220	2463,882	2223,489	2887,50	2444,883	1852,775	1968,937	1940,244
H31/H30	1,095	0,968	0,899	0,879	0,904	0,893	0,884	0,829	0,749	0,790
S/(S+R) H31	0,521	0,565	0,572	0,564	0,568	0,566	0,576	0,566	0,590	0,564
Ts/Tm	0,729	0,661	0,722	0,717	0,714	0,732	0,703	0,794	0,763	0,759
Tricyclics										
Terpanes(ppm)	1769,271	1992,239	1904,813	1782,492	1548,869	2196,16	1741,804	1426,248	1474,791	1480,313
C29Ts/C30Hop	1,121	0,324	0,347	0,365	0,283	0,281	0,185	0,256	0,224	0,236
DH30/C30Hop	0,633	0,164	0,185	0,180	0,152	0,141	0,111	0,178	0,140	0,167
Moretane/Hopane	0,337	0,181	0,192	0,179	0,1//	0,170	0,131	0,188	0,151	0,152
					11/2 217					
Diasterane / Sterane C27 bb/(bb+aa) 29	2,295	1,557	3,260	0,539	2,996	2,685	0,404	0,388	0,388	0,363
Sterane	0,505	0,214	0,541	0,164	0,673	0,637	0,501	0,506	0,504	0,493
S/S+R Steranes C29	0,468	0,456	0,384	0,457	0,579	0,565	0,523	0,535	0,521	0,527
Sterane	0,407	1,375	0,152	0,322	0,468	0,590	1,241	1,123	1,230	1,303
218 % 28 Steranes:	16,059	30,118	11,977	14,965	15,427	17,606	32,817	31,884	32,509	34,013
218 % 29 Steranes:	46,707	35,051	24,861	37,923	48,971	45,178	34,930	33,911	34,393	34,162
218	37,234	34,831	63,162	47,113	35,602	37,216	32,253	34,204	33,098	31,825
				(OTROS					
Pr/Ph(ppm-Height)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	1,704	2,075	1,934	2,065
Pr/nC17 (p N/A	opm-Height)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	3,176	9,516	9,420	7,326
Ph/nC18 (p	opm-Height)	N1/A	N1/A	N1/A	N1/A	N1/A	4 5 4 5	0.400	0.004	0.000
N/A		N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	1,545	2,480	2,261	2,063
TAR	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	0,988	1,133	2,222	1,444
bb/aa C29 Sterane	1,021	0,271	1,179	0,196	2,062	1,756	1,004	1,026	1,016	0,971
C29 TS/DH30	1,772	1,975	1,879	2,032	1,866	1,986	1,665	1,439	1,605	1,410
(NOR25H)/(H29)	4,969	3,152	3,230	3,302	2,827	2,756	2,386	3,381	3,325	3,464
(NOR25H)/(H30)	12,847	3,753	3,801	3,875	2,879	2,889	1,815	2,974	2,551	2,732

Tabla 6. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción saturada para las muestras analizadas en la zonaSan Vicente del Caguán, Cuenca Yarí-Caguán.

% Ro Equivalente	0,706	0,547	0,636	0,918	0,963	0,838	0,790	0,835	0,790	0,814
CALCULADOS										
TR C22 / C21	0,295	0,306	0,298	0,283	0,325	0,327	0,257	0,248	0,280	0,270
TR C24 / C23	0,428	0,417	0,439	0,440	0,449	0,430	0,480	0,507	0,480	0,484
TR C26/ C25	0,792	0,762	0,817	0,779	0,809	0,792	0,833	0,816	0,822	0,880
C31 R / C30 HOPANO	0,613	0,412	0,366	0,363	0,391	0,388	0,375	0,354	0,310	0,344
Relación 25 - Norhopano	83,397	75,737	75,588	77,506	71,475	71,390	62,170	73,409	73,644	72,028
Índice de C35 Hopano	24,108	16,141	16,631	15,931	17,775	16,532	13,264	16,235	15,819	16,113
Davada NI/A . Avia ava	ملاحات مات ما	I	La una a diat	ن م ا م ا م م	· - · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					

Tabla 7. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción aromática para las muestras analizadas en la zona San Vicente del Caguán, Cuenca Yarí-Caguán.

ZONA SANVICENTE DEL CAGUÁN										
PARÁMETRO	JR-171A	JR-120A	JR-174	JR-222A	BLL-05	BLL-012	CAPELLA- F12	CAPELLA- L18	CAPELLA -F13	CAPELLA- F10
			Mono- (MA	AS) and Est	eroides T	riaromático	s (TAS)			
(C20+C21)/S TAS	0,06	0,13	0,13	0,13	0,09	0,13	0,14	0,15	0,16	0,14
TAS #1 20/20+27	0,10	0,28	0,28	0,28	0,16	0,27	0,31	0,32	0,33	0,30
TAS #2 21/21+28	0,19	0,29	0,28	0,30	0,25	0,28	0,31	0,33	0,36	0,30
%26 TAS	22,92	22,70	23,80	21,36	19,94	18,06	20,08	21,17	22,29	21,34
%27 TAS	45,07	44,01	44,08	45,79	46,49	45,39	45,12	46,97	45,98	44,88
%28 TAS	32,00	33,29	32,13	32,85	33,56	36,55	34,80	31,87	31,73	33,78
%29 TAS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C28/C26 20S TAS	1,37	1,36	1,38	1,55	1,59	1,80	1,70	1,53	1,41	1,48
C28/C27 20R TAS	0,71	0,76	0,73	0,72	0,72	0,81	0,77	0,68	0,69	0,75
Dia/Regular C27 MAS	0,38	0,41	0,40	0,35	0,35	0,37	0,38	0,35	0,32	0,34
%27 MAS	47,12	47,93	46,28	45,13	45,67	46,42	44,83	46,35	47,18	46,51
%28 MAS	38,99	38,96	39,78	40,29	40,27	39,69	40,76	39,41	39,08	38,63
%29 MAS	13,90	13,11	13,94	14,58	14,06	13,89	14,41	14,24	13,74	14,87
(C21+C22)/S MAS	0,29	0,29	0,30	0,28	0,38	0,34	0,37	0,33	0,33	0,35
TAS/(MAS+TAS)	0,47	0,47	0,47	0,44	0,57	0,53	0,55	0,49	0,49	0,52
TA28/(TA28+MA29)	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06
			I	Metilestero	ides Triaro	omáticos				
Dinosteroid Index	0,41	0,42	0,41	0,42	0,44	0,44	0,43	0,42	0,42	0,42
C4/C3+C4 Mester	0,63	0,61	0,60	0,58	0,63	0,63	0,65	0,62	0,61	0,61
			Fenant	renos, naft	alenos, y d	dibenzotiof	enos			
MPI-1 Rc(a) if Ro < 1.3	0,66	0,53	0,56	0,18	0,55	0,53	0,88	0,99	0,97	0,97
(Ro%)	0,76	0,69	0,71	0,48	0,70	0,69	0,90	0,97	0,95	0,95
Rc(b) if $Ro > 1.3(Ro%)$	1,91	1,98	1,96	2,19	1,97	1,98	1,77	1,70	1,72	1,72
MPI-2	0,66	0,54	0,63	0,21	0,58	0,59	1,02	1,16	1,15	1,15
DNR-1	5,16	4,59	4,92	5,48	7,09	6,19	4,58	4,99	4,86	4,77
DNR-2	2,80	2,63	2,60	2,66	2,90	3,50	3,42	3,78	3,58	3,63
TNR1	1,94	1,48	1,94	2,03	1,74	2,22	1,27	1,32	1,32	1,25
TDE-1	3,22	3,53	4,99	5,69	5,30	3,88	11,94	14,16	14,66	15,35
TDE-2	0,53	0,54	0,51	0,49	0,48	0,48	0,41	0,38	0,37	0,38
MDR	2,28	2,26	2,15	N/A	2,48	2,01	1,98	2,55	2,45	2,54
Rm (Ro%)	0,73	0,72	0,72	N/A	0,73	0,71	0,71	0,74	0,73	0,74
MDR23	N/A	N/A	N/A	N/A	1,14	1,47	0,84	1,27	1,20	1,15
MDR1	N/A	N/A	N/A	N/A	0,77	1,00	0,73	0,80	0,78	0,76
DBT/Phenanthrene	N/A	N/A	N/A	N/A	0,07	0,04	0,33	0,17	0,17	0,17

6.3.1.3. Resultados Zona Sur- Límites con Putumayo.

Tabla 8. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción saturada para las muestras analizadas en la zona Sur-Limites con Putumayo, Cuenca Yarí-Caguán.

ZONA SUR-LIMITES CON PUTUMAYO

m/z 191 Hopanes/Steranes 3,198 3,304 3,934 3,207 Tricyclics/Hopanes 0,786 0,768 1,768 0,745 19/23Tri 0,038 0,036 0,063 0,033 C29Ts/H29 0,216 0,221 0,531 0,233 H29/H30 0,914 0,889 4,043 0,833 OL/H30 0,040 0,039 0,720 0,040 Gam/H30 0,200 0,196 2,529 0,186 H35/H34 1,25 1,192 1,841 1,235 Tet/26Tri 0,728 0,726 0,765 0,765 Tet/H30 0,170 0,159 2,926 0,156 Triterpanes(ppm) 5626,089 5740,197 1575,53 5689,667 H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,995 S/(S+R) H31 0,579 0,570 0,500 0,573 Tricyclics Terpanes(ppm) 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812	PARÁMETRO	JVB-012	JVB-032	COM-B08	JVB-03
Hopanes/Steranes 3,198 3,304 3,934 3,207 Tricyclics/Hopanes 0,786 0,768 1,768 0,745 19/23Tri 0,038 0,036 0,063 0,035 129/H30 0,914 0,889 4,043 0,835 OL/H30 0,040 0,039 0,720 0,044 Gam/H30 0,200 0,196 2,529 0,186 H35/H34 1,25 1,192 1,841 1,235 Tet/26Tri 0,433 0,417 0,597 0,424 26/25Tri 0,726 0,765 0,765 Triterpanes(ppm) 5626,089 5740,197 1575,535 5689,667 H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,996 S/(S+R) H31 0,579 0,560 0,575 0,507 Tricyclics Terpanes(ppm) 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812 DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 Diasterane / Sterane 1,415 </th <th></th> <th>m/z</th> <th>191</th> <th></th> <th></th>		m/z	191		
Tricyclics/Hopanes 0,786 0,768 1,768 0,745 19/23Tri 0,038 0,036 0,063 0,033 C29Ts/H29 0,216 0,221 0,531 0,233 H29/H30 0,914 0,889 4,043 0,835 OL/H30 0,040 0,039 0,720 0,040 Gam/H30 0,200 0,196 2,529 0,186 H35/H34 1,25 1,192 1,841 1,235 Tet/26Tri 0,433 0,417 0,597 0,424 26/25Tri 0,728 0,765 0,765 0,765 Triterpanes(ppm) 5626,089 5740,197 1575,535 5689,667 H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,996 S/(S+R) H31 0,579 0,560 0,575 0,507 Tricyclics T Terpanes(ppm) 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812 DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 DH30/C30Ho	Hopanes/Steranes	3,198	3,304	3,934	3,207
19/23Tri 0,038 0,036 0,063 0,038 C29Ts/H29 0,216 0,221 0,531 0,233 H29/H30 0,914 0,889 4,043 0,833 OL/H30 0,040 0,039 0,720 0,040 Gam/H30 0,200 0,196 2,529 0,186 H35/H34 1,25 1,192 1,841 1,235 Tet/26Tri 0,433 0,417 0,597 0,422 26/25Tri 0,728 0,726 0,765 0,765 Triterpanes(ppm) 5626,089 5740,197 157,535 5689,667 H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,996 S/(S+R) H31 0,579 0,570 0,560 0,573 Tricyclics T T 0,499 0,482 0,477 DH30/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,196 D/35/C30Hop 0,458 0,451 0,403 0,456 C27 0,652 0,655 <t< td=""><td>Tricyclics/Hopanes</td><td>0,786</td><td>0,768</td><td>1,768</td><td>0,749</td></t<>	Tricyclics/Hopanes	0,786	0,768	1,768	0,749
C29Ts/H29 0,216 0,221 0,531 0,233 H29/H30 0,914 0,889 4,043 0,833 OL/H30 0,040 0,039 0,720 0,040 Gam/H30 0,200 0,196 2,529 0,186 H35/H34 1,25 1,192 1,841 1,235 Tet/26Tri 0,433 0,417 0,597 0,422 26/25Tri 0,728 0,726 0,765 0,765 Tet/Banes(ppm) 5626,089 5740,197 1575,535 5689,667 H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,995 S/(S+R) H31 0,579 0,560 0,573 Tricyclics Terpanes(ppm) 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812 C29Ts/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,195 DH30/C30Hop 0,648 0,445 0,882 0,447 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458	19/23Tri	0,038	0,036	0,063	0,039
H29/H30 0,914 0,889 4,043 0,839 OL/H30 0,040 0,039 0,720 0,040 Gam/H30 0,200 0,196 2,529 0,180 H35/H34 1,25 1,192 1,841 1,235 Tet/26Tri 0,433 0,417 0,597 0,424 26/25Tri 0,728 0,726 0,765 0,765 Tet/H30 0,170 0,159 2,926 0,156 Triterpanes(ppm) 5626,089 5740,197 1575,535 5689,667 H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,995 S/(S+R) H31 0,579 0,579 0,560 0,577 Ts/Tm 0,499 0,482 0,575 0,507 Tricyclics Terpanes(ppm) 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812 C29Ts/C30Hop 0,148 0,045 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,133 Diasterane / Stera	C29Ts/H29	0,216	0,221	0,531	0,233
OL/H30 0,040 0,039 0,720 0,040 Gam/H30 0,200 0,196 2,529 0,186 H35/H34 1,25 1,192 1,841 1,235 Tet/26Tri 0,433 0,417 0,597 0,424 26/25Tri 0,728 0,726 0,765 0,765 Tet/H30 0,170 0,159 2,926 0,156 Triterpanes(ppm) 5626,089 5740,197 1575,535 5689,667 H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,995 S/(S+R) H31 0,579 0,579 0,560 0,575 Tricyclics Terpanes(ppm) 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812 C29Ts/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,195 0,433 DH30/C30Hop 0,648 0,0445 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,416 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 0 (Z7/C2	H29/H30	0,914	0,889	4,043	0,839
Gam/H30 0,200 0,196 2,529 0,180 H35/H34 1,25 1,192 1,841 1,235 Tet/26Tri 0,433 0,417 0,597 0,424 26/25Tri 0,728 0,726 0,765 0,765 Tet/H30 0,170 0,159 2,926 0,156 Triterpanes(ppm) 5626,089 5740,197 1575,535 5689,667 H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,996 S/(S+R) H31 0,579 0,579 0,560 0,573 Ts/Tm 0,499 0,482 0,575 0,507 Tricyclics T T 0,499 0,482 0,657 C29Ts/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,195 DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,130 C27 0,652 0,655 4,313 0,625 bb/(bb+aa) 29 Sterane 0,440 0	OL/H30	0,040	0,039	0,720	0,040
H35/H34 1,25 1,192 1,841 1,235 Tet/26Tri 0,433 0,417 0,597 0,424 26/25Tri 0,728 0,726 0,765 0,765 Tet/H30 0,170 0,159 2,926 0,156 Triterpanes(ppm) 5626,089 5740,197 1575,535 5689,667 H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,995 S/(S+R) H31 0,579 0,579 0,560 0,573 Ts/Tm 0,499 0,482 0,575 0,507 Tricyclics T T 0,499 0,482 0,047 DH30/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,196 DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,130 C27 0,652 0,655 4,313 0,625 bb/(bb+aa) 29 Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458	Gam/H30	0,200	0,196	2,529	0,180
Tet/26Tri 0,433 0,417 0,597 0,424 26/25Tri 0,728 0,726 0,765 0,765 Tet/H30 0,170 0,159 2,926 0,156 Triterpanes(ppm) 5626,089 5740,197 1575,535 5689,667 H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,995 S/(S+R) H31 0,579 0,579 0,560 0,575 Ts/Tm 0,499 0,482 0,575 0,507 Tricyclics Terpanes(ppm) 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812 C29Ts/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,198 DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,663 0,416 C27 0,652 0,655 4,313 0,625 bb/(bb+aa) 29 Sterane 0,440 0,408 0,646 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29:	H35/H34	1,25	1,192	1,841	1,235
26/25Tri 0,728 0,726 0,765 0,765 Tet/H30 0,170 0,159 2,926 0,158 Triterpanes(ppm) 5626,089 5740,197 1575,535 5689,667 H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,995 S/(S+R) H31 0,579 0,579 0,560 0,573 Ts/Tm 0,499 0,482 0,575 0,507 Tricyclics Terpanes(ppm) 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812 C29Ts/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,198 DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,130 Diasterane / Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 23 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437	Tet/26Tri	0,433	0,417	0,597	0,424
Tet/H30 0,170 0,159 2,926 0,156 Triterpanes(ppm) 5626,089 5740,197 1575,535 5689,667 H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,995 S/(S+R) H31 0,579 0,579 0,560 0,573 Ts/Tm 0,499 0,482 0,575 0,507 Tricyclics Terpanes(ppm) 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812 C29Ts/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,196 DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,130 Diasterane / Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 C27 0,652 0,655 4,313 0,625 bb/(bb+aa) 29 Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 C27/C29: 218 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277	26/25Tri	0,728	0,726	0,765	0,763
Triterpanes(ppm) 5626,089 5740,197 1575,535 5689,667 H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,995 S/(S+R) H31 0,579 0,579 0,560 0,573 Ts/Tm 0,499 0,482 0,575 0,507 Tricyclics Terpanes(ppm) 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812 C29Ts/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,196 DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,130 m/z 217 Diasterane / Sterane 0,440 0,408 0,686 0,444 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,811 23,194 34,285 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 W/Ph/nC17 (ppm-Height) N/A <td>Tet/H30</td> <td>0,170</td> <td>0,159</td> <td>2,926</td> <td>0,158</td>	Tet/H30	0,170	0,159	2,926	0,158
H31/H30 1,066 1,021 1,358 0,995 S/(S+R) H31 0,579 0,579 0,560 0,573 Ts/Tm 0,499 0,482 0,575 0,507 Tricyclics Terpanes(ppm) 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812 C29Ts/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,195 DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,130 m/z 217 Diasterane / Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 28 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 % 29 Steranes: 218 29,	Triterpanes(ppm)	5626,089	5740,197	1575,535	5689,667
S/(S+R) H31 0,579 0,579 0,560 0,573 Ts/Tm 0,499 0,482 0,575 0,507 Tricyclics Terpanes(ppm) 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812 C29Ts/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,198 DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,130 m/z 217 Diasterane / Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 28 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 Pr/Ph(ppm-Height) N/	H31/H30	1,066	1,021	1,358	0,995
Ts/Tm 0,499 0,482 0,575 0,507 Tricyclics 2253,707 3542,812 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812 C29Ts/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,198 DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,130 m/z 217 Diasterane / Sterane 0,652 0,655 4,313 0,629 bb/(bb+aa) 29 Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 28 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS 20 20,705 28,751 53,896 30,277 Pr/Ph(ppm-Height) N/A N/A N/A N/A Ph/nC18 (ppm	S/(S+R) H31	0,579	0,579	0,560	0,573
Tricyclics 3685,839 3682,475 2253,707 3542,812 C29Ts/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,198 DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,130 m/z 217 Diasterane / Sterane 0,652 0,655 4,313 0,629 bb/(bb+aa) 29 Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS 0 0 0,404 0,402 0,428 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS 0 1,314 0,920 0,775 Dh/nC18 (ppm-Height) N/A N/A </td <td>Ts/Tm</td> <td>0,499</td> <td>0,482</td> <td>0,575</td> <td>0,507</td>	Ts/Tm	0,499	0,482	0,575	0,507
C29Ts/C30Hop 0,198 0,197 2,147 0,198 DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,130 m/z 217 Diasterane / Sterane 0,652 0,655 4,313 0,629 bb/(bb+aa) 29 Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 28 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS Pr/Ph(ppm-Height) N/A N/A N/A Pr/nC17 (ppm-Height) N/A N/A N/A N/A N/A N/A N/A Di/aa C29 Sterane 0,785 0,690 2,183 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,391 2,435 4,163 </td <td>Tricyclics Terpanes(ppm)</td> <td>3685,839</td> <td>3682,475</td> <td>2253,707</td> <td>3542,812</td>	Tricyclics Terpanes(ppm)	3685,839	3682,475	2253,707	3542,812
DH30/C30Hop 0,048 0,045 0,882 0,047 Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,130 m/z 217 m/z 217 Diasterane / Sterane 0,652 0,655 4,313 0,629 bb/(bb+aa) 29 Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 28 Steranes: 218 34,038 35,831 23,194 34,285 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS Pr/Ph(ppm-Height) N/A N/A N/A Pr/nC17 (ppm-Height) N/A N/A N/A Ph/nC18 (ppm-Height) N/A N/A N/A D/aa C29 Sterane 0,785 0,690 2,183 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,	C29Ts/C30Hop	0,198	0,197	2,147	0,195
Moretane/Hopane 0,147 0,131 0,683 0,130 m/z 217 Diasterane / Sterane 0,652 0,655 4,313 0,629 bb/(bb+aa) 29 Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 28 Steranes: 218 34,038 35,831 23,194 34,285 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS Pr/Ph(ppm-Height) N/A N/A N/A Pr/nC17 (ppm-Height) N/A N/A N/A Ph/nC18 (ppm-Height) N/A N/A N/A Di/aa C29 Sterane 0,785 0,690 2,183 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,391 2,435 4,163 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118	DH30/C30Hop	0,048	0,045	0,882	0,047
m/z 217 Diasterane / Sterane C27 0,652 0,655 4,313 0,629 bb/(bb+aa) 29 Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 28 Steranes: 218 34,038 35,831 23,194 34,288 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS Pr/Ph(ppm-Height) N/A N/A N/A Pr/nC17 (ppm-Height) N/A N/A N/A Ph/nC18 (ppm-Height) N/A N/A N/A N/A bb/aa C29 Sterane 0,785 0,690 2,183 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,391 2,435 4,163 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,982	Moretane/Hopane	0,147	0,131	0,683	0,130
Diasterane / Sterane C27 0,652 0,655 4,313 0,629 bb/(bb+aa) 29 Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 28 Steranes: 218 34,038 35,831 23,194 34,285 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS Pr/Ph(ppm-Height) N/A N/A N/A Ph/nC17 (ppm-Height) N/A N/A N/A Ph/nC18 (ppm-Height) N/A N/A N/A Db/aa C29 Sterane 0,785 0,690 2,183 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,391 2,435 4,163 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,982		m/z	217		
C27 0,652 0,655 4,313 0,628 bb/(bb+aa) 29 Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 28 Steranes: 218 34,038 35,831 23,194 34,285 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS Pr/Ph(ppm-Height) N/A N/A N/A N/A Ph/C18 (ppm-Height) N/A N/A N/A 0,920 TAR N/A N/A N/A N/A 0,920 TAR 0,785 0,690 2,183 0,803 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,391 2,435 4,163 0,982 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,982 0,824	Diasterane / Sterane	0.050	0.055	4.040	
bb/(bb+aa) 29 Sterane 0,440 0,408 0,686 0,446 S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 28 Steranes: 218 34,038 35,831 23,194 34,285 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS 0 N/A N/A N/A Pr/Ph(ppm-Height) N/A N/A N/A N/A Ph/nC18 (ppm-Height) N/A N/A N/A N/A bb/aa C29 Sterane 0,785 0,690 2,183 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,391 2,435 4,163 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,982	C27	0,652	0,655	4,313	0,629
S/S+R Steranes C29 0,458 0,451 0,403 0,458 C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 28 Steranes: 218 34,038 35,831 23,194 34,285 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS Pr/Ph(ppm-Height) N/A N/A N/A Pr/nC17 (ppm-Height) N/A N/A N/A Ph/nC18 (ppm-Height) N/A N/A N/A bb/aa C29 Sterane 0,785 0,690 2,183 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,391 2,435 4,163 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,982 (NOR25H)/(H30) 0.833 0.813 4,521 0.824	bb/(bb+aa) 29 Sterane	0,440	0,408	0,686	0,446
C27/C29: 218 Sterane 1,415 1,405 0,514 1,379 % 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 28 Steranes: 218 34,038 35,831 23,194 34,285 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS OTROS OTROS OTROS Other controls Pr/Ph(ppm-Height) N/A N/A N/A N/A Ph/nC17 (ppm-Height) N/A N/A N/A 0,920 TAR N/A N/A N/A N/A N/A bb/aa C29 Sterane 0,785 0,690 2,183 0,803 0,803 0,803 0,813 4,163 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,982 0,824 </td <td>S/S+R Steranes C29</td> <td>0,458</td> <td>0,451</td> <td>0,403</td> <td>0,458</td>	S/S+R Steranes C29	0,458	0,451	0,403	0,458
% 27 Steranes: 218 36,257 35,419 22,910 35,437 % 28 Steranes: 218 34,038 35,831 23,194 34,285 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS Pr/Ph(ppm-Height) N/A N/A N/A Pr/nC17 (ppm-Height) N/A N/A N/A Ph/nC18 (ppm-Height) N/A N/A N/A 0,920 TAR N/A N/A N/A N/A bb/aa C29 Sterane 0,785 0,690 2,183 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,391 2,435 4,163 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,982 (NOR25H)/(H30) 0.833 0.813 4,521 0.824	C27/C29: 218 Sterane	1,415	1,405	0,514	1,379
% 28 Steranes: 218 34,038 35,831 23,194 34,288 % 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS Pr/Ph(ppm-Height) N/A N/A N/A N/A Pr/nC17 (ppm-Height) N/A N/A N/A N/A N/A Ph/nC18 (ppm-Height) N/A N/A N/A 0,920 TAR N/A N/A N/A N/A bb/aa C29 Sterane 0,785 0,690 2,183 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,391 2,435 4,163 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,982 (NOR25H)/(H30) 0.833 0.813 4,521 0.824	% 27 Steranes: 218	36,257	35,419	22,910	35,437
% 29 Steranes: 218 29,705 28,751 53,896 30,277 OTROS OTROS 0 <th0< th=""> 0<!--</td--><td>% 28 Steranes: 218</td><td>34,038</td><td>35,831</td><td>23,194</td><td>34,285</td></th0<>	% 28 Steranes: 218	34,038	35,831	23,194	34,285
Pr/Ph(ppm-Height) N/A N/A N/A N/A Pr/nC17 (ppm-Height) N/A N/A N/A N/A Ph/nC18 (ppm-Height) N/A N/A N/A 0,920 TAR N/A N/A N/A N/A 0,920 total C29 Sterane 0,785 0,690 2,183 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,391 2,435 4,163 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,982 (NOR25H)/(H30) 0.833 0.813 4,521 0.824	% 29 Steranes: 218	29,705	28,751	53,896	30,277
Pr/Pn(ppm-Height)N/AN/AN/AN/APr/nC17 (ppm-Height)N/AN/AN/AN/APh/nC18 (ppm-Height)N/AN/AN/AN/AC18 (ppm-Height)N/AN/AN/AN/ADi/action0,7850,6902,1830,803C29 TS/DH304,0804,3912,4354,163(NOR25H)/(H29)0,9120,9151,1180,982(NOR25H)/(H30)0.8330.8134,5210.824	Da/Dh (an an Llaisht)		KU3	N1/A	N1/A
Pr/nC17 (ppm-Height) N/A N/A N/A N/A N/A Ph/nC18 (ppm-Height) N/A N/A N/A N/A 0,920 TAR N/A N/A N/A N/A 0,920 bb/aa C29 Sterane 0,785 0,690 2,183 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,391 2,435 4,163 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,982 (NOR25H)/(H30) 0.833 0.813 4.521 0.824	Pr/Pn(ppm-Height)	N/A	N/A	N/A	N/A
Ph/nC18 (ppm-Height)N/AN/AN/AN/A0,920TARN/AN/AN/AN/AN/Abb/aa C29 Sterane0,7850,6902,1830,803C29 TS/DH304,0804,3912,4354,163(NOR25H)/(H29)0,9120,9151,1180,982(NOR25H)/(H30)0.8330.8134,5210.824	Pr/nC17 (ppm-Height)	N/A	N/A	N/A	N/A
TAR N/A N/A N/A N/A N/A bb/aa C29 Sterane 0,785 0,690 2,183 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,391 2,435 4,163 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,982 (NOR25H)/(H30) 0.833 0.813 4.521 0.824	Ph/nC18 (ppm-Height)	N/A	IN/A	N/A	0,920
Db/aa C29 Sterane 0,785 0,890 2,183 0,803 C29 TS/DH30 4,080 4,391 2,435 4,163 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,982 (NOR25H)/(H30) 0.833 0.813 4.521 0.824	IAR	N/A	IN/A	N/A	N/A
C29 TS/DH30 4,080 4,39 T 2,435 4,163 (NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,982 (NOR25H)/(H30) 0.833 0.813 4.521 0.824	DD/aa C29 Sterane	0,785	0,690	2,183	0,803
(NOR25H)/(H29) 0,912 0,915 1,118 0,962 (NOR25H)/(H30) 0.833 0.813 4.521 0.824		4,080	4,391	2,435	4,163
(NUK25H)/(H30) 0.833 0.813 4.521 0.824	(NOR25H)/(H29)	0,912	0,915	1,118	0,982
(2) = (2) + (2)		0,033	0,013	4,521	0,624
		CALCU	U,647	1,390	0,008
TR C22 / C21 0 466 0 473 0 346 0 466					
TR C24 / C23 0.421 0.420 0.393 0.432	TR C24 / C23	0,421	0.420	0.393	0.432

TR C26/ C25	0,731	0,725	0,765	0,763
C31 R / C30 HOPANO	0,448	0,430	0,597	0,425
Relación 25 - Norhopano	39,140	37,893	59,303	38,505
Índice de C35 Hopano	12,031	11,907	34,235	12,265
	1 1	1 .		

Tabla 9. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción aromática para las muestras analizadas en la zona Sur-Limites con Putumayo, Cuenca Yarí-Caguán.

PARÁMETRO	JVB-012	JVB-032	COM-B08	JVB-03
Mono- (MAS) a	and Esteroides	s Triaromáti	cos (TAS)	
(C20+C21)/S TAS	0,12	0,13	0,09	0,13
TAS #1 20/20+27	0,26	0,27	0,19	0,28
TAS #2 21/21+28	0,24	0,29	0,23	0,27
%26 TAS	19,69	22,45	27,84	21,05
%27 TAS	44,02	44,99	42,80	43,52
%28 TAS	36,29	32,56	29,36	35,42
%29 TAS	0,00	0,00	0,00	0,00
C28/C26 20S TAS	1,62	1,46	1,17	1,61
C28/C27 20R TAS	0,82	0,72	0,69	0,81
Dia/Regular C27 MAS	0,50	0,53	0,49	0,56
%27 MAS	45,53	44,01	44,82	46,04
%28 MAS	38,34	40,21	39,35	37,93
%29 MAS	16,14	15,78	15,83	16,02
(C21+C22)/S MAS	0,40	0,40	0,24	0,40
TAS/(MAS+TAS)	0,56	0,56	0,37	0,56
TA28/(TA28+MA29)	0,05	0,05	0,05	0,06
Meti	lesteroides Tri	aromáticos		
Dinosteroid Index	0,43	0,43	0,39	0,44
C4/C3+C4 Mester	0,64	0,63	0,50	0,64
Fenantrenos, na	ftalenos, y dib	enzotiofeno	os	
MPI-1	0,83	0,77	0,65	0,87
Rc(a) if Ro < 1.3 (Ro%)	0,87	0,83	0,76	0,89
Rc(b) if Ro > 1.3 (Ro%)	1,80	1,84	1,91	1,78
MPI-2	0,92	0,29	0,68	1,07
DNR-1	1,77	4,77	4,85	3,14
DNR-2	1,38	2,45	2,75	2,86
TNR1	0,60	1,41	2,03	0,81
TDE-1	3,44	0,46	5,10	2,05
TDE-2	0,57	0,51	0,46	0,55
MDR	1,22	N/A	1,73	1,09
Rm (Ro%)	0,65	N/A	0,69	0,63
MDR23	1,92	3,69	0,00	N/A
MDR1	2,73	0,00	1,52	N/A
DBT/Phenanthrene	0,40	0,45	0,06	N/A

ZONA SUR-LIMITES CON PUTUMAYO

6.3.1.4. Zona San José del Guaviare.

Tabla 10	. Resultados	de biomarcadores	convencionales,	fracción	saturada	para la	s muestras	analizadas	en la i	zona
San José	del Guaviar	e, Cuenca Yarí-Ca	guán.							

ZONA SAN JOSE DEL G	UAVIARE
PARÁMETRO	CM-174PT
m/z 191	
Hopanes/Steranes	0,879
Tricyclics/Hopanes	3,479
19/23Tri	0,113
C29Ts/H29	1,381
H29/H30	1,366
OL/H30	0,743
Gam/H30	0,702
H35/H34	1,025
Tet/26Tri	0,582
26/25Tri	0,826
Tet/H30	2,559
Triterpanes(ppm)	1499,596
H31/H30	0,568
S/(S+R) H31	0,591
Ts/Tm	2,175
Tricyclics Terpanes(ppm)	2201,078
C29Ts/C30Hop	1,886
DH30/C30Hop	1,278
Moretane/Hopane	0,425
m/z 217	
Diasterane / Sterane C27	2 006
bb/(bb+aa) 29 Sterane	0.485
S/S+R Steranes C29	0,533
C27/C29: 218 Sterane	1 161
% 27 Steranes: 218	34 191
% 28 Steranes: 218	34 846
% 29 Steranes: 218	30,963
OTROS	30,303
Pr/Ph(nnm-Height)	N/A
Pr/nC17 (ppm-Height)	N/A
Ph/nC18 (nnm-Height)	N/A
TAR	N/A
bb/aa C29 Sterane	0.943
C29 TS/DH30	1 476
(NOR25H)/(H29)	12 767
(NOR25H)/(H20)	17 435
% Ro Equivalente	1 019
CALCULADOS	3 3
TR C22 / C21	0.330
TR C24 / C23	0.465
TR C26/ C25	0.825
	0,020

	C31 R / C30 HOPANO	0,233		
	Relación 25 -Norhopano	91,136		
	Índice de C35 Hopano	27,492		
Donde N/A: Ausencia de datos durante la medición del parámetro.				

ZONA SAN JOSE DEL	GUAVIARE
PARÁMETRO	CM-174PT
Mono- (MAS) and E Triaromaticos (steroides TAS)
(C20+C21)/S TAS	0,02
TAS #1 20/20+27	0,05
TAS #2 21/21+28	0,06
%26 TAS	20,69
%27 TAS	41,54
%28 TAS	37,77
%29 TAS	0,00
C28/C26 20S TAS	1,60
C28/C27 20R TAS	0,91
Dia/Regular C27 MAS	0,38
%27 MAS	47,93
%28 MAS	36,99
%29 MAS	15,08
(C21+C22)/S MAS	0,53
TAS/(MAS+TAS)	0,73
TA28/(TA28+MA29)	0,06
Metilesteroides Tria	romaticos
Dinosteroid Index	0,49
C4/C3+C4 Mester	0,76
Fenantrenos, nafta dibenzotiofer	ilenos, y Ios
MPI-1	0,65
Rc(a) if Ro < 1.3 (Ro%)	0,76
Rc(b) if Ro > 1.3 (Ro%)	1,91
MPI-2	0,70
DNR-1	4,76
DNR-2	2,60
TNR1	2,04
TDE-1	5,16
TDE-2	0,54
MDR	N/A
Rm (Ro%)	N/A
MDR23	0,00
MDR1	0,00
DBT/Phenanthrene	0.13

Tabla 11. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción aromática para las muestras analizadas en la zona San José del Guaviare, Cuenca Yarí-Caguán.

6.3.2. Resultados Cuenca Llanos Orientales.

Tabla	12.	Resultados	de	biomarcadores	convencionales,	fracción	saturada	para	las	muestras	analizadas	en	la
Cuenc	a de	Llanos Orie	ntal	es (zona sur).									

CUENCA LLANOS ORIENTALES (ZONA SUR)						
PARÁMETRO	POZO VENUS-2 (200849424)	POZO VENUS-2 (200849425)	POZO AKACIAS-18 (200913021)	POZO AKACIAS-18 (200913022)	POZO FAUNO-2	POZO MERLIN -1
	· · ·		m/z 191			
Hopanes/Steranes	2,303	2,280	2,425	2,462	1,007	2,957
Tricyclics/Hopanes	0,871	0,846	1,247	1,215	3,127	0,901
19/23Tri	0,188	0,199	0,083	0,084	0,137	0,158
C29Ts/H29	0,261	0,264	0,196	0,193	0,375	0,300
H29/H30	0,756	0,701	1,028	0,972	0,803	0,833
OL/H30	0,161	0,159	0,130	0,124	0,240	0,147
Gam/H30	0,204	0,201	0,260	0,255	0,190	0,217
H35/H34	1,331	1,319	1,706	1,644	1,187	1,405
Tet/26Tri	0,723	0,728	0,691	0,681	0,429	0,680
26/25Tri	0,848	0,799	0,813	0,803	0,847	0,851
Tet/H30	0,258	0,245	0,440	0,411	0,540	0,321
Triterpanes(ppm)	1674,33	1685,12	2777,604	2957,093	904,438	1697,853
H31/H30	0,683	0,677	0,929	0,854	0,755	0,797
S/(S+R) H31	0,567	0,570	0,575	0,575	0,601	0,559
Ts/Tm	0,629	0,664	0,567	0,561	0,984	0,542
Terpanes(ppm)	1126,77	1095,06	2334,067	2446,801	1965,239	1121,297
C29Ts/C30Hop	0,197	0,185	0,202	0,187	0,301	0,250
DH30/C30Hop	0,145	0,141	0,095	0,093	0,185	0,180
Moretane/Hopane	0,151	0,149	0,153	0,155	0,130	0,198
			m/z 217			
Diasterane/ Sterane C27	1,838	1,867	1,219	1,211	1,260	2,007
bb/(bb+aa) 29 Sterane	0.502	0.500	0,478	0,480	0,568	0,477
S/S+R Steranes C29	0,527	0,521	0,531	0,534	0,507	0,522
C27/C29: 218 Sterane	1,101	1,118	1,363	1,370	1,394	0,930
% 27 Steranes: 218	33,975	33,538	33,441	33,635	36,840	30,470
% 28 Steranes: 218	30,809	31,695	34,642	35,785	34,235	32,049
% 29 Steranes:	35 217	34 767	31,917	30,580	28,925	37,481
210	00,217	04,707	OTROS			
Pr/Ph(ppm-Height)	2.944	3.049	0,936	0,965	0,823	3,834
Pr/nC17 (ppm- Height)	0,520	0,524	1,002	0,922	85,879	1,419
Ph/nC18 (ppm- Height)	0,195	0,185	0,643	0,577	3,813	0,355
TAR	0,632	0,611	0,706	0,609	0,266	1,015
bb/aa C29 Sterane	1,010	0,999	0,915	0,923	1,313	0,912
C29 TS/DH30	1,362	1,319	2,128	2,024	1,627	1,392
(NOR25H)/(H29)	1,612	1,753	2,505	2,452	2,540	2,069
(NOR25H)/(H30)	1,218	1,230	2,575	2,383	2,041	1,725
% Ro Equivalente	0,861	0,825	0,887	0,877	0,859	0,880
		CA	LCULADOS			
TR C22 / C21	0,293	0,228	0,330	0,328	0,276	0,322
TR C24 / C23	0,510	0,524	0,453	0,469	0,667	0,427
TR C26/ C25	0,840	0,797	0,809	0,801	0,847	0,851
HOPANO Relación 25	0,296	0,291	0,396	0,362	0,302	0,351
Norhopano	57,653	57,678	67,037	66,951	67,239	63,804
Hopano	13,068	13,241	17,184	17,412	12,309	14,632

Tabla 13. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción aromática para las muestras analizadas en la Cuenca de Llanos Orientales (zona sur).

	CUEN	CA LLANOS O	RIENTALES (ZO	ONA SUR)		
PARÁMETRO	POZO VENUS-2 (200849424)	POZO VENUS-2 (200849425)	POZO AKACIAS-18 (200913021)	POZO AKACIAS-18 (200913022)	POZO FAUNO-2	POZO MERLIN -1
	Mono- (I	MAS) and Ester	roides Triaroma	áticos (TAS)		
(C20+C21)/S TAS	0,087	0,082	0,055	0,055	0,253	0,052
TAS #1 20/20+27	0,208	0,187	0,123	0,123	0,484	0,125
TAS #2 21/21+28	0,192	0,195	0,133	0,142	0,432	0,116
%26 TAS	22,075	21,071	20,674	21,491	20,098	20,240
%27 TAS	41,587	42,941	44,968	45,988	37,775	42,532
%28 TAS	36,337	35,988	34,358	32,521	42,127	37,228
%29 TAS	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C28/C26 20S TAS	1,455	1,479	1,352	1,328	1,902	1,543
C28/C27 20R TAS	0,874	0,838	0,764	0,707	1,115	0,875
Dia/Regular C27 MAS	1,443	1,415	2,183	2,352	2,292	0,570
%27 MAS	41,260	41,701	36,881	36,383	33,408	43,930
%28 MAS	43,968	43,444	48,948	48,925	39,240	40,123
%29 MAS	14,772	14,854	14,171	14,692	27,352	15,947
(C21+C22)/S MAS	0,759	0,769	0,840	0,839	0,742	0,588
TAS/(MAS+TAS)	0,880	0,882	0,926	0,921	0,796	0,756
TA28/(TA28+MA29)	0,115	0,109	0,129	0,135	0,186	0,062
· · ·		Metilesteroid	es Triaromático	os		
Dinosteroid Index	0,492	0,486	0,491	0,492	0,464	0,497
C4/C3+C4 Mester	0,751	0,754	0,757	0,757	0,753	0,728
	Fena	ntrenos, naftal	enos, y dibenzo	otiofenos		
MPI-1	1,062	1,078	0,917	0,863	0,666	0,766
Rc(a) if Ro < 1.3 (Ro%)	1,007	1,017	0,920	0,888	0,770	0,830
Rc(b) if $Ro > 1.3$	1 000	1.050		1 700	1 000	
(Ro%)	1,663	1,653	1,750	1,782	1,900	1,840
MPI-2	1,255	1,276	1,107	1,040	0,820	0,846
DNR-1	5,941	4,752	3,450	4,186	2,671	2,354
DNR-2	4,489	3,628	3,637	3,942	5,435	2,801
TNR1	1,245	1,222	0,966	0,994	0,710	0,898
TDE-1	20,014	23,241	3,406	3,557	3,398	3,035
TDE-2	0,385	0,362	0,575	0,582	0,717	2,854
MDR	3,186	3,175	1,474	1,406	2,498	2,182
Rm (Ro%)	0,757	0,757	0,673	0,667	0,734	0,721
MDR23	0,926	1,006	0,534	0,480	6,723	N/A
MDR1	0,466	0,489	0,720	0,682	1,464	N/A
DBT/Phenanthrene	0,132	0,131	0,708	0,716	0,287	N/A

6.3.3. Resultados Cuenca Putumayo.

Tabla 14. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción saturada para las muestras analizadas en la Cuenca de Putumayo.

CUENCA PUTUMAYO						
PARÁMETROS	POZO COHEMBI-1	POZO MANSOYA-1	POZO QUILILI-3	POZO NANCY-1		
	m/z	z 191				
Hopanes/Steranes	2,893	2,313	1,884	2,572		
Tricyclics/Hopanes	0,549	0,875	1,087	0,734		
19/23Tri	0,000	0,032	0,026	0,015		
C29Ts/H29	0,218	0,424	0,380	0,246		
H29/H30	0,613	0,470	0,537	0,554		
OL/H30	0,023	0,025	0,029	0,031		
Gam/H30	0,085	0,073	0,072	0,070		
H35/H34	0,885	0,735	0,788	0,838		
Tet/26Tri	0,216	0,178	0,182	0,206		
26/25Tri	0,758	0,730	0,754	0,764		
Tet/H30	0,060	0,063	0,084	0,063		
Triterpanes(ppm)	12173,08	2830,299	2481,909	5261,619		
H31/H30	1,042	0,863	0,914	0,931		
S/(S+R) H31	0,594	0,653	0,652	0,624		
Ts/Tm	0,420	0,819	0,792	0,561		
Tricyclics Terpanes(ppm)	6453,28	2424,667	2630,877	3728,100		
C29Ts/C30Hop	0,133	0,199	0,204	0,136		
DH30/C30Hop	0,021	0,086	0,075	0,027		
Moretane/Hopane	0,094	0,103	0,095	0,097		
	m/z	z 217				
Diasterane / Sterane C27	0,613	2,008	1,263	0,802		
bb/(bb+aa) 29 Sterane	0,528	0,573	0,560	0,547		
S/S+R Steranes C29	0,504	0,523	0,515	0,517		
C27/C29: 218 Sterane	1,273	1,213	1,242	1,198		
% 27 Steranes: 218	35,484	35,585	35,356	34,647		
% 28 Steranes: 218	34,714	34,770	35,500	34,775		
% 29 Steranes: 218	31,274	32,471	31,243	32,184		
	ОТ	ROS				
Pr/Ph(ppm-Height)	0,735	1,242	1,025	0,807		
Pr/nC17 (ppm-Height)	0,704	0,813	0,704	0,681		
Ph/nC18 (ppm-Height)	1,077	0,765	0,782	0,998		
TAR	0,311	0,398	0,305	0,298		
bb/aa C29 Sterane	1,119	1,340	1,274	1,208		
C29 TS/DH30	6,420	2,306	2,734	4,976		
(NOR25H)/(H29)	0,030	0,038	0,043	0,027		
(NOR25H)/(H30)	0,018	0,018	0,023	0,015		
% Ro Equivalente	0,802	0,954	0,879	0,861		
	CALCU	JLADOS				
TR C22 / C21	0,909	0,216	0,245	0,339		
TR C24 / C23	0,628	0,719	0,792	0,657		
TR C26/ C25	0,758	0,730	0,754	0,764		
C31 R / C30 HOPANO	0,423	0,300	0,318	0,350		
Relación 25 - Norhopano	0,000	0,000	0,000	0,000		
Índice de C35 Hopano	8,979	8,414	8,374	8,839		

Tabla 15. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción aromática para
las muestras analizadas en la Cuenca Putumayo.

	CUENCA PUTUMAYO						
PARÁMETROS	POZO COHEMBI-1	POZO MANSOYA-1	POZO QUILILI-3	POZO NANCY-1			
Mono-	(MAS) and Estero	oides Triaromáti	cos (TAS)				
(C20+C21)/S TAS	0,12	0,17	0,27	0,12			
TAS #1 20/20+27	0,26	0,50	0,48	0,30			
TAS #2 21/21+28	0,21	0,37	0,44	0,21			
%26 TAS	18,40	19,93	17,26	12,17			
%27 TAS	41,43	37,02	42,21	39,53			
%28 TAS	40,17	43,04	40,53	48,30			
%29 TAS	0,00	0,00	0,00	0,00			
C28/C26 20S TAS	2,12	2,07	1,42	3,52			
C28/C27 20R TAS	0,97	1,16	0,96	1,22			
Dia/Regular C27 MAS	1,12	0,87	2,34	0,60			
%27 MAS	40,05	43,49	41,03	44,96			
%28 MAS	44,31	37,10	43,99	39,73			
%29 MAS	15,64	19,41	14,97	15,31			
(C21+C22)/S MAS	0,78	0,82	0,80	0,86			
TAS/(MAS+TAS)	0,90	0,86	0,89	0,94			
TA28/(TA28+MA29)	0,09	0,13	0,17	0,17			
	Metilesteroide	s Triaromáticos	i				
Dinosteroid Index	0,50	0,46	0,47	0,49			
C4/C3+C4 Mester	0,66	0,65	0,65	0,66			
Fena	antrenos, naftaler	nos, y dibenzoti	ofenos				
MPI-1	0,72	0,61	0,62	0,61			
Rc(a) if Ro < 1.3 (Ro%)	0,80	0,74	0,74	0,74			
Rc(b) if Ro > 1.3 (Ro%)	1,87	1,93	1,93	1,93			
MPI-2	0,77	0,66	0,65	0,64			
DNR-1	1,10	1,46	0,69	2,36			
DNR-2	1,21	2,11	0,86	2,62			
TNR1	0,37	0,37	0,08	0,58			
TDE-1	4,03	10,34	5,93	3,25			
TDE-2	0,63	0,48	0,57	0,65			
MDR	1,52	3,39	2,35	4,45			
Rm (Ro%)	0,68	0,77	0,73	0,84			
MDR23	0,89	1,50	1,02	1,07			
MDR1	1,18	0,52	0,78	0,40			
DBT/Phenanthrene	0,55	0,06	0,14	0,09			

6.3.4. Resultados Cuenca Valle Superior del Magdalena.

Tabla 16. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción saturada para las muestras analizadas en la Cuenca Valle Superior del Magdalena.

CUENCA VALLE SUPERIOR DEL MAGDALENA						
PARÁMETROS	POZO TEMPRANILLO NORTE-1	POZO TENAY-11	POZO TELLO-33			
	m/z 191					
Hopanes/Steranes	2,028	2,566	2,235			
Tricyclics/Hopanes	0,235	0,174	0,673			
19/23Tri	0,099	0,090	0,015			
C29Ts/H29	0,368	0,577	0,240			
H29/H30	0,581	0,549	0,586			
OL/H30	0,000	0,000	0,043			
Gam/H30	0,022	0,028	0,119			
H35/H34	0,659	0,526	1,030			
Tet/26Tri	0,576	1,059	0,258			
26/25Tri	0,704	0,606	0,763			
Tet/H30	0.050	0.064	0,076			
Triterpanes(ppm)	4941.371	4903.399	4430,897			
H31/H30	0.788	0.740	0,838			
S/(S+R) H31	0.626	0.580	0,576			
Ts/Tm	0,578	0,775	0,573			
Tricyclics Terpanes(ppm)	1103 468	796 161	2854,709			
C29Ts/C30Hop	0 214	0.316	0.727			
	0.062	0.070	0.039			
Moretane/Honane	0,002	0,223	0.121			
interotatio/Tiopano	m/z 217	0,220	-,			
Diasterane / Sterane C27	1.013	0.856	0,444			
bb/(bb+aa) 29 Sterane	0.341	0,257	0,434			
S/S+R Steranes C29	0,466	0.428	0,479			
C27/C29: 218 Sterane	1,458	1.830	1,269			
% 27 Steranes: 218	41 139	43 220	33,463			
% 28 Steranes: 218	31 481	30 748	35.076			
% 29 Steranes: 218	32 212	29 736	33.129			
/0 20 01010103. 210	OTROS	20,700				
Pr/Ph(ppm-Height)	1.500	1.305	1,035			
Pr/nC17 (ppm-Height)	1 628	0.863	0,755			
Ph/nC18 (nnm-Height)	1,020	0,259	0,811			
TAR	1 031	0 445	0,285			
bb/aa C29 Sterane	0.517	0,346	0,768			
C29 TS/DH30	3 458	4 557	3.618			
(NOR25H)/(H29)	0,056	0.036	0.025			
(NOR25H)/(H30)	0,000	0,020	0.015			
% Ro Equivalente	0,000	0,020	0.708			
		0,007	-,			
TR C22 / C21	0.318	0 285	0 427			
TR C24 / C23	0,010	0 579	0,427			
TR C26/ C25	0,000	0,606	0.763			
	0,704	0,000	0,703			
Relación 25 -Norhonano	0,230	0.000	3 462			
Índice de C35 Honano	7 732	6 052	10 656			
	1,102	0,002	10,000			

CUENCA VALLE SUPERIOR DEL MAGDALENA						
PARÁMETROS	POZO TEMPRANILLLO NORTE-1	POZO TENAY-11	POZO TELLO-33			
Mono- (M	AS) and Esteroides Tr	iaromáticos (TAS)				
(C20+C21)/S TAS	0,059	0,064	0,158			
TAS #1 20/20+27	0,200	0,189	0,327			
TAS #2 21/21+28	0,128	0,156	0,323			
%26 TAS	34,422	36,050	21,866			
%27 TAS	31,163	36,265	42,501			
%28 TAS	34,416	27,685	35,633			
%29 TAS	0,000	0,000	0,000			
C28/C26 20S TAS	0,933	0,636	1,388			
C28/C27 20R TAS	1,104	0,763	0,838			
Dia/Regular C27 MAS	2,690	1,665	1,597			
%27 MAS	40,310	39,753	34,955			
%28 MAS	42,886	46,471	44,721			
%29 MAS	16,804	13,776	20,324			
(C21+C22)/S MAS	0,570	0,706	0,904			
TAS/(MAS+TAS)	0,717	0,813	0,946			
TA28/(TA28+MA29)	0,045	0,042	0,268			
	Metilesteroides Triaro	máticos				
Dinosteroid Index	0,45	0,450	0,534			
C4/C3+C4 Mester	0,70	0,746	0,689			
Fenant	trenos, naftalenos, y d	ibenzotiofenos				
MPI-1	0,618	0,755	0,820			
Rc(a) if Ro < 1.3 (Ro%)	0,741	0,823	0,862			
Rc(b) if Ro > 1.3 (Ro%)	1,929	1,847	1,808			
MPI-2	0,630	0,817	0,906			
DNR-1	2,256	1,967	1,629			
DNR-2	2,399	1,873	1,311			
TNR1	0,790	1,068	0,989			
TDE-1	18,942	13,283	3,424			
TDE-2	0,424	0,597	0,531			
MDR	1,660	3,172	6,759			
Rm (Ro%)	0,689	0,757	1,530			
MDR23	1,347	1,083	8,156			
MDR1	0,586	0,424	1,065			
DBT/Phenanthrene	0,282	0,099	0,019			

Tabla 17. Resultados de biomarcadores convencionales, fracción aromática para las muestras analizadas en la Cuenca Valle Superior del Magdalena.

6.4. RESULTADOS BIOMARCADORES OCLUIDOS

Tabla	18.	Resultados	de	biomarcadores	ocluidos,	fracción	saturada	para	las
muest	ras a	analizadas er	ı la (Cuenca Yarí-Cag	guán.				

OCLUIDOS				
PARÁMETROS	Capella L-18 (2014200250)			
m/z 191				
Hopanes/Steranes	2,911			
Tricyclics/Hopanes	0,140			
19/23Tri	0,000			
C29Ts/H29	0,349			
H29/H30	0,467			
OL/H30	0,048			
Gam/H30	0,102			
H35/H34	0,473			
Tet/26Tri	0,646			
26/25Tri	1,201			
Tet/H30	0,034			
Triterpanes(ppm)	9572,446			
H31/H30	0,418			
S/(S+R) H31	0,573			
Ts/Tm	0,821			
Tricyclics Terpanes(ppm)	1227,556			
C29Ts/C30Hop	0,630			
DH30/C30Hop	0,056			
Moretane/Hopane	0,134			
m/z 217				
Diasterane / Sterane C27	0,346			
bb/(bb+aa) 29 Sterane	0,410			
S/S+R Steranes C29	0,438			
C27/C29: 218 Sterane	1,089			
% 27 Steranes: 218	33,696			
% 28 Steranes: 218	33,671			
% 29 Steranes: 218	33,217			
OTROS				
Pr/Ph(ppm-Height)	2,075			
Pr/nC17 (ppm-Height)	9,516			
Ph/nC18 (ppm-Height)	2,480			
TAR	1,133			
bb/aa C29 Sterane	0,696			
C29 TS/DH30	2,901			
(NOR25H)/(H29)	0,232			
(NOR25H)/(H30)	0,108			
% Ro Equivalente	0,697			
CALCULADO	S			
TR C22 / C21	0,523			
TR C24 / C23	0,631			
TR C26/ C25	1,201			
C31 R / C30 HOPANO	0,178			
Relación 25 - Norhopano	0,00			
Índice de C35 Hopano	3,081			

OCLUIDOS								
PARÁMETROS	Capella L-18 (2014200250)							
Mono- (MAS) and Esteroides Triaromáticos (TAS)								
(C20+C21)/S TAS	0,07							
TAS #1 20/20+27	0,18							
TAS #2 21/21+28	0,19							
%26 TAS	38,44							
%27 TAS	28,93							
%28 TAS	32,63							
%29 TAS	0,00							
C28/C26 20S TAS	0,88							
C28/C27 20R TAS	1,13							
Dia/Regular C27 MAS	0,75							
%27 MAS	39,80							
%28 MAS	36,15							
%29 MAS	24,05							
(C21+C22)/S MAS	0,63							
TAS/(MAS+TAS)	0,69							
TA28/(TA28+MA29)	0,00							
Metilesteroides Tri	aromáticos							
Dinosteroid Index	0,39							
C4/C3+C4 Mester	0,84							
Fenantrenos, naftalenos,	y dibenzotiofenos							
MPI-1	1,13							
Rc(a) if Ro < 1.3 (Ro%)	1,05							
Rc(b) if Ro > 1.3 (Ro%)	1,62							
MPI-2	1,42							
DNR-1	2,47							
DNR-2	1,47							
TNR1	1,47							
TDE-1	5,09							
TDE-2	0,46							
MDR	2,76							
Rm (Ro%)	0,74							
MDR23	1,94							
MDR1	1,21							
DBT/Phenanthrene	0.12							

Tabla 19. Resultados de biomarcadores ocluidos, fracción aromática para las muestras analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán.

6.5.1. Resultados Cuenca Yarí-Caguán.

Tabla 20. Resultados de RMN mediante ¹³C para muestras pertenecientes a la Cuenca Yarí-Caguán.

					NÚMERO DE CARBONO											
	ZONA	NOMBRE DE LA MUESTRA	C11	C10	C9	C8	C7	C6	C5	C4	C3	C2	C1	- Aromáticos	Alifáticos	Factor
CUENCA				DESPLAZAMIENTO QUÍMICO										(%)	(%)	Aromaticidad
			18.50 3.00	21.50 18.50	50.00 . 21.50	. 60.00 . 50.00	. 75.50 . 60.00	. 129.20 78.00	137.00 129.20	160.00 . 137.00	. 178.00 160.00	190.00 178.00	220.00 190.00	•		(<i>T</i> a)
	Zona Norte- Limites con Serranía de la Macarena	LA-215	6,887	5,837	50,396	3,274	0,941	14,512	8,075	7,764	0,818	0,442	1,054	31,17	67,34	0,32
		LA-218	9,203	6,477	50,071	2,279	0,325	12,402	7,886	9,116	0,755	0,535	0,952	30,16	68,35	0,31
		CUB-02P	6,674	5,875	50,646	2,941	0,766	15,097	8,510	7,637	0,594	0,287	0,974	31,84	66,90	0,32
		JAZ-022	6,347	5,847	51,159	3,468	1,115	15,885	8,409	6,799	0,105	0,189	0,678	31,20	67,94	0,31
	Zona San Vicente del Caguán	JR-171A	7,097	5,945	49,957	3,023	1,054	14,546	8,266	7,642	0,633	0,276	1,562	31,09	67,07	0,32
		JR-120A	7,017	5,955	50,774	2,988	1,036	14,702	8,079	7,464	0,475	0,361	1,149	30,72	67,77	0,31
		JR-174	7,653	6,062	50,070	2,669	0,337	13,514	8,414	8,339	0,888	0,489	1,564	31,15	66,79	0,32
		JR-222A	6,873	5,922	50,205	3,347	0,411	14,503	8,213	8,126	0,627	0,494	1,279	31,47	66,76	0,32
		BLL-005	7,146	5,984	52,146	2,771	0,921	13,904	8,323	7,713	0,192	0,131	0,769	30,13	68,97	0,30
YARÍ-		BLL.012	8,342	6,308	51,468	2,524	0,387	12,705	8,274	8,643	0,494	0,229	0,626	30,12	69,03	0,30
CAGUÁN		Capella F-12	7,699	6,281	52,188	2,888	0,413	13,430	7,441	7,704	0,637	0,512	0,806	29,21	69,47	0,30
		Capella L-18	6,260	5,833	52,899	3,621	1,193	14,689	7,284	6,335	0,343	0,336	1,208	28,65	69,81	0,29
		Capella F-13	6,792	6,079	54,578	3,447	0,747	13,573	7,390	6,578	0,117	0,097	0,605	27,66	71,64	0,28
		Capella F-10	6,821	6,079	53,931	3,322	0,568	13,793	7,333	6,602	0,258	0,328	0,964	27,99	70,72	0,28
	Zona Sur- Limites con Putumayo	JVB-012	8,289	5,970	47,906	2,586	0,444	13,745	8,055	9,413	1,305	0,627	1,660	32,52	65,19	0,33
		JVB-032	8,824	6,280	49,407	1,991	0,189	13,105	8,414	9,416	0,906	0,417	1,053	31,84	66,69	0,32
		COM-B08	7,733	6,074	50,322	2,484	0,202	13,933	8,802	8,812	0,533	0,280	0,826	32,08	66,81	0,32
		JVB-03	7,315	6,091	52,257	3,016	0,565	14,185	8,149	7,512	0,241	0,108	0,562	30,09	69,24	0,30
	Zona San José del Guaviare	CM-174PT	7,182	6,575	54,089	3,195	0,775	12,515	7,534	6,701	0,156	0,238	1,039	26.91	71.82	0.27

CUENCA	ZONA	NOMBRE DE LA MUESTRA	NÚMERO DE HIDROGENOS										
			H8	H7	H6	H5	H4	H3	H2	H1			
			DESPLAZAMIENTO QUÍMICO										
			0.1 - 1.0	1.0 - 1.5	1.5 - 2.0	2.0 - 4.5	4.5 - 6.0	6.07.2	7.2 - 9.0	9.0-12.0			
	Zona Norte- Limites con Serranía de la Macarena	LA-215	23,555	36,233	14,428	17,663	0,798	2,198	4,563	0,561			
		LA-218	21,049	35,041	14,761	20,153	1,329	3,363	3,950	0,355			
		CUB-02P	21,963	36,600	14,156	18,616	1,263	3,063	4,017	0,321			
		JAZ-022	23,196	36,758	14,322	18,020	0,718	3,174	3,650	0,160			
	Zona San Vicente del Caguán	JR-171A	23,119	37,229	14,484	18,014	0,443	2,861	3,704	0,147			
		JR-120A	23,860	38,373	14,034	17,054	0,253	2,736	3,557	0,133			
		JR-174	22,671	37,159	14,682	18,361	0,521	2,807	3,653	0,146			
		JR-222A	23,063	37,691	14,192	17,847	0,485	2,875	3,686	0,162			
		BLL-005	22,357	38,257	14,179	17,789	0,760	2,836	3,620	0,200			
YARÍ-		BLL.012	22,355	38,365	14,026	17,774	0,892	3,084	3,368	0,137			
CAGUAN		Capella F-12	23,811	38,780	13,552	16,365	0,981	2,918	3,460	0,133			
		Capella L-18	24,097	38,761	13,801	16,256	0,918	3,186	2,936	0,045			
		Capella F-13	24,267	38,892	13,770	16,189	0,690	3,036	3,078	0,077			
		Capella F-10	23,842	38,827	13,794	16,362	1,036	3,427	2,695	0,017			
	Zona Sur- Limites con Putumayo	JVB-012	21,049	36,973	14,073	19,245	1,500	3,711	3,310	0,139			
		JVB-032	21,642	37,458	14,014	18,853	0,842	3,175	3,765	0,251			
		COM-B08	21,474	36,173	14,507	19,669	0,869	3,274	3,789	0,245			
		JVB-03	23,112	38,368	13,810	17,652	0,415	2,882	3,600	0,160			
	Zona San José del Guaviare	CM-174PT	25,476	37,125	14,417	15,985	0,569	2,665	3,544	0,219			

Tabla 21. Resultados de RMN mediante ¹H para muestras pertenecientes a la Cuenca Yarí-Caguán.

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

7.1. CORRELACIONES CRUDO-CRUDO EN LA CUENCA YARÍ-CAGUÁN

Este capítulo evidencia las correlaciones crudo-crudo para la Cuenca Yarí-Caguán, establecidas a partir de los análisis y la interpretación de los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas previamente mencionadas.

7.1.1. Parámetros bulk. En la Cuenca Yarí-Caguán se llevó a cabo el análisis de parámetros *bulk* únicamente para las muestras de crudo del campo Capella. Este campo pertenece a la zona de San Vicente de Caguán. Las muestras del campo Capella evidencian una gravedad °API que varía entre 9.1 y 15.2; asi mismo, presentan un contenido de Azufre igual a 3.2%, un contenido de Níquel que varía entre 92.7 y 101 ppm (mg/Kg) y un contenido de Vanadio que varía entre 426 y 455 ppm (mg/Kg).

De acuerdo con las correlaciones de los parámetros *bulk* (API, azufre, níquel y vanadio) planteados por Peters *et al*, 2007, mediante los cuales se plantea una relación de dichos parámetros con la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al*. 2002 y modificada por Peters *et al*, 2007; se determinó que los parámetros *bulk* usados para analizar las muestras del campo Capella, permiten establecer que los crudos de dichos pozos han sido afectados por biodegradación severa. Tal grado de biodegradación se determinó a partir de tendencias tales como: °API inferior a 16, Azufre superior al 3%, Níquel superior a 92 ppm y Vanadio superior a 400 ppm.

Estos resultados podrían asociar los crudos del campo Capella con una roca fuente marina carbonática o siliciclástica; cuyas características implican contenidos de azufre que varían de moderado a alto, altas concentraciones de Níquel y Vanadio (Barwise, 1990 en Peters *et al.*, 2007). Sin embargo, debido al grado de biodegradación observado en las muestras, los parámetros *bulk* no son confiables para llevar a cabo correlaciones genéticas de crudos (Peters *et al.*, 2007).

En la Figura 16 se observa que las muestras del campo Capella se encuentran dentro del rango de biodegradación severa, de acuerdo con las correlaciones planteadas por Peters *et al*, 2007, en las cuales se establece una relación entre los parámetros *bulk* (API, azufre, níquel y vanadio) y la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.* 2002 y modificada por Peters *et al*, 2007.

Figura 16. Relación de parámetros *Bulk*: Azufre, Níquel y °API ajustados a la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002 y modificada por Peters *et al.*, 2007 (basados en las relaciones planteadas por Peters *et al.*, 2007); para las muestras del campo Capella pertenecientes a la zona de San Vicente del Caguán en la Cuenca Yarí-Caguán.



7.1.2. Análisis de biomarcadores. Mediante la presente investigación en la Cuenca Yarí-Caguán, Colombia, se logró identificar una mezcla de crudos severamente biodegradados con fases nuevas de crudos que presentan un nivel de biodegradación más bajo (según la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002), cuya evidencia se explica en detalle en el numeral 7.1.2.1. Dicha mezcla se observa en las diferentes zonas de estudio enmarcadas en esta investigación (zona Norte-Limites con Macarena, zona San Vicente del Caguán, zona Sur-

Limites con Putumayo y zona San José del Guaviare); evidenciando la presencia de mínimo dos pulsos principales en la carga del reservorio, es decir, en la Formación Mirador o Losada, edad Eoceno Superior.

El primer pulso de alta madurez y mayor grado de biodegradación (rango 7-8, escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002), proviene de una roca fuente marina carbonática; cuyo tiempo de generación podría encontrarse en un rango de edad Eoceno- Oligoceno entre 35 a 25 Ma (Reyes *et al.*, 2007). Este pulso acontece como un primer proceso de carga en la Cuenca Yarí-Caguán, tal como se observa en los *fragmentogramas* m/z 191 y m/z 217. Posteriormente, durante el Eoceno Tardío- Oligoceno ocurre un proceso de subsidencia regional o enterramiento (Reyes *et al.*, 1997), subsecuente a la Orogenia Andina, que favorece la generación del segundo pulso desde una roca fuente marina carbonática, cuyas facies orgánicas presentan una madurez termal menor; el segundo pulso de generación presenta un rango de biodegradación más bajo con respecto al primer pulso (rango 5-6, escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002). Esto se evidencia en los *fragmentogramas* m/z 191 y m/z 217. El tiempo de generación del segundo pulso se encuentra en un intervalo de tiempo Post-Oligoceno no precisado (propuesto por Reyes *et al.*, 2007).

Los dos pulsos observados en la mezcla fueron generados a partir de una roca fuente marina carbonática, de acuerdo con parámetros tales como: la predominancia de C₂₇ esteranos monoaromáticos (con promedio 45.56% C₂₇ MAS) sobre C₂₉ esteranos monoaromáticos (con promedio 14.76% C₂₉ MAS), alta relación (>1) homohopano C₃₅ / homohopano C₃₄, baja relación diasteranos/ esterano, entre otros, según Peters *et al.*, 2007; estos parámetros se explican en detalle en el ítem de ambiente de depositación de la roca generadora.

A continuación se explica en detalle los parámetros que permitieron identificar una mezcla de crudos evidenciados en la carga del reservorio, tales como: estado de

biodegradación, nivel de madurez del crudo y ambiente de depositación de la roca fuente.

7.1.2.1. *Estado de biodegradación.* El análisis *whole oil* evidencia el elevado nivel de biodegradación en los hidrocarburos presentes en la cuenca, cuyo rango es superior a 5 (según la escala de biodegradación para biomarcadores de Wenger *et al.*, 2002), de acuerdo con la prominente presencia de una mezcla compleja no resuelta (UCM).

Sin embargo, se observó la presencia de series de n-alcanos inferiores a C₁₅, junto con isoprenoides como pristano y fitano (Anexos B, C, D y E) en muestras de diferente naturaleza, pertenecientes a cada una de la zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán. Según Peters *et al.*, 2007, los n-alcanos C₈-C₁₂ son preferencialmente removidos en la etapa temprana de biodegradación. Así mismo, en los crudos moderadamente biodegradados, rango 2 (según escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002), los n-alcanos menores a C₁₅ son removidos más rápidamente.

La presencia de una serie de n-alcanos completa o n-alcanos menores a C₁₅ en hidrocarburos con niveles de biodegradación superiores a un rango 5 (Peters *et al.*, 2007), demuestra que efectivamente existe una mezcla de crudos o proceso de *refreshing* en las diferentes zonas de estudio de la Cuenca Yarí-Caguán, es decir, una mezcla de crudo altamente biodegradado con crudo de menor grado de biodegradación o no biodegradado (ANEXOS B, C, D y E). Los análisis de *whole oil* evidencian la presencia de la mezcla, estableciendo que dicha mezcla podría estar constituida mínimo por dos pulsos de generación diferentes.

Con base en los análisis de las principales series de biomarcadores, tales como: hopanos o triterpanos pentacíclicos (ion m/z 191), terpanos tricíclicos (ion m/z

191), hopanos desmetilados (ion m/z 177) y la serie de estéranos (ion m/z 217), se identificó la presencia de una mezcla de crudos en la carga del reservorio, constituida principalmente por dos pulsos. Un pulso severamente biodegradado rango 7-8 y un pulso con fases nuevas de crudos que presentan un nivel de biodegradación más bajo con un rango que varía entre 5-7, según la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002. Cabe recordar que el reservorio en el sistema petrolífero de la Cuenca Yarí-Caguán está conformado por la secuencia de areniscas conglomeráticas de la Formación Mirador o Losada, edad Eoceno Superior.

En las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán, se observan tres niveles de biodegradación para la mezcla de crudos identificada en la carga del reservorio, la cual está constituida por dos pulsos principalmente (como se explica en el párrafo anterior). Sin embargo, a partir de la identificación de tres niveles biodegradación, se evaluó el estado de biodegradación para los dos pulsos identificados y se estableció lo siguiente: El primer pulso y más antiguo en edad, es un pulso severamente biodegradado, rango 7-8, según la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002. Mientras, el segundo pulso fue separado en dos niveles de biodegradación: un nivel de biodegradación rango 6-7 (concentrado hacia la zona central y norte de la cuenca) y un nivel de biodegradación rango 5 (concentrado únicamente en la zona sur-límite con Putumayo), según la escala de biodegradación de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002.

Los niveles de biodegradación identificados en la mezcla de crudos tienden a disminuir hacia la zona sur de la Cuenca Yarí-Caguán (zona sur-Limite Putumayo), probablemente debido a que la cronología de deformación es más alta hacia la zona norte, aumentando el levantamiento de las amalgamaciones estructurales de norte a sur en el área. De esta forma, las secuencias estratigráficas en la zona norte de la cuenca se encuentran sometidas a un proceso de intemperismo más
elevado con respecto a la zona sur de la cuenca (modelo de geofísico interno ICP, 2014).

A continuación se explica en detalle los niveles de biodegradación identificados en la Cuenca Yarí-Caguán:

BIODEGRADACIÓN RANGO 7-8 (Según escala de biodegradación de Wenger et al., 2002)

El nivel de biodegración más severo, rango 7-8, según la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002; se observa en cinco puntos específicos en la Cuenca Yarí-Caguán, correspondientes a diferentes áreas. Las siguientes muestras evidencian tal nivel de biodegradación severa:

- LA-215 y LA-218, zona Norte- Limite con Serranía de la Macarena;
- JR-171-A, zona San Vicente del Caguán;
- COM-B08, Zona sur-Limite con Putumayo
- CM-174PT, Zona San José del Guaviare.

El elevado nivel de biodegradación (rango 7-8) en las muestras mencionadas, puede generarse por tres razones principalmente:

La principal razón, es que el levantamiento de las amalgamaciones estructurales de norte a sur en la cuenca, conlleve a que ciertas secuencias estratigráficas, como la Formación Mirador, sean sometidas a procesos de intemperismo más prolongado con respecto a las demás secuencias. Las cinco muestras con rango 7-8 de biodegradación se encuentran en zonas donde se acentúan los principales fallamientos inversos o lineamientos de la cuenca, tales como: el sistema de fallas Suaza, Algeciras La Uribe, el sistema de fallas paralelas a la Serranía de la Macarena y el lineamiento Caño Caja de Piedra. Lo cual, acelera el proceso de

infiltración de aguas meteóricas en el reservorio, respaldando el efecto de la cronología de deformación de la cuenca y la implicación del mismo, en el estado de biodegradación de las diferentes áreas.

En segunda estancia, el nivel de biodegradación severo (rango7-8) puede ser el resultado de un intemperismo severo de las cinco muestras en mención, debido a que son manifestaciones de hidrocarburos en superficie que se muestrearon como arenas con impregnación de hidrocarburos mayor al 70% del total de la muestra (muestras LA-215, LA-218, JR-171-A, COM-B08 y CM-174PT). De esta forma, la biodegración o la alteración de las propiedades del crudo en el yacimiento podría darse como consecuencia de los siguientes factores: la acción bacteriana que logra acceso al yacimiento a través de aguas meteóricas y/o la temperatura y/o la distancia de migración hacia la superficie.

Finalmente, el nivel de biodegradación severo (rango 7-8) de las muestras LA-215, LA-218, JR-171-A, CM-174PT y COM-B08; puede deberse a la suma de las dos razones mencionadas en los párrafos anteriores, es decir, al efecto de la cronología de deformación de la cuenca y el efecto de la naturaleza del muestreo, junto con los factores que alteran las propiedades del crudo (lavado de aguas meteóricas, temperatura y distancia de migración) y sus respectivas implicaciones.

La identificación del nivel o estado de biodegradación severo del crudo, rango 7-8, según la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002, para las muestras: JR-171-A, LA-215, LA-218, COM-B08 y CM-174PT, pertenecientes a diferentes áreas de la Cuenca Yarí-Caguán, se basó en el análisis detallado de los cromatogramas de biomarcadores convencionales, los cuales se explican en detalle a continuación:

Mediante el *fragmentograma* del ion m/z 191, se llevó a cabo el análisis de las series de hopanos (triterpanos pentacíclicos) y terpanos tricíclicos presentes en

las muestras analizadas con un el nivel de biodegración rango 7-8; según la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002. Este nivel de biodegración severo se evidenció de acuerdo con los siguientes parámetros: la presencia del biomarcador Nor-25hopano, el decrecimiento de la serie de hopanos con el aumento del número de carbono, la remoción preferencial de hopanos de menor peso molecular, la reducción de los epimeros 22R y el aumento de los epimeros 22S en los 17α - Homohopanos (Figura 17). De acuerdo con Hoffmann and Strausz, 1986; Requejo *et al.*, 1989; y Lin *et al.*, 1989, los epimeros 22R son más susceptibles a la biodegradación que los epimeros 22S en los 17α - Homohopanos, comportamiento similar a los epimeros de la serie de los esteranos (ion m/z 217).

Figura 17. *Fragmentogramas* de los iones m/z 191 y m/ 177 para muestras con biodegradación severa rango 7-8, de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002.



Peters *et al.*, 1996b, propuso que la relación Nor-25Hopano (ecuación 1) y el índice Hopano C₃₅ (ecuación 2) pueden ser usados para evaluar el grado de alteración microbiana entre los crudos severamente biodegradados, es decir, crudo con un rango 6-9 de biodegradación, (escala de biodegradación de biomarcadores de Wenger *et al.*, 2002). Además, los crudos que presenten relaciones similares de Nor-25Hopano no son degradados necesariamente en la misma medida, con respecto a otras clases de compuestos, tales como: Diasteranos y terpanos tricíclicos (Peters *et al.*, 1996b).

El cálculo de la relación Nor-25Hopano y el índice Hopano C_{35} propuestos por Peters *et al.*, 1996, se realizó con base en las siguientes ecuaciones:

Ecuación 1: Relación Nor-25Hopano = 100 x C₃₀-C₃₄—Nor-25hopano (m/z177) / $\sum C_{31} - C_{35}$ hopanos (m/z191) + C₃₀-C₃₄ Nor-25hopano (m/z 177).

Ecuación 2: Índice C_{35} Hopano = $(100*C_{35}/C_{31}-C_{35})$.

La relación Nor-25Hopano (ecuación 1) para las muestras: LA-215, LA-218, JR-171-A, CM-174PT y COM-B08, varía entre 59,303% y 91,136% (Tablas 4, 6, 8 y 10). Así mismo, el índice Hopano C₃₅ (ecuación 2) para estas muestras varía entre 24,108% y 34,235%. Estos resultados demuestran que el nivel de biodegradación de las muestras mencionadas, se encuentra por encima del promedio de los valores calculados en la relación Nor-25Hopano y el índice Hopano C₃₅ para las muestras de las diferentes áreas de estudio en la Cuenca Yarí-Caguán (Figura 18). Peters *et al.*, 2007, indica que en el nivel de biodegradación rango 9 (según la escala de Wenger *et al.*, 2002), se debe observar la pérdida o remoción completa de la serie de esteranos y hopanos. Con

base en lo anterior, se identificó y estableció un nivel de biodegración severo rango 7-8 (escala de Wenger *et al.*, 2002), para las muestras: LA-215, LA-218, JR-171-A, CM-174PT y COM-B08 (Figura 18).

Connan, 1984 y Lin *et al.*, 1989, explican que los terpanos tricíclicos pueden ser alterados en el mismo rango de biodegradación de los diasteranos (rango >8, según la escala de Wenger *et al.*, 2002) y eventualmente se removerán por completo. En el *fragmentograma* del ion m/z 191, se evidencia el dominio de los terpanos tricíclicos sobre el Nor-25hopano; esto puede indicar tres aspectos: 1.Rango de biodegradación severo (rango 7-8); 2. Alto grado de madurez termal o 3. Ambiente de depositación marino. Sin embargo, para este caso el predominio de los terpanos tricíclicos se debe a efectos de la biodegradación, de acuerdo con lo observado en la serie de desmetilados (ion m/z 177).

Figura 18. Parámetro de biodegradación que relaciona el índice Hopano C₃₅ versus la relación Nor-25hopano para las muestras con biodegradación severa, rango 5-8 en la Cuenca Yarí-Caguán, de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002 y modificada por Peters *et al.*, 2007.



La serie de desmetilados observada en el *fragmentograma* del ion m/z 177, muestra la presencia de la serie de hopanos desmetilados o hopanos degradados, es decir, compuestos de C₂₆-C₃₄ estructuralmente equivalentes a los hopanos regulares, excepto por la ausencia de un grupo metil (Peters *et al*, 2007). En la distribución de los Nor-25Hopanos (hopanos desmetilados) se observó la desmetilación preferencial de los hopanos de bajo peso molecular para las muestras analizadas. Paralelamente, se evidencia en el ion m/z 191 la eliminación

(casi completa) de los C₂₇-C₃₂ 17 α - Hopanos y la remoción parcial de C₃₃-C₃₅ Homohopanos (Figura 17).

De igual forma, en el *fragmentograma* del ion m/z 177 se observa el predominio de la serie de terpanos tricíclicos desmetilados, lo cual soporta la presencia de una mezcla de crudos y/o *refreshing* en las muestras analizadas (Figura 17). Se identificó y evidencio, el primer pulso en la serie de terpanos tricíclicos desmetilados (ion m/z177); mientras el segundo pulso fue identificado en la serie de hopanos extendidos (ion m/z 191), de acuerdo con el nivel de resistencia que presentan los terpanos tricíclicos a la biodegradación, según la escala propuesta por Wenger *et al.*, 2002 y modificada por Peters *et al.*, 2007.

Los terpanos tricíclicos C₁₉-C₄₅ son altamente resistentes a la biodegradación, sobreviviendo incluso cuando las series de hopanos son removidas (Reed, 1977; Seifert and Moldowan, 1979; Connan *et al.*, 1980). Las muestras: LA-215, LA-218, JR-171-A, CM-174PT y COM-B08, manifiestan picos pronunciados de terpanos tricíclicos en el ion m/z 191 y terpanos tricíclicos desmetilados en el ion m/z 177; lo cual demuestra un nivel de biodegradación severo, rango 7-8, según la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002, para este grupo de muestras especifico.

La serie de esteranos analizada en el *fragmentograma* del ion m/z 217, evidencia alteración de esteranos regulares con degradación selectiva de isomeros $\alpha\alpha\alpha 20R$, $\alpha\beta\beta 20R$ y $\alpha\beta\beta 20S$ en los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉, para las muestras: LA-215, LA-218, CM-174PT y COM-B08 (Figura 19). Así mismo, se observa la alteración de esteranos regulares con degradación selectiva de isomeros $\alpha\alpha\alpha 20R$ y $\alpha\beta\beta 20R$, principalmente en los esteranos C₂₇ y C₂₈ únicamente para la muestra: JR-171-A (Figura 19). En general, la susceptibilidad de los esteranos a la degradación microbiana es la siguiente: $\alpha\alpha\alpha 20R$ (más susceptible) >> $\alpha\beta\beta 20R \ge \alpha\beta\beta \ge 20S$ $\alpha\alpha\alpha 20S$ >> diasteranos (más resistente ala biodegradación); de acuerdo con Seifert and Moldowam, 1979; McKirdy *et al.*, 1983; Mackenzie *et al.*, 1983c; sandtrom and Philp, 1984; Seifert *et al.*, 1984; Chosson *et al.*, 1991.

Algunas de las principales diferencias en las alteraciones microbianas (biodegradación) parecen depender de las poblaciones de bacterias y las condiciones del reservorio (Volkman *et a*l., 1983b). Los isómeros de esteranos son sometidos a una de degradación selectiva de $\alpha\alpha\alpha 20R > \alpha\beta\beta 20 + 20S > \alpha\alpha\alpha 20S$ en crudos que son enriquecidos en Nor-25Hopano (Volkman *et al.*, 1983b).

Se observó también, la presencia de la mezcla compleja no resuelta (UCM) en la serie de hopanos (ion m/ 191) y esteranos (ion m/z 217). Lo cual, puede acontecer cuando los crudos presentan niveles de biodegración con rango superior o igual a 8 (Peters *et al.*, 2007); tal como se observa en las muestras analizadas con rango de biodegradación 7-8 (según escala de Wenger *et al.*, 2002).





BIODEGRADACIÓN RANGO 6-7 (Según escala de biodegradación de Wenger et al., 2002)

El nivel de biodegradación rango 6-7, de acuerdo con la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002 (Figura 18); predomina principalmente hacia la zona norte y central de la cuenca. Las zonas que presentan este nivel de biodegradación con sus respectivas muestras son las siguientes:

• Muestras zona Norte-Limite con la Serranía de la Macarena: LA-214D, CUB-02P, JAZ-022 e IF-077.

• Muestras zona San Vicente del Caguán: JR-120A, JR-174, JR-222A, BLL-05, BLL-012, Capella-F12, Capella-L18, Capella-F13 y Capella-F10.

Los *fragmentogramas* de los iones m/z 191, 177 y 217 evidencian la presencia de una mezcla de crudos en la carga del reservorio, constituida principalmente por dos pulsos, tal como se observó en las muestras con nivel de biodegradación rango 7-8, según escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002.

Los crudos con nivel de biodegradación rango 6-7 presentan características semejantes a los crudos con nivel de biodegradación rango 7-8; sin embargo, este último presenta una biodegración aún más intensa. Mediante el cromatograma del ion m/z 191, en las muestras con nivel de biodegración rango 6-7 (según escala de Wenger *et al.*, 2002), predomina la presencia del biomarcador Nor-25hopano sobre la serie de hopanos y homopanos, tal como se esperaba de acuerdo con el rango de biodegradación en el que se encuentran. Así mismo, se evidencia el decrecimiento de la serie de hopanos con el aumento del número de carbono, la remoción preferencial de hopanos de menor peso molecular y la reducción paulatina de los epimeros 22R, junto con el aumento de los epimeros 22S en los 17α - Homohopanos (Figura 20).

Figura 20. *Fragmentogramas* de los iones m/z 191 y m/ 177 para muestras con biodegradación severa rango 6-7, de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002.



En las zonas norte-límite con Serranía de la Macarena y San Vicente del Caguán (excepto las muestras con biodegración rango 7-8) se observa que la relación Nor-25Hopano, varía entre 62,170% y 77,506% (ver Tablas 4 y 6); mientras que el índice Hopano C₃₅ varía entre 13,264% y 20,00% (ecuaciones 1 y 2). Estos resultados enmarcan las muestras de las dos áreas mencionadas dentro del promedio de los valores calculados en la relación Nor-25Hopano y el índice Hopano C₃₅, pero en un intervalo medio e inferior a los valores obtenidos para el rango de biodegradación 7-8.

La presencia de terpanos tricíclicos en las muestras pertenecientes a las áreas con biodegradación rango 6-7 (según la escala de Wenger *et al.*, 2002), es predominantemente inferior a la presencia de Nor-25hopano, de acuerdo a lo observado en el ion m/z 191. Esto podría indicar un nivel de biodegradación inferior a 7. Sin embargo, es el grado de alteración de los terpanos tricíclicos el que indica el nivel de degradación de la serie, es decir, el análisis de la serie de terpanos tricíclicos desmetilados (ion m/z 177).

La serie de desmetilados observada en el *fragmentograma* del ion m/z 177, muestra la presencia de la serie de hopanos desmetilados o hopanos degradados, es decir, compuestos de C₂₆-C₃₄ estructuralmente equivalentes a los hopanos regulares, excepto por la ausencia de un grupo metil (Peters *et al*, 2007). En la distribución de los Nor-25Hopanos (hopanos desmetilados) se observó la desmetilación preferencial de los hopanos de bajo peso molecular para las muestras analizadas en estas zonas. Sin embargo, en el ion m/z 191 se observa una abundancia relativa de C₃₁-C₃₅ Homohopano; evidenciando un nivel de biodegración intermedio e inferior al rango 6-7. (Figura 20).

Así mismo, en el *fragmentograma* del ion m/z 177 se reconoce la serie de terpanos tricíclicos desmetilados, lo cual indica la presencia de una mezcla de crudos y/o *refreshing* en las muestras analizadas, constituida por lo menos por dos

pulsos (Figura 20). El primer pulso, se identificó en la serie de terpanos tricíclicos desmetilados (ion m/z177), su presencia demuestra un estado de biodegradación severa para este pulso, indicando que no deberían observarse otros compuestos como: hopanos o esteranos en tal nivel de biodegradación. Los terpanos tricílicicos son compuestos que presentan una alta resistencia a la biodegradación (según la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.,* 2002). Mientras, el segundo pulso fue establecido con base en la presencia de la serie de hopanos extendidos (ion m/z 191).

Las muestras analizadas para las zonas norte-Limite con Serranía de la Macarena y San Vicente del Caguán, manifiestan dominio de la series de hopanos (ion m/z 191) y hopanos desmetilados (ion m/z 177) por encima de los terpanos tricíclicos (ion m/z 191) y terpanos tricíclicos desmetilados (ion m/z 177); lo cual demuestra que las zonas analizadas presentan un nivel de biodegradación severo, pero en un rango inferior a 7-8. Es por tal razón, que se establece un nivel de biodegradación rango 6-7 (según escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002) para estas zonas.

La serie de esteranos analizada en el *fragmentograma* del ion m/z 217, evidencia alteración de esteranos regulares con degradación selectiva de isomeros $\alpha\alpha\alpha 20R$ y $\alpha\beta\beta 20R$, principalmente en el esterano C₂₇, para las muestras de las zonas norte-Limite con Serranía de la Macarena y San Vicente del Caguán (Figura 21). Seifert and Moldowam, 1979; McKirdy *et al.*, 1983; Mackenzie *et al.*, 1983c; sandtrom and Philp, 1984; Seifert *et al.*, 1984 y Chosson *et al.*, 1991, han demostrado que la susceptibilidad de los esteranos a la degradación microbiana inicia con los isomeros $\alpha\alpha\alpha 20R$ (más susceptible) >> $\alpha\beta\beta 20R \ge \alpha\beta\beta \ge 20S \alpha\alpha\alpha$ 20S >> diasteranos (más resistente ala biodegradación).

Se observó la presencia de la mezcla compleja no resuelta (UCM) únicamente en la serie esteranos (ion m/z 217). Esto demuestra que el nivel de biodegradación

para las zonas norte-Limite con Serranía de la Macarena y San Vicente del Caguán, es inferior a un rango 7-8, según escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002 (Peters *et al.*, 2007).

Figura 21. Fragmentograma del ion m/z 217 para muestras con biodegradación severa rango 6-7, de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger et al., 2002. Se presentan como ejemplo tres muestras representativas de este rango.



BIODEGRADACIÓN RANGO 5 (Según escala de biodegradación de Wenger et al., 2002)

El nivel de biodegradación rango 5; según escala de Wenger *et al.*, 2002, predomina únicamente en la zona sur-límite con Putumayo (Figura 18), involucrando las muestras: JVB-012, JVB-032 y JVB 03 (excepto la muestra COM-B08). Al igual que en las demás zonas de la Cuenca Yari-Caguán, en la zona sur-límite con Putumayo se observa la presencia de una mezcla de crudos en la carga del reservorio, constituida principalmente por dos pulsos; de acuerdo con el análisis de *fragmentogramas* de los iones m/z 191, 177 y 217, los cuales se explican en detalle a continuación:

El *fragmentograma* del ion m/z 191 para las muestras: JVB-012, JVB-032 y JVB 03, con nivel de biodegración rango 5 (según escala de Wenger *et al.*, 2002), evidencia la presencia de la serie de hopanos con una proporción igual y/o superior a la serie de los terpanos tricíclicos y al biomarcador Nor-25hopano. Este tipo de tendencia observada en el *fragmentograma* m/z 191, puede indicar tres factores principalmente: 1. Mezcla de crudos, constituida por dos pulsos: un primer pulso (más antiguo en edad) que se puede identificar en la serie de terpanos tricíclicos, con su respectiva serie desmetilada (ion m/z 177); mientras, el segundo pulso (más reciente), se manifiesta en el dominio de la serie de Hopanos y Homohopanos; 2. Fuerte aporte marino en el ambiente de depositación de la roca fuente; o 3. Alta madurez del crudo.

Sin embargo, para el caso de las muestras de la zona sur-límite con Putumayo (excepto la muestra COM-B08), se determinó que la tendencia observada, es decir, el dominio de la serie de hopanos sobre la serie de terpanos tricíclicos y el Nor-25hopano; se debe a una mezcla de crudos en la carga del reservorio, constituida mínimo por dos pulsos de generación. El primer pulso (pulso temprano), se observa en la serie de terpanos tricíclicos, con su respectiva serie

desmetilada (ion m/z 177). El segundo pulso (pulso tardio), se manifiesta en el dominio de la serie de Hopanos (Hopanos C_{29} y C_{30}) sobre el Nor-25hopano. Con base en esta evaluación, puede establecerse que en la zona sur de la Cuenca Yarí-Caguán, predomina el *refreshing* del segundo pulso, es decir, que la carga del reservorio podría haber recibido mayores proporciones del segundo pulso en esta área (se recomienda realizar modelos geoquímicos y geofísicos que permitan comprobar episodios de carga); dicho pulso es más reciente en edad y presenta un nivel de biodegradación inferior a 6-7 (según escala de Wenger *et al.*, 2002).

Así mismo, en el ion m/z 191 se evidencia para las muestras: JVB-012, JVB-032 y JVB 03, el decrecimiento de la serie de hopanos con el aumento del número de carbono, la remoción preferencial de hopanos de menor peso molecular y la reducción paulatina de los epimeros 22R, junto con el aumento de los epimeros 22S en los 17α - Homohopanos (Figura 22); estos comportamientos permiten determinar la existencia de un nivel de biodegradación inferior al rango 6-7.

La relación Nor-25Hopano para las muestras de la zona sur-límite con Putumayo (excepto en la muestra COM-B08), varía entre 39,893% y 59,303% (Tabla 8); mientras que el índice Hopano C₃₅ varía entre 11,907% y 34,235% (ecuaciones 1 y 2). Estos resultados clasifican las muestras en mención dentro de un rango inferior al promedio de los valores calculados, con respecto a la relación Nor-25Hopano y el índice Hopano C₃₅ para las áreas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán. Con base en esto y en los demás parámetros explicados en párrafos anteriores, se determinó que el nivel de biodegradación para la zona sur-límite con Putumayo es de rango 5, de acuerdo con la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002.

Los Homohopanos C_{31} y C_{32} son más susceptibles a la biodegradación que el hopano C_{30} en arenas bituminosas y asfaltitas (Rullkötter y Wendisch, 1982). Los Nor-25hopanos son una serie de compuestos de C_{26} - C_{34} estructuralmente

equivalentes a los hopanos regulares, excepto por la ausencia de un grupo metil (Peters *et al*, 2007). Es por esta razón, que observar una mayor proporción de hopanos C₂₉ y/o C₃₀ con respecto a los Nor-25hopanos, evidencia la presencia de una mezcla en la carga del reservorio de la cuenca. La mezcla está constituida mínimo por dos pulsos; sin embargo, se observa el prevalecimiento del segundo pulso cuyo nivel de biodegradación es rango 5 (escala de Wenger *et al.*, 2002), de acuerdo con el dominio de la serie de hopanos sobre la serie de Nor-25hopanos en el cromatograma del ion m/z 191.

En el *fragmentograma* del ion m/z 177, se observa la presencia de la serie de hopanos desmetilados o hopanos degradados (Peters *et al*, 2007). En la distribución de los Nor-25Hopanos (hopanos desmetilados) se observó la desmetilación preferencial de los hopanos de bajo peso molecular para las muestras JVB-012, JVB-032 y JVB 03. Sin embargo, en el ion m/z 191 se observa una abundancia relativa de C_{31} - C_{35} Homohopano y distribución simétrica en la serie Nor-25hopanos C_{26} - C_{34} ; evidenciando un nivel de biodegración inferior al rango 6 (Peters *et al.*, 2007). (Figura 22).

Figura 22. Fragmentogramas de los iones m/z 191 y m/ 177 para muestras con biodegradación severa rango 5, de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger et al., 2002.



En el *fragmentograma* del ion m/z 177 se reconoce además la serie de terpanos tricíclicos desmetilados, indicando la presencia de una mezcla de crudos en las muestras analizadas, la cual está constituida por dos pulsos principalmente (Figura 22). El primer pulso (pulso temprano), se identificó en la serie de terpanos tricíclicos desmetilados (ion m/z177), cuyo nivel de biodegración se encuentra en un rango 7-8 (según escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002). Mientras, el segundo pulso fue determinado en la serie de hopanos extendidos (ion m/z 191), de acuerdo con el nivel de resistencia que presentan los terpanos tricíclicos a la biodegradación. Sin embargo, estas tendencias demuestran dominio de la serie de hopanos (ion m/z 191) sobre la serie de hopanos desmetilados y terpenos tricíclicos desmetilados (ion m/z 177) en las muestras analizadas, indicando que ha ocurrido mayor aporte del segundo pulso en la carga del reservorio, con nivel de biodegradación rango 5 (según escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002).

Por otra parte, el alto contenido de terpanos tricíclicos observado en el ion m/z 191, determina en este caso una fuente de origen marino para los terpanos tricíclicos, posiblemente microbial o algal (Aquino Neto *et al.*, 1983).

La serie de esteranos analizada en el cromatograma del ion m/z 217, muestra la alteración de esteranos regulares con degradación selectiva de isomeros $\alpha\alpha\alpha$ 20R, $\alpha\beta\beta$ 20R principalmente en el esterano C₂₇, para las muestras JVB-012, JVB-032 y JVB 03 (Figura 23).

Se observó ligeramente la presencia de la mezcla compleja no resuelta (UCM), en la serie de esteranos (ion m/z 217). Esto demuestra que el nivel de biodegradación para la zona sur-Limite de Putumayo, se encuentran en un rango igual a 5, según escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002 (Peters *et al.*, 2007).

Figura 23. *Fragmentogramas* del ion m/z 217 para muestras con biodegradación severa rango 5, de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002. Se presentan como ejemplo dos muestras representativas de este rango.



7.1.2.2. *Estado de madurez.* La mezcla de crudos identificada en la carga del reservorio de la Cuenca Yarí-Caguán se encuentra constituida mínimo por dos pulsos; sin embargo, los dos pulsos han sido afectados por procesos de biodegradación severa que alteran el estado natural de los biomarcadores, haciéndolos menos confiables como parámetros de madurez termal.

La aromatización de esteroides monoaromáticos (TAS /(MAS+TAS)) es una relación confiable para las muestras analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán, debido a que los esteranos aromáticos son resistentes a procesos de biodegradación severos (Wenger *et al.*, 2002). Los esteranos triaromáticos son el producto de la aromatización de los esteranos monoaromáticos, este proceso es irreversible.

En el parámetro Moretano/Hopano versus TAS /(MAS+TAS), se evidencia que la relación moretano /Hopano no es confiable para las muestras con biodegradación rango 7-8 (muestras LA-215, LA-218, JR-171-A, CM-174PT y COM-B08), según escala de biodegradación de Wenger et al., 2002; debido a que se ha afectado la serie de hopanos o triterpanos pentacíclicos como producto de una biodegradación severa (Figura 24). Así mismo, se observa la formación de dos grupos de muestras con base en la relación TAS /(MAS+ TAS), ver Figura 24. El primer grupo está constituido por las muestras de la zona más Norte de la Serranía de la Macarena (JAZ-022, IF-077 y CUB-02P), ver Figura 24. Mientras, el segundo grupo está conformado por las muestras de la zona San Vicente del Caguán (JR-120A, JR-174, JR-222A, BLL-05, BLL-012, Capella-F12, Capella-L18, Capella-F13 y Capella-F10), zona sur de la Serranía de la Macarena (LA-214D) y zona sur límite con Putumayo (JVB-012, JVB-032 y JVB-03), ver Figura24. La formación de estos grupos indica que la mezcla de crudos que constituye la carga del reservorio en la Cuenca Yarí-Caguán presenta diferentes niveles de madurez.

La mezcla de crudos observada en el reservorio en la zona norte de la Serranía de la Macarena (JAZ-022, IF-077 y CUB-02P), muestra un grado de madurez alto con

respecto a la mezcla de crudos que conforman el reservorio en las demás zonas de la cuenca (Figura 24). Sin embargo, se puede asumir con base en los grupos formados a partir de la relación TAS / (MAS+TAS), que existe una estrecha relación producto de un kerógeno parental entre las facies orgánicas que generaron los crudos, los cuales son observados como mezcla en el reservorio de la Cuenca Yarí-Caguán. Este comportamiento es evidenciado como dos procesos de aromatización de esteroides monoaromáticos (MAS) a esteroides triaromáticos (TAS) en la cuenca. Las muestras de la zona más norte de la cuenca (IF-077, JAZ-022 y CUB-02P) fueron sometidas a un proceso de aromatización semejante; mientras, el proceso de aromatización de MAS a TAS para las demás zonas de estudio en la cuenca es semejante entre sí, pero diferente a la zona más norte de la cuenca.

Figura 24. Relación Moretano/ Hopano versus TAS /(MAS+TAS) para las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán. **A.** Muestras con mayor grado de madurez termal en la Cuenca Yarí-Caguán, pertenecientes a la zona norte de la Serranía de la Macarena. **B.** Muestras con nivel de madurez más bajo en la zona Yarí-Caguán, pertenecientes a la zona sur de la Serranía de la Macarena, zona San Vicente del Caguán y zona Sur límites con Putumayo. **C.** Evidencia de que los parámetros de madurez no funcionan en muestras afectadas por biodegradación, rango 7-8 (escala Wenger *et al.,* 2002).



El índice de metilfenantrenos (MPI-1) ha sido igual de útil que la reflectancia de vitrinita (%Ro) para evaluaciones de madurez en diferentes cuencas del mundo (Radke *et al.*, 1982; Radke, 1988). Calibraciones entre el índice de metilfenantrenos y la reflectancia de vitrinita realizadas por Radke and Welte, 1983

y Boreham *et al.,* 1988, muestran una correlación linear positiva entre MPI-1 y la reflectancia de vitrinita medida (Rm) en la ventana de generación (0,65-1,35% Rm). Así mismo, se observa una buena correlación negativa para niveles de madurez altos (1.35-2.00 % Rm). Sin embargo, cada correlación cuenta con una ecuación diferente, la cual depende del valor Rm obtenido. Por esta razón, se debe escoger la ecuación apropiada para estimar la reflectancia de vitrinita calculada (Rc) conforme al rango de Rm obtenido; solo así se tendrá veracidad y certeza en el nivel de madurez que se esté analizando. Las ecuaciones usadas para las correlaciones antes mencionadas son:

Ecuación 3: Rc sí Rm < 1.35 (Ro%)= (0.6*(1.5*(P3M+ P2M))/ (PHEN+ P9M+ P1M)) +0.37.

Ecuación 4: Rc sí Rm > 1.35 (Ro%)=((-0.6*(1.5*(P3M+P2M))) / (PHEN + P9M + P1M) + 2.3).

Donde: Rc= Reflectancia de vitrinita calculada; Rm= Reflectancia de vitrinita medida; *PHEN*= Fenantrenos; *PM*= Metilfenantrenos.

El parámetro TAS/ (MAS+TAS) versus el índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc) a partir de la ecuación 3, evidencia que la roca fuente que genero los crudos presentes en la carga del reservorio de la cuenca, se encontraba en un estado de madurez entre 0,65-0,9 Ro% según muestras de rezumaderos activos y arenas con impregnación de hidrocarburos y/o entre 0.9-1.1Ro% según muestras de crudo de pozo, es decir, ventana de generación y final de ventana de generación, respectivamente (Figura 25). Excepto para la muestra JR-222A.

A partir del mismo parámetro, la relación TAS / (MAS+TAS) muestra que la mezcla de crudos que conforma la carga del reservorio en la Cuenca Yarí-Caguán, presenta un grado de madurez más alto hacia la zona norte de la cuenca (zona norte de la Serranía de la Macarena), separando esta área de las demás zonas analizadas. Esto evidencia la existencia de diferentes niveles de madurez en el reservorio de la cuenca.

La diferencia entre el grado de madurez conforme a la naturaleza de las muestras analizadas, se debe a que la biodegradación ha afectado de forma específica cada zona analizada o incluso cada muestra en forma individual, alterando biomarcadores de la fracción aromática, tales como fenantrenos (P) y/o metilfenantrenos (PM). Sin embargo, este tipo de apreciación requiere confirmaciones a partir de reflectancia de vitrinita (Ro) y correlaciones crudo.-roca que confirmen el rango de madurez termal de la roca fuente. Se sugiere realizar estas correlaciones con rocas fuentes previamente identificadas en las cuencas aledañas.

Figura 25. Parámetro de madurez termal basado el índice de aromatización de esteroides monoaromaticos (TAS/ (MAS+TAS)) versus el índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc), para las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán. El índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc), fue calibrado con base en las ecuaciones (3 y 4) propuestas en los modelos de correlación de Radke and welte, 1983; Mackenzie, 1984; Boreham *et al.*, 1988.



La muestra JR-222A es un ejemplo de una muestra afectada por biodegradación moderadamente alta. Aunque esta muestra no evidencia un nivel de biodegración

tan severo como el rango 7-8 (según escala de Wenger *et al.*, 2002), de acuerdo con los parámetros de biodegradación analizados en el ítem anterior; sí se observa que la fracción aromática, específicamente la serie de fenantrenos y metilfenantrenos (m/z 178 y m/z 192), es afectada por procesos de biodegradación moderada.

En la Figura 25, se observa como la muestra JR-222A sale del rango de madurez (inmaduro) en el que se encuentran las demás muestras (generación); esto se debe a que el proceso de biodegradación en dicha muestra ha afectado la serie de metilfenentrenos P1M y P3M, causando su remoción parcial (ion m/z 192); mientras que el metilfenantreno P9M es más resistente a la biodegradación (ion m/192). Este comportamiento evidencia que la biodegradación severa que afecta el reservorio en la Cuenca Yarí-Caguán no necesariamente afecta los biomarcadores aromáticos, tales como: fenantrenos (P) y metilfenantrenos (MP) de la misma forma en las diferentes zonas de estudio y/o muestras. La afectación de los P y PM puede ser el resultado de condiciones ambientales variables en la zona de biodegradación, la comunidad de bacterias y los procesos de mezcla que se puedan presentar en un área específica (Bennett *et al.*, 2008).

La correlación de isomerización del esterano C_{29} es usada como parámetro de madurez termal, este parámetro permite la identificación de los estados de generación de la roca fuente. La isomerización de los esteranos debe analizarse en el compuesto C_{29} , debido a que los esteranos C_{27} y C_{28} comúnmente muestran interferencia por co-elución de picos. El aumento de la madurez termal implica un aumento de los isómeros $\alpha\beta\beta$ y disminución de los epimeros 20S en el esterano C_{29} ; junto con la aparición de diasteranos, proporcionalmente con la remoción y reconfiguración estereoquímica de los esteranos.

Sin embargo, la biodegradación de los esteranos puede incrementar la relación $\alpha\alpha\alpha$ 200S/ (20S+20R) en los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉, debido a la remoción

preferencial de los epimeros $\alpha\alpha\alpha$ 20R por acción bacteriana (Rullkötter and Wendisch, 1982; Seifert *et al.*, 1984). Peters *et al.*, 1990, muestra que dicha relación depende particularmente de la roca fuente y puede decrecer con altos niveles de madurez. Es por esta razón, que el parámetro % C₂₉ 20S/ (20S+20R) versus % C₂₉ $\beta\beta$ / ($\alpha\alpha+\beta\beta$) no funciona para evaluar la madurez termal en la Cuenca Yarí Caguán, debido a que la biodegración ha afectado severamente la serie de esteranos aumentando drásticamente la relación de isomerización para el esterano C₂₉, haciéndolo poco confiable.

La relación diasteranos/ esterano es un parámetro de biomarcadores usado específicamente para determinar rangos de madurez termal (Peters *et al*, 2007). Los diasteranos son más estables que los esteranos regulares a medida que aumenta el grado de madurez termal de la roca fuente, debido a que durante la diagénesis y maduración los esteranos son sometidos a cambios estereoquímicos que favorecen la formación de diasteranos y estabilizan su configuración química (Philp, 1985). Cabe mencionar que la relación diasteranos/esterano puede incrementar dramáticamente cuando la roca fuente ha pasado el pico de generación de hidrocarburos o incluso por efectos de biodegradación severa, este último puede remover selectivamente los esteranos aumentado la concentración de diasteranos (Peters *et al*, 1990; Peters *et al*, 2007). Es de suma importancia tener en cuenta que la relación diasteranos/ esterano también depende del ambiente de depositación de la roca fuente. El aumento de esta relación implica una roca fuente rica en arcillas.

La relación tricíclicos/ hopanos incrementa proporcionalmente con el aumento de la madurez termal, debido a que se libera una mayor cantidad de terpanos tricíclicos que hopanos desde el kerógeno a altos niveles de madurez termal (Aquino Neto *et al.*, 1983).

En la Figura 26 se observa como las muestras de las diferentes áreas de la cuenca presentan niveles de madurez semejantes. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la serie de hopanos ha sido afectada por procesos de biodegradación severa, de acuerdo con la presencia de Nor-25hopano observada en el ion m/z 191 y la serie de hopanos desmetilados evidenciada en el ion m/z 177, junto con otros parámetros explicados en detalle en el ítem de biodegradación. Con base en esto, la relación Tricíclicos/ Hopanos versus Diasteranos/ C₂₇ Esteranos deja de ser confiable como parámetro de madurez termal.

La muestra IF-077 presenta un comportamiento diferente a las demás muestras (Figura 26). En las series de hopanos y esteranos, ion m/z 191 y 217, respectivamente, se evidencian efectos de biodegradación severa (rango 6-7, según escala de Wenger, 2002). En la serie de esteranos (ion m/z 217) se observó una abundancia relativa de diasteranos que sobrepasa la concentración de diasteranos de la muestra estándar. Esto puede ser causado por dos procesos diferentes: el primero, por efectos de biodegradación, en el cual los esteranos son removidos selectivamente aumentando la concentración de diasteranos. Mientras el segundo, se debe a efectos de madurez, en donde los esteranos sufren cambios esteroquímicos que dan paso a la formación de diasteranos, los cuales son más estables con el aumento del grado de madurez termal de la roca fuente.

Figura 26. Parámetro de madurez termal basado en la relación Tricíclicos/ Hopanos versus Diasteranos/ C₂₇ Esterano, para las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.



De acuerdo con lo observado en el ion m/z 217 para la muestra IF-077, se determinó que la muestra sí se encuentra afectada por biodegradación, sin embargo, los efectos de la madurez en esta muestra priman sobre los efectos causados por la biodegradación. El aumento de la concentración de diasteranos y la concentración de isómeros $\alpha\beta\beta$ y epimeros 20S en el esterano C₂₉, muestran un mayor grado de madurez termal para esta muestra. La abundancia relativa de Diasteranos en esta muestra evidencia una posible roca fuente diferente o una facie orgánica rica en arcillas de la misma roca fuente, cuyos biomarcadores se ven afectados por madurez termal.

En el *fragmentograma* del ion m/z 217 usado para analizar la serie de esteranos, se observó tres tendencias diferentes y específicas que representan el comportamiento de los biomarcadores esteranos para las muestras analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán. La muestra Capella-F12 (muestra de crudo de pozo), presenta una mayor concentración de esteranos que diasteranos, debido a que es una muestra más fresca, la biodegradación no ha afectado de la misma forma la serie de esteranos (Figura 21). Sin embargo, es claro que existe la presencia de dos pulsos diferentes: el primero, presenta un nivel de biodegradación más alto (rango 7-8), de acuerdo con la presencia de 25-norhopano y la serie de hopanos y terpanos tricíclicos desmetilados (ion m/z 177); mientras el segundo, se evidencia con la elevada concentración de esteranos, los cuales no han sido afectados con el mismo nivel de biodegradación.

La muestra JR-171A presenta una disminución en la concentración de esteranos y un aumento relativo en la concentración de diasteranos (Figura 19). Sin embargo, la concentración de diasteranos es más baja con respecto al estándar, demostrando que los diasteranos han aumentado su concentración relativa a causa de la remoción selectiva de esteranos como efecto del proceso de biodegración severa (rango 8). Al igual que las demás muestras, se observa la presencia de mínimo dos pulsos de generación: el primero (pulso temprano), presenta un nivel de biodegradación más alto (rango 8, según Wenger et al., 2002), de acuerdo con la presencia de Nor-25hopano y la serie de hopanos y terpanos tricíclicos desmetilados (ion m/z 177). Mientras, el segundo pulso de generación (pulso tardío) presenta un rango de biodegradación 6-7 (según Wenger, 2002), el cual causa una mayor alteración sobre los isómeros aaa20R y αββ20R que en los isómeros αββ20S. Lo anterior demuestra el grado de susceptibilidad de los esteranos a los efectos de la biodegradación y corrobora que la serie de esteranos observada en el ion m/z 217 pertenece al segundo pulso, cuyo nivel de biodegradación es más bajo.

La muestra IF-077 evidencia una elevada concentración de diasteranos y una baja concentración de esteranos comparados con los límites del estándar (Figura 27). Los esteranos en esta muestra han sido afectados por la madurez termal de la roca fuente, lo cual generó una mayor estabilidad en los diasteranos. La biodegradación en esta muestra no ha afectado tan drásticamente la serie de esteranos, aunque si se observa una afectación rango 6-7 (según escala de Wenger *et al.,* 2002). En la muestra IF-077 predominan los efectos de la madurez termal. Sin embargo, la abundancia relativa de la concentración de diasteranos con respecto al estándar y a los esteranos, podría evidenciar que el crudo de esta muestra muestra muestra de rezumadero activo (IF-077) proviene de una facie más rica en arcillas de la misma roca fuente, lo cual se explica en detalle en el capítulo de ambiente de depósito de la roca fuente.

Figura 27. *Fragmentograma* del ion m/z 217 para la muestra IF-077, perteneciente a la zona norte de la Serranía de la Macarena en la Cuenca Yarí-Caguán.



7.1.2.3. *Ambiente de depósito de la roca fuente.* Los hidrocarburos presentes en la Cuenca Yarí-Caguán derivan de una roca fuente carbonática; cuyo ambiente de depositación se dio en plataforma marina anóxica, de acuerdo con los diferentes parámetros usados para determinación de ambiente.

Los diagramas ternarios de esteranos monoaromáticos (C₂₇, C₂₈ y C₂₉) son usados para determinar ambientes de depositación de la roca fuente identificando tipos de aporte de materia orgánica (Moldowan *et al.*, 1985; Volkman, 1986). Los crudos generados de rocas fuente marinas tipo shale presentan bajos porcentajes de esteranos monoaromáticos C₂₉ a diferencia de los crudos generados a partir de rocas fuente terrígenas o no marinas. Así mismo, los crudos generados de rocas fuente marinas pueden presentan elevados porcentajes de C₂₇ y extenderse hasta C₂₉, lo cual genera que su rango de posibles fuentes de aporte de materia organica, se extienda de tan forma, que se solapará con el rango de los crudos generados de rocas fuentes marinas tipo shale, impidiendo una identificación clara sobre naturaleza de la roca fuente: marina carbonática o marina shale

En la Figura 28, se observa que el comportamiento de los esteroides monoaromáticos para las muestras de cada una de las áreas analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán, puede ser relacionado con una roca fuente marina carbonática.

Figura 28. Diagrama ternario de esteroides monoaromáticos para las muestras analizadas en cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.



Las altas concentraciones de Homohopanos C₃₅ son asociadas comúnmente con rocas fuentes marinas carbonáticas (Boon *et al.*, 1983; Connan *et al.*, 1986; Fu Jiamo *et al.*, 1986; Clark and Philp, 1989). Los crudos y bitúmenes con similar madurez muestran altas concentraciones de Homohopanos C₃₃, C₃₄ o C₃₅ comparados con los demás homólogos.

La relación Homohopanos H₃₅/H₃₄ versus Diasteranos / Esteranos C₂₇ muestra que la mezcla de crudos presente en el reservorio de la Cuenca Yarí-Caguán, proviene
de una roca fuente carbonática, cuyo ambiente de depositación tuvo lugar en una plataforma marina anoxica (Figura 29). Este comportamiento se observó en casi todas las muestras de las diferentes zona de estudio de la cuenca, exceptuando la muestra IF-077 de la zona norte-límite con serranía de la Macarena.

Figura 29. Parámetro de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Hopanos H₃₅/ H₃₄ versus Diasteranos/ Esteranos C₂₇, para las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.



La tendencia que presenta la muestra IF-077 en la Figura 29, evidencia que dicha muestra puede provenir de una roca fuente rica en arcillas o una facie orgánica rica en arcillas de la misma roca fuente.

De acuerdo con Peters *et al.*, 2007, los crudos provenientes de una roca fuente carbonática muestran concentraciones altas de C_{35}/C_{34} (>0.8) combinados con Hopanos C_{29}/C_{30} (>0,6). En la Figura 30, se observa que las muestras analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán cumplen con el rango de concentración propuesto por Peters *et al.*, 2007, para establecer rocas fuentes de origen carbonatico; con base en estudios realizados en diversas cuencas del mundo. Sin embargo, debido a los diferentes niveles de biodegradación que afectan las series de hopanos y esteranos en cada una de las zonas de estudio de la cuenca, se determinó que no es prudente usar este parámetro.

Figura 30. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Hopano H₃₅/ H₃₄ versus Hopanos H₂₉/ H₃₀, para figurlas muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.



Los terpanos tricíclicos se encuentran presentes en casi todos los crudos, excepto en los crudos que derivan de rocas fuentes terrígenas, esto implica un origen microbial o algal para los terpanos tricíclicos (Aquino Neto *et al.*, 1983). Debido a su extrema resistencia a la biodegradación, los terpanos tricíclicos permiten correlacionar crudos altamente biodegradados en diferentes aspectos, tales como: biodegradación, madurez y ambiente de depositación de la roca fuente (Seifert and Moldowan, 1979; Palacas *et al.*, 1986). Los terpanos tricíclicos son principalmente usados como parámetro para la identificación del ambiente de depositación de la roca fuente.

Los crudos provenientes de rocas fuente carbonáticas pueden distinguirse por altas concentraciones de terpanos tricíclicos C_{22}/C_{21} (aproximadamente > 0.25) y bajas concentraciones de terpanos tricíclicos C_{24}/C_{23} (aproximadamente < 0.8). La Figura 31 evidencia que las muestras analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán, presentan una concentración de terpanos tricíclicos C_{22}/C_{21} superior a 0.25 y una concentración de terpanos tricíclicos C_{22}/C_{21} superior a 0.25 y una concentración de terpanos tricíclicos C_{24}/C_{23} inferior a 0.6. Esta tendencia permite establecer que la mezcla de crudos presente en la carga del reservorio de la cuenca, proviene de una roca fuente marina carbonática. Cabe mencionar que los rangos de correlación de estos biomarcadores para la identificación de la roca fuente, se establecieron con base en estudios realizados por Zumberge, 2000 y Peters *et al.*, 2007 en diferentes cuencas del mundo.

Figura 31. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Terpanos Tricíclicos C₂₄/ C₂₃ versus Terpanos Tricíclicos C₂₂/ C₂₁, para cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.



Los terpanos tricíclicos y hopanos son originados por diagénesis de diferentes precursores biológicos (Ourisson *et al.*, 1982), distintas relaciones entre estos biomarcadores permiten identificar crudos generados a partir diferentes rocas fuentes o diferentes facies orgánicas dentro de la misma roca fuente. Los crudos generados desde rocas fuentes carbonáticas presentan bajas concentraciones de terpanos tricíclicos inferiores a C₂₆, en comparación con los demás ambientes de

depositación donde los homólogos C₂₆-C₃₀ y C₁₉-C₂₅ tienen concentraciones semejantes (Aquino Neto *et al.*, 1983). A diferencia de la mayoría de los crudos, los crudos generados desde una roca fuente lacustre generalmente muestran una alta concentración de terpanos tricíclicos C₂₆/C₂₅ (aproximadamente >1.3) y una baja concentración de Hopano C₃₁R/C₃₀ (varía entre 0.15 y 0.35); de acuerdo con los estudios realizados por Zumberge, 2000 y Peters *et al.*, 2007 en diferentes cuencas del mundo.

En la Figura 32 se observa que las muestras analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán, presentan una concentración de terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} inferior a 1 y una concentración de Hopano $C_{31}R/C_{30}$ superior a 0,15. Esta tendencia indica que la mezcla de crudos presente en el reservorio de la cuenca Yarí-Caguán, provienen de una roca fuente marina carbonática. Este parámetro soporta el resultado obtenido en la relación de terpanos tricíclicos C_{24}/C_{23} versus terpanos tricíclicos C_{22}/C_{21} .

Figura 32. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Hopano $C_{31}R$ / C_{30} versus Terpanos Tricíclicos C_{26}/C_{25} , para las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.



7.1.2.4. Edad de la roca fuente. Los Dinosteroides Triaromáticos son biomarcadores relacionados con edad, su identificación se establece a partir de la fracción aromática usando GC-MS, específicamente en el ion m/z 245. Estos biomarcadores provienen del dinosterol y estructuralmente son relacionados con 4, 23, 24-colesterolestrimetilos, compuestos que caracterizan dinoflagelados marinos modernos (Moldowan *et al.,* 1996).

Generalmente, los dinosteroides triaromáticos son abundantes en muestras cuya roca generadora es de edad Mesozoica, pero están por debajo de los límites de detección para la gran mayoría de rocas fuentes marinas y crudos de edad Paleozoica (Moldowan *et al.*, 1996; Moldowan *et al.*, 2001).

La mezcla de crudos observada en la carga del reservorio en la Cuenca Yarí-Caguán, presenta una abundancia relativa en el índice de dinosteroides triaromáticos que varía entre 0.39 y 0.50; de acuerdo con lo observado en la fracción aromática, específicamente en el ion m/z 245. Esto permite relacionar la mezcla de crudos presente en la cuenca con una roca fuente de edad Mesozoica. Sin embargo, se recomienda realizar análisis de geoquímica de alta resolución para delimitar el rango de edad de la roca fuente.

Con base en los resultados obtenidos en el índice de dinosteroides triaromáticos, se descartaría la hipótesis con la que han venido trabajando compañías privadas que operan en el área sobre la generación de crudo desde una roca fuente de edad Paleozoica (Formaciones Ariari, Formación Duda y el Grupo Güejar dividido en: Unidad Guayapita, Formación Cananari y Unidad Zanza) en la Cuenca Yarí-Caguán.

Por otra parte, la relación Oleanano/ C₃₀ Hopano o también denominado índice de oleanano, es un parámetro frecuentemente usado para determinar fuentes de aporte de materia organica y edad geológica de la roca fuente (Rullkötter, 1988; Whitehead, 1973; Whitehead, 1974). El oleanano es un biomarador perteneciente a la serie de triterpanos pentacíclicos, originado de plantas superiores angiospermas, cuya evidencia fosil data una edad desde Jurásico superior a Cretácico inferior, con mayor abundancia en el Cenozoico debido a la proliferación de este tipo de plantas superiores (Ge Sun *et al*, 1998). Sin embargo, las angiospermas presentaron una baja diversidad a principios del Cretácico con una mayor prominencia durante el Cretácico Superior (<100 Ma); lo cual, permite

limitar la edad de la roca fuente desde el Cretácico Superior hasta el Cenozoico (Moldowan *et al.*, 1994).

En los crudos analizados en la Cuenca Yarí Caguán, la relación oleanano/ C₃₀ hopano presenta proporciones que varían entre 0.04 y 0.17, cuyo promedio es igual a 0.12. Estos resultados permiten relacionar la mezcla de crudos presente en el reservorio de la Cuenca Yarí- Caguán con una roca fuente de edad Cretácico Inferior a Cretácico Superior, indicando kerógenos de ambiente marino en plataforma distal, sin aparente influencia continental.

Las muestras LA-215, LA-218, JR-171A, COM-B08 y CM-174PT presentan un promedio igual a 0.85 en la relación oleanano/ C₃₀ hopano. Los resultados obtenidos en estas muestras se encuentran afectados a causa de biodegradación severa, rango 7-8 de acuerdo con la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002; por tal motivo sus resultados no son confiables y se excluyen en la interpretación del parámetro en mención.

7.1.3. Análisis de biomarcadores ocluidos. Las muestras analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán presentan niveles de biodegradación severos (de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002 y modificada por Peters *et al.*, 2007), los cuales disminuyen el grado de confiabilidad de algunas correlaciones de biomarcadores como parámetros de madurez y ambiente de depositación de la roca fuente. Es por esto, que en la presente investigación se realizó el análisis de biomarcadores ocluidos con el fin de eliminar o disminuir el ruido causado por la biodegradación, asi como, conocer e interpretar las características del crudo original contenido en la estructura de los asfaltenos.

Los hidrocarburos ocluidos presentes dentro de los asfáltenos, se encuentran protegidos de la biodegradación debido a la naturaleza coloidal de estos

compuestos orgánicos (Liao *et al.,* 2006). Es por esta razón, que los análisis de biomarcadores ocluidos no presentan o presentan en mínima proporción, la interferencia causada por los efectos de la biodegradación en las principales series de biomarcadores, tales como: hopanos o triterpanos pentacíclicos, terpanos tricíclicos, esteranos y series aromáticas. El análisis de biomarcadores ocluidos se realizó únicamente para la muestra de pozo Capella L-18, mediante GC-MS, de acuerdo con el procedimiento interno UST-158-P-066 (ver detalle en el ítem de metodología).

El análisis de biomarcadores convencionales realizado en la muestra Capella L-18, evidencia la presencia de una mezcla de crudos en la carga del reservorio, constituida por dos pulsos de generación principalmente. Sin embargo, en el análisis de biomarcadores ocluidos se observa únicamente la presencia del primer pulso de generación en la muestra Capella L-18; tal como lo reportan los estudios realizados por Silva *et al.*, 2008, donde los hidrocarburos ocluidos representan el crudo original derivado del kerógeno, pero retenido en el interior de los asfaltenos a lo largo del tiempo geológico.

El primer pulso presenta una biodegradación severa en el análisis de biomarcadores convencionales, rango 6-8, de acuerdo con la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002; es decir, que el crudo está constituido por compuestos orgánicos pesados. En el primer pulso (pulso temprano), los biomarcadores ocluidos se encuentran dentro de las moléculas de asfaltenos, protegidos de la biodegradación. Mientras en el segundo pulso (pulso tardío), los biomarcadores se encuentran fuera de la molécula de asfaltenos, debido a que su generación tuvo lugar cuando el primer pulso se encontraba enriquecido en aromáticos, es decir, que presentaba la formación de compuestos orgánicos más pesados o asfaltenos.

Los biomarcadores del segundo pulso (pulso tardío) son removidos en el proceso de oxidación debido a que se escinden las cadenas laterales alifáticas entre hidrocarburos aromáticos condensados de las moléculas de asfaltenos y cambian a ácidos alifáticos (de acuerdo estudios realizados por Liao *et al.*, 2006 y Silva *et al.*, 2008). Mientras, los biomarcadores del primer pulso encapsulados en la estructura de los asfaltenos no se oxidan debido a que sus enlaces C-C son más resistentes que los de la posición bencílica.

Los biomarcadores ocluidos son analizados de la misma forma en que se analizan los biomarcadores convencionales mediante GC-MS.

7.1.3.1. *Estado de biodegradación.* En primera estancia, para identificar el estado en el que se encuentran los biomarcadores ocluidos, se analizan los parámetros típicos de biodegradación. Con base en las series de hopanos (triterpanos pentacíclicos) y terpanos tricíclicos presentes en la muestra Capella L-18, fragmentograma del ion m/z 191, se evidencia la presencia de un nivel de biodegradación inferior a 1; según la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002. Este nivel de biodegración se establece finalmente de acuerdo con los siguientes parámetros: Concentración mínima del biomarcador Nor-25hopano, decrecimiento relativo de la serie de hopanos con el aumento del número de carbono, no existe remoción preferencial de hopanos de menor peso molecular, la reducción de los epimeros 22R y el aumento de los epimeros 22S en los 17α - Homohopanos es mínima (Figura 33).

Figura 33. Comparación entre los fragmentogramas de los iones m/z 191 y m/z 177 para las muestra Capella L-18 sin extracción de ocluidos y la muestra Capella L-18 extraída de ocluidos.



La relación Nor-25Hopano (ecuación 1) para la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18 es igual a 0% (cero). Este resultado indica que aún no han ocurrido remociones significativas de hopanos de menor o mayor peso molecular en la serie Hopanos (C_{27} - C_{30}) y Homohopanos (C_{31} - C_{35}), es decir, que se presenta una degradación mínima de los principales compuestos como series de hopanos desmetilados o hopanos degradados. Por otra parte, el índice Hopano C₃₅ es igual a 3.080% (ecuación 2), dicho valor se encuentra por debajo del promedio de los valores calculados para la misma muestra sin extracción de ocluidos en la Cuenca Yarí-Caguán (Figura 34). Con base en lo anterior, se identificó y estableció un nivel de biodegración bajo (rango < 1) para esta muestra, según la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002. (Figura 34).

La serie de desmetilados observada en el *fragmentograma* del ion m/z 177, muestra la presencia de la serie de hopanos desmetilados o hopanos degradados únicamente para los compuestos C₂₈ y C₂₉, los cuales son estructuralmente equivalentes a los hopanos regulares, excepto por la ausencia de un grupo metil (Peters *et al*, 2007). En la distribución de los Nor-25Hopanos (hopanos desmetilados) se observó la desmetilación preferencial de los hopanos de bajo peso molecular. Sin embargo, solo se degradan mínimamente los hopanos H₂₉ y H₃₀ (Figura 33).

La serie de esteranos analizada en el *fragmentograma* del ion m/z 217, evidencia una alteración mínima de los esteranos regulares, pues se observa que los isómeros $\alpha\alpha\alpha20R$ priman sobre los isómeros $\alpha\beta\beta20R$ en los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉. Esto demuestra que el nivel de biodegradación presente en la muestra extraída de los ocluidos es inferior a un rango 1, de acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, 2002. En general, la susceptibilidad de los esteranos a la degradación microbiana es la siguiente: $\alpha\alpha\alpha20R$ (más susceptible) >> $\alpha\beta\beta20R \ge$ $\alpha\beta\beta \ge 20S \alpha\alpha\alpha 20S$ >> diasteranos (más resistente ala biodegradación); de

acuerdo con Seifert and Moldowam, 1979; McKirdy *et al.*, 1983; Mackenzie *et al.*, 1983c; sandtrom and Philp, 1984; Seifert *et al.*, 1984; Chosson *et al.*, 1991.

Figura 34. Parámetro de biodegradación que relaciona el Índice Hopano C₃₅ versus la relación 25-Norhopano para las muestras con biodegradación severa, rango 5-8 en la Cuenca Yarí-Caguán y la muestra extraída de los ocluidos Capella L-18; de acuerdo con la escala de biodegradación de Wenger et al., 2002.



7.1.3.2. *Estado de madurez.* En cuanto a la madurez termal, la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18, evidencia que la roca responsable de la generación de este crudo se encuentra en un estado de final de ventana de generación (Figura 35), cuyo porcentaje de reflectancia de vitrinita calculada (Rc) es igual a 1,05%, de acuerdo con un Rm inferior a 1,35% (Tabla 19 y ecuación 3). Este resultado es superior al resultado de madurez termal obtenido mediante biomarcadores convencionales, debido a que los biomarcadores analizados de forma convencional se encuentran afectados por biodegradación. La biodegración afectó principalmente la relación de metilfenantrenos que permite el cálculo del porcentaje de Rc con base en el Rm (ver ecuaciones 3 y 4).

Cabe mencionar que el índice de metilfenantrenos (MPI-1) ha sido igual de útil que la reflectancia de vitrinita (%Ro) para evaluaciones de madurez en diferentes cuencas del mundo (Radke *et al.*, 1982; Radke, 1988). Las calibraciones entre el índice de metilfenantrenos y la reflectancia de vitrinita realizadas por Radke and Welte, 1983 y Boreham *et al.*, 1988; muestran una correlación lineal positiva entre MPI-1 y la reflectancia de vitrinita medida (Rm) en la ventana de generación (0,65-1,35% Rm). Así mismo, se observa una buena correlación negativa para niveles de madurez altos (1.35-2.00 % Rm). Sin embargo, cada correlación cuenta con una ecuación diferente, la cual depende del valor Rm obtenido. Por esta razón, se escoge la ecuación apropiada para estimar la reflectancia de vitrinita calculada (Rc) conforme al rango de Rm obtenido (revisar ecuaciones 3 y 4).

Así mismo, el parámetro TAS/ (MAS+TAS) indica que el proceso de aromatización de los esteroides monoaromáticos (MAS) a esteranos triaromáticos (TAS), es semejante para la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18 y las muestras de la zona norte de la cuenca (IF-077, JAZ-022 y CUB-02P). Este comportamiento en el proceso de aromatización de esteroides monoaromaticos (MAS), podría demuestrar una estrecha relación producto de un kerógeno parental entre las facies orgánicas que generaron este primer pulso (Peters and Moldowan, 1993; El-

Gayar, 2005). Lo cual indicaría, que el primer pulso presente en la carga del reservorio de la cuenca presenta las mismas condiciones de aromatización y por consiguiente en madurez.

En la Figura 35 se observa la proximidad que existe entre la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18 y las muestras IF-077, JAZ-022 y CUB-02P, indicando un proceso de madurez termal semejante para la roca fuente responsable de la generación del primer pulso presente en la cuenca. De acuerdo con el análisis de biomarcadores convencionales, se estableció que existía una mezcla de crudos en la carga del reservorio de la Cuenca Yarí-Caguán, constituida principalmente por dos pulsos de generación con diferente grado de madurez termal. Sin embargo, el extracto de ocluidos solo muestra la presencia del primer pulso de generación.

La mezcla de crudos observada en el reservorio en la zona norte de la Serranía de la Macarena (JAZ-022, IF-077 y CUB-02P) presenta un grado de madurez alto, con respecto a la mezcla de crudos que conforman el reservorio en las demás zonas de la cuenca. Con base en el análisis de biomarcadores ocluidos, se determinó que el primer pulso presente en la carga del reservorio de la Cuenca Yarí-Caguán posee un grado de madurez más alto con respecto al segundo pulso. Este primer pulso se encuentra presente en cada una de las zonas analizadas, con mayor predominio hacia la zona norte de la cuenca.

Figura 35. Parámetro de madurez termal basado el índice de aromatización de esteranos triaromáticos (TAS/ (MAS+TAS)) versus el índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc), para la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18 y las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán. El índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc), fue calibrado con base en las ecuaciones (3 y 4) propuestas en los modelos de correlación de Radke and welte, 1983; Mackenzie, 1984; Boreham et al., 1988.



7.1.3.3. *Ambiente de depositación de la roca fuente.* La muestra de ocluidos Capella L-18 proviene de una roca generadora carbonática, cuyo ambiente de depositación tuvo lugar en una plataforma marina subóxica; de acuerdo con los parámetros se explican a continuación:

El diagrama ternario de esteroides monoaromáticos (C₂₇, C₂₈ y C₂₉) muestra una mayor concentración de esteranos monoaromáticos C₂₉, indicando que la muestra Capella L-18 proviene de una roca fuente marina (Figura 36). Sin embargo, debido a que los crudos generados de rocas fuentes marinas carbonáticas presentan elevados porcentajes de C₂₉, su campo de fuente de aporte de materia orgánica se extiende y solapa con el campo de los crudos generados por rocas fuentes marinas tipo shale, impidiendo la diferenciación entre las mismas. A partir del diagrama ternario de esteroides monoaromáticos, se puede identificar que el extracto de ocluidos no presenta una fuente de aporte de materia orgánica terrígena o no marina, debido a sus bajos porcentajes de esteroides monoaromáticos C₂₉ (24,05%).

Figura 36. Diagrama ternario de esteroides monoaromáticos para la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18, incluyendo las muestras analizadas en las zonas de la Cuenca Yarí-Caguán.



Las altas concentraciones de Homohopanos C₃₅ son asociadas comúnmente con rocas fuentes marinas carbonáticas (Boon *et al.*, 1983; Connan *et al.*, 1986; Fu Jiamo *et al.*, 1986; Clark and Philp, 1989). Los crudos y bitúmenes con similar madurez muestran altas concentraciones de Homohopanos C₃₃, C₃₄ o C₃₅ comparados con los demás homólogos. La relación Homohopanos H₃₅/H₃₄ versus Diasteranos / Esteranos C₂₇ muestra que la mezcla de crudos presente en la carga del reservorio de la Cuenca Yarí-Caguán, proviene de una roca fuente carbonática, cuyo ambiente de depositación tuvo lugar en una plataforma marina subóxica, ver Figura 37. Así mismo, se observa una baja concentración en la relación Diasteranos/esterano (0.346), lo cual implica que la muestra Capella L-18

proviene de una roca fuente marina pobre en arcillas; cuyo ambiente de depositación se encontraba bajo condiciones subóxica a anóxicas.

Los terpanos tricíclicos se encuentran presentes en casi todos los crudos, excepto en los crudos que derivan de rocas fuentes terrígenas, esto implica un origen microbial o algal para los terpanos tricíclicos (Aquino Neto *et al.*, 1983). Estos son principalmente usados como parámetro para la identificación del ambiente de depositación de la roca fuente.

Los crudos provenientes de rocas fuentes carbonática pueden distinguirse por altas concentraciones de terpanos tricíclicos C_{22}/C_{21} (aproximadamente > 0.25) y bajas concentraciones de terpanos tricíclicos C_{24}/C_{23} (aproximadamente < 0.8). La Figura 38 evidencia que la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18, presenta una concentración de terpanos tricíclicos C_{22}/C_{21} igual a 0.52 y una concentración de terpanos tricíclicos C_{24}/C_{23} igual a 0.63. Esta tendencia permite establecer que el crudo de la muestra Capella L--18 proviene de una roca fuente marina carbonática. Cabe mencionar que los rangos de correlación de estos biomarcadores para la identificación de la roca fuente, se establecieron con base en los modelos propuestos por Zumberge, 2000 y Peters *et al.*, 2007 para la identificación del ambiente de depositación de rocas fuentes en diversas cuencas del mundo.

Figura 37. Parámetro de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Hopanos H₃₅/ H₃₄ versus Diasteranos/ Esteranos C₂₇, para la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18, incluyendo las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán.



De igual forma, los crudos generados desde rocas fuentes carbonáticas presentan bajas concentraciones de terpanos tricíclicos inferiores a C₂₆, en comparación con los demás ambientes de depositación donde los homólogos C₂₆-C₃₀ y C₁₉-C₂₅ tienen concentraciones semejantes (Aquino Neto *et al.*, 1983). A diferencia de la mayoría de los crudos, los crudos generados desde una roca fuente lacustre generalmente muestran una alta concentración de terpanos tricíclicos C₂₆/C₂₅ (aproximadamente > 1.3) y una baja concentración de Hopano C₃₁R/C₃₀ (puede variar entre 0.15 y 0.35). Los crudos generados desde una roca fuente marina

carbonática presentan concentraciones de terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} inferiores a 1.3, junto con concentraciones de Hopano $C_{31}R/C_{30}$ superiores a 0.15; de acuerdo con los modelos propuestos por Zumberge, 2000 y Peters *et al.*, 2007 para la identificación de ambiente de depositación de la roca fuente en diferentes cuencas del mundo.

Figura 38. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente, basado en la relación Terpanos Tricíclicos C₂₄/ C₂₃ versus Terpanos Tricíclicos C₂₂/ C₂₁, para la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18 y cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán. Calibrado con los modelos propuestos por Zumberge, 2000 y Peters *et al.*, 2007.



En la Figura 39, se observa que la muestra Capella L-18 presenta una concentración de terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} igual a 1.20 y una concentración de Hopano $C_{31}R/C_{30}$ igual a 0.17. Esta tendencia indica que el crudo de la muestra mencionada proviene de una roca fuente marina carbonática; de acuerdo con los modelos propuestos por Zumberge, 2000 y Peters *et al.*, 2007 para la identificación de ambientes de depositación de rocas fuente en diversas cuencas del mundo. El grado de confiabilidad es más alto cuando se usa el parámetro basado en la relación Terpanos Tricíclicos C_{24}/C_{23} versus Terpanos Tricíclicos C_{22}/C_{21} , para identificar el ambiente de depositación de la roca fuente debido a la resistencia que presentan estos biomarcadores a los procesos de biodegradación.

Figura 39. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente, basado en la relación Hopanos C₃₁R/C₃₀ versus Terpanos Tricíclicos C₂₆/C₂₅, para la muestra de extracto de ocluidos Capella L-18, incluyendo cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán. Calibrado con los modelos propuestos por Zumberge, 2000 y Peters *et al.*, 2007.



7.1.3.4. Edad de roca fuente del extracto de crudo ocluido. El extracto de ocluidos Capella L-18 presenta una abundancia relativa en el índice de dinosteroides triaromáticos (0.39). Este resultado permite relacionar el primer pulso presente en la Cuenca Yarí-Caguán, el cual se encuentra representado por el extracto de ocluidos, con una roca fuente marina de edad Mesozoica. Sin embargo, se recomienda llevar a cabo análisis de geoquímica de alta resolución para delimitar en un menor el rango la edad de la roca fuente.

A partir de los resultados obtenidos en el índice de dinosteroides triaromáticos, se descartaría la hipótesis que ha sido planteada por compañías que actualmente operan en el área, sobre la generación de crudo desde una roca fuente de edad Paleozoica (Formaciones Ariari, Formación Duda y el Grupo Güejar dividido en: Unidad Guayapita, Formación Cananari y Unidad Zanza) en la Cuenca Yarí-Caguán. Cabe recordar que las rocas fuentes marinas y crudos de edad Paleozoica se encuentran por debajo del límite de detección para el índice de dinosteroides triaromáticos (Moldowan *et al.*, 1996; Moldowan *et al.*, 2001).

Por otra parte, el extracto de ocluidos Capella L-18 presenta una proporción en el índice de oleanano (oleanano/ C_{30} hopano) igual a 0.04. Este resultado permite relacionar el crudo con una roca fuente de edad Cretacica inferior (< 0.1) a Cretacica Superior, indicando kerógenos de ambiente marino en plataforma distal (Moldowan *et al*, 1994).

7.1.4. Resonancia magnetica nuclear. El análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) en estado líquido, se llevó a cabo para las muestras de crudo (crudo de pozo, crudo extraído de arenas con impregnación y crudo de rezumaderos activos) de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán. Estos análisis se realizaron de forma cuantitativa y cualitativa mediante

los isotopos ¹H y ¹³C, debido a que son los más abundantes y magnéticamente activos (Slichter, 1963; Assenheim, 1966).

Mediante esta técnica se logró identificar cada uno de los grupos funcionales presentes en la estructura de los compuestos, a partir del desplazamiento químico y/o frecuencia especifica. Sin embargo, cuando se analicen muestras con niveles de biodegradación severos (de acuerdo con la escala de Wenger *et al.*, 2002), la técnica de RMN no debe ser usada de forma aislada. Se recomienda tener conocimiento previo de resultados de análisis geoquímicos convencionales, tales como biomarcadores y análisis elementales. De esta forma, se pueden realizar interpretaciones confiables a partir de los análisis de RMN.

En el análisis realizado con base en el isotopo ¹³C, se observa mayor abundancia en los compuestos alifáticos, con respecto a los compuestos aromáticos. En la Figura 40, se observa un pico más pronunciado para los compuestos alifáticos (pico de carbonos alifáticos, constituidos por los carbonos C7 hasta C11) y un pico con menor abundancia relativa para los compuestos aromáticos (pico de carbonos aromáticos, constituidos por los carbonos C3 hasta C6).

A partir del desplazamiento químico de los diferentes grupos funcionales en los compuestos alifáticos y de acuerdo con Poveda (2012), se identificaron las siguientes características (Figura 40):

• Presencia relativa de carbonos tipo CH₃, desplazamiento químico entre 3 -18.5 ppm (Figura 40, carbono C11).

• Decrecimiento relativo de carbonos metilo en posición alfa a anillos aromáticos, desplazamiento químico entre 18.5 -21.5 ppm (Figura 40, carbono C10).

• Abundancia en carbonos parafínicos y nafténicos tipo CH₂ y CH, cuyo desplazamiento químico se encuentra entre 21.5 -50 ppm (Figura 40, carbono C9).

• Presencia relativa de carbonos parafínicos terciarios "CH" y cuaternarios "C" con desplazamiento químico entre 50 -60 ppm (Figura 40, carbono C8).

• Ausencia de carbono alfa a OH parafínicos y nafténicos, cuyo desplazamiento químico debería encontrarse entre 60 –78 ppm (Figura 40, carbono C7).



Figura 40. Análisis de resonancia magnética nuclear mediante el isotopo ¹³C para muestras de la Cuenca Yarí-Caguán.



De igual forma, con base en el desplazamiento químico de los principales grupos funcionales en los compuestos aromáticos y de acuerdo con Poveda (2012), se establecieron los siguientes comportamientos:

 Mayor abundancia relativa de carbonos aromáticos oleofinicos protonados; junto con carbonos en sistemas benzonaftenicos y alquílicos, y carbonos aromáticos puente entre 3 anillos aromáticos. Estos compuestos muestran un desplazamiento químico entre 85 -129.2 ppm (Figura 40, carbono C6).

• Presencia relativa de carbonos aromáticos unidos a grupos metil y cabezas de puentes entre anillos aromáticos, cuyo desplazamiento químico se encuentra entre 129.2 ppm y 137ppm (Figura 40, carbono C5); junto con carbonos aromáticos no protonados, con desplazamiento químico entre 137-160 ppm (Figura 40, carbono C4).

• Ausencia de carbonos carboxílicos, su desplazamiento químico debería encontrarse entre 160-178 ppm (Figura 40, carbono C3).

- Ausencia de Quinolinicos, debería observarse el desplazamiento químico de estos compuestos entre 178-190 ppm (Figura 40, carbono C2).
- Ausencia de carbonos aldehídicos y cetónicos, su desplazamiento químico debería observarse entre 190-220 ppm (Figura 40, carbono C1).

La ausencia de carbonos aldehídicos y cetónicos; junto con Quinolinicos y carbonos carboxílicos, es una tendencia esperada en muestras de crudos. Estos grupos funcionales se encuentran en mayor abundancia en muestras de roca fuente, principalmente en los compuestos aromáticos como producto del aumento de la madurez termal del kerógeno (Palmera, 2011).

El comportamiento observado en las muestras de crudo de las diferentes zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán, evidencia las mismas tendencias en los principales grupos funcionales de los compuestos aromáticos y alifáticos mediante el isotopo ¹³C (Figura 40). Esto corrobora que los crudos pertenecen al mismo reservorio. Así mismo, se podrían asociar los crudos de cada una de las zonas con una roca fuente en común. Los crudos provenientes de diferentes reservorios o que han experimentado diferentes historias termales, presentan variaciones en las proporciones de los principales grupos funcionales en los compuestos aromáticos y alifáticos (Muhammad, 2009).

Con base en los resultados previos obtenidos mediante biomarcadores convencionales, se estableció que los crudos de la zona más norte de la Serranía de la Macarena (muestras JAZ-022, IF-077 y CUB-02P) presentan un nivel de madurez más alto, con respecto a las demás zonas de la Cuenca Yarí-Caguán. Al realizar una comparación entre las muestras con menor grado de biodegradación (resultados previos obtenidos mediante biomarcadores convencionales). pertenecientes a la zona sur-límite con Putumayo (muestras JVB-012, JVB-032, COM-B08, JVB-03) y las muestras de la zona más norte de la Serranía de la Macarena (muestras JAZ-022 y CUB-02P); no se logra diferenciar niveles de madurez o historias termales diferentes entre cada zona. Sin embargo, se observa un aumento relativo de ciertos compuestos aromáticos y un decrecimiento parcial de algunos compuestos alifáticos en las muestras JAZ-022 y CUB-02P; probablemente este comportamiento se genera a causa de procesos de biodegradación.

El nivel de biodegradación observado en las muestras JAZ-022 y CUB-02P, se evidencia con el aumento relativo de los carbonos aromáticos oleofinicos protonados; junto con carbonos en sistemas benzonaftenicos y alquílicos, y carbonos aromáticos puente entre 3 anillos aromáticos (85 -129.2 ppm) en los compuestos aromáticos. Mientras en los compuestos alifáticos, se observa el

decrecimiento paulatino de carbonos tipo CH_3 (3 -18.5 ppm), carbonos metilo en posición alfa a anillos aromáticos (18.5 -21.5 ppm) y carbonos parafínicos y nafténicos tipo CH_2 y CH (21.5 -50 ppm). Los compuestos alifáticos tienden a disminuir con el aumento de los procesos de biodegradación a los que ha sido sometido el crudo.

Así mismo, la presencia de carbonos no protonados (cuaternarios) en los compuestos aromáticos de los crudos, indica que la mayor parte de los carbonos aromáticos en asfaltenos degradados están presentes como carbonos cuaternarios (Muhammad, 2009).

Para las muestras de las zonas enmarcadas en el estudio de la Cuenca Yarí-Caguán, se calculó el factor de aromaticidad (*fa*). Este factor se establece con base en los compuestos aromáticos y alifáticos identificados de forma cuantitativa en cada una de las muestras; la ecuación usada para calcular el *fa* es la siguiente:

Ecuación 5: $fa = \frac{carbono\ aromatico}{carbono\ aromatico+carbono\ alifatico}$

A partir del cálculo del factor de aromaticidad, se observó que las muestras de cada una de las zonas estudiadas en la Cuenca Yarí-Caguán presentan un *fa* que varía entre 0.27 y 0.33, cuyo promedio es igual a 0.30 (ecuación 5). Se realizó de forma independiente el cálculo del contenido de carbonos aromáticos y carbonos alifáticos, obteniendo que los carbonos aromáticos presentan una concentración que varía entre 26.90% y 32.51%, cuyo promedio es igual a 30.31%; mientras, los carbonos alifáticos muestran una concentración que varía entre 65.19% y 71.81%, con un promedio igual a 68.33%.

El factor de aromaticidad junto con los grupos funcionales identificados en los carbonos aromáticos y carbonos alifáticos mediante ¹³C, permiten establecer que

el crudo observado en las muestras de la Cuenca Yarí-Caguán, es un crudo afectado por procesos de biodegradación. El análisis de ¹³C para crudos biodegradados debería mostrar un aumento en los carbonos aromáticos (Figura 40, picos de carbonos aromáticos desde C3 hasta C6) y un decrecimiento paulatino de carbonos alifáticos (Figura 40, picos de carbonos alifáticos, constituidos desde C7 hasta C11). Sin embargo, el comportamiento observado en las muestras de la Cuenca Yarí-Caguán es opuesto. Este resultado se debe a que moléculas aromáticas presentan ramificaciones alifáticas (resinas v las asfaltenos), las cuales están contribuyendo con el aumento de las proporciones observadas en las cadenas alifáticas o carbonos alifáticos (Figura 41, límite de solapamiento resaltado en la región de carbonos alifáticos). De esta forma, se podría cometer la equivocación de interpretar una mayor proporción de carbonos alifáticos con respecto a los carbonos aromáticos; cuando realmente lo que ocurre, es un solapamiento de las ramificaciones alifáticas que acompañan a las moléculas aromáticas, sobrevaluando el contenido de carbonos alifáticos de cada muestra analizada.

La Figura 42 relaciona el *fa* obtenido mediante (RMN) a partir de la ecuación 5 versus la relación de aromatización de esteroides monoaromáticos (TAS/ MAS+TAS), obtenida mediante al análisis de biomarcadores convencionales. El objeto de relacionar estos dos parámetros adquiridos mediante diferentes técnicas, se debe a que ambos funcionan como indicadores madurez termal. Esta relación evidencia la presencia de dos procesos de aromatización, producto de una relación de parentalidad de kerógeno entre las facies orgánicas responsables de la generación del crudo. De acuerdo con el parámetro TAS / (MAS+ TAS), la zona más Norte de la Serranía de la Macarena (muestras JAZ-022 y CUB-02P) presenta el crudo con mayor grado de madurez en la Cuenca Yarí-Caguán. Mientras, los crudos de las demás zonas de la cuenca, presentan un nivel de madurez más bajo con respecto a la zona antes mencionada.

Figura 41. Muestras del Campo Capella como ejemplo de la contribución de las ramificaciones alifáticas, que acompañan las moléculas aromáticas, al aumento del pico de carbonos alifáticos, específicamente demarcado como zona de solapamiento.



El comportamiento observado en el parámetro *fa* (Figura 42) muestra que los crudos que han sido afectados por procesos de biodegradación, de acuerdo con el rango de variación del *fa* (varía entre 0.27 a 0.33). Sin embargo, la tendencia de los crudos de pozo del campo Capella, sugiere que la naturaleza de las muestras influye en el *fa;* al igual que la sobreevaluación causada por el solapamiento de las ramificaciones alifáticas de las moléculas aromáticas, sobre los carbonos alifáticos. De esta forma, las muestras de crudo de pozo de la zona de San Vicente del Caguán son más frescas (menor afectación por biodegradación) con respecto a las muestras de crudo extraído de arenas impregnadas y rezumaderos activos de la misma zona. Generalmente, los crudos biodegradados tienen bajos valores de *fa* con respecto a los crudos no biodegradados (Muhammad, 2009).

Figura 42. Parámetro de madurez termal basado en el factor de aromaticidad (*fa*) y la relación de aromatización de esteroides monoaromáticos (TAS /(MAS+TAS), aplicado a las muestras de la Cuenca Yarí-Caguán.



El análisis realizado con base en el isotopo ¹H, permite observar la presencia de diferentes grupos de hidrogeno en la estructura de los compuestos analizados (Figura 43). La identificación de cada grupo funcional se realizó con base en los desplazamientos químicos y de acuerdo con Poveda (2012). De esta forma, se identificaron los siguientes comportamientos:

• Presencia parcial de Hidrógenos parafínicos tipo $CH_3 \gamma$ y más sistemas aromáticos, se observa el desplazamiento químico de este compuesto entre 0.1-1 ppm (Figura 43, hidrogeno H8).

• Predominancia relativa de Hidrógenos parafínicos, β a sistemas aromáticos, terminación alquilo, cuyo desplazamiento químico se encuentra entre 1-1.5 ppm (Figura 43, hidrogeno H7).

• Presencia parcial de Hidrógenos nafténicos, tipo CH_2 , β a sistemas aromáticos, su desplazamiento químico se encuentra entre 1.5-2 ppm (Figura 43, hidrogeno H6).

• Abundancia relativa de Hidrógenos parafínicos y nafténicos tipo CH, CH_2 y CH_3 , unidos a sistemas aromáticos en posición α ; otros grupos pueden aparecer en esta región "-OH y –SH". Se observó el desplazamiento químico para este compuesto en el intervalo entre 2.0 -4.5 ppm (Figura 43, hidrogeno H5).

• Ausencia de Hidrógenos oleofinicos. Se debería observar el desplazamiento químico para este compuesto dentro del intervalo de 4.5 ppm a 6.0 ppm (Figura43, hidrogeno H4).

• Presencia relativa, tendiendo al decrecimiento de Hidrógenos aromáticos unidos a anillos monoaromáticos e Hidrógenos aromáticos unidos a carbonos aromáticos en anillos di o poliaromáticos. Se observa el desplazamiento químico para estos compuestos en el intervalo entre 6.0 ppm a 7.2 ppm y 7.2 ppm a 9.0 ppm, respectivamente (Figura 43, hidrogeno H3 e H2, respectivamente).

 Ausencia de H1 aldehídico e Hidrogeno carboxílico. Se debería observar el desplazamiento químico de este compuesto en el intervalo entre 9 ppm y 12.0 ppm (Figura 43, hidrogeno H1).

La presencia de Hidrógenos parafínicos y nafténicos tipo CH, CH₂ y CH₃, unidos a sistemas aromáticos, podría indicar que el crudo presente en la Cuenca Yarí-Caguán es un crudo químicamente maduro; cuya concentración de saturados es
superior (>60%) a la concentración de aromáticos (<35%). Sin embargo, en el análisis de protones ¹H se observa un comportamiento semejante al observado en el análisis de ¹³C. Los protones aromáticos se encuentran sustituidos por cadenas alifáticas, lo cual genera una sobreevaluación en las proporciones de carbonos alifáticos. De esta manera, se establece que la biodegradación presente en las muestras analizadas afecta la medición de protones alifáticos, generando poca confiabilidad en este parámetro.

Figura 43. Análisis de resonancia magnética nuclear mediante el isotopo ¹H para muestras de la Cuenca Yarí-Caguán.



7.2. CORRELACIONES CRUDO-CRUDO ENTRE LA CUENCA YARÍ-CAGUÁN Y LAS CUENCAS ALEDAÑAS: CUENCA PUTUMAYO, CUENCA VALLE SUPERIOR DEL MAGDALENA Y CUENCA LLANOS ORIENTALES (sector sur)

7.2.1. Análisis de biomarcadores. Las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y las Cuencas Llanos Orientales (zona sur), Putumayo y Valle Superior del Magdalena (VSM), corroboran la existencia de mínimo dos pulsos en la carga del reservorio de la Cuenca Yarí-Caguán. Sin embargo, solo el primer pulso (pulso temprano) cuyo crudo presenta mayor madurez y al que se atribuye una edad de generación Pre-Oligoceno entre 35 a 25 Ma (de acuerdo con modelos geoquímicos realizados por Reyes *et al.*, 2007), presenta relación con los pulsos identificados en las cuencas aledañas. La roca fuente responsable de la generación de este primer pulso es una roca fuente carbonática.

Por otra parte, el según pulso identificado únicamente en la Cuenca Yarí-Caguán en las zonas: San Vicente del Caguán (JR-120A, JR-174, JR-222A, BLL-05, BLL-012, Capella-F12, Capella-L18, Capella-F13 y Capella-F10), Sur de la Serranía de la Macarena (LA-214D) y Sur límite con Putumayo (JVB-012, JVB-032 y JVB-03), no tiene parentalidad con los crudos generados en las cuencas aledañas. Este segundo pulso podría ser el resultado de una cocina de generación local en el sector de la Uribe, cuya migración ha sido restringida por las barreras que forman la Serranía de la Macarena (hacia el Noreste del sector de la Uribe) y el denominado Paleoalto de Florencia (hacia el sur de la cuenca). La roca fuente responsable de la generación de este pulso es una roca fuente carbonática. Ha este segundo pulso se le puede atribuir un tiempo de generación Post-Oligoceno-Mioceno hasta el presente entre 23 a 0 Ma; aplicando el modelo geoquímico realizado por Reyes *et al.*, 2007.

La cocina de generación del sector de la Uribe en la Cuenca Yarí-Caguán fue identificada por Reyes *et al.*, 2007; a partir de modelamientos y análisis geoquímicos realizados en muestras de roca del pozo Uribe-1. De acuerdo con Reyes *et al.*, 1997, en este pozo la secuencia Cretácica (edad Coniaciano-Santoniano) denominada como Formación Macarena Superior, presenta TOC que varía entre bueno y muy bueno, kerógenos tipo II y III, Tmax que varían entre 435°C y 447°C y un índice de alteración termal (T.A.I) superior a 2, indicando un estado de madurez temprana. Mientras la secuencia Cenozoica (edad Eoceno Medio a Tardío), muestra TOC pobre, kerógeno tipo III, valores de Tmax inferiores a 435°C y un índice de alteración termal igual a 2, indicando un estado de baja madurez termal (inmadurez). Sin embargo, no se habían realizado correlaciones crudo-roca y/o crudo-crudo con otras zonas en la misma cuenca o cuencas aledañas.

En las Cuencas Llanos Orientales, VSM y Putumayo se idéntico una mezcla de crudos en la carga del reservorio de cada cuenca. Sin embargo, solo se observa una relación parcial entre el primer pulso (pulso temprano), tal como se explicaba en párrafos anteriores. El segundo pulso que se evidencia en estas cuencas, presenta un nivel de madurez más alto con respecto al segundo pulso que se restringe únicamente para ciertas zonas de la Cuenca Yarí-Caguán. Este pulso se asocia con una roca fuente carbonática, con mayor influencia siliciclástica para el sector de los pozos Mansoya-1 y Quilili-3 en la Cuenca de Putumayo.

De acuerdo con los biomarcadores de dinosteroides triaromáticos se establece que la mezcla de crudos identificada en las Cuencas Yarí-Caguán, Llanos Orientales, VSM y Putumayo, pueden ser relacionadas con una roca fuente de edad Mesozoica.

A continuación se explican en detalle los diferentes parámetros de biomarcadores usados para llevar a cabo las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-

Caguán y las cuencas aledañas (Cuencas Llanos Orientales (sector sur), VSM y Putumayo); mediante los cuales se determinó el estado de biodegradación, estado de madurez, ambiente de depositación y edad de la roca fuente.

7.2.1.1. *Estado de biodegradación.* Para llevar a cabo las correlaciones crudocrudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y las cuencas aledañas, se estableció en primera estancia el nivel de biodegradación presente en las muestras analizadas para cada cuenca. De esta forma, se establecieron niveles de biodegradación severos (Figura 44) en las Cuencas Yarí-Caguán Llanos y Llanos Orientales (zona sur), con un rango que varía entre 5-8 y 6-7, respectivamente (escala de Wenger *et al.*, 2002). Las Cuencas de Putumayo y VSM no muestran evidencia de biodegradación en las muestras de crudo de los pozos analizados.

La relación Nor-25Hopano y el índice Hopano C₃₅, calculados mediante las ecuaciones 1 y 2 respectivamente, son parámetros usados para evaluar el grado de alteración microbiana al que han sido sometidos los crudos (Peters *et al.*, 1996b). Los crudos que presentan relaciones similares de Nor-25Hopano no son degradados necesariamente en la misma medida, con respecto a otras clases de compuestos, tales como: Diasteranos y terpanos tricíclicos (Peters *et al.*, 1996b).

Las muestras analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán presentan tres niveles de biodegradación (Figura 44), de acuerdo con la escala propuesta por Wenger, *et al.*, 2002 y modificada por Peters *et al.*, 2007. El nivel de biodegradación más alto, rango7-8, muestra una relación Nor-25Hopano que varía entre 59.30 a 91.13%; junto con un índice Hopano C₃₅ que varía entre 24.10 a 34.23%. El rango 6-7 de biodegradación, evidencia una variación entre 62.17 a 77.50% para la relación Nor-25Hopano y una variación entre 13.26 a20.0% para el índice Hopano C₃₅. El nivel de biodegradación más bajo pero aún en el rango de biodegradación severa,

rango 5, presenta una relación Nor-25Hopano que varía entre 37.89 a 59.30%; mientras el índice Hopano C₃₅ varía entre 11.90 a 34.23%.

En las Cuencas de Putumayo y VSM las muestras evidencian una relación Nor-25hopano que varia entre 0.00 y 3.46% (ecuación 1), junto con un índice Hopano C₃₅ que varía 6.05 y 10.65%. Estos resultados indican niveles de biodegradación inferiores a 1 de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger et al., 2002 y modificadad por Peter et al., 2007.

Figura 44. Parámetro de biodegradación que relaciona el Índice Hopano C₃₅ versus la relación 25-Norhopano para las muestras analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán y sus cuencas aledañas. Este parámetro se basó en la escala de biodegradación propuesta por Wenger et al., 2002 y modificada por Peters et al., 2007.



Zona Norte-Límite

Zona San Vicente del

Zona Sur-Límites con

Zona San José del

Extracto de Ocluidos

Pozos analizados en la Cuenca Llanos Orientales,

CUENCA VALLE SUPERIOR **DEL MAGDALENA**

Pozos analizados en la

Pozos analizados en la Cuenca Putumayo,

A partir del *fragmentograma* del ion m/z 191, se llevó a cabo el análisis de las series de hopanos (triterpanos pentacíclicos) y terpanos tricíclicos presentes en las muestras analizadas con niveles de biodegración severa (muestras de las Cuencas Yarí-Caguán y Llanos Orientales), rango 5-8; según la escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002. Estos niveles de biodegración severa se evidencian de acuerdo con los siguientes parámetros: la presencia del biomarcador Nor-25hopano, el decrecimiento de la serie de hopanos con el aumento del número de carbono, la remoción preferencial de hopanos de menor peso molecular, la reducción de los epimeros 22R y el aumento de los epimeros 22S en los 17α - Homohopanos (ver ejemplo de la Figura 45).

En la Figura 45, se puede observar un ejemplo comparativo entre dos muestras de crudo pertenecientes a diferente cuenca, pero con el mismo nivel de biodegradación (rango 6-7). En esta figura se evidencian y establecen los parámetros de biodegradación antes mencionados.

Figura 45. Ejemplo comparativo entre los fragmentogramas de los iones m/z 191 y m/z 177, para la muestra de crudo del pozo Capella F-12, perteneciente a la Cuenca Yarí-Caguán y la muestra de crudo del pozo Akacias 18-022, perteneciente a la Cuenca de Llanos Orientales (sector sur).



Para las muestras con biodegradación severa, rango 5-8, de acuerdo con la escala propuesta por Wenger et al., 2002, se llevó a cabo el análisis de las series de desmetilados observada en el *fragmentograma* del ion m/z 177. Este *fragmentograma* muestra la presencia de la serie de hopanos desmetilados o hopanos degradados, es decir, compuestos de C₂₆-C₃₄ estructuralmente equivalentes a los hopanos regulares, excepto por la ausencia de un grupo metil (Peters *et al*, 2007). En la distribución de los Nor-25Hopanos (hopanos desmetilados) se observó la desmetilación preferencial de los hopanos de bajo peso molecular para las muestras analizadas en las Cuencas Yarí-Caguán y Llanos Orientales (sector sur), ver ejemplo de la Figura 45. Paralelamente, se evidencia en el ion m/z 191 la remoción parcial de los C₂₇-C₃₀ 17*α*- Hopanos y la remoción parcial de C₃₁-C₃₅ Homohopanos (ver ejemplo de la Figura 45).

De igual forma, en el *fragmentograma* del ion m/z 177 se observa el predominio de la serie de terpanos tricíclicos desmetilados, lo cual soporta la presencia de una mezcla de crudos y/o *refreshing* en la carga del reservorio; de acuerdo con las muestras analizadas en las Cuencas Yarí-Caguán y Llanos orientales (ver ejemplo de la Figura 45). Se identificó y evidencio un primer pulso (pulso temprano) en la serie de terpanos tricíclicos desmetilados (ion m/z177). Mientras el segundo pulso (pulso tardío), fue identificado en la serie de hopanos extendidos (ion m/z 191), de acuerdo con el nivel de resistencia que presentan los terpanos tricíclicos a la biodegradación (ver ejemplo de la Figura 45). Sin embargo, se recomienda realizar correlaciones crudo-roca en la Cuenca de Llanos Orientales, para establecer sí el crudo del segundo pulso (pulso tardío) observado en los análisis de esta investigación, proveniene de un solo pulso de generación o sí de lo contrario, es una mezcla de crudos producto de pulsos de generación diferentes.

La serie de esteranos analizada en el *fragmentograma* del ion m/z 217, evidencia alteración de esteranos regulares con degradación selectiva de isomeros $\alpha\alpha\alpha$ 20R, $\alpha\beta\beta$ 20R y $\alpha\beta\beta$ 20S en los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉, para las muestras analizadas

en la Cuenca Yarí-Caguán con biodegradación rango 7-8 (según escala de Wenger *et al.,* 2002). Las muestras de la Cuenca Yarí-Caguán y Llanos Orientales (zona sur) con biodegradación rango 6-7 (según escala de Wenger *et al.,* 2002), evidencian alteración de esteranos regulares con degradación selectiva de isomeros $\alpha\alpha\alpha$ 20R y $\alpha\beta\beta$ 20R, principalmente en el esterano C₂₇ y C₂₈ (ver ejemplo de la Figura 46).

Así mismo, en las muestras de la Cuenca Yarí-Caguán con biodegradación rango 5 (según escala de Wenger *et al.*, 2002), se observa la alteración de esteranos regulares con degradación selectiva de isomeros $\alpha\alpha\alpha20R$ y $\alpha\beta\beta20R$, principalmente en los esterano C₂₇. Las muestras de crudo analizadas para las Cuencas Putumayo y Valle Superior del Magdalena, no presentan alteración en la serie de esteranos, de acuerdo con el análisis de susceptibilidad de los esteranos a la biodegradación realizado en el *fragmentograma* del ion m/z 217; dicho análisis permitió establecer la ausencia de biodegradación en las muestras.

La serie de esteranos analizada en el ion m/z 217 permite identificar a pesar del grado de biodegradación, la presencia de dos pulsos en la carga del reservorio de las Cuencas Yarí-Caguán y Llanos Orientales. De igual forma, en las Cuencas VSM y Putumayo se evidencia claramente la presencia de dos pulsos en la carga del reservorio, debido a que la serie de esteranos no muestra alteración a causa de biodegradación en dichas cuencas.

Los dos pulsos fueron establecidos de acuerdo con la presencia conjunta de diasteranos e isomeros $\alpha\alpha\alpha20R$ y $\alpha\beta\beta20R$ en los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} . Los diasteranos aparecen proporcionalmente con la remoción relativa y reconfiguración estereoquímica de los esteranos; luego su presencia, muestra la existencia de un pulso más antiguo. Mientras, la presencia de isómeros de menor configuración estereoquímica $\alpha\alpha\alpha20R$ y $\alpha\beta\beta20R$ en la serie de esteranos, indican la presencia de un segundo pulso.

Figura 46. Ejemplo comparativo entre el *fragmentograma* del ion m/z 217, para la muestra de crudo del pozo Capella F-12, perteneciente a la Cuenca Yarí-Caguán y la muestra de crudo del pozo Akacias 18-022, perteneciente a la Cuenca de Llanos Orientales (sector sur).



7.2.1.2. *Estado de madurez.* La mezcla de crudos identificada en la carga del reservorio de la Cuenca Yarí-Caguán se encuentra constituida por mínimo dos pulsos de generación; sin embargo, los dos pulsos han sido afectados por procesos de biodegradación severa que alteran el estado natural de los biomarcadores, haciéndolos menos confiables como parámetros de madurez termal. Este caso es semejante a la mezcla de crudos observada en la carga del reservorio de la Cuenca Llanos Orientales. Por otra parte, la ausencia de biodegradación en la mezcla de crudos identificada en la carga del reservorio para las Cuencas de Putumayo y VSM, permite que los parámetros de madurez termal sean más confiables.

La aromatización de esteroides monoaromáticos (TAS / (MAS+TAS)) es una relación confiable para las muestras analizadas en la Cuenca Yarí-Caguán, debido a que los esteranos aromáticos son resistentes a procesos de biodegradación severos (Wenger *et al.*, 2002). Los esteranos triaromáticos son el producto de la aromatización de los esteranos monoaromáticos, cuyo proceso es irreversible.

En el parámetro Moretano/ Hopano versus la relación de aromatización de esteroides monoaromáticos (TAS/ (MAS+TAS)), se evidencia que la relación moretano/ hopano no es confiable para las muestras de la cuenca Yarí-Caguán con biodegradación rango 7-8 (muestras LA-215, LA-218, JR-171-A, CM-174PT y COM-B08), según escala de biodegradación de Wenger *et al.*, 2002 (Figura 47). Debido a que se ha afectado la serie de hopanos o triterpanos pentacíclicos como producto de una biodegradación severa.

Figura 47. Parámetro de madurez basado en la relación Moretano/ Hopano versus TAS /(MAS+TAS) para las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y las Cuencas aledañas. A. Muestras con mayor grado de madurez termal. B. Muestras con nivel de madurez más bajo con respecto a las demás muestras. C. Evidencia de que los parámetros de madurez no funcionan en muestras afectadas por biodegradación, rango 7-8 (escala Wenger et.al., 2002).



CONVENCIONES

Zona Sur-Límites con Zona San José del

Extracto de Ocluidos

CUENCA LLANOS

Pozos analizados en la Cuenca Llanos Orientales,

CUENCA VALLE SUPERIOR DEL MAGDALENA

Pozos analizados en la

CUENCA PUTUMAYO

Pozos analizados en la Cuenca Putumayo,

Así mismo, se observa la formación de dos grupos de muestras con base en la relación TAS / (MAS+ TAS), el primer grupo está constituido por las muestras de la zona más Norte de la Serranía de la Macarena, perteneciente a la Cuenca Yarí-Caguán (JAZ-022, IF-077 y CUB-02P), las muestras de las Cuencas de Llanos Orientales, Putumayo y VSM (Figura 47). Mientras, el segundo grupo está conformado por las muestras de la zona San Vicente del Caguán (JR-120A, JR-174, JR-222A, BLL-05, BLL-012, Capella-F12, Capella-L18, Capella-F13 y Capella-F10), muestras de la zona sur de la Serranía de la Macarena (LA-214D) y muestras de la zona sur límite con Putumayo (JVB-012, JVB-032 y JVB-03), todas pertenecientes a la Cuenca Yarí-Caguán (Figura 47). La formación de estos grupos indica en primera estancia que la mezcla de crudos que constituye la carga del reservorio en la Cuenca Yarí-Caguán presenta diferentes niveles de madurez (Figura 47).

La mezcla de crudos observada en el reservorio en la zona norte de la Serranía de la Macarena (JAZ-022, IF-077 y CUB-02P), perteneciente a la Cuenca Yarí-Caguán y las muestras de las Cuencas de Llanos Orientales (sector sur), Putumayo y VSM; muestran un mayor grado de madurez (relación TAS/ (MAS+TAS) varía entre 0.72 y 0.95), con respecto a la mezcla de crudos que conforman el reservorio en las demás zonas de la Cuenca Yarí-Caguán: zona San Vicente del Caguán, zona sur de la Serranía de la Macarena y zona sur límite con Putumayo (relación TAS/ (MAS+TAS) varía entre 0.75) varía entre 0.37 y 0.60), ver Figura 47.

La relación TAS / MAS+TAS permite identificar claramente la existencia de dos familias de crudos con niveles de madurez diferentes, cuya separación podría deberse a una estrecha relación producto de un kerógeno parental entre las facies orgánicas que generaron los crudos, de acuerdo con el proceso de aromatización al que han sido sometidos los esteroides monoarómaticos (MAS) (Figura 47).

Las muestras analizadas en la zona norte de la Serranía de la Macarena (JAZ-022, IF-077 y CUB-02P) en la Cuenca Yarí-Caguán y las muestras de las Cuencas de Llanos Orientales (sur de la cuenca), Putumayo y VSM; presentan una mezcla de crudos o familias de crudos más maduros, con base en la relación TAS/ (MAS+TAS). Las facies orgánicas responsables de la generación de estos crudos poseen una parentalidad, probablemente sean facies equivalentes dentro de los sistemas petrolíferos identificados previamente para cada cuenca (Cuencas Yarí-Caguán, Putumayo, VSM y Llanos Orientales).

Dicha mezcla se identificó principalmente debido a la presencia de diasteranos en el ion m/z 217, los cuales aumentan sus concentraciones relativas a medida que los esteranos son removidos; siendo los diasteranos más estables. Sin embargo, la presencia de isómeros de menor configuración estereoquímica, tales como $\alpha\alpha\alpha 20R$ y $\alpha\beta\beta 20R$ en esteranos C₂₇; C₂₈ y C₂₉ en el ion m/z 217, evidencian la existencia de un segundo pulso (pulso tardío) en las muestras mencionadas. Así mismo, la presencia de la serie de hopanos y homohopanos en el ion m/z 191; junto con la aparición de series de hopanos desmetilados y terpanos tricíclicos desmetilados observados en el ion m/z 177, evidencian la existencia de dos pulsos. En donde el primer pulso de generación (pulso temprano) se encuentra representado con la series desmetilados, principalmente los terpanos tricíclicos desmetilados, debido a que son más resistentes a la biodegradación (Wenger et al., 2002; Peters et al., 2007). Mientras, el segundo pulso (pulso tardío) se observa en la serie de hopanos y homohopanos de forma completa (ion m/z 191). Cabe aclarar que sí se observan terpanos tricíclicos desmetilados en el ion m/z 177, no debería haber presencia de series completas de hopanos u homohopanos en el ion m/z 191(Peter et.al., 2007).

Por otra parte, las muestras de la zona San Vicente del Caguán (JR-120A, JR-174, JR-222A, BLL-05, BLL-012, Capella-F12, Capella-L18, Capella-F13 y Capella-F10), muestras de la zona sur de la Serranía de la Macarena (LA-214D) y

muestras de la zona sur límite con Putumayo (JVB-012, JVB-032 y JVB-03), todas pertenecientes a la Cuenca Yarí-Caguán; presentan una mezcla de crudos en la carga del reservorio de la cuenca, cuya madurez es menor con respecto al grupo de muestras conformado por las demás zonas de la Cuenca Yarí-Caguán y las cuencas aledañas. La tendencia observada en estas muestras a partir de la relación TAS/ (MAS+TAS), corrobora la presencia de un segundo pulso en la Cuenca Yarí-Caguán.

Las facie(s) orgánica(s) responsable(s) de la generación del segundo pulso (pulso tardío) se encuentra(n) restringida(s) en las zonas de San Vicente del Caguán, zona sur de la Serranía de la Macarena y la zona sur-límite con Putumayo. Con base en lo anterior, en esta investigación se propone que este segundo pulso de generación (pulso tardío) puede ser atribuido a facies orgánicas de la Formación Macarena Superior (edad Coniaciano-Santoniano). La cual funciona como roca fuente en el sector de la Uribe (en cercanías al pozo Uribe-1, Figura 7) y cuya cocina de generación fue identificada a partir de análisis geoquímicos, tales como: TOC (varía de bueno a muy bueno), pirolisis Rock Eval (kerógeno tipo II y III) e índice de alteración debido a la temperatura o TAI >2 (Reyes *et al.*, 1997). Siendo la Serranía de la Macarena y el Paleoalto de Florencia, las barreras que restringen e impiden el proceso de migración de dicho pulso hacia las zonas aledañas a este sector.

El parámetro TAS/ (MAS+TAS) versus el índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc), asocia los crudos con una roca fuente en ventana de generación (0,65-0,9 Ro%) y final de ventana de generación (0.9-1.1Ro%), de acuerdo con la ecuación 3 propuesta por Radke and Welte, 1983 y Boreham *et al.*, 1988. Las muestras analizadas en las Cuencas Yarí-Caguán (muestras roca con impregnación y rezumaderos activos), Putumayo y Valle Superior del Magdalena evidencian que la roca fuente se encontraba en pico de expulsión (0,65-0,9 Ro%), ver Figura 48. Mientras, las muestras de las Cuencas

Llanos Orientales y Yarí-Caguán (muestras de pozo), se asocian con una roca fuente en final de ventana de generación (0.9-1.1Ro%), ver Figura 48.

La muestra JR-222A es una excepción. Esta muestra evidencia en la Figura 48 un estado de inmadurez en la roca fuente responsable de su generación, lo cual sugiere que la muestra ha sido afectada por biodegradación de forma individual. El proceso de biodegradación en dicha muestra afectó la serie de metilfenentrenos P1M y P3M, causando su remoción parcial (ion m/z 192); observándose únicamente una abundancia relativa del metilfenantreno P9M, el cual es más resistente a la biodegradación (ion m/192). Este comportamiento evidencia que la biodegradación severa que afecta el reservorio en la Cuenca Yarí-Caguán no necesariamente afecta los biomarcadores aromáticos, tales como: fenantrenos (P) y metilfenantrenos (MP) de la misma forma en las diferentes zonas de estudio y/o muestras. La afectación de los P y PM puede ser el resultado de condiciones ambientales variables en la zona de biodegradación, la comunidad de bacterias y los procesos de mezcla que se puedan presentar en un área específica (Bennett *et al.*, 2008).

Figura 48. Parámetro de madurez termal basado el índice de aromatización de esteroides triaromáticos (TAS/ (MAS+TAS)) versus el índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc), para las muestras estudiadas en las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y las cuencas aledañas. El índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc), fue calibrado con base en las ecuaciones (3 y 4) propuestas en los modelos de correlación de Radke and welte, 1983; Mackenzie, 1984; Boreham et al., 1988.



La correlación de isomerización del esterano C₂₉ es usada como parámetro de madurez termal, este parámetro permite la identificación de los estados de generación de la roca fuente. La isomerización de los esteranos debe analizarse en el compuesto C₂₉, debido a que los esteranos C₂₇ y C₂₈ comúnmente muestran interferencia por co-elución de picos. El aumento de la madurez termal implica un aumento de los isómeros $\alpha\beta\beta$ y disminución de los epimeros 20S en el esterano C₂₉; junto con la aparición de Diasteranos, proporcionalmente con la remoción y reconfiguración estereoquímica de los esteranos.

La biodegradación de los esteranos puede incrementar la relación $\alpha\alpha\alpha$ 20S/ (20S+20R) en los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉, debido a la remoción preferencial de los epimeros $\alpha\alpha\alpha$ 20R por acción bacteriana (Rullkötter and Wendisch, 1982; Seifert *et al.*, 1984). Peters *et al.*, 1990, muestra que dicha relación depende particularmente de la roca fuente y puede decrecer con altos niveles de madurez. Es por esta razón, que el parámetro % C₂₉ 20S/ (20S+20R) versus % C₂₉ $\beta\beta$ / ($\alpha\alpha+\beta\beta$) no funciona para evaluar la madurez termal en la Cuenca Yarí Caguán, debido a que la biodegración ha afectado severamente la serie de esteranos aumentando drásticamente la relación de isomerización para el esterano C₂₉, haciéndolo poco confiable.

Sin embargo, con base en los análisis realizados en el *fragmentograma* del ion m/z 217, se identificó la presencia de una mezcla de crudos, constituida mínimo por dos pulsos de generación (ver ejemplo de muestras en la Figura 46). Esta mezcla se encuentra presente en los reservorios de la Cuenca Yarí-Caguán y las Cuencas de Putumayo, Valle Superior del Magdalena y Llanos Orientales, pero presenta una composición diferente para el segundo pulso principalmente en algunas zonas de la Cuenca Yarí-Caguán, tal como se explica en párrafos anteriores.

Uno de los parámetros utilizados para la identificación de la mezcla presente en la carga de los reservorios de las diferentes cuencas estudiadas, se basa en la abundancia relativa de diasteranos junto con isómeros de menor configuración estereoquímica, tales como ααα 20R e isómeros αββ 20S en los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉. Los diasteranos aparecen proporcionalmente con la remoción y reconfiguración estereoquímica de los esteranos; luego, la presencia de esteranos con isómeros de menor configuración como ααα 20R y αββ 20S, indica la existencia de una mezcla de crudos constituida mínimo por dos pulsos de generación.

7.2.1.3. *Ambiente de depositación de la roca fuente.* Las correlaciones crudocrudo entre las Cuencas Yarí-Caguán y las Cuencas Llanos Orientales, VSM y Putumayo, permiten asociar los crudos con una roca fuente carbonática, cuyo ambiente de depositación tuvo lugar en plataforma marina anoxica; aunque con influencia de plataforma marina subóxica hacia las Cuencas de Putumayo y Valle Superior del Magdalena.

A partir de los diagramas ternarios de esteroides monoaromáticos (C₂₇, C₂₈ y C₂₉) se determina el ambiente de depositación de la roca fuente, identificando tipos de aporte de materia orgánica (Moldowan *et al.*, 1985; Volkman, 1986). Los crudos generados de rocas fuentes marinas tipo shale presentan bajos porcentajes de esteranos monoaromáticos C₂₉, a diferencia de los crudos generados a partir de rocas fuentes terrígenas o no marinas. Así mismo, los crudos generados de rocas fuentes marinas carbonáticas pueden presentar elevados porcentajes de C₂₇ e incluso de C₂₉, lo cual causa que el campo de fuente de aporte de materia orgánica, se sobreponga con el campo de los crudos generados de rocas fuentes marinas tipo shale. Esto impide la identificación de la naturaleza de la roca fuente marina carbonática o marina shale.

En la Figura 49, se observa que los crudos de las Cuencas: Yarí-Caguán, Llanos Orientales (sector sur), VSM y Putumayo, presentan un comportamiento que puede ser asociado con una roca fuente marina carbonática. Sin embargo, el diagrama ternario de esteroides monoaromáticos no debe ser usado como único parámetro para la identificación de fuentes de aporte de materia orgánica, debido a que pueden ocurrir solapamientos entre los campos que permiten la identificación de rocas fuentes marinas carbonáticas y rocas fuentes marinas tipo shale.

Figura 49. Diagrama ternario de esteroides monoaromáticos para las muestras analizadas en las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y las cuencas aledañas.



Las altas concentraciones de Homohopanos C₃₅ son asociadas comúnmente con rocas fuentes marinas carbonáticas (Boon *et al.*, 1983; Connan *et al.*, 1986; Fu

Jiamo *et al.*, 1986; Clark and Philp, 1989). Los crudos y bitúmenes con similar madurez muestran altas concentraciones de Homohopanos C₃₃, C₃₄ o C₃₅ comparados con los demás homólogos.

La relación Homohopanos H₃₅/ H₃₄ versus Diasteranos / Esteranos C₂₇ muestra que la mezcla de crudos presente en la carga del reservorio de las Cuencas Yarí-Caguán, Llanos Sur, VSM (solo en el sector del pozo Tello-33) y Putumayo (solo para los pozos Cohembi-1 y Nancy-1); proviene de una roca fuente carbonática, cuyo ambiente de depositación tuvo lugar en una plataforma marina anoxica (Figura 50). En la Cuenca Yarí-Caguán, la muestra IF-077 de la zona norte-límite con serranía de la Macarena, presenta un comportamiento diferente. Probablemente, esta tendencia se deba a que el crudo proviene de facies ricas en arcillas de la misma roca fuente.

Con base en la relación H₃₅/ H₃₄ versus Diasteranos/ Esteranos C₂₇, se establece que la mezcla de crudos presente en la carga del reservorio de la Cuenca VSM, hacia el sector de los pozos Tempranillo Norte-1 y Tenay-11; proviene de una roca fuente carbonática, cuyo ambiente de depositación tuvo lugar en una plataforma marina subóxica (Figura 50). Mientras, la mezcla de crudos presente en el reservorio de la Cuenca Putumayo, hacia el sector de los pozos Mansoya-1 y Quilili-3; proviene de una roca fuente con influencia siliciclástica (Figura 50).

Figura 50. Parámetro de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Hopanos H₃₅/ H₃₄ versus Diasteranos/ Esteranos C₂₇, para las muestras analizadas en las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y las cuencas aledañas.



Los terpanos tricíclicos se encuentran presentes en casi todos los crudos, excepto en los crudos que derivan de rocas fuentes terrígenas, esto implica un origen microbial o algal para los terpanos tricíclicos (Aquino Neto *et al.*, 1983). Debido a su extrema resistencia a la biodegradación, los terpanos tricíclicos permiten correlacionar crudos altamente biodegradados en diferentes aspectos, tales como: biodegradación, madurez y ambiente de depositación de la roca fuente (Seifert and Moldowan, 1979; Palacas et al., 1986). Los terpanos tricíclicos son principalmente usados como parámetro para la identificación del ambiente de depositación de la roca fuente. Los crudos provenientes de rocas fuentes carbonática pueden distinguirse por altas concentraciones de terpanos tricíclicos C_{22}/C_{21} (aproximadamente > 0.25) y bajas concentraciones de terpanos tricíclicos C_{24}/C_{23} (aproximadamente < 0.8). En la Figura 51, se observa que los crudos analizados de las Cuencas: Yarí-Caguán, Llanos Sur, VSM y Putumayo, presentan una concentración de terpanos tricíclicos C_{22}/C_{21} superior a 0.25 y una concentración de terpanos tricíclicos C_{22}/C_{21} superior a 0.25 y una concentración de terpanos tricíclicos C_{24}/C_{23} inferior a 0.8. Esta tendencia permite establecer que la mezcla de crudos presente en la carga del reservorio de la cuenca, proviene de una roca fuente marina carbonática o de mayor influencia carbonática. Los rangos de correlación de estos biomarcadores para la identificación del ambiente de depositación de la roca fuente, se establecieron con base los modelos propuestos por Zumberge, 2000 y Peters *et al.*, 2007 para diferentes cuencas del mundo.

El crudo original obtenido de la muestra de ocluidos Capella L-18, evidencia el ruido causado por la biodegradación en el parámetro de terpanos tricíclicos C_{24}/C_{23} versus terpanos tricíclicos C_{22}/C_{21} . Sin embargo, la tendencia observada en esta muestra corrobora que el ambiente de depositación de la roca fuente responsable de la generación de este crudo, es marino carbonatico.

Los terpanos tricíclicos y hopanos son originados por diagénesis de diferentes precursores biológicos (Ourisson *et al.*, 1982), distintas relaciones entre estos biomarcadores permiten identificar crudos generados a partir diferentes rocas fuentes o diferentes facies orgánicas de la misma roca fuente.

Figura 51. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente basado en la relación Terpanos Tricíclicos C24/ C23 versus Terpanos Tricíclicos C22/ C21, para las muestras analizadas en las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y sus cuencas aledañas.



Los crudos generados desde rocas fuentes carbonáticas presentan bajas concentraciones de terpanos tricíclicos inferiores a C₂₆, en comparación con los demás ambientes de depositación donde los homólogos C₂₆-C₃₀ y C₁₉-C₂₅ tienen concentraciones semejantes (Aquino Neto *et al.*, 1983). A diferencia de la mayoría de los crudos, los crudos generados desde una roca fuente lacustre generalmente muestran una alta concentración de terpanos tricíclicos C₂₆/C₂₅ (aproximadamente >1.3) y una baja concentración de Hopano C₃₁R/C₃₀ (varía entre 0.15 y 0.35); de acuerdo con los estudios realizados por Zumberge, 2000 y Peters *et al.*, 2007 en diferentes cuencas del mundo.

La Figura 52 muestra el comportamiento de la relación Hopano $C_{31}R/C_{30}$ versus la relación Terpanos Tricíclicos C_{26}/C_{25} , evidenciando que los crudos analizados en las correlaciones crudo-crudo entre las Cuencas Yarí-Caguán, Llanos Sur, VSM y Putumayo, presentan una concentración de terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} inferior a 1.2; junto con una concentración de Hopano $C_{31}R/C_{30}$ superior a 0.15. Este comportamiento indica que la mezcla de crudos presente en el reservorio de la Cuenca Yarí-Caguán, provienen de una roca fuente marina carbonática. Este parámetro soporta el resultado obtenido en la relación de terpanos tricíclicos C_{24}/C_{23} versus terpanos tricíclicos C_{22}/C_{21} . Los rangos de correlación para el uso de estos biomarcadores como indicadores de ambiente de depositación de la roca fuente, se establecieron con base los modelos propuestos por Zumberge, 2000 y Peters *et al.*, 2007 para diferentes cuencas del mundo.

Figura 52. Parámetro para la determinación de ambiente de depositación de la roca fuente, basado en la relación Hopano $C_{31}R$ / C_{30} versus Terpanos Tricíclicos C_{26}/C_{25} , para las muestras analizadas en las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y sus cuencas aledañas.



7.2.1.4. Edad de la roca fuente. Los crudos analizados en la Cuenca Yarí-Caguán y las Cuencas Llanos Orientales, Valle Superior del Magdalena y Putumayo, muestran una abundancia relativa de dinosteroides triaromáticos con una variación entre 0.39 y 0.53; de acuerdo con lo observado en la fracción aromática, específicamente en el ion m/z 245. Estos resultados permiten asociar la mezcla de crudos presente en los reservorios de cada una de las cuencas en mención, con una roca fuente de edad Mesozoica. Sin embargo, se recomienda realizar análisis de geoquímica de alta resolución para delimitar en un menor rango la edad de la roca fuente.

En la Cuenca Yarí-Caguán se excluye la hipótesis de generación de crudo desde una roca fuente de edad Paleozoica (Formaciones Ariari, Formación Duda y el Grupo Güejar dividido en: Unidad Guayapita, Formación Cananari y Unidad Zanza), de acuerdo con la abundancia relativa de dinosteroides triaromáticos observados en las muestras analizadas, la cual varía entre 0.39 a 0.50. Generalmente, los dinosteroides triaromáticos son abundantes en muestras cuya roca generadora es de edad Mesozoica, pero están por debajo de los límites de detección para la gran mayoría de rocas fuentes marinas y crudos de edad Paleozoica (Moldowan *et al.*, 1996; Moldowan *et al.*, 2001).

Por otra parte, el índice de oleanano (Oleanano/ C₃₀ Hopano), es un parámetro frecuentemente usado para determinar fuentes de aporte de materia organica y edad geológica de la roca fuente (Rullkötter, 1988; Whitehead, 1973; Whitehead, 1974). El oleanano es un biomarador perteneciente a la serie de triterpanos pentacíclicos, originado de plantas superiores angiospermas que limita la edad de la roca fuente al Cenozoico o al Cretácico Superior.

Los crudos analizados en las Cuencas Yarí-Caguán, Llanos Orientales (sector sur), VSM y Putumayo, presentan un índice de oleanano igual o inferior a 0.24 (ver tabla 22). Estos resultados permiten relacionar la mezcla de crudos presente

en la Formación Mirador (roca reservorio de edad Eoceno Tardío-Oligoceno) de la Cuenca Yarí-Caguán y sus repectivos equivalente cronoestratigráficos (en las cuencas aledañas), con una roca fuente de edad Cretácico Inferior a Cretácico Superior para los valores del índice de oleanano que varíen entre 0.0 y 0.2; indicando kerógenos de ambiente marino en plataforma distal, sin aparente influencia continental (Ge Sun *et al*, 1998; Moldowan *et al.*, 1994).

Los valores del índice de oleanano iguales o superiores a 0.2, se encuentran dentro del límite de edad entre Cretácico Superior y Cenozoico (Moldowan *et al.*, 1994), por tanto, se recomienda realizar análisis de geoquímica de alta resolución para definir de forma confiable el rango de edad de la roca fuente en las muestras que presenten estos resultados.

Cuenca	Índice de oleanano (valor promedio)	Índice de oleanano (valor minimo)	Índice de oleanano (valor máximo)
Cuenca Yarí- Caguán	0.12	0.04	0.17
Cuenca LlanosOrientales (sector sur)	0.16	0.12	0.24
Cuenca Putumayo	0.03	0.02	0.03
Cuenca VSM	0.01	0.00	0.04

Tabla 22. Resultados del índice de oleanano para las muestras analizadas en la correlación crudo-crudo entre la Cuenca Yarí-Caguán y las cuencas aledañas.

8. CONCLUSIONES

1. Se estableció la presencia de una mezcla de crudos severamene biodegradados en la Cuenca Yarí-Caguán, cuyo grado de biodegradación puede ser dividido en tres niveles: rango 7-8, rango 6-7 y rango 5, de acuerdo con la escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, 2002 y modificada por Peters *et al.*, 2007. Dichos rangos de biodegradación fueron determinados a partir de: el predominio de la mezcla compleja no resuelta (UCM) en el análisis del *whole oil*, la relación Nor-25hopano y el índice Hopano C₃₅ (ver tabla 23), la presencia del biomarcador Nor-25hopano, el decrecimiento de la serie de hopanos con el aumento del número de carbono, la remoción preferencial de hopanos de menor peso molecular, la reducción de los epimeros 22R y el aumento de los epimeros 22S en los 17α - Homohopanos en el análisis del *fragmentograma* del ion m/z 191 y la presencia de series de hopanos desmetilados en el análisis del *fragmentograma* del ion m/z 217.

Rango de biodegradacion según escala	Relación	Indice Hopano	
propuesta por Wenger <i>et al</i> ., 2002 y	Muestras	Nor-25Hopano	C35
modificada por Peter <i>et al.</i> , 2007		(ecuacion 1)	(ecuacion 2)
	LA-215	varia entre 59.30% y 91.14%	varia entre 24.11% y 34.24%
	LA-218		
Rango 7 -8	JR-171A		
	CM-174PT		
	COM-B08		
	JR-120A		varia entre 13.26% y 20.0%
	JR-174		
	JR-222A		
	BLL-05		
	BLL-012		
	Capella-F12		
Rango 6- 7	Capella-L18		
	Capella-F13	62.17% y 77.51%	
	Capella-F10		
	LA-214D		
	CUB-02P		
	JAZ-022		
	IF-077		
	JVB-012	vorio optro	varia entre 11.91% y 34.24%
Rango 5	JVB-032	varia entre 39.89% y 59.30%	
	JVB-03		

Tabla 23. Resumen de los rangos de biodegradación severa que presenta la mezcla de crudos identificada en la Cuenca Yari-Caguan.

2. Se identificó la presencia de una mezcla de crudos en las areniscas conglomeráticas de la Formación Mirador en la Cuenca Yarí-Caguán (edad Eoceno Superior), constituida mínimo por dos pulsos de generación; de acuerdo con los siguientes parametros:

a. La presencia de series de n-alcanos completas y/ o n-alcanos menores a C₁₅; junto con presencia de isoprenoides (Pr/Ph) en el cromatograma *whole*

oil, para hidrocarburos con niveles de biodegradación superiores a un rango 5, evidencian la presencia de un segundo pulso con menor biodegradación;

- b. La presencia de diasteranos (ion m/z 217), los cuales presentan una abundancia relativa a medida que los esteranos son removidos; junto con isómeros ααα20R y αββ20R en esteranos C₂₇; C₂₈ y C₂₉ (ion m/z 217), demuestra la existencia de un segundo pulso con base en la presencia de isómeros de menor configuración química en la serie de esteranos C₂₇; C₂₈ y C₂₉, tales como: isómeros ααα20R y αββ20R;
- c. La presencia de la serie de Hopanos y Homohopanos (ion m/z 191), junto con la aparición de series de Hopanos desmetilados y terpanos tricíclicos desmetilados (ion m/z 177); evidencia que el primer pulso con mayor biodegradación se encuentra representado con las series desmetiladas, principalmente los terpanos tricíclicos desmetilados, debido a que son más resistentes a la biodegradación. Mientras, el segundo pulso se muestra con la presencia de las series de Hopanos y Homohopanos, observadas en el ion m/z 191 de forma completa.

3. Se estableció que la mezcla de crudos que constituye la carga del reservorio en la Cuenca Yarí-Caguán, presenta dos niveles de madurez, con base en la relación TAS/ (MAS+TAS). La mezcla de crudos observada en el reservorio en la zona norte de la Serranía de la Macarena (JAZ-022, IF-077 y CUB-02P) evidencia un grado de madurez más alto (relación TAS/ (MAS+TAS) varía entre 0.79 y 0.91); con respecto a la mezcla de crudos que conforman el reservorio en las demás zonas de la cuenca (relación TAS/ (MAS+TAS) varía entre 0.37 y 0.60).

4. Se estableció que la roca fuente responsable de la generación de los crudos presentes en la carga del reservorio de la Cuenca Yarí-Caguán, se encontraba en un estado de madurez entre 0,65-0,9 Ro% (según muestras de rezumaderos

activos y arenas con impregnación de hidrocarburos) y entre 0.9-1.1Ro% (según muestras de crudo de pozo), es decir, ventana de generación y final de ventana de generación, respectivamente, con base en el parámetro TAS/ (MAS+TAS) y el índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc). Este comportamiento no fue observado para la muestra JR-222A.

5. Se identificó que la muestra JR-222A evidencia que la roca fuente responsable de la generación de este crudo se encontraba en un estado inmaduro, con base en la relación TAS / (MAS+TAS). Este comportamiento indica que la muestra JR-222A ha sido afectada por biodegradación severa, rango 6-7. Sin embargo, la biodegradación afecto de forma específica la fracción aromática en la serie de metilfenentrenos P1M y P3M, causando su remoción parcial (ion m/z 192); mientras el metilfenantrenos P9M decrece parcialmente, debido a su resistencia a la biodegradación (ion m/192). Este comportamiento evidencia que la biodegradación severa que afecta el reservorio en la Cuenca Yarí-Caguán no necesariamente afecta los biomarcadores aromáticos, tales como: fenantrenos (P) y metilfenantrenos (MP) de la misma forma en cada zona de estudio y/o muestras.

6. Se estableció que la mezcla de crudos presente en la carga del reservorio de la Cuenca Yarí-Caguán, deriva de una roca fuente carbonática, cuyo ambiente de depositación tuvo lugar en una plataforma marina anóxica, de acuerdo con: altas concentraciones en la relación Homohopanos H_{35}/H_{34} (varia entre 1.02 y 1.87) y bajas concentraciones en la relación diasteranos / Esteranos C₂₇ (varia entre 0.36 y 10.10); concentraciones de terpanos tricíclicos C₂₄/C₂₃ inferiores a 0.6; concentraciones de terpanos tricíclicos C₂₆/C₂₅ inferiores a 1 y concentraciones de Hopano C₃₁R/C₃₀ superiores a 0.15; altos contenidos de C₂₇ esteranos monoaromáticos (varía entre

39.07% y 47.93% C₂₇ MAS) y bajos contenidos de C₂₉ esteranos monoaromáticos (varía entre 13.11% y 16.14%C₂₉ MAS).

7. Se estableció que la mezcla de crudos presente en la carga del reservorio de la Cuenca Yarí-Caguán, puede relacionarse con una roca fuente marina de edad Mesozoica con facies carbonáticas, de acuerdo con el índice de dinosteroides triaromáticos (abundancia relativa varia entre 0.39 y 0.50), que se restringe al Cretacico de acuerdo al índice de oleanano (varia entre 0.04 y 0.17).

8. Se determinó que la muestra de ocluidos Capella L-18, elimina en gran medida la interferencia causada por la biodegradación en las principales series de biomarcadores, tales como: hopanos o triterpanos pentacíclicos, terpanos tricíclicos, esteranos y series aromáticas. Sin embargo, la muestra de ocluidos Capella L-18 no puede ser usada como dato representativo para correlacionar con las muestras de crudos severamente biodegradados de la Cuenca Yarí-Caguán.

9. Se estableció que los biomarcadores extraídos de los hidrocarburos ocluidos en la muestra Capella L-18 representa el crudo original derivado del kerógeno, es decir, el primer pulso retenido en la estructura de los asfaltenos a través del tiempo geológico e identificado con base en las correlaciones de biomarcadores convencionales; teniendo en cuenta ademas los resultados obtenidos en los estudios realizados por Liao *et al.*, 2006 y Silva *et al.*, 2008, donde el primer pulso se encuentra encapsulado en la estructura de los asfaltenos; mientras, el segundo pulso es removido en el proceso de oxidación debido a que se escinden las cadenas laterales alifáticas entre hidrocarburos aromáticos condensados de las moléculas de asfaltenos y cambian a ácidos alifáticos.

10. Se identificó que la muestra de ocluidos Capella L-18 evidencia un nivel de biodegradación rango inferior a 1 (tendiendo a cero), de acuerdo con: concentración mínima del biomarcador Nor-25hopano, decrecimiento relativo de la serie de hopanos con el aumento del número de carbono, no se observan remociones significativas de hopanos de menor o de mayor peso molecular en la serie Hopanos (C₂₇-C₃₀) y Homohopanos (C₃₁-C₃₅), alteración mínima en la serie de esteranos regulares (predominan isómeros $\alpha\alpha\alpha$ 20R sobre los isómeros $\alpha\beta\beta$ 20R en los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉), relación Nor-25Hopano igual a 0% e índice Hopano C₃₅ igual a 3.08% (ecuaciones 1 y 2). Estos resultados se encuentran por debajo del promedio de los valores calculados para la misma muestra sin aislamiento de ocluidos.

11. Se evidenció que la roca responsable de la generación del crudo presente en la muestra de ocluidos Capella L-18 se encontraba en un estado de final de ventana de generación, equivalente a un Rc igual a 1,05%. Este resultado es superior al resultado de madurez termal obtenido mediante biomarcadores convencionales, los cuales están afectados por biodegradación severa, arrojando resultados con baja confiabilidad.

12. Se estableció que el proceso de aromatización de los esteranos monoaromáticos (MAS) a esteranos triaromáticos (TAS), con un valor de 0.69 (TAS /MAS+TAS) es semejante al valor de las muestras en la zona más norte de la Cuenca Yarí-Caguán (muestras IF-077, JAZ-022 y CUB-02P), el cual varía entre 0.79 a 0.91. Este proceso de aromatización similar entre las muestras antes mencionadas contrasta con el grado de aromatización inferior observado en las demás zonas estudiadas en la Cuenca Yari-Caguán.
13. Se establece que el crudo presente en la muestra de ocluidos Capella L-18 proviene de una roca generadora carbonática, cuyo ambiente de depositación tuvo lugar en una plataforma marina subóxica; de acuerdo con: Bajas concentraciones en la relación Homohopanos H₃₅/H₃₄ (0.47) y baja concentración en la relación diasteranos/ esteranos C₂₇ (0.34); alta concentración de terpanos tricíclicos C₂₂/C₂₁ (igual a 0.52) y baja concentración de terpanos tricíclicos C₂₄/C₂₃ (igual a 0.63); bajas concentraciones relativas de terpanos tricíclicos C₂₆/C₂₅ (igual a 1.20) y altas concentraciones relativas de Hopano C₃₁R/C₃₀ (igual a 0.17); altos contenidos de esteranos monoaromáticos C₂₉ (24.05% C29 MAS).

14. Se estableció que el crudo de la muestra de ocluidos Capella L-18 se asocia con una roca fuente marina de edad Mesozoica; de acuerdo con la abundancia relativa en el índice de dinosteroides triaromáticos (igual a 0.39), que se restringe al intervalo de tiempo Cretacico Inferior a Cretacico Superior de acuerdo al índice de oleanano (igual a 0.04).

15. Se identificò que las Cuencas Llanos Orientales (zona sur) y Yarí-Caguán presentan niveles de biodegradación severa con rangos que varían entre 6-7 y 5-8, respectivamente (de acuerdo con la escala propuesta por Wenger *et al.*, 2002 y modificada por Peter *et al.*, 2007). Mientras, las muestras de crudo analizadas en las Cuencas de Putumayo y VSM evidencian niveles de biodegradación inferiores a 1, de acuerdo con la relación Nor-25hopano (0.00 y 3.46%), el índice Hopano C₃₅ (6.05 y 10.65%) y demás parámetros mencionados en el capitulo de interpretación de resultados.

16. Se estableció la presencia de dos pulsos en la carga del reservorio de las Cuencas Yarí-Caguán y Llanos Orientales, con base en la serie de esteranos observada en la fracción saturada, específicamente en el ion m/z 217. Los dos pulsos se identificaron de acuerdo con la presencia conjunta de diasteranos e isomeros $\alpha\alpha\alpha 20R$ y $\alpha\beta\beta 20R$ en los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} . Los diasteranos aparecen proporcionalmente con la remoción y reconfiguración estereoquímica de los esteranos; luego su presencia, muestra la existencia de un pulso más antiguo. Mientras, la presencia de isómeros de menor configuración estereoquímica $\alpha\alpha 20R$ y $\alpha\beta\beta 20R$ en la serie de esteranos, indican la presencia de un segundo pulso. De igual forma, en las Cuencas VSM y Putumayo se evidencia claramente la presencia de dos pulsos en la carga del reservorio, debido a que la serie de esteranos no muestra alteración a causa de biodegradación en dichas cuencas.

17. Se evidenció la existencia de la mezcla de crudos en la carga del reservorio de las Cuencas Yarí-Caguán y Llanos orientales (zona Sur), de acuerdo con el predominio de la serie de terpanos tricíclicos desmetilados observados en la fracción saturada, específicamente en el ion m/z 177. Se identificó y evidencio un primer pulso en la serie de terpanos tricíclicos desmetilados (ion m/z177). Mientras el segundo pulso, fue identificado en la serie de hopanos extendidos (ion m/z 191), de acuerdo con el nivel de resistencia que presentan los terpanos tricíclicos a la biodegradación.

18. Se estableció que la mezcla de crudos observada en el reservorio de la zona norte de la Serranía de la Macarena (JAZ-022, IF-077 y CUB-02P), perteneciente a la Cuenca Yarí-Caguán y la mezcla de crudos presente en los reservorios de las Cuencas: Llanos Orientales (sector sur), Putumayo y VSM; poseen un mayor grado de madurez termal (relación TAS/ (MAS+TAS) varía entre 0.72 y 0.95), con respecto a la mezcla de crudos que conforma el reservorio en las zonas: San

Vicente del Caguán, Sur de la Serranía de la Macarena y zona sur límite con Putumayo (relación TAS/(MAS+TAS) varía entre 0.37 a 0.60). Las facies orgánicas responsables de la generación de estos crudos podrían presentar una parentalidad en el kerógeno, de acuerdo con la aromatización de los esteroides monoaromaticos (MAS). Esto se deberia principalmente a la existencia de facies orgánicas equivalentes, en los sistemas petrolíferos de las Cuencas Yarí-Caguán, Putumayo, VSM y Llanos Orientales.

19. Se estableció que las muestras de la zonas: San Vicente del Caguán, Sur de la Serranía de la Macarena (LA-214D, LA-215 y LA -218) y zona sur en límites con Putumayo, pertenecientes a la Cuenca Yarí-Caguán; presentan una mezcla de crudos en la carga del reservorio de la cuenca, cuyo grado de madurez termal es inferior (relación TAS/(MAS+TAS) varía entre 0.37 a 0.60) con respecto a lo observado en la zona norte de la Serranía de la Macarena (JAZ-022, IF-077 y CUB-02P) de la Cuenca Yarí-Caguán y las cuencas aledañas.

La tendencia observada en estas muestras a partir de la relación TAS/ (MAS+TAS) corrobora la presencia de un segundo pulso en la cuenca Yarí-Caguán. Las facie(s) orgánica(s) responsable(s) de la generación del segundo pulso se encuentra(n) restringida(s) en las zonas de San Vicente del Caguán, zona sur de la Serranía de la Macarena y la zona sur en límites con Putumayo. Este pulso podría atribuirse a facies orgánicas de la Formación Macarena Superior (edad Coniaciano-Campaniano), la cual funciona como roca fuente en el sector de la Uribe y cuya cocina de generación fue identificada a partir de análisis geoquímicos convencionales por Reyes *et al.*, 1997. Siendo la Serranía de la Macarena y el Paleoalto de Florencia, las barreras que restringen e impiden el proceso de migración de dicho pulso hacia las zonas aledañas.

20. Con base en el parámetro TAS / (MAS+TAS) y el índice de metilfenantrenos con reflectancia de vitrinita calculada (Rc), se establece que la roca fuente responsable de la generación de los crudos presentes en las Cuencas Yarí-Caguán (muestras roca con impregnación y rezumaderos activos), Putumayo y Valle Superior del Magdalena, se encontraba en pico de expulsión (0,65-0,9 Ro%), de acuerdo con las muestras analizadas en cada cuenca. Mientras, las muestras de las Cuencas Llanos Orientales y Yarí-Caguán (muestras de pozo), se asocian con una roca fuente en final de ventana de generación (0.9-1.1Ro%).

21. Se estableció que los hidrocarburos presentes en la Cuenca Yarí-Caguán y las Cuencas Llanos Orientales, VSM y Putumayo, provienen predominantemente de una roca fuente carbonática, cuyo ambiente de depositación varía entre plataforma marina anoxica (Cuencas Llanos Orientales y Yarí-Caguán) y plataforma marina subóxica (Valle Superior del Magdalena en el sector de los pozos Tempranillo Norte-1 y Tenay-11). En la Cuenca Putumayo, en el sector de los pozos Mansoya-1 y Quilili-3, los crudos se asocian con una roca fuente con mayor influencia siliciclástica. Los parámetros usados para establecer el ambiente de depositación y el tipo de roca fuente se encuentran en detalle en la tabla 24.

22. Se estableció que la mezcla de crudos presente en los reservorios de la Cuenca Yarí-Caguán y las Cuencas Llanos Orientales, VSM y Putumayo, se asocian con una roca fuente marina de edad Mesozoica; de acuerdo con la abundancia relativa en el índice de dinosteroides triaromáticos (0.39 y 0.53), que se restringe al intervalo de tiempo Cretacico Inferior a Cretacico Superior para los valores del índice índice de oleanano que varían entre 0.0 y 0.2; indicando kerógenos de ambiente marino en plataforma distal, sin aparente influencia continental. En la Cuenca Llanos Orientales (sector sur) los valores del índice de oleanano iguales o superiores a 0.2, se encuentran dentro del límite de edad entre

Cretácico Superior y Cenozoico (Moldowan *et al.*, 1994), por tanto, se recomienda realizar análisis de geoquímica de alta resolución para definir de forma confiable el rango de edad de la roca fuente en las muestras que presenten estos resultados.

Tabla 24. Resumen de los parámetros usados en las correlaciones crudo-crudo entre la Cuenca Yari-Caguan y las cuencas aledañas, para determinar tipo y ambiente de depositacion de la roca fuente.

Relación Homohopanos H ₃₅ /H ₃₄	Diasteranos/ Esteranos C ₂₇	Terpanos tricíclicos C22/C21	Terpanos tricíclicos C24/C23	Terpanos tricíclicos C ₂₆ /C ₂₅	Hopanos C ₃₁ R/C ₃₀	% C27 MAS	% C ₂₉ MAS	Ambiente de depositacion de la roca fuente	Tipo de roca fuente
varía entre 1.02 y 1.87 varían entre 0.52 y 0.65 varían entre 0.73 y 0.78	varía entre 0.36 y 4.31 varía entre 0.85 y 1.0 varía entre 1.26 y 2.0	Altas concentacion relativas superiores a 0.25	Bajas concentracion relativas inferiores a 0.8	Bajas concentracion relativas inferiores a 1.2	Altas concentracion relativas superiores a 0.15	Altos contenidos (varia entre 33.40% y 47.93 %)	Bajos contenidos (varia entre 13.11% y 27.35%)	Plataforma marina anoxica Plataforma marina subóxica Influencia siliciclástica	Marina Carbonatica

BIBLIOGRAFÍA

Anders, D. Geochemical exploration methods, en Merrill, R. Source and migration processes and evaluation techniques, Tulsa, *AAPG* (1991), p. 89-95.

Aquino Neto, F., Trendel, J., Restle, A., Connan, J., Albrecht, P. and Ourisson, G. Ocurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Bjoroy., M., Albrecht, C., Cornford., et al., eds.), Jhon Wiley & Sons, New York (1983), p. 659-676.

Arango, F., Restrepo, A., Y Blandón, A. Application of image analysis to the palinofacies of coal and associated shale, *TSOP*, twenty-first annual meeting, Sydney Australia (2004), p. 18-21.

Assenheim, H. Introdution to electron spin resonance, Plenum Press Corporation, United States of America, New York, 1966.

Behar, F., Vandenbroucke, M.y Tang, Marquis F. and Espitalie, J. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation, *Organic Geochemistry*, **V**.26, Nº26 (1997), p. 321-339.

Bennett, B., Stephen, L. Biodegradation scales: Applications and limitations, *Organic Geochemistry*, **V** 39 (2008), p.1222-1228.

Clark, J. and Philp, R. Geochemical characterization of evaporate and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in Black Greek Basin, Alberta. Canadian Petroleum Geologists Butellin, **V** 37 (1989), p. 401-416.

Cooper, M., Addison, F., Alvarez, R., Coral, M., Graham, R., Hayward, A., Howe, S., Martinez, J., Naar, J., Peñas, R., Pulham, J., and Toborda, A. Basin Development and Tectonic History of the Llanos Basin, Eastern Cordillera, and Middle Magdalena Valley, Colombia, *AAAPG Bulletin*, **V**.79, N^o10 (October 1995), p. 1421-1443.

Dahl, J., Moldowan, J., Summons, R., McCAFFREY, M., Lipton, P., Watt, D., Hope, J.Extended 3β-alkylsteranes and 3-alkyl triaromatic steroids in crude oils and rock extracts, *Geochemical et Cosmochimica Acta*, **V** 59 N°18 (1995), p.3717-3729.

Del Río, J., Martín, F., Gónzalez, F., Verdejo, T. Chemical structural investigation of asphaltenes and kerógenos bypyrolisis-methylation, *Organic Geochemistry*, **V**23. N°11/12, p. 1009-1022.

Desando, M., Lahajnar, G., Ripmeester, J., Zupancic, I. Thelow temperature oxidation of Athabasca oil sand asphaltene observed from13 C, 19 F, and pulsed field gradient spin-echo proton N.M.R spectra, *FUEL*, **V** 78 (1999), p.31-45.

Desando, M., Ripmeester, J. Chemical derivatization of Athabasca oil sand asphaltene for analysis of hydroxyl and carboxyl groups via nuclear magnetic resonance spectroscopy, *FUEL*, **V** 81 (2002), p.1305-1319.

Dzou, L., Holba, A., Ramón, J., Moldowan, J., Zinniker, D. Application of new diterpane biomarkers to source, biodegradation and mixing effects on Central Llanos Basinoils, Colombia, *Organic Geochemistry*, **V** 30 (1999), p. 515-534.

Espitalié, J. and Bordenave, M. Rock-eval pyrolysis en Bordenave, M. Applied geochemistry, *Editions Technip*, París (1993), p. 237-261.

Espitalié, J., Madec, M., Tissot, B., Mennin, J. and Leplat, P.Source rock characterization methos for petroleum exploration, OTC 2935, Ninth Annual Conference of Marine Technology, Houston (1977).

Espitalié, J. and Marquis, F. La pirolyseroc-eval et ses aplications, deuxié mepartie: Revue de l'institute du Petrole, Vol 40 (1985), p. 755-784.

Galvis, J. y Pinto, H. Algunas observaciones acerca de la geología del Sudoeste del Caquetá, Ciencias de la Tierra, **V** 23 (1999), p. 347-358.

García, M., Ortiz, J. Técnicas analíticas: Identificación de familias de compuestos, Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular, E.T.S.I. de Minas de Madrid, 2010. Geotec Ltda. Informe geológico preliminar de Caquetá, *Ecopetrol*, Bogotá D.C. (1972).

Gonçalves, F., Mora, C., Córdoba, F., Kairuz, E. y Giraldo, B. Petroleum generation and migration in the Putumayo Basin, Colombia: insights from an organic geochemistry and basin modeling study in the foothills, *Marine and Petroleum Geology*, **V** 19 (2002), p.711-725.

Harris, A. Conodont color alteration, an organo-mineral metamorphic index, and its application to Appalachian basin geology, en Scholle, P. and Schluger, P. Aspects of diagenesis, Tulsa, Society of economic paleontologists and mineralogists, *SEPM*, Special Publication N°26 (1979), p.3-16.

Hein, F. Heavy oil and oil (Tar) sands in North America: An overview &summary of contributions, *Natural Resources Research*, V 15 N°2 (2006), p. 67-84.
Hoffmann, C. and Strausz, O. Bitumen accumulation in Grosmont Platform Complex, Upper Devonian, Alberta, Canada. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, V 70 (1986), p.1113-1128.

Holditch, S. The increasing role of unconventional reservoirs in the future of oil and gas business, *Journal of Petroleum Technology*, **V** 55 N°11 (2003), p. 34-37.

Jarvie, D. Total organic carbon (TOC) analysis, en Merrill, R. Source and migration processes and evaluation techniques, Tulsa, *AAPG* (1991), p.113-118.

Jayaraj, C., Amarjeet, S., Gurpreet, S., Agadi, K., Babu, R., Mukesh, C., Surendra, K., Akhiñesh, K. Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry, *Fuel*, **V** 75. N°8 (1996), p. 999-1008.

Lafargue, E., Espitalié, J., Marquis, F. and Pillot, D.Rock-eval 6 applications in hydrocarbon exploration. Production and in soil contamination studies, Oil & Gas Science and Technology, Revue de l'Institut Français du Pétrole V 53 N°4 (1998), p.421-437.

Liao, Z., Geng, A., Graciaa, A., Creux, P., Chrostowska, A., Zhang, Y. Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two Venezuelan oils, *Organic Geochemistry*, **V 37** (2006), p.291-303.

Liao, Z., Graciaa, A., Geng, A., Chrostowska, A., Creux, P. A new lowinterferencecharacterizationmethodforhydrocarbonsoccludedinsideasphaltenestruc tures, *Applied Geochemistry*, N1 (2006), p.833-838.

Lin, L., Michael, G., Kovachev, G., *et al.* Biodegradation of tar-sands bitumens from the Ardmore and Anadarko basins, Carter County, Oklahoma. *Organic Geocheemistry*, **V** 14 (1989), p. 511-523.

López, C. Evaluación Geoquímica, Sección Geológica Formación Chopaque Quebradas: San Antonio-Vara Santa-Carretera a San Luis de Gaceno-Rio

Leguapa y la Colorada. Piedemonte Llanero, Cordillera Oriental. *Grupo Geoquímica-ICP* (1998).

Marcano, N., Larter, S., Mayer, B. The impact of severe biodegradation on the molecular and stable (C, H, N, S) isotopic compositions of oils in the Alberta Basin, Canada, *Organic Geochemistry*, **V** 59 (2013), p.114-132.

McCarthy, K., Rojas, K., Niemann, M., Palmowski, D., and Stankiewicz, A. The basic geochemistry of oil for the evaluation of source rocks, Oilfield Review, V23 N°2 (2011), p.36-47.

Miknis, F., Sullivan, M.,Bartuska, V.J., y Maciel, G.E. Cross-polarization magic angle spinning ¹³C NMR spectra of coals of varying rank, *Organic Geochemistry*, V.3(1981),, p. 19-28.

Moldowan, J., Seifert, W., and Gallegos, E.: Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks, The American Association of Petroleum Geologists, **V69** N°8(1985), p. 1255-1268.

Muhammad, A. The molecular composition and geochemical applications of asphaltenes, *School of Civil Engineering & Geosciences*, *Newcastle University, UK*, Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Science, October 2009, p. 199.

Noble, R. Geochemical techniques in relation to organic matter, en MerrII, R. Source and migration processes and evaluation techniques, *AAPG*, 1991, p. 97-102.

Ortiz, J., García, M., Rodríguez, J. Biomarcadores y su Utilidad en la evaluación de la biodegradación del petróleo. *E.T.S.I. de Minas de Madrid*. E.T.S.I. de Minas de Oviedo, 2010.

Palmera, T Estudio de la maduración termal de kerógenos tipo II y III mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y reflectancia de vitrinita (Ro), en Formaciones del Cretácico Superior y del Paleógeno en la Cordillera Oriental de Colombia. Trabajo de grado Geologa. Bucaramanga. *Universidad Industrial de Santander.* Facultad de Fissico-Químicas. Escuela de Geología, 2011. p.162.

Pengfei, Y., Guangdi, L., Yingqi, L., Chenglin, L., and Wenping, L. Evaluation of oil sands resources-A case study en the Athabasca oil sands, NE Alberta, Canada, Pet. Sci, **V 10**(2013), p 30-37.

Peters, K. Guiedelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis, AAPG, Bulletin 70 N°3 (1986), P.318-329.

Peters, K. and Cassa, M. Applied source rock geochemistry, en Magoon, L. and Dow, W. The petroleum system -From source to trap, Tulsa, *The American Association of Petroleum Geologists*, AAPG Memoir 60 (1994), p. 93-120.

Peters, K, and Fowler, M. Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management, *Organic Geochemistry*, V 3 N°1 (2002), p.5-36.

Peters, K., Moldowan, J., McCaffrey, M., Fago, F. Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insightsfrom molecular mechanics, *Organic Geochemistry*, **V 24** N° 8/9 (1996), p 765-783.

Peters, K., Walters, C., Moldowan, J. The biomarker guide: Biomarkers and isotope in the environment and human history, Volume 1, *Cambridge University Press*, USA (2007) 490.

Peters, K., Walters, C., Moldowan, J. Thebiomarker guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history, Volume 2, *Cambridge University Press*, USA (2007).

Philp, R. Fossil fuel biomarkers, *Elsevier*, New York, USA (1985) 294.

Pieri, N., Jacquot, F., Mille, G., Planche, J and Kister, J. GC-MS identification of biomarkers in road asphalts and in their parent crude oils. Relationships between crude oil maturity and asphalt reactivity towards weathering, *Organic Geochemistry*, **V 25** N° ½ (1996), p. 51-58.

Poveda, J. Average Molecular Parameters of Heavy Petroleum Fractions by NMR Spectroscopy, *Journal Of Petroleum Science And Engineering*, V N° 84-85 fasc.1 (2012), p.1–7.

Ramírez, J., Pelayo, Y., Rangel, A. Evaluación geoquímica de la cuenca Yarí-Caguán y área aledañas: Correlaciones Regionales Crudo-Crudo y Crudo-Roca y evaluación geoquímica regional, *Informe técnico presentado a ECOPETROL contrato MA0014798* (2013).

Ramón J. Oil Geochemistry of the Putumayo Basin, *CT&F-Ciencias, Tecnología y Futuro*, **V1** N°2 (1996), p.25-34.

Rangel, A., Díaz, D., Gonçalves, F., Grosso, J. Evaluación geoquímica preliminar de crudos pesados en las cuencas Llanos, Yarí-Caguán, Putumayo y VMM, *Informe ICP División de Exploración y Producción* (2001).

Rangel, A., Passos, S. Caracterización de hidrocarburos y ocurrencia de crudos pesados en el sur de la Cuenca Llanos Orientales y Yarí-Caguán, *Informe final ECP- ICP -346* (2003).

Requejo, A., Hollywood, J. and Halpern, H.Recognition and source correlation of migrated hydrocarbons in Upper Jurassic Hareelv Formation, Jameson Land, East Greenland. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **V** 73 (1989), p.1065-1088.

Restrepo, A., Blandón, A., Arango, A. Estudio de fluorescencia de mantos de carbón de la Cuenca de Amagá, usando el índice G/R, análisis de imagen y pirolisis rock eval, Boletín de Ciencias de la Tierra, V 18 (2006), p. 17-28.

Revista Colombia Energía, Crudos pesados, la gran apuesta del sector, Colombia Energía. Bogotá D.C. Enero 2013, V 2, ISSN 2322-794X.

Reyes, A., Olaya, D., Arango F., Munar, F., Gómez, P., Giraldo, B., Rangel, A., Mora, C., Sarmiento, L., Pérez, H., Buchelli, F., Cerón, J., Rueda, M., Zegarra, M., Galindo, M., Díaz, O., Parra, C., y Gómez M. Evaluación regional de la cuenca Yarí-Caguán, *Informe ICP* (1997).

Robert, P. The optical evolution of kerogen and geotermal histories applied to oil and gas exploration. In Durand, B. (Ed)Kerogen, insoluble organic matter from sedimentary rocks; *Editions Technip Paris*, 1980, p. 385-414.

Rubio, R. Relaciones estratigráficas de la Cuenca Yarí-Caguán y cuencas adyacentes, *Informe ICP* (2002).

Sandstrom, M. and Philp, R. Biological marker analysis and stable carbon isotopic composition of oil seeps from Tonga, Chemical Geology, **V** 43 (1984), p. 167-180.

Sarmiento, L., Rangel, A. Petroleum systems of the Upper Magdalena Valley, Colombia, *Marine and Petroleum Geology*, **V 21** (2004), p.373-391.

Senftle, J. and Landis, C. Vitrinite reflectance as a tool to assess thermal maturity, en Merril, R. Source and migration processes and evaluation techniques, Tulsa, *AAPG*, 1991, p.119-125.

Shuqing, Z., Haiping, H. and Yuming, L. Biodegradation and origin of oil sands in the Western Canada Sedimentary Basin, *Pet. Sci*, **V 5** (2008), p.87-94.

Silva, T., Azevedo, D., Rangel, M., Fontes, R., Aquino, F. Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes, *Organic Geochemistry*, **V 39** (2008), p.1249-1257.

Slichter, P. Principles of magnetic resonance, Editor Harper's, Physics series, United States of America, New York, 1963.

Staplin, F. Sedimentary organic matter, organic metamorphism, and oil and gas occurrence, *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, V17 N°1 (1969), p. 47-66.

Taylor, G., Teichmuller, M., Diessel, C.,Littke, R. y Robert, P. Organic Petrology, *Gebruder Borntraeger*, Berlin, Germany, 1998.

Tegelaar, E., Total Scientific and Technical Center, Chèvreuse, R., Zaugg, P. and Hegre, J., and Rangel, A. Petroleum systems of the Foothills of the Southern

Llanos and Putumayo Basins, *SPE 20000, VI Congreso Colombiano de Petróleo*, Bogotá (1995), p.99-106.

Tyson, R. Automated transmitted light kerogen typing by image analysis: General aspects and program description. In proceeding of the international symposium on organic petrology, *Zeist*, **V 45** (1990), p.139-149.

UPTC: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia Cartografía geológica de 51267.45 Km² en la Cuenca Caguán-Putumayo, a partir de sensores remotos a escala a.100.000 y 739 Km2 con control de campo a escala 1:50.000 en las planchas IGAC 413 y 414, Departamentos de Meta, Caquetá, Putumayo, 2009.

Waples, D. Geochemistry in Petroleum Exploration. *Brown and Ruth Laboratories*, INC. Denver, Colorado, 1985.

Wenger, L., Davis, C. and Isaksen, G. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, **V** 5 (2002), p. 375-383.

ANEXOS

ANEXO A. Escala de biodegradación de biomarcadores propuesta por wenger et al. 2002 y modificada por peters *et al.,* 2007.

Wenger <i>et al.</i> , (2002) ESCALA DE		в	м	Α	SEVERA					
BIODEGRADACIÓN PARA BIOMARCADORES	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
n-alcanos				-						
Alquilciclohexanos										
Isoprenoides						•				
C14 -C16 Terpanos Bicídicos						-	?			
Hopanos (25-Norhopanos formados)					1			-		
Esteranos						• • • • • •		-		
25-Norhopanos o hopanos										
Diasteranos										
C26 -C29 Esteranos aromáticos										
Porfirinas										
Metilo y dimetilnaftaleno										
Trimetilnaftaleno										
Metilfenantreno										
Tretrametilnaftaleno				1						
Dimetilfenantreno										
Metilbifenilos								\rightarrow		
Etilfenantreno										<u> </u>
Etil y trimetilbifenilos									?	

Fuente: Modificado de Wenger et al., 2002 y Peters et al., 2007.



ANEXO B. Whole oil de las muestras analizadas en la zona norte- límites con la serranía dela macarena, cuenca yarí caguán.



Muestra LA-214D









Muestra JAZ-022



Muestra IF-077



Muestra CUB-02P



ANEXO C. Whole oil de las muestras analizadas en la zona de San Vicente del Caguán, Cuenca Yarí Caguán.



Muestra JR-171A





Muestra JR-174



Muestra JR-222A



Muestra BLL-05



Muestra BLL-012



ANEXO D. Whole oil de las muestras analizadas en la zona sur-límites con Putumayo, Cuenca Yarí Caguán.



Muestra JVB-012

Muestra JVB-032



Muestra COM-B08





ANEXO E. Whole oil de las muestras analizadas en la zona de San José del Guaviare, Cuenca Yarí Caguán.

