

Caracterización y clasificación a partir de técnicas físicas, químicas y geoquímicas de los tipos de asphaltita (Bitumen solido) hospedadas en las rocas cretácicas y cenozoicas presentes en la vereda la Tigra del municipio de Rionegro, Santander.

Martin Andrés León Caffroni, María Daniela Traslaviña Bueno

Trabajo de Grado para Optar el título de Geólogo

Director

Mario García González

Geólogo PhD

Codirector

Fernando Díaz Ariza

Geólogo

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Geología

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A Dios por guiarme y acompañarme en cada paso,

A mi Papá que desde el cielo sé que está muy orgulloso mí,

A mi mamá por su amor y apoyo,

A mi compañero de tesis y amigo Martin,

por culminar este como todos los proyectos que hemos realizado juntos exitosamente,

A Andrés Rojas por escucharme y ayudarme de manera incondicional.

A mis amigos de toda la carrera con los cuales viví experiencias únicas,

que hoy guardo como lindos recuerdos en mi corazón.

María Daniela Traslaviña Bueno

Dedicatoria

A mi madre por su inagotable amor, comprensión y esfuerzo,

A mi padre que, con su ejemplo, su guianza y su paciencia es una inspiración,

A mis hermanos Kevin y Sebastián, por su apoyo constante y ser mi motivación,

A mis amigos y compañeros por todos los momentos y experiencias que marcaron esta etapa,

A mis profesores de la Escuela de Geología, respeto y admiración inmensa por sus enseñanzas.

Martin Andrés.

Agradecimientos

A nuestro profesor y director de tesis Mario García González por su apoyo y total disponibilidad a lo largo del desarrollo de este proyecto.

A nuestro codirector Fernando Díaz Ariza, por su acompañamiento y aportes en el desarrollo de este trabajo.

A la Corporación Autónoma Regional Para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga CDMB, por permitirnos participar en el convenio de apoyo interinstitucional para la realización de prácticas empresariales.

Al señor Gabriel y su esposa por su hospitalidad en la Mina El Eden durante la fase de campo, al igual por guiarnos y compartir con nosotros todos sus conocimientos de la zona.

Agradecemos al Laboratorio de Geología del Carbón de la Universidad Industrial de Santander, sede Guatiguará.

Al profesor Pedro Delvasto de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de Materiales por su apoyo y colaboración en la práctica del estudio de análisis CHN.

Agradecemos a la Escuela de Ingeniería Civil, la cual nos permitió trabajar en el Laboratorio de Caracterización de Materiales de Construcción para realizar el estudio del punto de ablandamiento.

Agradecemos a la Escuela de Química, por facilitarnos el espacio y proveernos el reactivo necesario para el estudio de Solubilidad

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	18
1. Objetivos.....	20
1.1 Objetivo General.....	20
1.2 Objetivos Específicos.....	20
2. Localización.....	21
2.1 Localización geográfica	21
2.2 Localización fisiográfica	22
3. Marco geológico	23
3.1 Marco geológico regional.....	23
3.2 Marco geológico local.....	28
3.2.1 Formaciones Cretácicas.	31
3.2.2 Formaciones Cenozoicas.....	33
3.2.3 Geología estructural local.	35
4. Marco teórico	38
4.1 Definición y clasificación.....	39
4.2 Génesis	43
4.3 Propiedades físicas.....	45
4.4 Propiedades químicas.....	48
4.5 Caracterización geoquímica	49

4.6 Uso de la asfaltita.....	51
5. Metodología	52
5.1 Fase de revisión bibliográfica.....	52
5.2 Fase de campo	53
5.3 Fase de laboratorio	66
5.3.1 Propiedades físicas.....	66
5.3.2 Propiedades químicas.	69
5.3.3 Geoquímica.	71
6. Resultados.....	74
7. Conclusiones	81
8. Recomendaciones.....	82
Referencias citadas	83

Lista de Tablas

Tabla 1 Clasificación de los bitúmenes de aceite sólido natural	42
Tabla 2 Reflectancia, intensidad de fluorescencia y microsolubilidad de los bitúmenes sólidos. 45	
Tabla 3 Punto de ablandamiento de asfaltos y asfaltitas.....	46
Tabla 4 Densidad para los migrabitúmenes.	47
Tabla 5 Contenido de materia volátil (daf) de los migrabitúmenes	48
Tabla 6 Análisis elemental de migrabitúmenes.....	49
Tabla 7 Interpretación de la riqueza orgánica basada en el TOC	49
Tabla 8 Valores de reflectancia de vitrinita y generación de hidrocarburos.....	50
Tabla 9 Información estructural y estratigráfica tomada en campo	64
Tabla 10 Resultado de solubilidad.....	75
Tabla 11 Resultados obtenidos del estudio de densidad	75
Tabla 12 Resultado de solubilidad.....	75
Tabla 13 Resultados obtenidos del estudio de densidad	77
Tabla 14 Resultados del análisis CHNS	78
Tabla 15 Resultados del análisis de Carbono Orgánico Total (TOC) y azufre total (TS)	79
Tabla 16 Resultados obtenidos del análisis de Reflectancia de Vitrinita	80
Tabla 17 Estudios totales realizados a las muestras	80

Lista de Figuras

<i>Figura 1.</i> Localización geográfica de la zona de estudio. Tomado y modificado del IGAC (2001).	21
<i>Figura 2.</i> Regiones fisiográficas del Departamento de Santander. Tomado y modificado de Royero & Clavijo (2001).....	23
<i>Figura 3.</i> Diagrama estratigráfico regional de Wheeler de CO, VMM, CLLO y las cuencas vecinas. Tomado de Sarmiento (2011) y modificado por los autores.	26
<i>Figura 4.</i> Mapas de volumen de hidrocarburos expulsados por unidad de área de la roca fuente del turoniano-coniaciano (Fm La Luna y equivalentes laterales) durante tres intervalos de tiempo. Tomado y modificado de Sarmiento (2011).	26
<i>Figura 5.</i> Sección transversal regional de la CO y VMM con los dominios estructurales del CO y los intervalos de madurez de la roca fuente del turoniano-coniaciano (Fm. La Luna y sus equivalentes laterales). Tomado de Sarmiento (2011).....	27
<i>Figura 6.</i> Mapa Geológico modificado de la Plancha 97 Cáchira mostrando los puntos de muestreos de la zona de estudio delimitada.	28
<i>Figura 7.</i> Columna estratigrafica representativa de la zona de estudio. Tomado de la ANH (2010)	30
<i>Figura 8.</i> Corte geológico generalizado de la zona de estudio, donde se aprecian las estructuras principales que juegan un papel importante en el desarrollo de los cuerpos de asphaltita. Tomado de Arias & Vargas (1978).....	36
<i>Figura 9.</i> Diagrama de rosas de datos estructurales de la zona de estudio. 1: Plano de falla; 2: familia de diaclasas 1; 3: familia de diaclasas 2; Venas de asphaltita. Modelado en el software Stereonet 10.2.9.	38

<i>Figura 10.</i> Clasificación de bitúmenes sólidos natural basados en la solubilidad, fusibilidad y H/C, tomado de (Quick, 1998).....	40
<i>Figura 11.</i> Clasificación de bitúmenes y carbones naturales de Hunt, tomado de (Quick, 1998).	41
<i>Figura 12.</i> Clasificación según Landis y Castaño (1995).....	43
<i>Figura 13.</i> Esquema que muestra los procesos de generación de los bitúmenes sólidos y pirobitúmenes. Tomado de Mastalerz, Drobnia, & Stankiewicz (2018)	44
<i>Figura 14.</i> Diagrama de flujo de las etapas de la metodología aplicada en esta investigación. ..	52
<i>Figura 15.</i> Formación La Luna.	54
<i>Figura 16.</i> Formación Lisama.	55
<i>Figura 17.</i> Formación Esmeraldas.	56
<i>Figura 18.</i> Formación La Luna en contacto con la Formación Lisama.	56
<i>Figura 19.</i> Rezumadero de hidrocarburo ubicado en la Formación Esmeraldas.	58
<i>Figura 20.</i> Cuerpo de asphaltita hospedado en la Formación La Luna.....	59
<i>Figura 21.</i> Veta de asphaltita en la Formación Umir.	60
<i>Figura 22.</i> Cuerpo de asphaltita de gran magnitud hospedado en la Formación Esmeraldas.	60
<i>Figura 23.</i> Cuerpo de asphaltita relleno de una fractura en la Formación Esmeraldas.	61
<i>Figura 24.</i> Cuerpo de asphaltita ubicado en la Formación La Luna.	62
<i>Figura 25.</i> Muestras de mano de asphaltita recolectadas en campo.	63
<i>Figura 26.</i> Mapa geológico de la zona de estudio. Tomado y modificado de la Plancha 97 Cachira.	65
<i>Figura 27.</i> Procedimiento para determinar el punto de ablandamiento mediante el método de “Anillo y bola”.	67

<i>Figura 28.</i> Procedimiento para determinar la densidad por el método de la probeta.....	69
<i>Figura 29.</i> Procedimiento para el Análisis elemental CHN.	70
<i>Figura 30.</i> (A): Mortero de Ágata Fritsch Pulverisette 2, 30 (B): Balanza para pesar, se pesa 0,1g de cada muestra, 30 (C): muestras pesadas dentro de los crisoles, 30 (D): Determinador de Sulfuro y Carbono LECO SC-144DR, 30 (F): blancos de carbonato de calcio y carbón con los que se calibra el instrumento, 30 (E): Software controlador del instrumento mostrando valores analizados.	72
<i>Figura 31.</i> Maceral de vitrinita observado en el microscopio triocular Imager Z2-Carl Zeiss, en el Laboratorio de Geoquímica del Petróleos del Parque Tecnológico Guatiguara UIS.	73
<i>Figura 32.</i> Mortero de Ágata Fritsch Pulverisette 2, 32 (B): Las muestras luego de ser pulverizadas, son depositadas en recipientes de goma donde son preparadas con la mezcla de resina y el endurecedor, 32 (C): Endurecedor (envase pequeño) y Resina (envase grande), 32 (D): Se prepara la mezcla sobre la balanza con 50 g de resina y 7 g de endurecedor, 32 (F): la mezcla se adiciona a las muestras y se revuelven muy bien con el fin de eliminar las burbujas; y se etiquetan para su identificación, 32 (E): Pulidora Phoneix Beta Buehler, 40 (H): las muestras después de dejarse secar se convierten en un “plot” de resina con material particulado (muestras) embebido, que es pulido en varias sesiones, 32 (G): luego de pulidas las muestras son analizadas con el microscopio triocular Imager Z2-Carl Zeiss y un fotómetro, bajo el método de inmersión del objetivo en aceite.	74
<i>Figura 33.</i> Diagrama de resultados de densidad.	76
<i>Figura 34.</i> Diagrama de resultados del punto de ablandamiento.	77
<i>Figura 35.</i> Contenido CHNS de la muestra MD-01-06.....	78
<i>Figura 36.</i> Contenido CHNS de la muestra MD-01-09.....	79

<i>Figura 37. Contenido CHNS de la muestra MD-01-12.....</i>	<i>79</i>
--	-----------

Resumen en Español

TITULO: CARACTERIZACIÓN Y CLASIFICACIÓN A PARTIR DE TÉCNICAS FÍSICAS, QUÍMICAS Y GEOQUÍMICAS DE LOS TIPOS DE ASFALTITA (BITUMEN SOLIDO) HOSPEDADAS EN LAS ROCAS CRETÁICAS Y CENOZOICAS PRESENTES EN LA VEREDA LA TIGRA DEL MUNICIPIO DE RIO NEGRO, SANTANDER*

AUTORES: León Caffroni Martin Andrés**, Traslaviña Bueno Maria Daniela**

PALABRAS CLAVE: Bitumen sólido, asfaltita, geoquímica, propiedades físicas, propiedades químicas.

DESCRIPCION:

Con el fin de establecer el tipo de bitumen solido presente en la Vereda La Tigra, en el municipio de Rionegro, Santander fue necesario establecer las características físicas y químicas, que permiten clasificar este tipo de material, así como también su caracterización geoquímica, y la relación que éstas tienen en el ámbito geológico. En algunos casos la presencia de diques de asfaltita están relacionados con la tectónica y la estratigrafía, en el caso de estudio el ambiente tectónico está influenciado por las Fallas Lebrija y La Tigra, que cortan y ponen en contacto formaciones cretácicas y cenozoicas.

En este trabajo se analizaron 5 muestras recolectadas en campo tomadas de la Formación La Luna, Umir y Lisama, del norte de la cuenca Valle Medio del Magdalena (Vereda La Tigra), a las cuales se les realizaron estudios para determinar sus propiedades físicas como solubilidad, densidad y punto de ablandamiento. Además, se realizaron pruebas para determinar las características químicas como contenido de Carbono, Nitrógeno, Oxígeno y Azufre, así también se caracterizó geológicamente la zona basada en estudios geoquímicos tales como Contenido Total de Carbono Orgánico y Reflectancia de Vitrinita, con el fin de determinar qué tipo de asfaltita están presentes en la zona y que condiciones geológicas dan lugar a su formación.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Geología. Directora: PhD. Mario García Gonzalez, Codirector: Fernando Díaz Ariza

Resumen en inglés

TITLE: CHARACTERIZATION AND CLASSIFICATION FROM PHYSICAL, CHEMICAL AND GEOCHEMICAL TECHNIQUES OF THE TYPES OF ASPHALT (SOLID BITUMEN) STAYED IN THE CRETACEUS AND CENOZOIC ROCKS PRESENT IN THE LA TIGRA DISTRICT OF THE MUNICIPALITY OF RIONEGRO, SANTANDER.*

AUTHORS: León Caffroni Martin Andrés**, Traslaviña Bueno Maria Daniela**

KEYWORDS: Solid bitumen, asphaltite, geochemistry, physical properties, chemical properties

DESCRIPTION:

In order to establish the type of solid bitumen present in the Tigra district, in the municipality of Rionegro, Santander, it is necessary to know the physical and chemical characteristics that allow classifying this type of material, as well as the geochemical characteristics and their relationship in the geological field. In some cases the presence of asphaltite bodies are related to the tectonics and stratigraphy, in the case of study the tectonic environment is influenced by the Lebrija and La Tigra, faults, which cut and get the Cretaceous and Cenozoic formations in contact.

In this paper, 5 samples collected in the field taken from the La Luna, Umir and Lisama Formation, from the north of the basin Valle Medio del Magdalena (Vereda La Tigra), were analyzed. The studies were carried out to determine their physical properties as solubility, density and point of softening and chemical characteristics such as Carbon, Nitrogen, Oxygen and Sulfur content, as well as being geologically characterized based on geochemical studies such as Total Organic Carbon Content and Vitrinite Reflectance, in order to determine what type of asphaltites are present in the area and what geological conditions give rise to the formation of these.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Geología. Directora: PhD. Mario García Gonzalez, Codirector: Fernando Díaz Ariza

Introducción

Los bitúmenes solidos son acumulaciones de materia orgánica que contienen una parte solida distinguible que se produce a partir de la generación de petróleo en las rocas fuente mediante diferentes mecanismos como craqueo de líquidos en los yacimientos de gas, desasfaltación y biodegradación. Por lo general se encuentran en las rocas reservorios rellenando poros intergranulares, fracturas y en forma de venas, presentan dimensiones que varían entre menores a 10 micras en los poros y hasta metros en fracturas y venas.

El bitumen solido ha sido estudiado extensamente debido a su ocurrencia y aplicaciones comunes como fabricación de pinturas, combustibles, entre otros, debido a eso muchos términos han sido usados para describir el bitumen sólido, presentando inciertas relaciones entre estos términos, por lo cual muchos autores han planteado diferentes clasificaciones a lo largo del tiempo con el fin de correlacionar parámetros físicos, químicos y geológicos.

En este proyecto se estudiaron las características físicas, químicas y geoquímicas que presentan los bitúmenes sólidos, en este caso los cuerpos de asphaltita presentes en la vereda La Tigra, ubicada en la región norte de la cuenca del Valle Medio del Magdalena en el municipio de Rionegro, Santander, a partir de diferentes estudios que permitieron identificar las propiedades físicas como punto de ablandamiento, densidad, solubilidad y características químicas como el contenido en porcentaje de C, N, H, con el fin de clasificar el tipo de asphaltita presente en la zona, así también se realizaron estudios geoquímicos con los cuales se establecieron parámetros que permitieron el análisis de la madurez termal y condiciones geológicas las cuales permitieron la formación de las asphaltita.

En este trabajo de investigación se pretendió establecer las características y la clasificación los tipos de asphaltita (Bitumen solido) hospedadas en las rocas cretácicas y cenozoicas presentes en la vereda La Tigra ubicado en la región norte de la cuenca del Valle Medio del Magdalena, en el municipio de Rionegro, Santander. Debido a que los estudios geológicos de la zona no suministran información sobre este particular. Por ello ante la pregunta de investigación ¿cómo caracterizar y clasificar los tipos de asphaltita (Bitumen solido) hospedadas en las rocas cretácicas y cenozoicas presentes en la vereda La Tigra ubicado en la región norte de la cuenca del Valle Medio del Magdalena, en el municipio de Rionegro, Santander? Se procedió a partir de técnicas descriptivas de laboratorio y se analizaron diferentes muestras, con el propósito de establecer las características físicas, químicas y geoquímica del bitumen solido presente en la zona.

Este trabajo adquiere relevancia en la medida en que las respuestas que se obtuvieron permitirían aportar información teórica sobre el sitio específico objeto de estudio en lo que respecta a la presencia de asphaltita. De los hallazgos relacionados en este estudio podría derivarse la utilización para explotación industrial de este recurso al constatarse las características y la posterior clasificación de la asphaltita presente en la zona. La población presente en la zona se beneficiaría de las iniciativas de explotación de los recursos, ya que en esta zona hace algunos años se realizaba minería artesanal de este material.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Caracterizar y clasificar a partir de técnicas físicas, químicas y geoquímicas, los tipos de asphaltita (Bitumen solido) hospedadas en las rocas cretácicas y cenozoicas presentes en la vereda La Tigra ubicado en la región norte de la cuenca del Valle Medio del Magdalena, en el municipio de Rionegro, Santander.

1.2 Objetivos Específicos

- Identificar la relación que hay entre los rasgos estructurales y las áreas en las cuales se ha encontrado asphaltita en la vereda La Tigra en la región norte de la cuenca del Valle Medio del Magdalena.
- Determinar las propiedades físicas de la asphaltita presente en la vereda la Tigra en la región norte de la cuenca del Valle Medio del Magdalena.
- Determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre mediante la técnica de Análisis CHN de la asphaltita halladas en la zona de estudio.
- Clasificar los diferentes tipos de asphaltita que se encuentran en la zona de estudio ubicada en la vereda la Tigra en la región norte de la cuenca del Valle Medio del Magdalena.
- Establecer la madurez termal de la asphaltita ubicada en la vereda la Tigra en el municipio de Rionegro departamento de Santander, a partir de la aplicación de la técnica de reflectancia de vitrinita

2. Localización

2.1 Localización geográfica

La zona de estudio se ubica geográficamente en el corregimiento la Tigra, en el municipio de Rio Negro, Departamento Santander, ubicado al nororiente colombiano. La vereda Tigra se encuentra limitado al norte con el municipio de La Esperanza, Norte de Santander, al Sur con el Municipio de Rio Negro y Bucaramanga, al oriente con el Corregimiento de Cuesta Rica, Santander y al Oeste por el municipio de Sabana de Torres y Puerto Wilches. La zona de estudio se encuentra enmarcada en las siguientes coordenadas geográficas:

X1: 1'076.000 Y1: 1'323.000

X2: 1'081.000 Y2: 1'321.500

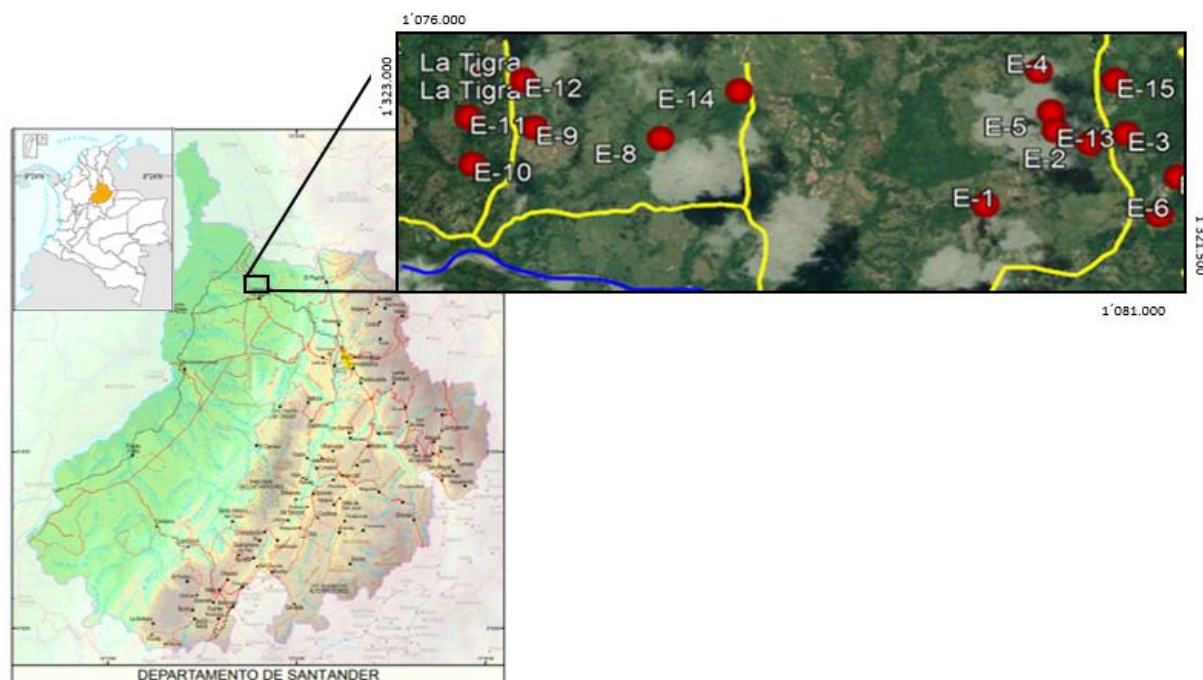


Figura 1. Localización geográfica de la zona de estudio. Tomado y modificado del IGAC (2001).

2.2 Localización fisiográfica

El relieve del departamento de Santander se caracteriza por presentar dos áreas topográficas distintas que corresponde al Valle Medio de Magdalena ubicado en el zona oeste del departamiento y la Cordillera Oriental en la zona este. Por las condiciones de su relieve se puede decir que Santander es uno de los departamentos más montañosos de Colombia, pues se encuentra circunscrito al sistema orogénico denominado cordillera oriental, el cual ocupa gran parte de su territorio (65%) en dirección general suroccidente-nororiente. (Royero & Clavijo, 2001)

Sin embargo en la zona estudiada la fisiografía del terreno se encuentra dominada, no sólo por este sistema montañoso, sino que también se encuentra representada por zonas planas y onduladas, cuyas alturas no sobrepasan los 100 m.s.n.m, asociadas a la topografía suave y sinuosa de la cuenca del Valle Medio del Magdalena caracterizada por zonas de valles aluviotorrenciales que corresponde a las partes más bajas de los principales ríos que desembocan en el Río Magdalena. (Royero & Clavijo, 2001)

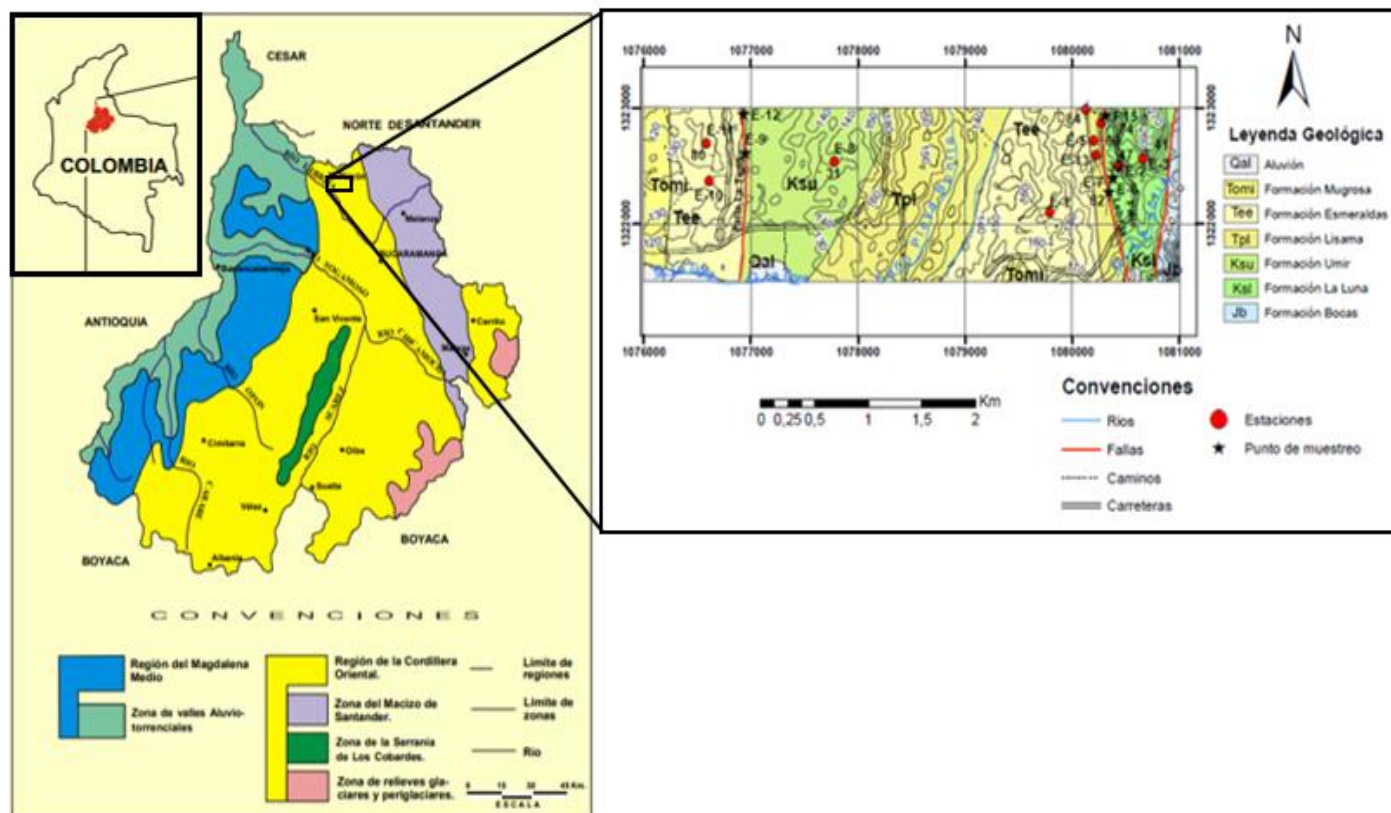


Figura 2. Regiones fisiográficas del Departamento de Santander. Tomado y modificado de Royero & Clavijo (2001).

Marco geológico

2.3 Marco geológico regional

El nororiente colombiano de Los Andes es geológicamente diverso y complejo, y con múltiples variaciones. Se encuentra caracterizado por un basamento proterozoico metamórfico en su gran mayoría, intruido por cuerpos ígneos generados en eventos precámbricos, paleozoicos y jurásicos de diversa composición, pero predominantemente félsicas. Estos se encuentran cubiertos por una variada secuencia sedimentaria de rocas paleozoicas, mesozoicas, terciarias y cuaternarias depositadas sobre los flancos del Macizo de Santander y dentro de sus microcuencas. Estas últimas

formadas por depresiones tectónicas que estuvieron sometidas a una inversión tectónica que causo deformación cortical a partir del periodo cretácico (Royero & Clavijo, 2001 y Ward et al., 1973).

Durante el cretácico se presentó una rápida subsidencia asociada al rifting, el cual ocurrió a lo largo de todo el mesozoico y fue causado por pulsos extensivos litosféricos. Estos pulsos fueron asociados, en un principio, a la ruptura de Pangea y luego acuñados a la extensión back-arc, que género como consecuencia una cuenca regional intracontinental o “*depocentro Neocomiano*” como lo denominó (Mora et al., 2013). Esta cuenca regional estaba cubriendo lo que hoy en día abarca la Cuenca del Valle Medio del Magdalena(CVMM), la Cordillera Oriental(CO) y la Cuenca de los Llanos Orientales(CLLO), (Caballero, Parra, & Bohorquez, 2010 y Sarmiento, 2011).

Esta subsidencia referenciada anteriormente proporcionó en el cretáceo temprano la depositación de potentes secuencias de rocas sedimentarias marinas predominando principalmente lodolitas, calizas y arenitas. Posteriormente la subsidencia termal asociada al post-rifting permitió la acumulación de calizas en el cretáceo inferior y cuarzoarenitas, shales, calizas y chert en el cretáceo tardío.

Estas secuencias sedimentarias ricas en materia orgánica, son potenciales formaciones fuente de generación de hidrocarburos, como las son las Formaciones Chipaque y La Luna, que hacen parte de la secuencia de rocas fuente del cretácico superior y concretamente esta última (Fm. La Luna) ubicada en el flanco noroeste de la Cuenca de la Cordillera Oriental, lejos de fuentes de insumos clásticos gruesos y materiales continentales (ver figura 3), (Sarmiento, 2011).

A finales del mesozoico e inicio del paleoceno, se generó la acreción de corteza oceánica al oeste de Colombia, generando un frente de deformación por compresión orogénica en la Cordillera

Central, que causo la inversión tectónica y reactivación de estructuras que facilitaron la deformación y el acortamiento cortical, causando el levantamiento de la Cordillera Central.

La Formación Lisama depositándose en el paleoceno, contiene evidencias en el área del Sinclinal de Nuevo Mundo, del inicio de dicho levantamiento mencionado que generó una cuenca sedimentaria de tipo antepaís cubriendo lo que hoy en día representa la CVMM, CO Y LLO, y a su vez aporta el registro del cambio de sedimentación marina a continental.

Posteriormente en el eoceno medio y tardío como producto de los eventos de levantamiento y erosión y durante los mismo se depositan la Formación La Paz y la Formación Esmeraldas respectivamente. Finalmente, el neógeno la inversión completa de los principales sistemas de fallas normales, que controlaban las cuencas extensionales del Mesozoico probablemente condujo a la exhumación vertical de los rellenos sedimentarios pertenecientes a los hemigrabens que en la actualidad forman los flancos este y oeste de la Cordillera Oriental (ver figura 3), (Caballero et al., 2010; Mora et al., 2013; Royero & Clavijo, 2001 y Sarmiento, 2011).

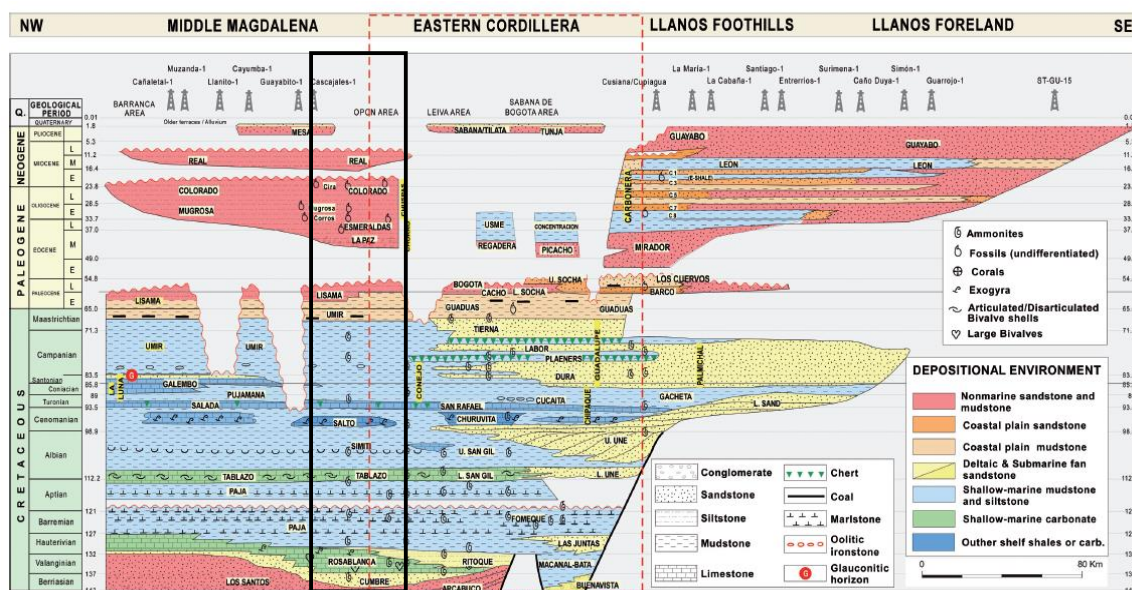


Figura 3. Diagrama estratigráfico regional de Wheeler de CO, VMM, CLLO y las cuencas vecinas. Tomado de Sarmiento (2011) y modificado por los autores.

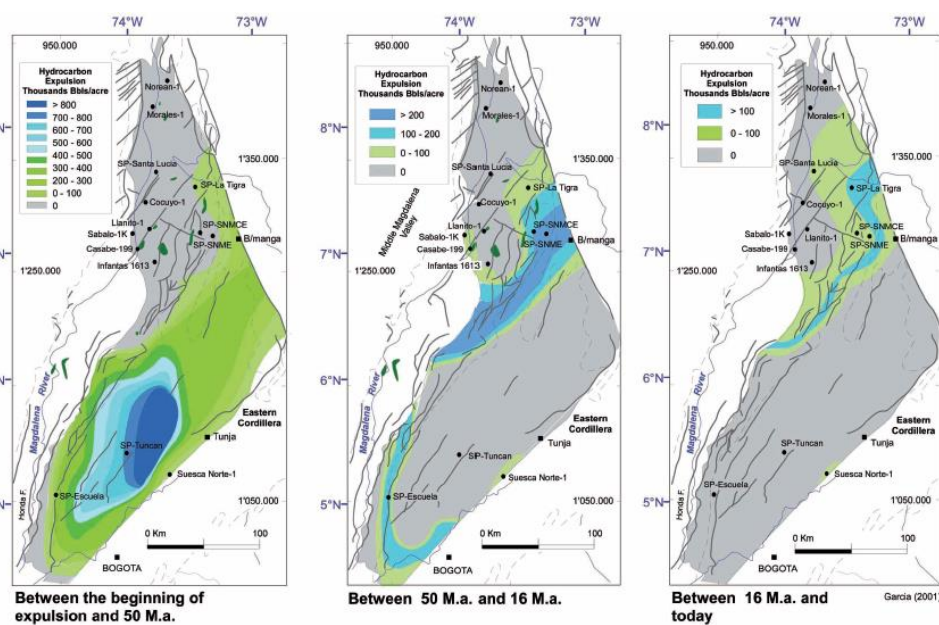


Figura 4. Mapas de volumen de hidrocarburos expulsados por unidad de área de la roca fuente del turoniano-coniaciano (Fm La Luna y equivalentes laterales) durante tres intervalos de tiempo. Tomado y modificado de Sarmiento (2011).

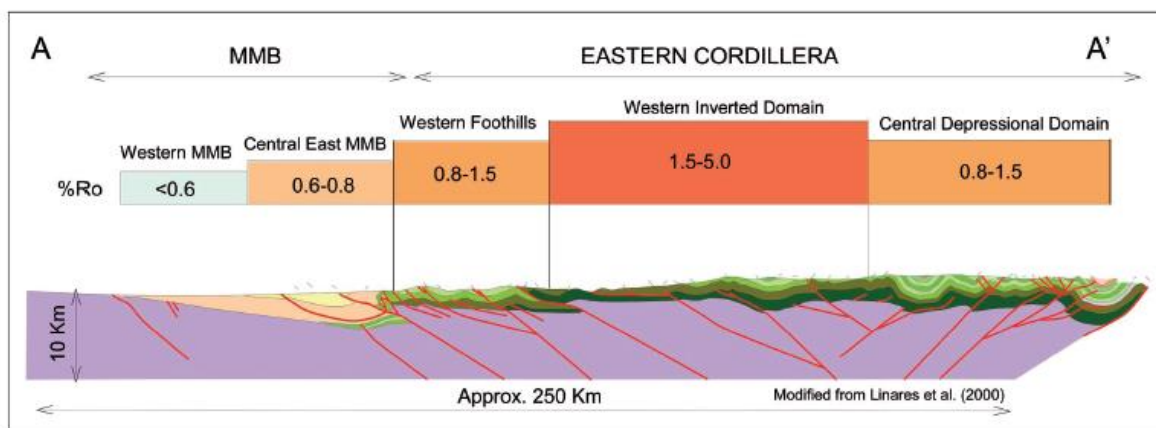


Figura 5. Sección transversal regional de la CO y VMM con los dominios estructurales del CO y los intervalos de madurez de la roca fuente del turoniano-coniaciano (Fm. La Luna y sus equivalentes laterales). Tomado de Sarmiento (2011).

Dentro del marco geológico regional hay evidencias que demuestran que en la zona denominada la tigre, se presentaron las condiciones propicias para el desarrollo, generación y aparición de hidrocarburos sólidos. Como podemos observar en la figura 4 donde se muestran los mapas de volumen de hidrocarburos expulsados por unidad de área de la roca fuente del Turoniano-Coniaciano (Fm. La Luna y sus equivalentes laterales) en ellos los datos describen que en la zona de la vereda La Tigra desde antes de los 50 m.a. ya se presentaba producción y expulsión de hidrocarburos en la zona, lo que quiere decir de que la depositación y sedimentación de las formaciones cenozoicas se dieron durante y después de estos procesos. Por otra parte, como se puede detallar en la figura 5, la zona de estudio además de encontrarse estructuralmente activa, muestra datos de generación de hidrocarburos en etapas tempranas de madurez, esto sugeriría la producción de hidrocarburos viscosos que migraron hasta solidificarse y emplazarse en la roca aprovechando el control estructural y deformación en la región.

2.4 Marco geológico local

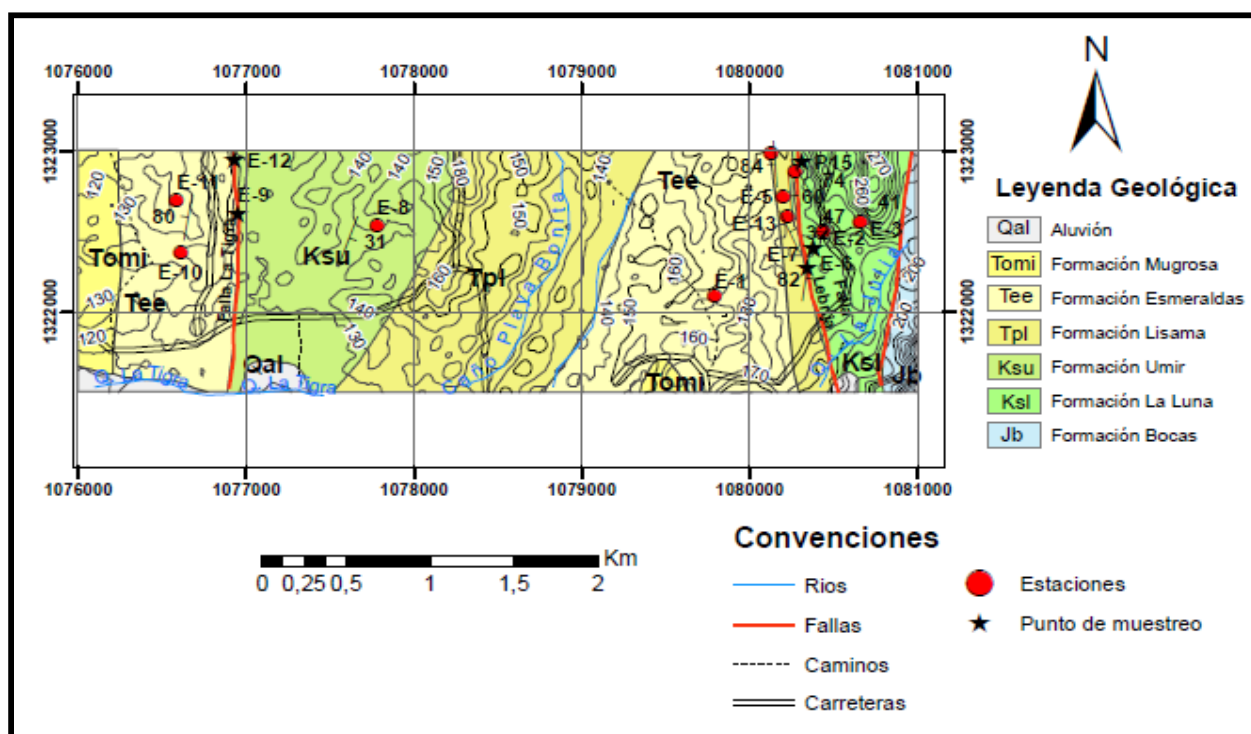


Figura 6. Mapa Geológico modificado de la Plancha 97 Cáchira mostrando los puntos de muestreos de la zona de estudio delimitada.

A partir de la recopilación de información obtenida en campo, junto con las estimaciones recopilada de otros autores en trabajos anteriores, se realiza una breve explicación sobre la geología presente en la zona de estudio y de las formaciones identificadas.

La estratigrafía de la región está constituida por formaciones cretácicas (Fm. La Luna y Fm. Umir) y cenozoicas (Fm. Lisama, Fm. La Paz, Fm. Esmeraldas y Fm. Colorados). Las litologías que se presentan son variadas: van desde ambientes marinos poco profundos hasta continentales como se muestra en la figura 6, en la cual se muestran las descripciones de las formaciones y litologías aflorantes en la zona de estudio.

Por otra parte, se puede establecer que la sucesión estratigráfica de la zona está demarcada por una sedimentación del cretácico tardío que ocurrió durante la subsidencia térmica que se encuentra representada por diferentes ciclos de transgresión-regresión, que comenzaron con depósitos continentales y pasaron a una transgresión marina que alcanzó su máximo nivel eustático en el Cenomaniano, Turoniano y Coniaciano. Estos últimos periodos concuerdan con el depósito y sedimentación de formaciones productoras de HC.

Posteriormente en el paleoceno, la planicie costera y la sedimentación fluvial marcó el final de la transgresión marina, dando paso a la sedimentación continental y a su vez a la generación de formaciones reservorio del cenozoico en la región, (Sarmiento, 2011), ver figura 3.

PERIODO	LITOESTRATIGRAFÍA	LITOLOGÍA	SISTEMA PETROLÍFERO	
			ELEMENTOS	PROCESOS TRAMPAS MIGRACIÓN
CUAT.	Fm. MESA			
NEÓGENO	Grupo Riel			
	Lutite La Cira			
	Fm. Colorado			
PALEÓGENO	Fm. Mugrosa			
	Fm. Esmeraldas - La Paz			
	Fm. Lisama			
	Fm. Umir			
	Fm. La Luna			
CRETÁCICO	Fm. Similit			
	Fm. Tablazo			
	Fm. Paja			
	Fm. Roseblanca			
	Fm. Arcabuco- Los Santos			
	Grupo Basal (Cabrero)			
	Fm. Arcabuco- Los Santos			
JURÁSICO	Grupo Girón			

Figura 7. Columna estratigráfica representativa de la zona de estudio. Tomado de la ANH (2010)

2.4.1 Formaciones Cretácicas: Formación La Luna (Ksl): la formación La Luna toma su nombre de la localidad tipo en el distrito de Perijá, en Venezuela y debido a sus similitudes litológicas en el territorio y con el fin de demostrar la destacable extensión regional de esta unidad el nombre fue adoptado e introducido en el noroeste colombiano. Sin embargo, en Colombia, esta formación se subdivide en tres miembros: Salada, Pujamana y Galembo, (Morales, 1958 y Sarmiento, 2011).

En lo concerniente la edad de la formación la Luna las primeras estimaciones del periodo que dan cuenta de su origen fueron aportadas por (Morales, 1958) el cual la ubicó entre las edades Turoniano al Santoniano. No obstante, algunos autores como (Veiga & Dzelalija, 2014) la sitúan entre las edades que van del Cenomaniano al Santoniano y a su vez, sobre este mismo particular otro estudio de biozonación de nanofósiles calcáreos realizados por (Panera et al., 2019) establecieron como edad de formación de la Luna entre las edades Turoniano temprano hasta Santoniano tardío.

Por otra parte, dentro de la descripción de la formación la luna tenemos que el miembro inferior denominado Miembro Salada que está compuesto de lutitas negras, calcáreas; con estratificación laminada dándole apariencia pizarrosa en el afloramiento. El miembro del medio Pujamana lo conforman lutitas grises a negras con algunas capas de chert y el miembro superior Galembo que está constituido por lutitas negras, duras, calcáreas, finamente estratificadas, con delgadas intercalaciones de caliza arcillosa, a su vez hay presencia de concreciones calcáreas e intercalaciones de chert negro (Arias & Vargas, 1978). En su base presenta contacto concordante con la formación Simití y en su tope existe una discontinuidad estratigráfica con la formación que lo suprayace la Formación Umir (Royero & Clavijo, 2001).

El ambiente depositacional de la formación la luna se asocia a un ambiente marino poco profundo, con aguas de poco transporte en el fondo (Royero & Clavijo, 2001).

Formación Umir (Ksu): el termino Umir fue utilizado por L.G. Huntley por primera vez en 1917 (inédito) en (Julivert, 1968) para designar una secuencia sedimentaria en la Quebrada Umir, sin embargo en esta descripción se incluyen capas del paleoceno que posteriormente harían parte de la Fm. Lisama. Por tal razón T.A. Link en (Morales, 1958) redefine la Formación Umir confinándola netamente a las rocas cretácicas.

En lo que respecta a la edad de formación Umir (Arias & Vargas, 1978) la ubican entre las edades Campaniano-Maastrichtiano, Por medio de un estudio de zonaciones de foraminíferos, apoyadas por amonitas.

En lo que se refiere a la descripción de la formación Umir tenemos que se encuentra compuesta principalmente de shales grises a negros, micáceos con alto contenido de carbón y lutitas grises a gris oscuras carbonosas con presencia de nódulos ferruginosos. Estas lutitas se pueden encontrar intercaladas con areniscas y limolitas, grises, micáceas y carbonosas. Esta formación se encuentra caracterizada por capas de carbón de (0.6-5.0m) explotables.

La formación Umir la infrayace la Fm. La luna (Miembro Galembo), con un contacto erosivo y discontinuo, de la misma manera la suprayace la Fm. Lisama en contacto concordante (Royero & Clavijo, 2001).

En el aspecto relacionado con el ambiente Deposicional los sedimentos de la formación Umir se depositaron en un ambiente medio-nerítico en el Campaniano hasta el Maastrichtiano temprano, mientras que en el Maastrichtiano tardío el ambiente vario de nerítico superior a continental. Por lo cual se desarrollaron secuencias lodosas con foraminíferos arenosos con depósitos de aguas dulces y salobres (Morales, 1958).

2.4.2 Formaciones Cenozoicas: Formación Lisama (Tpl): originalmente fue descrita por Link en (Morales, 1958), esta unidad aflora al occidente de Santander y su sección tipo está en la Quebrada Lisama, una ramificación del Río Sogamoso.

En lo concerniente la edad de esta formación se ubica en el Paleoceno debido a análisis palinológicos (Arias & Vargas, 1978).

La formación Lisama se encuentra constituida de lutitas abigarradas entre rojas, pardas, grises con intercalaciones de areniscas de grano fino a medio, localmente puede presentar estratificación cruzada, hacia el tope de la formación las areniscas son de grano grueso y presenta escasos y delgados mantos de carbón.

La unidad se encuentra en contacto normal con la unidad infrayacente Fm. Umir. El contacto superior con la Fm. La Paz está determinado por una discordancia regional bien marcada, esta presenta un acuñaamiento al occidente esto produciría que localmente la Fm. Lisama presente contacto discordante con la Fm. Esmeraldas, por tal razón la Fm. La Paz no hace parte de la secuencia estratigráfica de la zona de estudio.

En lo que se refiere a los sedimentos de esta unidad se puede decir que marcan la transición de una depositación marina a continental, presentando condiciones variantes entre lagunares a deltaicas.

Formación Esmeraldas(Tee): esta formación recibe su nombre probablemente por parte de los geólogos de la Gulf Oil Company para nombrar una excelente exposición de rocas en el Río Sogamoso en la zona del caserío de La Esmeralda (Morales, 1958).

El establecimiento de la edad de esta formación se ha obtenido por medio de dataciones relativas de braquiópodos de agua dulce, gasterópodos y pelecípodos los cuales arrojaron una edad ubicada en el Eoceno superior

En lo que respecta a la litología de la formación Esmeralda esta se encuentra compuesta de areniscas grises y verdosas, de grano fino, delgadamente estratificadas hasta laminadas con intercalaciones de limolitas y lutitas moteadas de rojo y pardo, puede presentar algunas franjas de carbón. El contacto inferior con la Formación La Paz es concordante, mientras que el contacto superior está determinado por una posible discordancia con la Formación Mugrosa (Arias & Vargas, 1978 y Royero & Clavijo, 2001).

El Ambiente Depositacional de esta formación se encuentra caracterizado por los sedimentos depositados bajo ambientes lagunares deltaicos. Como lo expresaron (Royero & Clavijo, 2001).

Formación Mugrosa(Tomi): el nombre de Mugrosa fue introducido por primera vez por A. K. McGill (Morales, 1958) y supone la parte inferior del grupo chuspas, su sección tipo se encuentra en la Quebrada Mugrosa (Arias & Vargas, 1978).

Se le atribuye a la formación una edad de Eoceno superior a Oligoceno inferior (Royero & Clavijo, 2001).

En cuanto a su composición la formación está constituida en su parte inferior de areniscas gris verdosas, de grano fino a medio con intercalación de lodolitas grises y algunas capas de areniscas conglomeráticas, en su parte media se encuentran shales moteados con intercalaciones de areniscas y en su parte superior hay lodolitas moteadas, fosilíferas. La unidad presenta contacto discordante con la formación infrayacente (Fm. Esmeraldas) y contacto concordante con la Fm. Colorados en su tope (Royero & Clavijo, 2001).

En lo concerniente al ambiente depositacional continental fluvial caracteriza a los sedimentos de la formación Mugrosa.

2.4.3 Geología estructural local: La zona de estudio hace parte de la provincia tectónica del VMM, representada por rocas cretácicas, cenozoicas y una capa, de gran espesor, de sedimentos cuaternarios y caracterizada principalmente por ser una zona hundida, moderadamente deformada y por su remiten tectónico asociado a estructuras plegadas amplias y suaves (Royero & Clavijo, 2001).

Localmente la vereda La Tigra se encuentra ubicada al norte de la región estructural central del departamento de Santander, localizada entre la Falla Bucaramanga-Santa Marta (al este) y la Falla La Salina (al oeste) destacada por conformar estructuras anticlinales y sinclinales amplias, limitadas por fallas inversas y de cabalgamiento con orientación preferencial al oriente (Royero & Clavijo, 2001).

Este fallamiento es mencionado por (Arias & Vargas, 1978) donde explican que el régimen estructural de la zona es sencillo y encaja dentro del estilo estructural de fallamiento en bloques del Macizo de Santander.

Las estructuras que controlan el régimen estructural local asociadas al estilo estructural mencionado son descritas, de mayor a menor influencia a la zona de estudio, a continuación.

Falla La Tigra: falla de tipo inversa y de alto ángulo con trazo rectilíneo y en algunos trayectos casi paralelo al de la falla Lebrija como se aprecia en la figura 8. El bloque del oeste se hunde hacia el norte poniendo en contacto sucesiones sedimentarias cenozoicas con niveles cretáceos de la formación La Luna al este. Localmente la falla La Tigra pone en contacto la formación Umir con la formación Esmeraldas al oeste de la zona de estudio (Arias & Vargas, 1978).

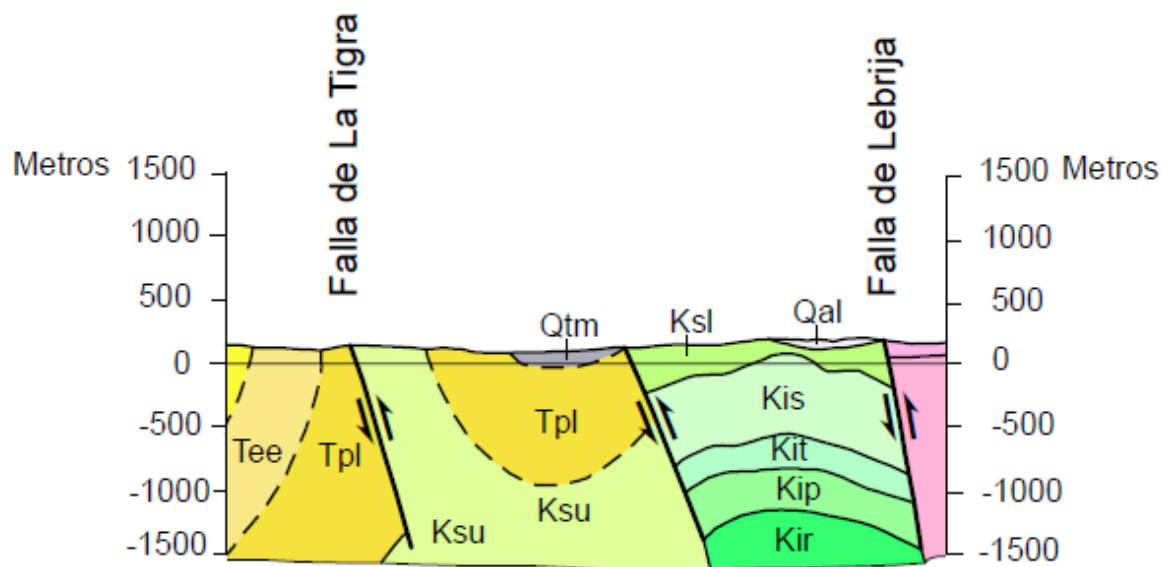


Figura 8. Corte geológico generalizado de la zona de estudio, donde se aprecian las estructuras principales que juegan un papel importante en el desarrollo de los cuerpos de asphaltita. Tomado de Arias & Vargas (1978)

Falla Lebrija: falla inversa de alto ángulo, limita al macizo en su parte occidental poniendolo en contacto con secuencias sedimentarias de la cuenca del VMM. Presenta una dirección norte - sur y en algunos trayectos este - oeste. Se considera que tuvo un desplazamiento aproximado de entre 4000 a 5000 m en donde las formaciones Lisama y Bocas, están en contacto a través de la falla. Localmente la falla de Lebrija pone en contacto la formación La Luna con la formación Lisama al este de la zona de estudio (Arias & Vargas, 1978 y Ward et al., 1973).

Falla La Salina: falla inversa de alto ángulo y buzamiento al este, con dirección regional NE y en algunos sectores varia a NS y NW la cual levanta el bloque oriental y lo cabalga hacia el oeste, poniendo formaciones cretácicas en contacto con formaciones cenozoicas. Constituye el límite entre el Valle Medio del Magdalena y la Cordillera Oriental (Royero & Clavijo, 2001 y Ward et al., 1973).

Falla Bucaramanga – Santa Marta: sistema de fallas la cual cruza la zona centro-oriental del departamento de Santander con dirección N20°W, su naturaleza ha sido objeto de discusión debido a los desplazamientos tanto horizontales como verticales que esta falla presenta, algunos autores la clasifican de rumbo netamente, otros por otro lado inversa, sin embargo (Ward et al., 1973) la considera una falla de rumbo con desplazamientos verticales locales. La actividad máxima de la falla se estima que es posterior al Neis de Bucaramanga, se considera que durante el cretácico inferior hasta el paleoceno no presento actividad tectónica y en el mioceno superior, durante a Orogenia Andina, presento su mayor actividad de desplazamiento (Arias & Vargas, 1978 y Royero & Clavijo, 2001).

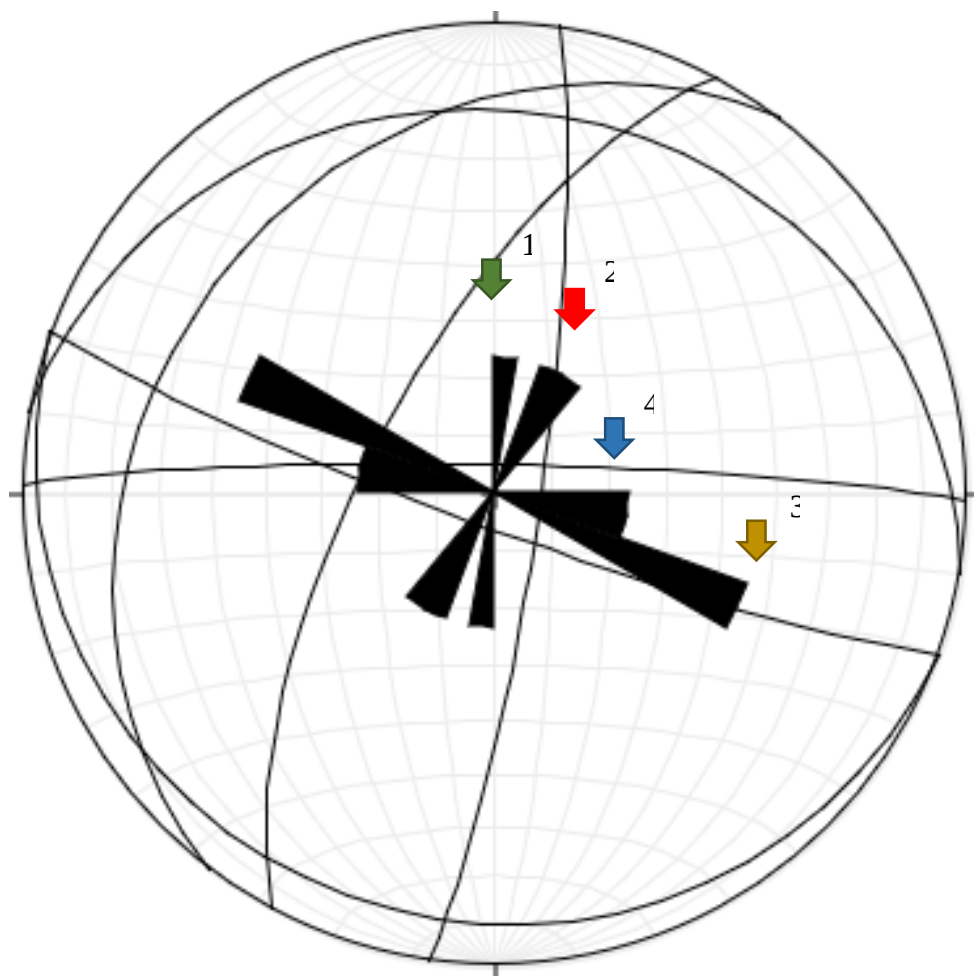


Figura 9. Diagrama de rosas de datos estructurales de la zona de estudio. 1: Plano de falla; 2: familia de diaclasas 1; 3: familia de diaclasas 2; Venas de asphaltita. Modelado en el software Stereonet 10.2.9.

Los cuerpos de asphaltita se pueden presentar concordantes al plano de estratificación y en otros casos, como los de este estudio, se pueden encontrar venas que cortan la estratificación ayudándose de los ductos generados por las fallas y fracturas de la zona. La figura 9 muestra el diagrama de rosas de las direcciones de las fracturas en la zona y de los cuerpos de asphaltita de la zona, como podemos ver en ella se encuentran un plano de falla, dos familias de diaclasas que se asume están asociadas a esta falla y la orientación de los cuerpos de asphaltita. Esta orientación de las venas es muy parecida a la de la familia de diaclasas 2, por lo que se infiere que estos cuerpos aprovecharon los espacios generados por esta familia de fracturas para emplazarse, sin embargo su ocurrencia y disposición son irregulares por lo cual, las venas no siguen un patrón definido, por lo contrario rellenan fracturas de forma aleatoria.

3. Marco teórico

El término bitumen sólido es una denominación que aun permanece en discusión, por un lado los petrologos organicos los definen como materia sólida orgánica que rellena venas y fracturas en rocas y clasifican este material basado en las propiedades físicas como reflectancia, intensidad de fluorescencia, microsolubilidad, y punto de ablandamiento (Jacob, 1989).

Por otro lado los geoquímicos organicos usan el origen y las condiciones geológicas de los bitúmenes sólidos para definir este material como material orgánico autóctono que fue bitumen móvil o petróleo que migro de la roca fuente como fluido pero ahora son sólidos en las condiciones de la superficie. Este bitumen puede ser producido por diferentes procesos, como la

biodegradación, cracking termal, desulfatación de gases del bitumen o de hidrocarburos pre existentes, o por la precipitación de aceite pre existente en el reservorio (Curiale, 1986; Hwang, Teerman, & Carlson, 1998; Schoenherr, Littke, Uraia, Kukla, & Rawahi, 2007; Kelemen, y otros, 2010)

Los bitúmenes sólidos han sido intensamente estudiados en la exploración y desarrollo del petróleo y gas, principalmente debido a que la presencia del bitumen sólido puede afectar la calidad de los reservorios de petróleo reduciendo su porosidad efectiva y permeabilidad (Lomando, 1992; Huc, y otros, 2000). La reflectancia y la composición de los bitúmenes sólidos pueden ser usadas para determinar la madurez termal, especialmente en secuencias sedimentarias libres de vitrinita (Jacob, 1989; Landis & Castaño, 1995).

3.1 Definición y clasificación

El término “bitumen” se aplica generalmente a petróleo líquido o sólido de origen natural que es soluble en disolventes orgánicos, como por ejemplo Tolueno, CS_2 , o diclorometano (Hwang, Teerman, & Carlson, 1998). El bitumen es predominantemente un producto secundario generado a partir de la descomposición del kerógeno durante la diagénesis. En contraste el kerógeno es definido por los geoquímicos como una fracción de materia orgánica preservada en rocas sedimentarias que es insoluble en solventes orgánicos (Durand, 1980; Tissot & Welte, 1984). El kerógeno se deriva de la descomposición y la diagénesis de materia orgánica como plantas y animales (Burnham, Pomerantz, & Gelin, 2018).

Debido a la presencia generalizada y diversas aplicaciones del bitumen sólido, ha habido numerosos intentos de clasificarlo. Abraham (1918, 1938, 1960) realizó uno de los primeros esfuerzos para describir y clasificar el bitumen sólido, basándose en parámetros físicos y químicos como la solubilidad, la capacidad de fusión y la relación atómica hidrógeno / carbono, esta

clasificación posteriormente fue organizada por Hunt (1954) con el fin plantear un diagrama en el cual fuera fácilmente visible y entendible como se observa en la figura 10.

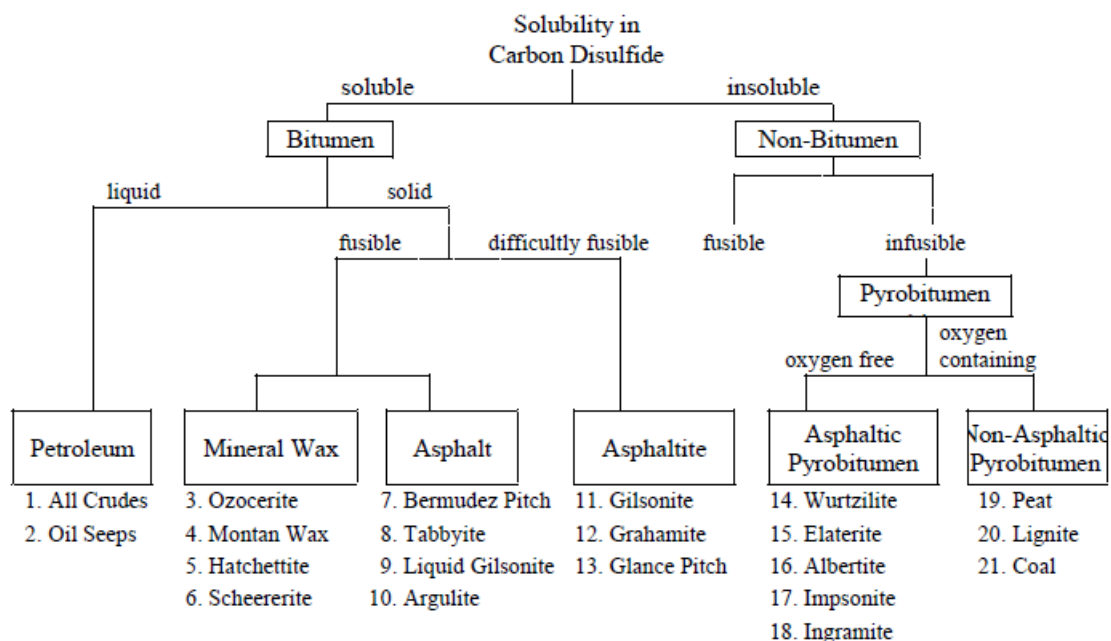


Figura 10. Clasificación de bitúmenes sólidos natural basados en la solubilidad, fusibilidad y H/C, tomado de (Quick, 1998).

Posteriormente, Hunt complementa la clasificación propuesta por Abraham (1960) teniendo en cuenta la clasificación dada por King en 1963, por lo cual incluye en su esquema el origen de la materia orgánica el cual puede ser singenético o epigenético como se muestra la figura 11.

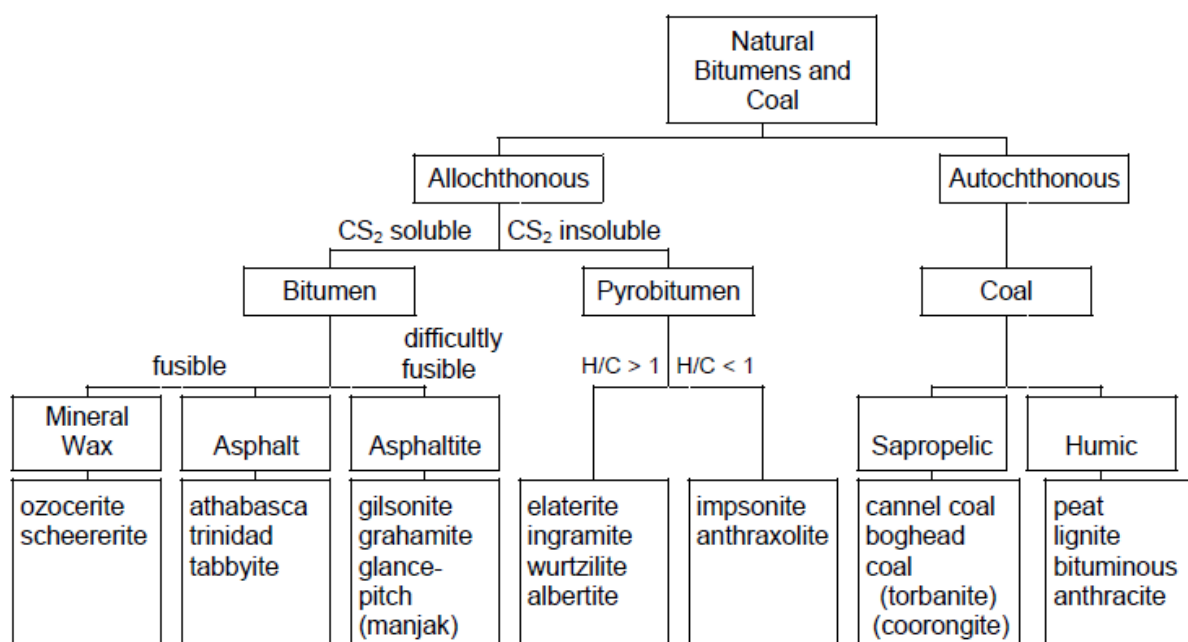


Figura 11. Clasificación de bitúmenes y carbones naturales de Hunt, tomado de (Quick, 1998).

El termino migrabitúmenes fue propuesto por Jacob en 1989 y significa bitúmenes secundarios, es decir, macérales secundarios generados por materia orgánica fosilizada durante la diagénesis y catagénesis, son amorfos, su forma es adaptada a las cavidades que ocupan (Hunt, 1996). Los microsystemas para los migrabitúmenes son basados en el microsystema orientado por Abraham (1960). Esta clasificación como se observa en la tabla 1, se basa en características físicas como solubilidad, densidad, punto de ablandamiento, microsolubilidad, reflectancia y características químicas como contenido de materia volátil, análisis elemental y tipos de hidrocarburos (Jacob, 1989).

Según la clasificación propuesta por Jacob (1989) divide los migrabitúmenes en dos subgrupos, asfaltita e imponita. La asfaltita es una especie de bitumen, incluyendo colores oscuros, sólida comparativamente dura y no volátil. Compuesta principalmente de hidrocarburos, sustancialmente libre de cuerpos oxigenados, en algún momento asociado con la materia mineral, los

constituyentes no minerales son difíciles de fundir y, en gran medida, solubles en disulfuro de carbono, produciendo productos de sulfonación insolubles en agua. (Abraham H. , 1948)

Tabla 1

Clasificación de los bitúmenes de aceite sólido natural

Grupo maceral	Subgrupo maceral	Maceral
Migrabitumen		Ozocerita
		Asfalto
		Gilsonita
	Asfaltita	Glance pitch
		Grahamita
		Wurtzilita
	Impsonita	Albertita
		Epi-impsonita
		Meso- impsonita
		Cata- impsonita

Nota: Tomado y modificado de Jacob (1989).

La clasificación de Jacob tenía en cuenta el aspecto de la madurez, solubilidad, intensidad de fluorescencia y los valores de reflectancia. Posteriormente, Landis y Castaño (1995) incorporaron los términos "bitumen sólido" definido como hidrocarburos sólidos con cantidades medibles de materia orgánica extraíble por solventes orgánicos y "pirobitumen" definido como hidrocarburos sólidos con poco o ningún material extraíble, la clasificación, colocando el límite entre los dos a la reflectancia del betún sólido (SBRo) $\sim 0.7\%$ como se observa en la figura 12 (Mastalerz, Drobnika, & Stankiewicz, 2018).

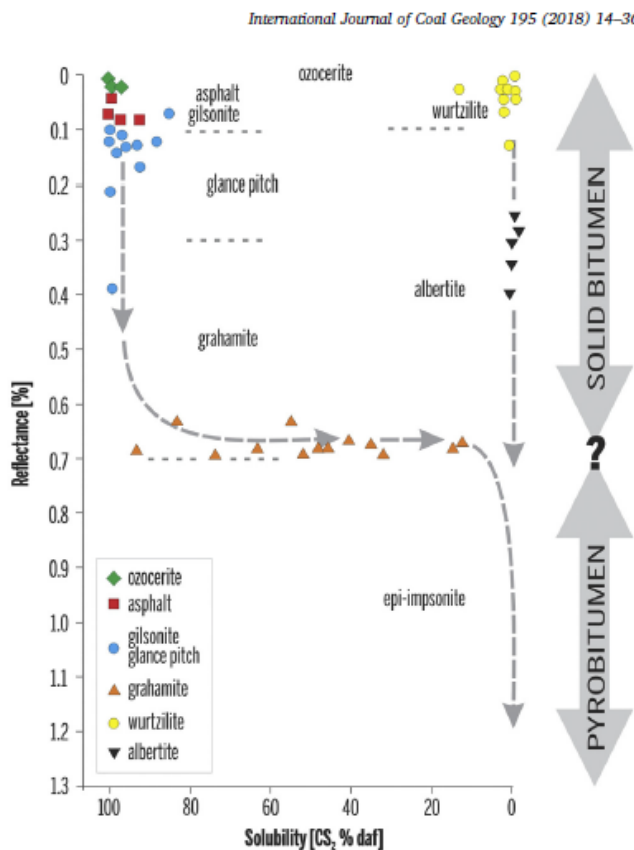


Figura 12. Clasificación según Landis y Castaño (1995).

3.2 Génesis

Los bitúmenes sólidos pre-petróleo son productos de primera generación extruidos de su fuente de materia orgánica como un fluido viscoso que migraba una distancia mínima antes de alcanzar fracturas en la roca, estos pueden ocupar el lugar de su precursor de kerógeno, sin incluir el transporte necesariamente. En contraste, los bitúmenes sólidos post-petróleo son productos de la alteración de un petróleo crudo una vez líquido, generado y migrado desde una roca de origen y, a menudo, posteriormente degradado (Khalimov, Klimushin, Ferdman, & Goldberg, 1985) . En 1986 Curiale proporcionó una justificación para usar las categorías de pre-aceite y post-aceite como se observa en la figura 13, basado en un estudio de biomarcadores en combinación con otras

técnicas geoquímicas teniendo en cuenta parámetros como la reflectancia de vitrinita y valores promedio de condiciones de valores de temperatura.

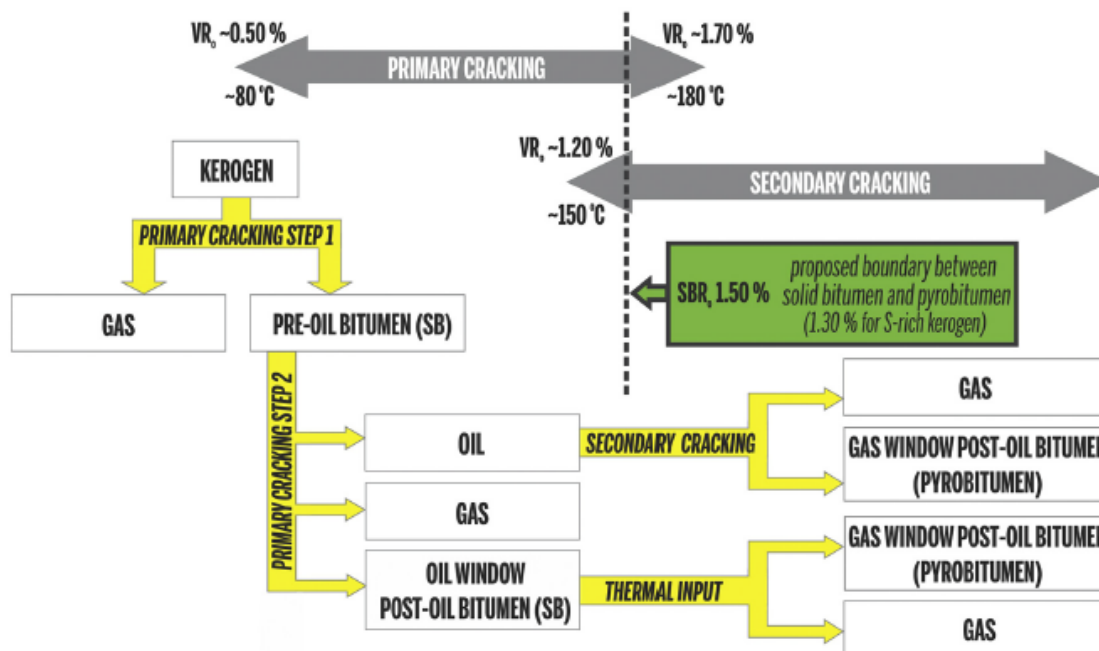


Figura 13. Esquema que muestra los procesos de generación de los bitúmenes sólidos y pirobitúmenes. Tomado de Mastalerz, Drobnicka, & Stankiewicz (2018)

Los mecanismos de formación relacionados con los bitúmenes sólidos son: el craqueo térmico de petróleo a gas y residuos sólidos, desasfaltación y biodegradación (Rogers, McAlary, & Bailey, 1974; Blanc & Connan, 1994).

El craqueo térmico del aceite requiere una alta temperatura en el reservorio y da como resultado la formación de bitumen sólido y gas (Hill, Tang, & Kaplan, 2003). El límite superior de temperatura para el aceite antes de que se rompa en gas, y residuos sólidos se considera que es ~ 150 ° C (Dahl, y otros, 1999) o. Los hidrocarburos sólidos formados de esta manera típicamente

tienen un bajo contenido de hidrógeno (bajo HI), Tmax muy alto de la pirólisis Rock-Eval (Blanc & Connan, 1994)

La extracción de petróleo es causada por la adición de gas a la columna de petróleo, lo que resulta en la formación de petróleo ligero y la precipitación de asfaltenos (Blanc & Connan, 1994). El bitumen sólido resultante a menudo se compone de compuestos NSO, compuestos aromáticos y asfaltenos (Rogers, McAlary, & Bailey, 1974)

La biodegradación es una alteración microbiana del petróleo crudo controlada principalmente por las temperaturas más bajas del reservorio y el área de interfaz de agua y aceite (Larter, y otros, 2003). La biodegradación causa la degradación de n-alcanos, isoprenoides y compuestos aromáticos, lo que resulta en el enriquecimiento en asfaltenos y compuestos pesados de NSO, lo que finalmente provoca la formación de petróleo pesado o material similar al alquitrán (Milner, Rogers, & Evans, 1977; Volkman, 1984; Peters, Walters, & Moldowan, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, 2005)

3.3 Propiedades físicas

La solubilidad en solventes orgánicos, especialmente en CS₂ (Abraham H. , 1948) es esencial para diferenciar entre varios migrabitúmenes como se muestra en la figura 16, por ejemplo el asfalto y la asfaltita son casi 100% solubles, wurtzilita, albertita y impsonita son casi 100% insolubles, es decir la solubilidad en solventes orgánicos es una de los principales parámetros usados en la clasificación de bitúmenes sólidos y pirobitúmenes.

Tabla 2

Reflectancia, intensidad de fluorescencia y microsolubilidad de los bitúmenes solidos.

	Reflectancia	Flourescencia	Microsolubilidad en inmersión aceite y éter de petróleo.
Ozocerita	< 0.01 a ~0.02	~0.9 a >50	Soluble
Asfalto	~0.02 a ~0.07	~0.4 a >40	Soluble
Gilsonita	~0.07 a ~0.11	~0.05 a ~0.4	Soluble
Glance pitch	~0.11 a ~0.3	~0.05 a ~0.2	Soluble
Grahamita	~0.3 a ~0.7	≤ 0.05	Ligeramente soluble o insoluble
Wurtzilita	< 0.01 a ~0.1	~0.1 a ~2.0	Insoluble
Albertita	~0.1 a ~0.7	≤ 0.1	Insoluble
Impsonita	~0.7 a 10	≤ 0.1	Insoluble

Nota: Tomado de Jacob (1989).

El punto de ablandamiento puede ser determinado usando el método “Anillo y bola” o el método de Kraemer y Sarnow (Abraham H. , 1948). Asfaltos y asphaltita se ablandan cuando se calientan, contrario a wurtzilita, albertita e imposinita, que no tienen punto de ablandamiento (Jacob, 1989). Usando el método de “Anillo y bola” se establecieron los valores para asfaltos y asphaltita que se presentan en la tabla 3, teniendo en cuenta que la Gilsonita y Glance pitch presentan los mismos rangos, se necesita hacer estudios complementarios para poderlas diferenciar.

El bitumen solido es un material viscoelástico por lo cual los cambios de estado sólido a liquido se dan gradualmente, es decir se vuelven más blando y menos viscoso en relación con el aumento de la temperatura. Es decir, el punto de ablandamiento está determinado por la temperatura a la cual alcanza un estado de fluidez.

Tabla 3

Punto de ablandamiento de asfaltos y asfaltitas.

Asfalto	Hasta 110°C
Gilsonita	110° - 177°C
Glance pitch	110° - 177°C
Grahamita	177°- 316°C

Nota: Tomado de Jacob(1989).

Los valores de densidad de los migrabitúmenes varían desde 0.8 g/cm³ como es el caso de la Ozocerita, la cual presenta menor madurez, a 1.7 g/cm³ para los bitúmenes de mayor madurez como la cata-imposinita, y dan información sobre el grado de catagenesis o metamorfismo (Jacob, 1989). En la tabla 4 se muestran los rangos de densidad de los migrabitúmenes según (Abraham H. , 1960; Jacob, 1989)

Tabla 4

Densidad para los migrabitúmenes

Ozocerita	0.8-0.9
Asfalto	1.0-1.1
Gilsonita	1.0-1.1
Glance pitch	1.1-1.15
Grahamita	1.15-1.25
Wurtzilita	1.0-1.1
Albertita	1.1-1.2
Impsonita	1.2-1.7

Nota: Tomado de Jacob (1989).

3.4 Propiedades químicas

El contenido de materia volátil es un parámetro químico muy importante para la clasificación de bitumen sólido, ya que es usado para determinar el grado de diagénesis, catagénesis y metamorfismo del migrabitumen (Jacob, 1989). Es determinado en un horno de coque, como se hace para el carbón, los rangos de los valores corresponden desde 2% aproximadamente hasta el 100% según Abraham (1960) por otro lado Jacob y Wehner (1981) planetan los valores mostrados en la tabla 5.

Tabla 5

Contenido de materia volatil (daf) de los migrabitumenes.

Ozocerita	>99%
Asfalto	>90%
Gilsonita	90-80%
Glance pitch	80-65%
Grahamita	65-45%
Wurtzilita	95-75%
Albertita	75-45%
Epi-impsonita	45-19%
Meso-imposinita	19-8%
Cata-imposinita	<8%

Nota: Tomado y modificado de Jacob (1989).

Jacob (1989) proporcionó rangos basados en el análisis elemental para clasificar químicamente según el contenido en porcentaje de elementos como Carbono, Hidrogeno, Oxigeno, Nitrogeno y Azufre como se observa en la tabla 6.

Tabla 6

Analisis elemental de migrabitumenes

	C (% daf)	H (% daf)	O (% daf)	N (% daf)	S (% daf)
Ozocerita	84-89		<0.1-0.8	<0.1-0.5	<0.1-1.5
Asfalto	75-86	11-13	<0,1-1.0	1.0-3.0	0.2-6.0
Gilsonita	85-86	9-11	<0,1-1.0	2.0-4.0	0.1-3.0
Glance pitch	80-85	7-11	<0,1-1.0	<0.1-2.0	0.1-8.0
Grahamita	83-90	6-9	0.5-1.0	0.1-2.0	1.0-8.0
Wurtzilita	72-84	8-13	0.7-1.0	2.0-5.0	1.0-6.0
Albertita	83-92	6-13	0.1-1.0	0.1-3.0	<0.1-7.0
Impsonita	88-93	2-6	0.7-2.0	0.7-2.0	1.0-4.0

Nota: Tomado y modificado de Jacob (1989).

3.5 Caracterización geoquímica

Análisis TOC: el contenido de Carbono Orgánico Total (TOC) es una medida de la cantidad o la riqueza de carbono orgánico en una roca, siendo esta una medida de cantidad y no de calidad. El contenido de Carbono Orgánico Total es el primer paso para evaluar el potencial de los sedimentos para generar hidrocarburos (Peters, Walters, & Moldowan, 2006) y mide la cantidad de materia orgánica presente en las rocas que se depositaron originalmente. La materia orgánica es derivada de diversos orígenes biológicos que se han depositado y enterrado a través del tiempo geológico (Tissot & Welte, 1984). La mayor parte del petróleo se forma a partir de la descomposición térmica de la materia orgánica a través del tiempo (Jarvie, 1991).

Para que una roca fuente potencial sea excelente, debe tener más del 4% en peso y para una roca de fuente pobre, el TOC es inferior al 0,5% en peso como se muestra en la tabla 7 (Peters, Walters, & Moldowan, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, 2005).

Tabla 7

Interpretacion de la riqueza organica basada en el TOC.

Riqueza orgánica	TOC (%p/p)
Pobre	0.0 -0-5
Regular	0.5 - 1.0
Buena	1.0 - 2.0
Muy buena	> 2.0

Nota: Tomado y modificado de Peters, Walters, & Moldowan (2006)

Contenido de azufre: el contenido de azufre es un indicador geoquímico del posible ambiente deposicional de la materia orgánica, por ejemplo porcentajes altos de azufre indican ambientes deposicionales evaporíticos y porcentajes bajos se asocian con ambientes siliciclasticos.

Reflectancia de vitrinita: la vitrinita es un maceral formado por la alteración térmica de la lignina y la celulosa presentes en las células vegetales, y además es común en muchos kerógenos. Con el aumento de temperatura la vitrinita sufre procesos de aromatización complejos e irreversibles, lo que se traduce en el desarrollo de la reflectancia (Peters, Walters, & Moldowan, 2006). Determinar el porcentaje de reflectancia ayuda a evaluar la madurez de los kerógenos, y este se obtiene midiendo la reflectividad mediante un microscopio provisto de un lente objetivo de inmersión en aceite y un fotómetro (McCarthy, y otros, 2011) Teniendo en cuenta que la reflectancia aumenta con la temperatura, es posible correlacionarse con la profundidad.

Tabla 8

Valores de reflectancia de vitrinita y generación de hidrocarburos.

Madurez	%Ro (Promedio)
Inmadura	<0,6
Madurez temprana	0,6 – 0,8
Madurez media	0,8 – 1,0
Madurez tardia	1,0 – 1,35
Sobre-madurez	> 1,35

Nota: Tomado y modificado de Peters, Walters, & Moldowan (2005).

3.6 Uso de la asphaltita

Dentro de los usos industriales que se le pueden dar la asphaltita se ubican los siguientes: en pozos petrolíferos, se usa como aditivo para la correcta cementación de pozos profundos de petróleo y gas, para evitar pérdidas de circulación, mientras que al mismo tiempo se aliviana la mezcla de cemento y su escurrimiento en formaciones de alta porosidad, en pinturas y barnices, debido a que la asphaltita es un excelente aditivo en pinturas aplicado como revestimiento protector para embarcaciones marinas, equipos y maquinarias industriales, en tintas graficas debido a que brinda a las tintas bajo desgaste, alto brillo y alta adhesión, en el sector de construcción, la asphaltita se combina con fibras o partículas de madera a manera de ligante para la fabricación de chapas o placas de alta resistencia para viviendas y edificios comerciales y por ultimo también es usada en pavimentos viales, la incorporación de la asphaltita al ligante asfáltico convencional, del tipo comúnmente empleado en mezclas asfálticas en caliente para pavimentación de calles y rutas, produce importantes mejoras de sus propiedades (E-Asphalt, s.f.)

4. Metodología

La metodología estructurada en este trabajo se plantea con el fin de realizar una investigación acerca la caracterización geoquímica de los cuerpos de asphaltita aflorantes en la vereda La Tigra esta consta de 4 etapas estas son, revisión bibliográfica, reconocimiento en campo, análisis geo-físico-químicos y por último análisis e interpretación de resultados, ver figura 14.

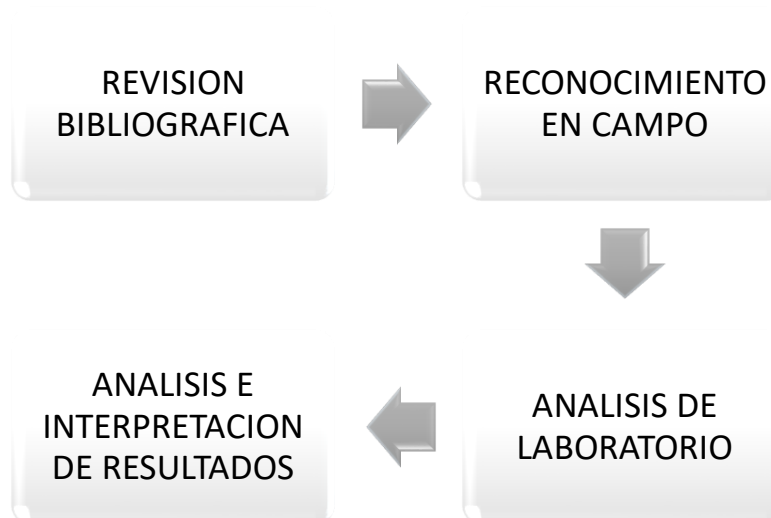


Figura 14. Diagrama de flujo de las etapas de la metodología aplicada en esta investigación.

4.1 Fase de revisión bibliográfica

Se llevó a cabo la búsqueda, revisión y recopilación de material bibliográfico en libros, revistas científicas indexadas, bases de datos de información y trabajos previos con el fin de agrupar información acerca de la asphaltita. Se recopiló información concerniente a su origen, formación, características físicas, químicas, geoquímicas y de esta manera precisar la información previa necesaria para consolidar un trabajo de campo con fundamento científico.

4.2 Fase de campo

Para desarrollar el tema de estudio, se procedió a realizar el trabajo de campo en la Vereda La Tigra, ubicada en el municipio de Rio Negro, Santander, ubicado al norte de la cuenca del Valle Medio del Magdalena de la cuenca, con el fin de reconocer y establecer las condiciones geológicas de la zona, teniendo en cuenta la Plancha 97 Cáchira (ver figura 26) se realizó los primeros días una etapa de reconocimiento general de la zona, lo cual permitió establecer la ruta y determinar el área de estudio.

Seguidamente se realizó el trabajo de campo respectivo en el cual se realizaron 15 estaciones, las cuales permitieron estudiar afloramientos de interés, que brindaron información acerca de la estratigrafía presente en la zona, al igual que los rasgos estructurales relevantes como datos de planos de fallas, diaclasas, planos estratigráficos y cuerpos de asfaltita como fracturas y venas.

La zona de estudio se encuentra al norte del control estructural del sinclinal de Nuevo Mundo y de la Falla La Salina y al occidente del Macizo de Santander y su predominante control estructural asociado al sistema de fallas Santa Marta – Bucaramanga, específicamente la zona presenta un control estructural marcada y asociado predominantemente a las Fallas La Tigra al occidente y Lebrija al oriente.

Posteriormente se registraron los datos estructurales característicos de la zona los cuales se encuentran en la tabla 9 que se muestra a continuación. Cabe resaltar que estos datos no suponen un análisis de control estructural detallado y mucho menos una base para ello, debido a que las accesibilidades a afloramientos frescos son mínimas y un análisis estructural comprende un análisis estadístico amplio, general y representativo de la zona.

En la zona afloran rocas sedimentarias del Cretácico como la Formación La Luna y la Formación Umir, y del Cenozoico como la Formación Lisama, Formación Esmeraldas, Formación

Mugrosa, las cuales varían su ambiente desde marino poco profundo a continentales, durante la fase de campo se hizo posible la identificación de estas formaciones mediante la correlación de las coordenadas geográficas con la Plancha 97 de Cáchira, así como también las observaciones en campo con descripción de afloramientos y las muestras de mano.

En la figura 15 Se observan lodolitas calcáreas con un plano de estratificación N15W/41NE plano paralelas entre si, intercaladas con calizas y presencia de concreciones calcareas de tamaño representativo que varían de 10 a 25 cm, característico de la Formación La Luna. Debido a la cercanía con la Falla Lebrija se encuentra en algunas zonas evidencia de micropliegues.

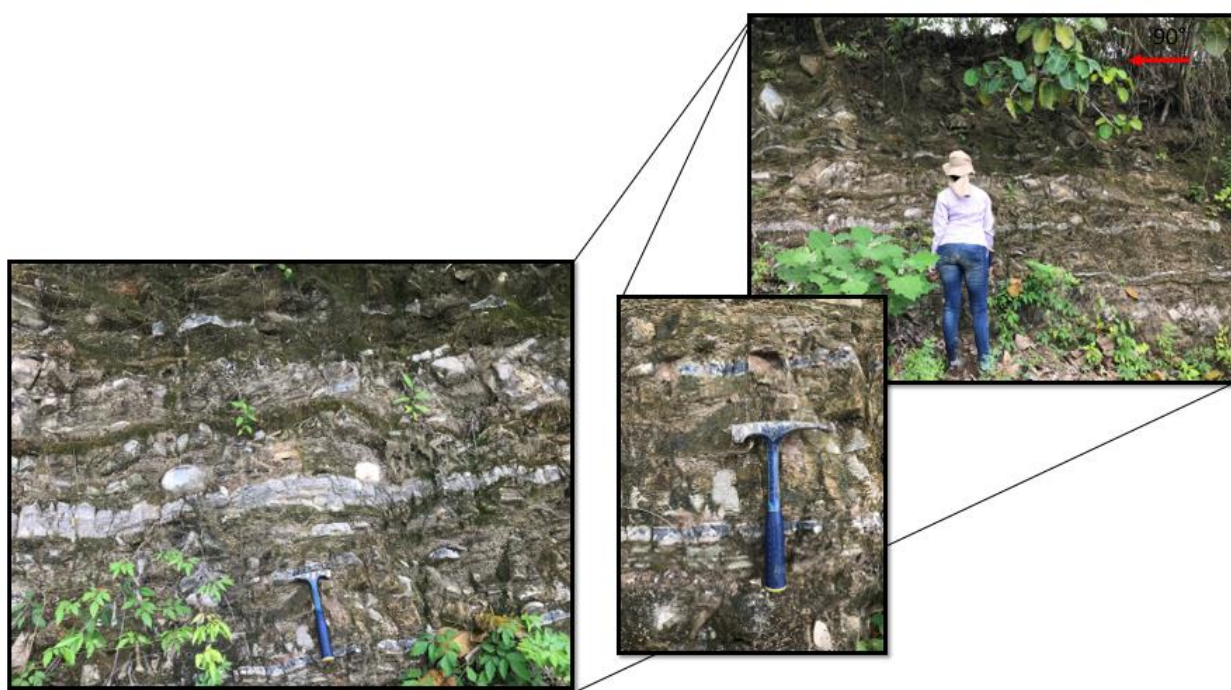


Figura 15. Formación La Luna.

En la figura 16 se observa la Formación Lisama la cual presenta una litología de lodolitas de color grisáceo con un buzamiento de S4E/84SW. Presenta gran cantidad de diaclasas con una

dirección de N87E/27NE y S70E/10NE. El afloramiento se encontraba altamente meteorizado y diaclasado, esto probablemente a su cercanía con la Falla Lebrija.



Figura 16. Formación Lisama.

En la figura 17, se observa la Formación Esmeraldas la cual presenta una litología de areniscas de grano fino a medio con algunos niveles de lodolitas de color gris con un plano de estratificación de N20E/31SE, el afloramiento se encuentra altamente meteorizado por lo cual no fue posible determinar la geometría de los estratos. Se evidencian algunos micropliegues debido a la zona compresiva en la cual se está trabajando.



Figura 17. Formación Esmeraldas.

En campo se observó que rocas del Cretácico cabalgan sobre rocas del Cenozoico, como se evidencia en la figura 18, donde la Formación La Luna del Cretácico se pone en contacto con la Formación Lisama del Cenozoico debido a una ramificación de la Falla Lebrija.

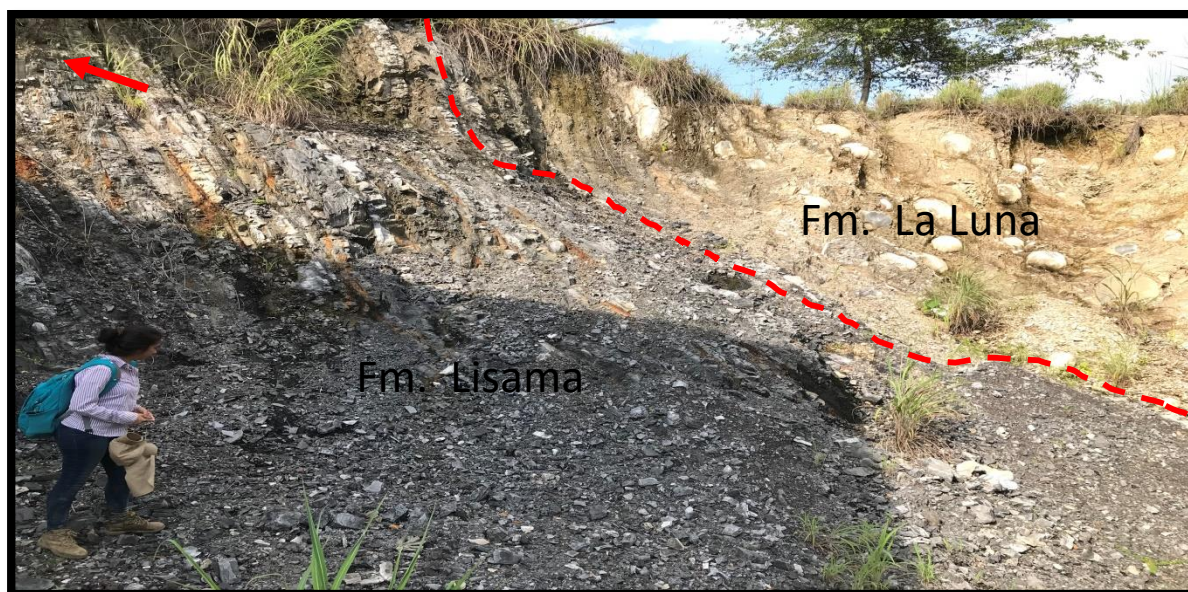


Figura 18. Formación La Luna en contacto con la Formación Lisama.

Los hidrocarburos que se encuentran en la zona se presentan de distintas maneras, en algunas zonas se presentan en rezumaderos, pero lo más común es encontrarlos relleno de vetas y fracturas

a lo largo del trazo de la Falla La Tigra y la Falla Lebrija, zonas en las cuales se hacen evidentes estos cuerpos de Asfaltita, las dimensiones de las vetas y fracturas varían ampliamente en algunas zonas. Por ejemplo, encontrábamos vetas de dimensiones 30-40 cm de ancho y en otras el ancho llegaba a 15 o 20 cm, la extensión vertical era difícil determinar debido a que en la zonas que se podía apreciar el cuerpo de asfaltita, eran minas que se encontraban empozada de agua, por cual se perdía el trazo de continuidad del cuerpo.

En cuanto a la relación con la roca encajante, se encontró el cuerpo de asfaltita dispuesto de diferentes formas como tabular en dirección de los estratos, vertical cortando la estratificación y a veces oblicua respecto a la estratificación. La geometría de los cuerpos casi siempre era irregular, variaba su ancho a lo largo de su extensión, pero no de manera muy drástica, la roca encajante para estos cuerpos eran areniscas de grano fino a medio como es en la zona más oeste, y en la zona este eran lodolitas ricas en materia orgánica, pero no se puede establecer una litología como tal, debido a que la asfaltita es un bitumen que migra por esto, puede hospedarse en cualquier tipo de litología que tenga las condiciones necesarias para permitirlo.

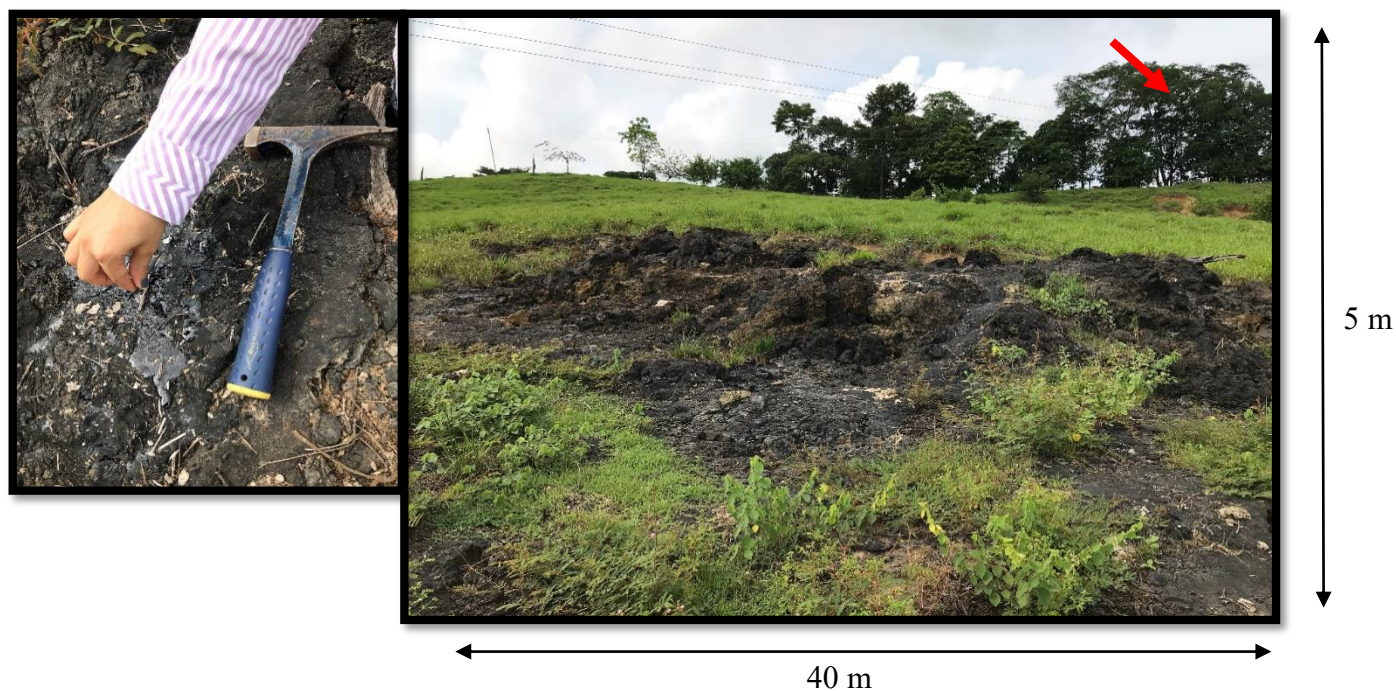


Figura 19. Rezumadero de hidrocarburo ubicado en la Formación Esmeraldas.

En la figura 20, se tiene la Formación La Luna altamente plegada y diaclasada debido a que se encuentra en zona de falla, se puede observar dos cuerpos de asphaltita los cuales fueron explotados años atrás, pero en la actualidad esta actividad esta interrumpida debido a que varios metros de agua en profundidad ocupan parte importante de lo que antes era la Mina El Eden.



Figura 20. Cuerpo de asphaltita hospedado en la Formación La Luna.

La figura 21 muestra un cuerpo de asphaltita hospedado en la Formación Umir, el cual presenta una dirección casi vertical, con dimensiones de 60 cm de ancho con una continuidad vertical de aproximadamente 4 metros.



Figura 21. Veta de asfaltita en la Formación Umir.

La figura 22 muestra un cuerpo de asfaltita ubicado en la Formación Umir el cual presenta un ancho de 40-45 cm y varia conforme su extensión, debido a que la zona se encontraba empozada de agua no se pudo determinar el alcance lateral, pero de acuerdo a lo que se observo es de aproximadamente 5 metros.



Figura 22. Cuerpo de asfaltita de gran magnitud hospedado en la Formación Esmeraldas.

En la figura 23, se observa como la asfaltita esta relleno una fractura, con esta imagen y comparando las anteriores se puede evidenciar como puede variar el tamaño de las cavidades como

vetas o fracturas y como los cuerpos de asphaltita aprovechan estos planos de debilidad para hospedarse.



Figura 23. Cuerpo de asphaltita relleno una fractura en la Formación Esmeraldas.

En la figura 24, se observa un cuerpo de asphaltita con una dirección de N80W/20NE en la Formación La Luna, este cuerpo presenta una geometría homogénea espesor es casi constante en su extensión, se encuentra cortando la estratigrafía como se evidencia en la imagen.

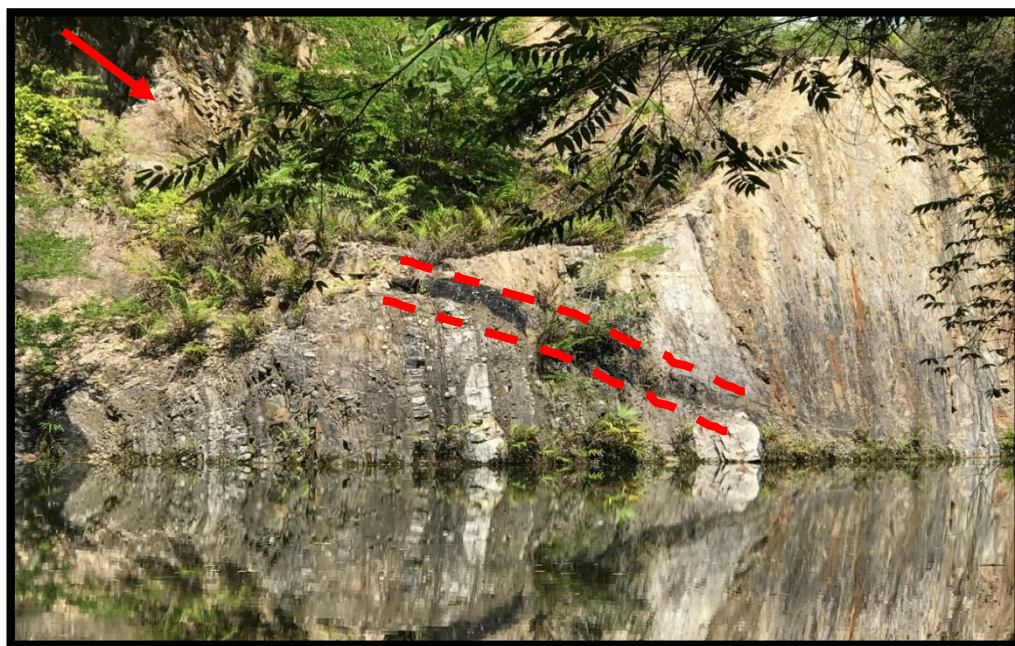


Figura 24. Cuerpo de asphaltita ubicado en la Formación La Luna.

Durante la fase de campo se realizó la respectiva descripción de las muestras de asphaltita recolectadas como se observan en la figura 25, para eso se tuvo en cuenta criterios como, color, brillo, hábito, fractura, fragilidad, olor y dureza los cuales permitieron hacer una primera interpretación de la clasificación.

Las muestras presentan un color negro vítreo, con un hábito masivo y homogéneo, no se distinguen bandeamientos, el brillo es no metálico-vítreo en su mayoría, las muestras de menor tamaño como MD-01-07 presenta un brillo más opaco, la fractura es concoidea, y son muy frágiles y quebradizas, tienen un olor característico de hidrocarburos.



Figura 25. Muestras de mano de asfaltita recolectadas en campo.

Tabla 9

Información estructural y estratigráfica tomada en campo

Estación	Coordenadas		Dato estructural	Observaciones	Formación geológica	Muestras	
	E (m)	N (m)					
01-01	1.079.790	1.322.095		Rezumadero	Fm. Esmeraldas		MD-01-01
01-02	1.080.440	1.322.500	N85W/47NE	PE*	Fm. La Luna		
			S8E/68SW	Diaclasas			
01-03	1.080.658	1.322.562	N15W/41NE	PE*	Fm. La Luna	MD-01-03	
			S4E/84SW	PE*			
01-04	1.080.126	1.323.000	S37E/27NW	Diaclasas	Fm. Lisama		
			S70E/10SW	Diaclasas			
01-05	1.080.200	1.322.720	N5W/60NE	PE*	Fm. Lisama		
01-06	1.080.337	1.322.247	N8E/82SE	Contacto	Fm. Lisama/Luna	MD-01-06-2	MD-01-06
01-07	1.080.379	1.322.400			Fm Luna		MD-01-07
02-08	1.077.777	1.322.544	N20E/31SE	PE*	Fm. Umir		
02-09	1.076.942	1.322.611	N89W/85NE	Vena	Fm. Esmeraldas-Umir		MD-02-09
02-010	1.076.609	1.322.372		Rezumadero	Fm. Esmeraldas		
02-011	1.076.575	1.322.698		Rezumadero	Fm. Esmeraldas		
02-012	1.076.916	1.322.954	S70E/80SW	Vena	Fm. Esmeraldas-Umir	MD-02-12.2	MD-02-12
			S10W/80NW	PE*			
03-013	1.080.226	1.322.591	N55W/32NE	PE*	Fm Lisama/Luna	MD-03-13	
03-014	1.080.276	1.322.876			Fm. Luna		
03-015	1.080.320	1.322.929	N80W/20NE	Vena	Fm. La Luna		MD-03-15
			N30W/74NE	PE*			

Nota: PE se refiere a plano de estratificación.

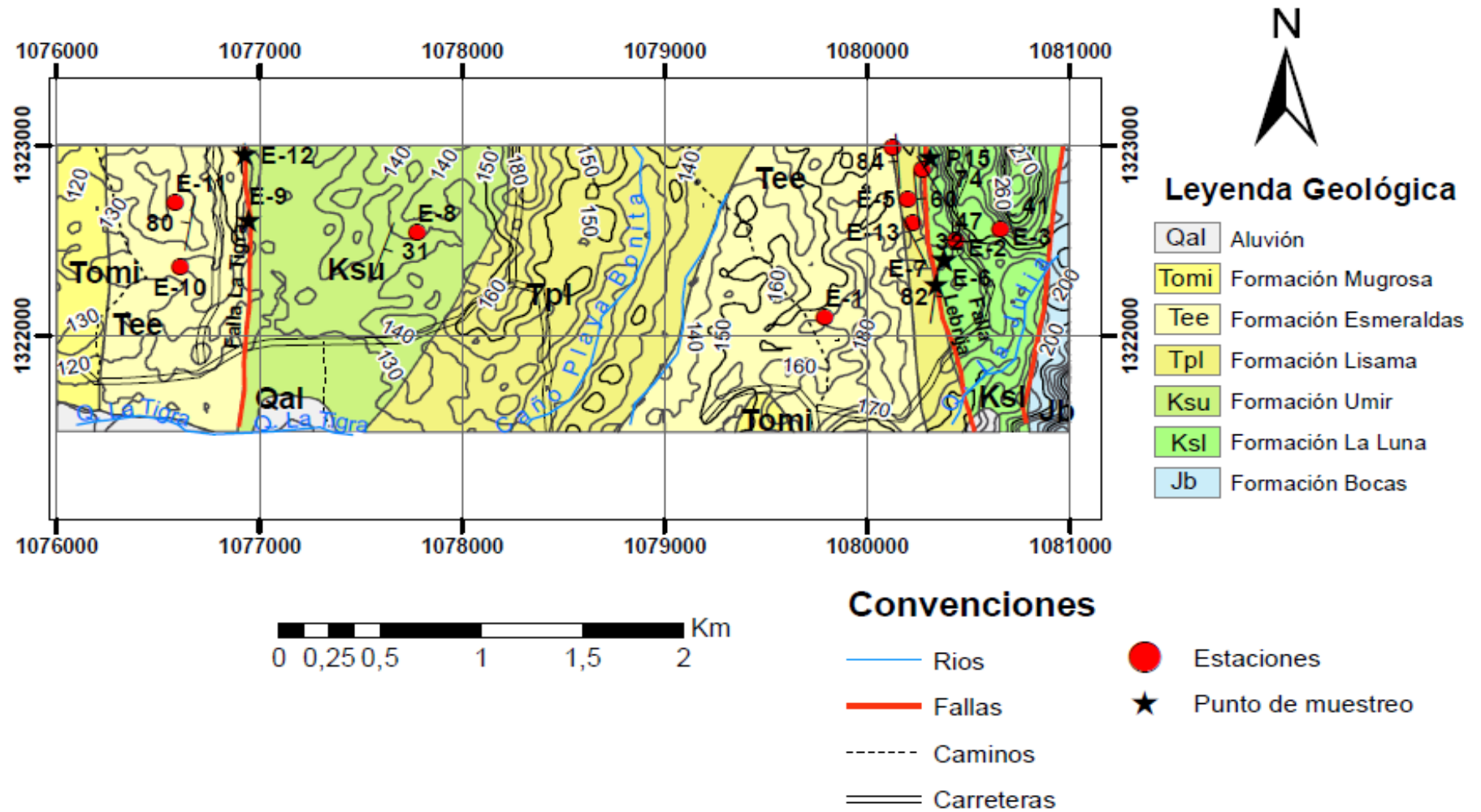


Figura 26. Mapa geológico de la zona de estudio. Tomado y modificado de la Plancha 97 Cachira.

4.3 Fase de laboratorio

Para realizar la clasificación física, química y geoquímica de la asphaltita se realizaron estudios de laboratorio con el fin de obtener los resultados necesarios para su respectiva caracterización.

4.3.1 Propiedades físicas: En el análisis de las propiedades físicas se realizaron las siguientes prácticas de laboratorio:

Solubilidad: Un parámetro muy importante y anteriormente mencionado para la clasificación de los bitúmenes solidos es la solubilidad en CS_2 , por lo cual se consideró pertinente realizar esta técnica con el fin de comprobar la solubilidad de la muestra en estudio.

Para determinar la solubilidad de las muestras en el solvente CS_2 , se realizó el estudio en el Laboratorio de Química, donde se disolvió aproximadamente un gramo de muestra previamente macerada en 25 ml del solvente (CS_2), seguidamente con el agitador magnético SCIOLOGEX MS7 H550-Pro se agito la muestra por 20- 30 minutos, con el fin de observar los cambios presentados en la mezcla y determinar si las muestras son solubles o no es CS_2 .

Punto de ablandamiento: El desarrollo de esta práctica se llevó a cabo en el Laboratorio de Caracterización de Materiales de Construcción de la Escuela de Ingeniería Civil.

Dependiendo del punto de ablandamiento esperado, es decir dependiendo del material de estudio se elige el baño líquido y el termómetro indicado que en este caso corresponde a un baño de glicerina y un termómetro de $15^{\circ}C$.

Para realizar el estudio del punto de ablandamiento se utilizó el método de “Anillo y bola”. para comenzar se calienta la muestra hasta el punto que este lo suficientemente fluida para verterla en los dos anillos de latón que se encuentran dispuestos horizontalmente, el tiempo para calentar la muestra fue de aproximadamente 1 hora y se dejó reposar 30 minutos a temperatura ambiente.

Seguidamente se realizó el montaje en una campana de laboratorio, colocando los anillos con la muestra, las guías para el centrado de las bolas y el termómetro, se llenó el vaso precipitado de glicerina hasta 500 ml a una temperatura de 5°C, se colocó hielo para lograr mantener la temperatura de iniciación por 15 minutos; después de tener el montaje listo se colocó las dos bolas centradas en las guías sobre cada uno de los anillos con la muestra de estudio.

Luego se calentó el baño, con una tasa de elevación constante de 5°C/min, y se esperó hasta el momento en que la asphaltita que rodea la bola, toque el fondo de la placa de referencia y en este instante se toma el dato de la temperatura indicada por el termómetro.

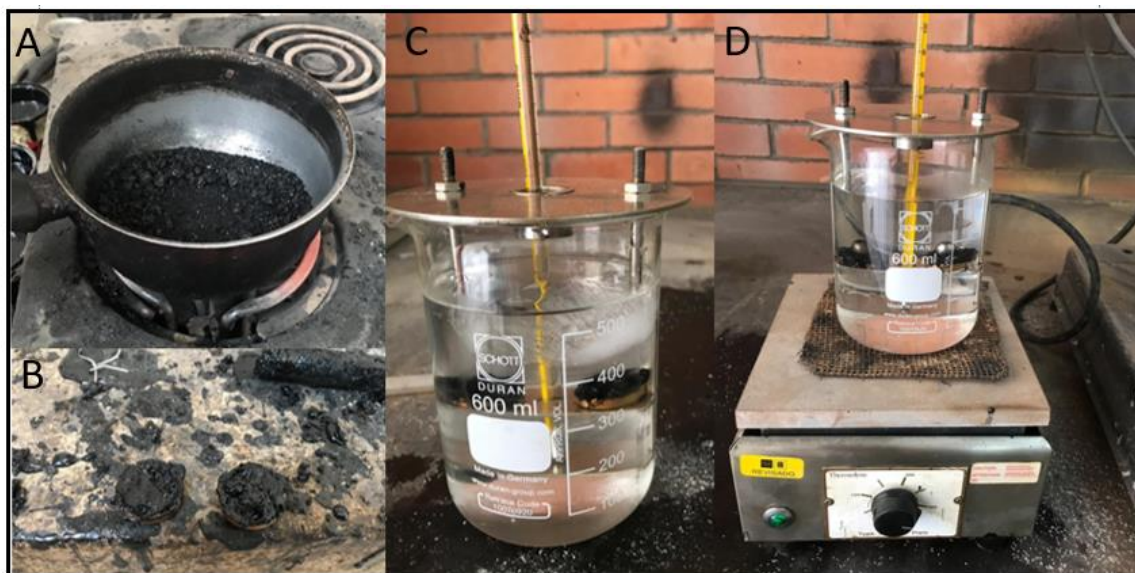


Figura 27. Procedimiento para determinar el punto de ablandamiento mediante el método de “Anillo y bola”.

La figura 27 (A) muestra como se calentó la muestra hasta el punto que este lo suficientemente fluida. En la figura 27 (B) se puede observar los anillos de latón listos con la asphaltita sobre estos. La figura 27(C) corresponde al momento en el que se introduce hielo para mantener la temperatura de 5°. En la figura 27(D) se muestra el montaje final del estudio.

Densidad: Para determinar la densidad de las muestras primero se utilizó el método del picnómetro, para el cual se usó un picnómetro Brand Bajan Duran de 25 ml, el cual se pesó 10

veces vacío en una balanza analítica de marca Sartorius, seguidamente se pesó entre 0.40 a 0.45 gramos de muestra y su duplicado sobre una base de aluminio para las 5 muestras de estudio, por último se procedió a verter la muestra en el picnómetro y aforar con agua destilada procurando evitar que quedara liquido en las paredes externas ya que esto podría generar error. Mientras se fue aforando con agua, es decir, se agitó el picnómetro para que la muestra no se depositara en el fondo del picnómetro y no quedaran partículas flotando sobre el agua.

Debido a que fue imposible que la totalidad de las partículas de la muestra se depositaran en el fondo del picnómetro y por el contrario la gran mayoría se quedaban suspendidas no se continuo con el estudio para determinar la densidad por medio del picnómetro, se optó por hacerlo mediante el método de Arquímedes.

Para realizar la medición de densidad de un cuerpo más denso que el agua por el método de la probeta primeramente se pesó en una balanza analítica de marca Sartorius las muestras de mano. Después el sólido se sumergió con cuidado y completamente en un vaso precipitado de 600 ml, el cual se llenó hasta un volumen de 100 ml, luego se observó el valor del volumen final, de esta manera teniendo en cuenta la masa y el volumen final se determinó el valor de la densidad del cuerpo de asphaltita.

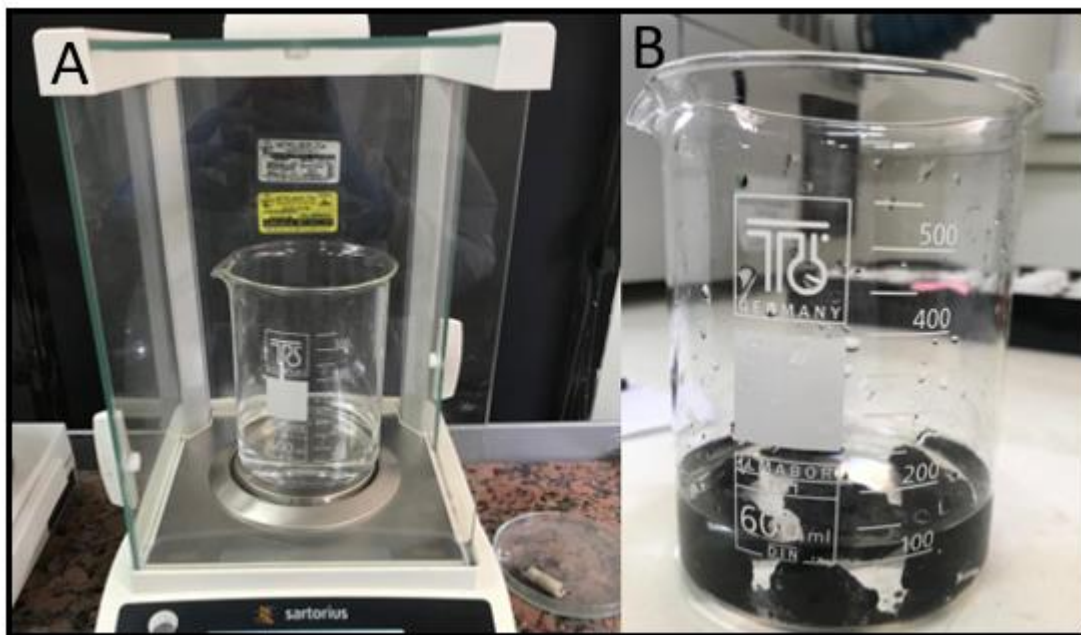


Figura 28. Procedimiento para determinar la densidad por el método de la probeta.

En la figura 28 (A) se muestra el vaso precipitado con un volumen determinado y la figura 28 (B) corresponde a la muestra dentro del vaso precipitado.

4.3.2 Propiedades químicas: Se realizó el análisis CHN a las muestras más representativas debido a que la disponibilidad del equipo era restringida, por lo cual se escogió las muestras MD-01-06, MD-02-09 y MD-02-012 y se realizó en el Laboratorio de Hidrometalurgia, de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de Materiales.

Análisis CHN: Para determinar su clasificación químicamente las muestras debían estar previamente trituradas con el fin de facilitar la combustión, así también debían estar secas para desechar los errores debidos a la presencia de disolventes o humedad. El estudio se desarrolló de la siguiente manera, se procedió a pesar con la balanza analítica RADWAG X 210.3Y las muestra MD-01-06 y la muestra MD-01-12 teniendo en cuenta que el peso ideal por muestra debía ser entre 0,1 gramos a 0,110 gramos.

Posteriormente se selló el aluminio que contiene la muestra con ayuda de las pinzas y se dispone a ser ensayada por el equipo Analizador de Carbón, Hidrogeno y Nitrógeno SDCHN435, aproximadamente 4 minutos después de ingresar la muestra se obtienen los resultados en porcentaje del contenido de Carbón, Hidrogeno y Nitrógeno mediante el programa SDCHN Series Element Analyzer.

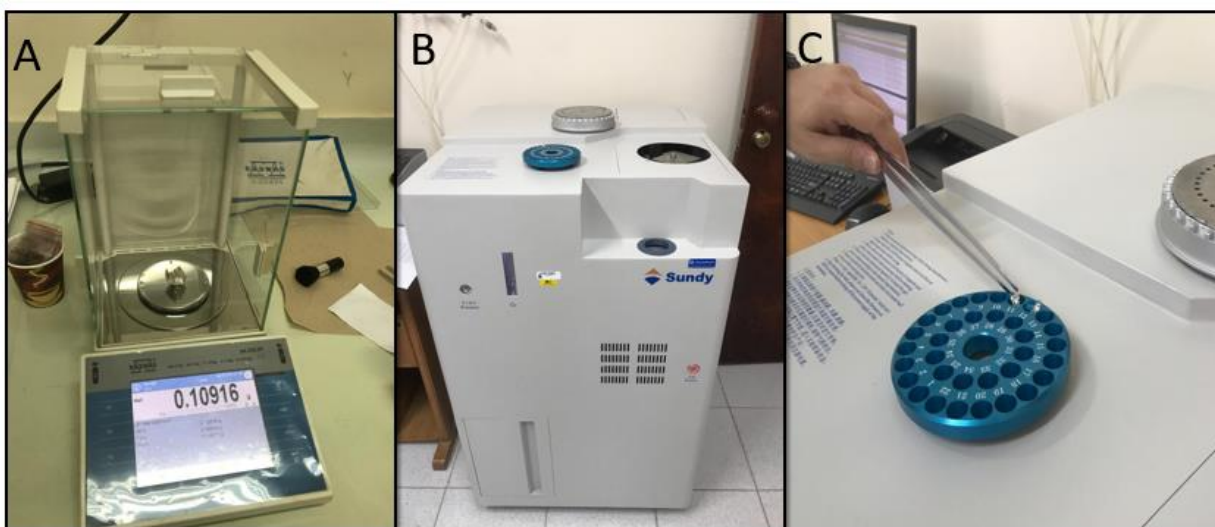


Figura 29. Procedimiento para el Análisis elemental CHN.

En la figura 29 (A) se muestra cuando se pesa la muestra en la balanza analítica RADWAG X 210.3Y. La figura 29 (B) corresponde al Analizador de Carbón, Hidrogeno y Nitrógeno SDCHN435, el cual fue el equipo utilizado para el estudio. En la figura 29(C) se muestra como se preparan las muestras para ser analizadas.

4.3.3 Geoquímica: Se realizaron los estudios geoquímicos en el Laboratorio de Geología del Carbón de la Universidad Industrial de Santander a un total de 5 muestras, con el fin de determinar el contenido de carbono orgánico total, el contenido de azufre y el porcentaje de reflectancia de vitrinita y poder hallar evidencias de la cantidad, calidad y madurez de los hidrocarburos sólidos encontrados en la vereda La Tigra, en el norte de la cuenca del VMM.

Análisis de Carbono y Azufre total: Se llevó a cabo el análisis de Carbono Orgánico Total (TOC) y Azufre total por combustión en un horno de alta temperatura con detección infrarroja no dispersiva (DNIR) en el Laboratorio de Geoquímica del Petróleos del Parque Tecnológico Guatiguara UIS. Esta técnica se realizó con el fin de determinar la concentración de carbono y azufre total de las muestras de hidrocarburos sólidos de la zona de estudio.

Para realizar este estudio en un principio se prepararon las muestras moliéndolas en el mortero de Ágata Fritsch Pulverisette 2, posteriormente en un crisol de wollastonita, que resiste altas temperaturas, se pesa 0,1 g de cada muestra, los crisoles con las muestras son ingresados al Determinador de Sulfuro y Carbono LECO SC-144DR que es un instrumento controlado por un software diseñado para determinar el carbono y el sulfuro que contienen diversos materiales.

Allí en el analizador las muestras se encuentran en un ambiente de oxígeno puro y son calentadas a 1350 °C esta combinación causa la combustión en las muestras, esto produce en las muestras procesos de reducción-oxidación generando la liberación de carbono en forma de dióxido de carbono (CO_2) y de azufre en forma de dióxido de azufre (SO_2) los cuales son detectados por celdas de detección de infrarrojo que miden la concentración de carbono y azufre, las concentraciones de carbono son convertidas a porcentaje TOC por el software del instrumento.

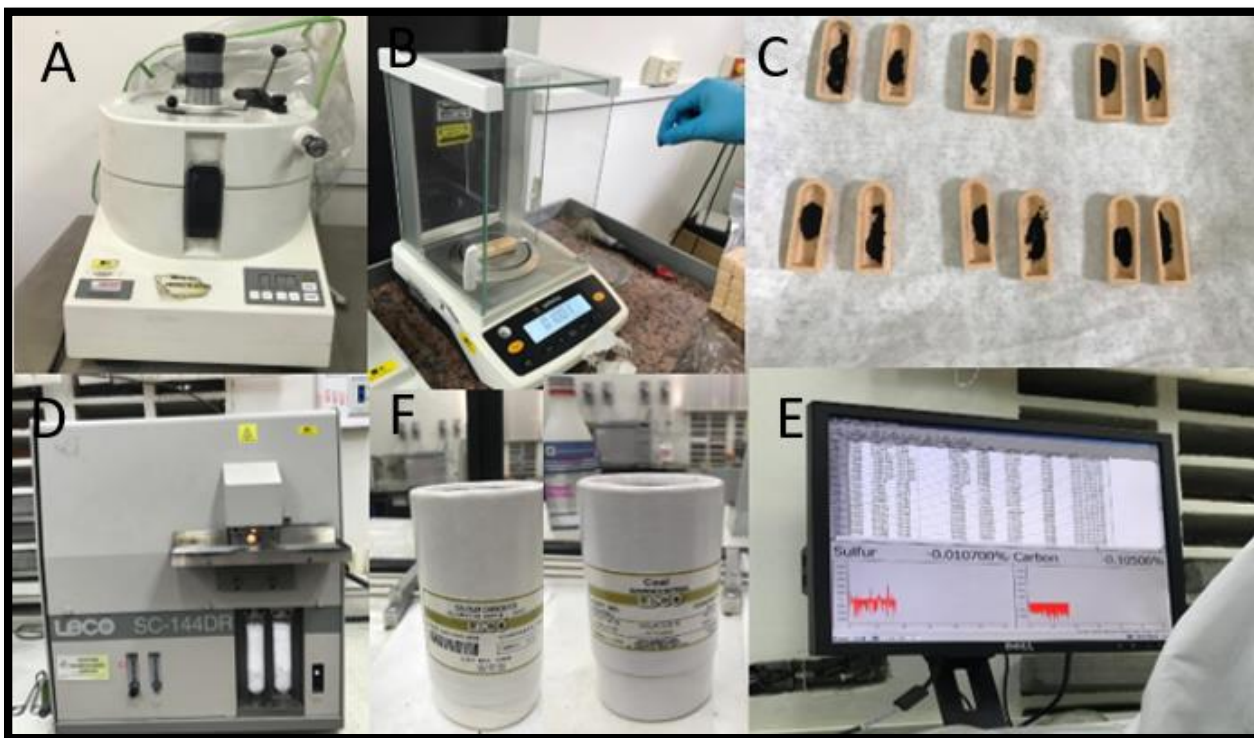


Figura 30. (A): Mortero de Ágata Fritsch Pulverisette 2, 30 (B): Balanza para pesar, se pesa 0,1g de cada muestra, 30 (C): muestras pesadas dentro de los crisoles, 30 (D): Determinador de Sulfuro y Carbono LECO SC-144DR, 30 (F): blancos de carbonato de calcio y carbón con los que se calibra el instrumento, 30 (E): Software controlador del instrumento mostrando valores analizados.

Reflectancia de Vitrinita: Se llevó a cabo el análisis de Reflectancia de Vitrinita con inmersión en aceite, en el Laboratorio de Geoquímica del Petróleos del Parque Tecnológico Guatiguara UIS. Esta técnica se empleó con el fin de determinar la madurez termal de los hidrocarburos sólidos. Para realizar este análisis las muestras de HS fueron molidas en el mortero de Agata Fritsch Pulverisette 2, luego las muestras se colocan en un recipiente de goma, y se le adiciona una mezcla de 50 g resina más 7 g de endurecedor.

Esta mezcla fijó el material particulado, se revolvió hasta obtener una mezcla homogénea y sin burbujas, se dejó secar por 24 horas tiempo en que la resina se solidificó por completo. Posteriormente se pulió la muestra en la pulidora Phoneix Beta Buehler y pasó a ser analizada con el microscopio triocular Imager Z2-Carl Zeiss y un fotómetro, la muestra se analizó con la técnica de inmersión en aceite del objetivo. La Reflectancia de Vitrinita se estableció promedio de porcentajes el cual estuvo determinado por medio de técnicas estadísticas estándar.

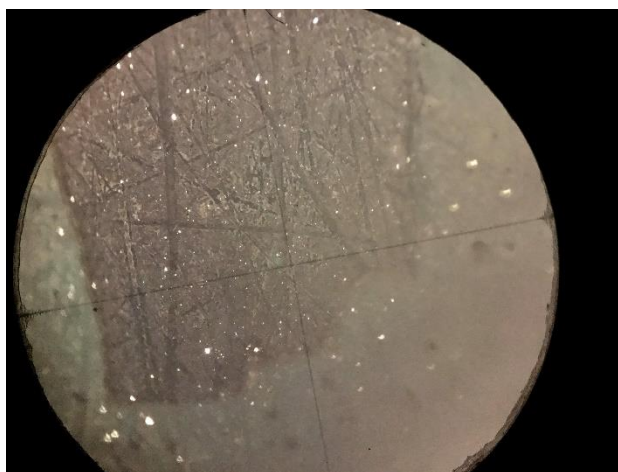


Figura 31. Maceral de vitrinita observado en el microscopio triocular Imager Z2-Carl Zeiss, en el Laboratorio de Geoquímica del Petróleos del Parque Tecnológico Guatiguara UIS.

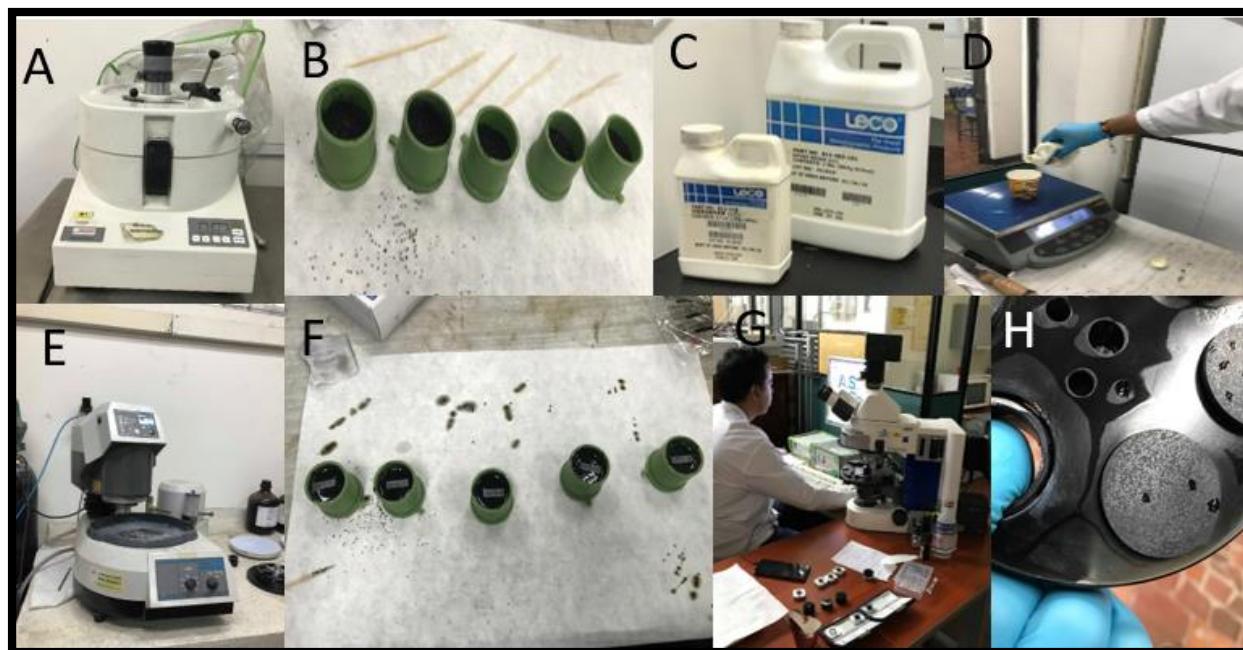


Figura 32. Mortero de Ágata Fritsch Pulverisette 2, 32 (B): Las muestras luego de ser pulverizadas, son depositadas en recipientes de goma donde son preparadas con la mezcla de resina y el endurecedor, 32 (C): Endurecedor (envase pequeño) y Resina (envase grande), 32 (D): Se prepara la mezcla sobre la balanza con 50 g de resina y 7 g de endurecedor, 32 (F): la mezcla se adiciona a las muestras y se revuelven muy bien con el fin de eliminar las burbujas; y se etiquetan para su identificación, 32 (E): Pulidora Phoneix Beta Buehler, 40 (H): las muestras después de dejarse secar se convierten en un “plot” de resina con material particulado (muestras) embebido, que es pulido en varias sesiones, 32 (G): luego de pulidas las muestras son analizadas con el microscopio triocular Imager Z2-Carl Zeiss y un fotómetro, bajo el método de inmersión del objetivo en aceite.

5. Resultados

Se realizaron los estudios físicos, químicos y geoquímicos a un total de 5 muestras de asfaltita, las cuales están ubicadas tres (MD-01-06, MD-02-07, MD-02-15) al oriente de la zona de estudio en cercanas de la Falla Lebrija y las otras dos muestras (MD-02-09, MD-02-12) al occidente,

encontradas sobre el trazo de la Falla La Tigra. Estas muestras fueron recolectadas en la campaña de campo realizada en la Vereda La Tigra, y fueron seleccionadas en términos de calidad, meteorización y alteración.

Tabla 10

Estudios realizados a las muestras recolectadas en campo.

Muestras	Estudios fisicos			Estudios quimicos		Estudios geoquimicos	
	Densidad	P. ablandamiento	Solubilidad	Analisis CHN	TOC	TS	Ro
MD-01-06	X	X	X	X	X	X	X
MD-02-07	X	X	X		X	X	X
MD-02-09	X	X	X	X	X	X	X
MD-02-12	X	X	X	X	X	X	X
MD-03-15	X	X	X		X	X	X

Solubilidad: las 5 muestras analizadas MD-01-06, MD-02-07, MD-02-09, MD-02-12, MD-02-15 son solubles en el reactivo CS₂, lo cual es un factor muy importante para determinar si pertenece o no a los bitúmenes sólidos y de esta manera continuar la clasificación.

Tabla 11

Resultados de solubilidad

ID Muestra	SOLUBLE EN CS ₂	
	Si	No
MD-01-06	X	
MD-02-07	X	
MD-02-09	X	
MD-02-12	X	
MD-03-15	X	

Densidad: mediante la técnica de la probeta se determinó la densidad de las 5 muestras como ilustra la tabla 18, lo cual dio como resultado que las muestras presentan valores de densidades que varían entre 0,996 a 1,20 g/cm³.

Tabla 12

Resultados obtenidos del estudio de densidad.

ID Muestra.	Masa de la muestra (g)	ΔV (cm ³)	Densidad g/cm ³	Densidad final g/cm ³
MD-01-06	11,1142	10	1,1114	1,1804
	18,5932	20	0,9297	
	22,5031	15	1,5002	
MD-01-07	25,5998	25	1,0240	1,1393
	18,7541	25	0,7502	
	16,4367	10	1,6437	
MD-02-09	24,5400	25	0,9816	1,1635
	13,7656	10	1,3766	
	16,9842	15	1,1323	
MD-02-12	35,2440	40	0,8811	0,9960
	26,8743	27	0,9953	
	22,2341	20	1,1117	
MD-03-15	12,5467	10	1,2547	1,2009
	13,3497	10	1,3350	
	25,3267	25	1,0131	

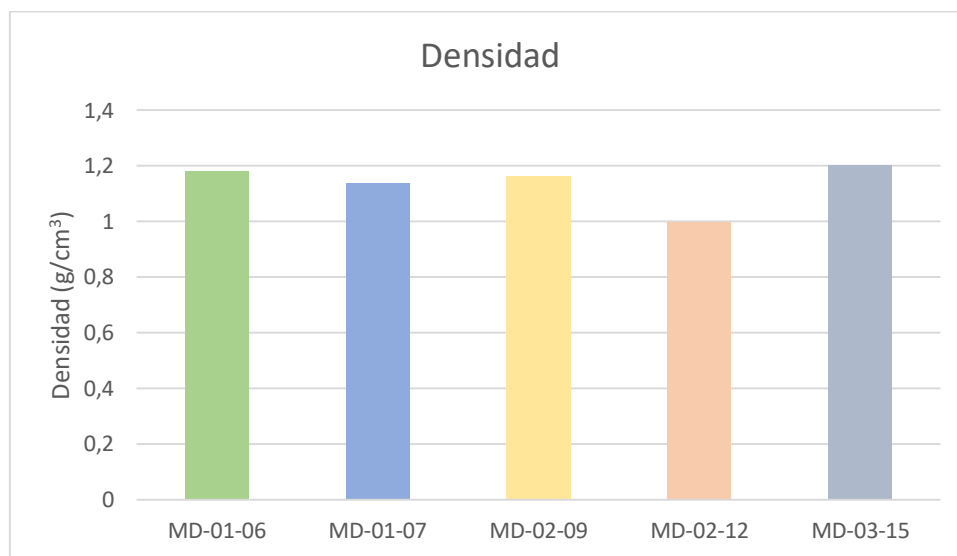


Figura 33. Diagrama de resultados de densidad.

Punto de ablandamiento: para obtener los resultados del punto de ablandamiento se realizó mediante el método de “anillo y bola”, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 19. Las

muestras MD-01-06, MD-01-07 y MD-03-15 presentan un dato de punto de ablandamiento mayor es decir que necesitan mayor fuente de temperatura para cambiar de estado sólido a un estado ligeramente menos viscoso, los datos obtenidos se encuentran en 169°C a 183°C y las muestras MD-02-09 y MD-02-12 presentan valores menores respecto a las otras muestras, con un rango entre 135°C a 142°C.

Tabla 13

Resultados obtenidos del punto de ablandamiento.

<i>ID Muestra</i>	<i>°C</i>
MD-01-06	178°
MD-02-07	169°
MD-02-09	135°
MD-02-12	142°
MD-03-15	183°

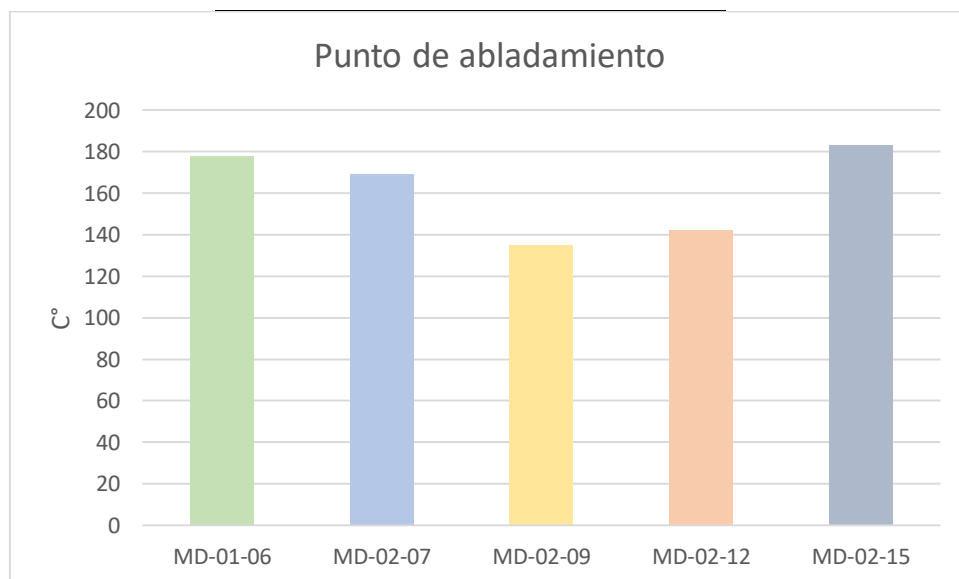


Figura 34. Diagrama de resultados del punto de ablandamiento.

Análisis CHNS: se realizó solo a las 3 muestras más representativas debido a la exclusividad del equipo, la muestra MD-01-06 es la más relevante de la zona de estudio ubicada al oriente y las muestras MD-02-09 y MD-02-012 que son las más representativas de la zona este de estudio. Los

criterios que son más determinantes en el momento de realizar la clasificación química, es el porcentaje de carbono y nitrógeno ya que presenta rangos más estrechos que permiten discriminar de manera más certera.

Tabla 14

Resultados del análisis CHNS

ID Muestra	Masa de la muestra (mg)	C%	H%	N%	S%
MD-01-06	95.6	87.65	8.17	1.37	4.56
MD-02-09	92.8	84.82	7.95	1.40	3.77
MD-02-12	105.6	84.75	7.77	1.25	3.54

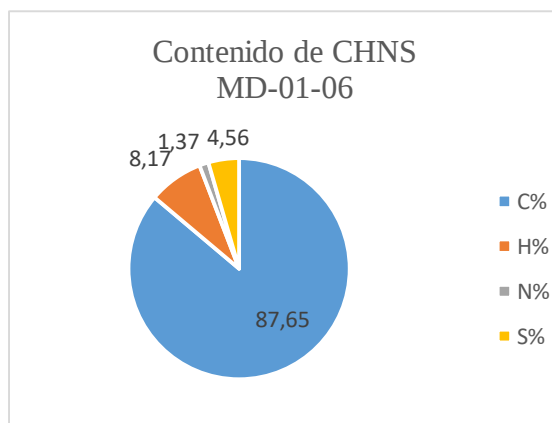


Figura 35. Contenido CHNS de la muestra MD-01-06.

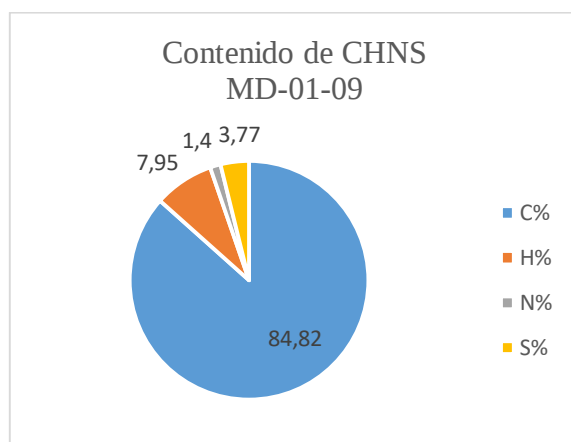


Figura 36. Contenido CHNS de la muestra MD-01-09.

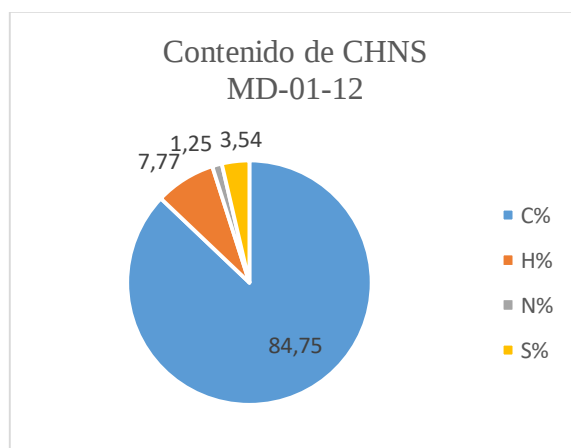


Figura 37. Contenido CHNS de la muestra MD-01-12.

Análisis de Carbono Orgánico Total (TOC) y Azufre Total(TS): los estudios de TOC indican que los hidrocarburos solidos de la zona poseen cantidades grandes de carbono orgánico entre 75 y 82 %, lo cual era de esperarse como principal característica de estos hidrocarburos. No se aprecia una variación distintiva entre los resultados de las muestras.

Tabla 15

Resultados de análisis Carbono Orgánico Total (TOC) y Azufre Total(TS).

ID Muestra	Contenido de Carbono Orgánico Total (TOC)	Contenido de Azufre Total (TS)
	Concentración% (p/p)	Concentración% (p/p)

MD-01-06	78.964	4.563
MD-02-07	77.518	4.479
MD-02-09	75.986	3.779
MD-02-12	79.045	3.546
MD-03-15	81.757	4.596

Analisis de Reflectancia de Vitrinita (Ro)

Los resultados de Reflectancia de vitrinita (%Ro) que se obtuvieron de las muestras de asfaltita recolectadas, en la veredad La Tigra presentan una variación de oriente a occidente, siendo las muestras del oriente (MD-01-06, MD-02-07 y MD-03-15) asociadas a la Falla Lebrija con menor porcentaje de Reflectancia variando entre 0,391 y 0,432; las muestras del occidente (MD-02-09 Y MD-02-12) asociadas a la falla La Tigra por otro lado presenta valores de reflectancia más altos entre 0,421 y 0,473.

Tabla 16

Resultados obtenidos del Análisis de Reflectancia de Vitrinita.

ID Muestra	%Ro (Promedio)
MD-01-06	0.432
MD-02-07	0.391
MD-02-09	0.473
MD-02-12	0.421
MD-02-15	0.417

Tabla 17

Estudios totales realizados a las muestras

ID Muestra	Solubilidad	Densidad	Punto de ablandamiento	C%	H%	N%	S%	TOC %	%Ro
MD-01-06	SI	1,180	178°	87.65	8.17	1.37	4.563	78.964	0.432
MD-02-07	SI	1,139	169°				4.479	77.518	0.391
MD-02-09	SI	1,163	135°	84.82	7.95	1.40	3.779	75.986	0.473
MD-02-12	SI	0,996	142°	84.75	7.77	1.25	3.546	79.045	0.421
MD-03-15	SI	1,20	183°				4.596	81.757	0.417

Según los datos obtenidos en los estudios de las propiedades físicas y químicas y la correlación con los criterios establecidos por Jacob (1989) se determina que el tipo de asphaltita de estudio es Glance Pitch, respecto al análisis de los resultados de la Reflectancia de vitrinita de las muestras, todas estas están ubicadas en el mismo rango de madurez, con valores que indican que los hidrocarburos sólidos de la zona de estudio son inmaduros, y suponen condiciones de generación de bajas temperaturas, presiones y profundidad.

6. Conclusiones

Los cuerpos de asphaltita pueden ocupar pequeños espacios como fracturas o de mayor dimensión como diques y estos están relacionados con la tectónica y la estratigrafía, en la zona de estudio se encontraron asociados a las Fallas Lebrija y La Tigra y las Formaciones la Luna, Umir y Lisama

La ocurrencia y disposición de los cuerpos de asphaltita a lo largo de la falla Lebrija y La Tigra son irregulares, no presentan un patrón definido.

El tipo de asphaltita que se encuentra en la zona de estudio ubicada al nororiente de la cuenca del Valle Medio del Magdalena según el análisis de las propiedades físicas y químicas estudiadas corresponde a Glance Pitch.

La asphaltita asociada a la Falla Lebrija presenta mayores valores de punto de ablandamiento y reflectancia de vitrinita que la asphaltita asociada a la Falla La Tigra, esta variación se podría deber a la influencia por un flujo de calor mayor asociado a la cercanía con el Macizo de Santander.

Mediante a la técnica de reflectancia de vitrinita se determinó la madurez termal para las muestras de asphaltita estudiadas, las cuales se ubican en un rango entre 0,391% y 0,432% lo cual suponen condiciones de generación de bajas temperaturas y profundidad.

La presencia de hidrocarburos sólidos se puede considerar como un indicador de que en áreas adyacentes la secuencia haya alcanzado condiciones necesarias para la generación de hidrocarburos.

7. Recomendaciones

Realizar estudios geoquímicos complementarios con el fin de correlacionar los resultados obtenidos de reflectancia de vitrinita para la determinación de madurez termal.

Realizar estudios en zonas cercanas para determinar nuevos prospectos de explotación de asphaltita.

Referencias citadas

- Abraham, H. (1948). *Asphalts and Allied Substances. 2. Methods of Testing*. Toronto-New York-London.
- Abraham, H. (1960). *Asphalts and Allied Substances. 1. Historical Review and Natural Raw Materials*. NJ.
- Arias, A., & Vargas, R. (1978). *GEOLOGÍA DE LAS PLANCHAS 86 ABREGO Y 97 CÁCHIRA*. Bogota: INGEOMINAS.
- Blanc, P., & Connan, J. (1994). Preservation, degradation and destruction of trapped oil. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. *The Petroleum System—From Source to Trap. Association of Petroleum Geologists*, 237-247.
- Burnham, A., Pomerantz, A., & Gelin, F. (2018). Oil, bitumen, and other confusing. *AAPG Bulletin*, 653-669. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1306/11291616062>.
- Caballero, V., Parra, M., & Bohorquez, A. R. (2010). *Levantamiento de la cordillera oriental de colombia durante el eoceno tardio- oligoceno temprano: proveniencia sedimentaria en el sinclinal de nuevo mundo, cuenca valle medio del magdalena*. Colombia: Boletín de Geología.
- Chi, G., Li, Z., & Bethune, K. (Septiembre de 2014). Numerical modeling of hydrocarbon generation in the Douglas Formation of the Athabasca basin (Canada) and implications for unconformity-related uranium mineralization. *Vol 144*, 37-48. doi:<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.10.015>

- Curiale, J. A. (1986). Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results. *Organic Geochemistry*, 10, 559-580. Obtenido de [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90054-9](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90054-9)
- Dahl, J., Moldowan, J., Peters, K., Claypool, G., Rooney, M., Michael, G., . . . Kohnen, M. (1999). Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *International Journal of Science*, 54-57.
- Durand, B. (1980). *Sedimentary organic matter and kerogen: definition and quantitative importance of kerogen. Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Paris.
- E-Asphalt. (s.f.). *El sitio de asfaltos en internet*. Obtenido de <http://www.e-asfalto.com/go/?asfaltitas/asfaltitas.htm>
- Hill, R., Tang, Y., & Kaplan, I. (2003). Insights into oil cracking based on laboratory experiments. 1651–1672.
- Horsfield, B., Schenk, H., Mills, N., & Welte, D. (1992). An investigation of the in reservoir conversion of oil to gas: compositional and kinetic findings from closed system programmed-temperature pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 191-204.
- Horstad, I. L. (1997). Petroleum migration, alteration, and remigration within Troll field, Norwegian North Sea. *American Association of Petroleum Geologists*, 81, 222-248.
- Huc, A., Nederlof, P., Boussafir, M., Debarre, R., Carpentier, B., Laggoun-Défarge, F., . . . Bordas-Le Floch, N. (Julio de 2000). Pyrobitumen occurrence and formation in a Cambro–Ordovician sandstone reservoir, Fahud Salt Basin, North Oman. *Chemical Geology*, 168, 99-112. Obtenido de [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00190-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00190-X)
- Hunt, J. (1996). *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman, 743.

- Hwang, R., Teerman, S., & Carlson, R. (1998). Geochemical comparison of reservoir solid bitumens with diverse origins. *Organic Geochemistry*, 29, 505-517. doi:[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00078-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00078-3)
- Jacob, H. (Febrero de 1989). Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid oil bitumen (“migrabitumen”). *International Journal of Coal Geology*, 11, 65-79. Obtenido de [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(89\)90113-4](https://doi.org/10.1016/0166-5162(89)90113-4)
- Jarvie, D. M. (1991). Total organic carbon (TOC) Analysis; in, Source Migration Processes and Evaluation Techniques. *American Association of Petroleum Geologists*, 113-118.
- Julivert, M. (1968). *Lexico Estratigráfico*. Colombia.
- Kelemen, S., Walters, C., Kwiatek, P., Freund, H., Afeworki, M., Sansone, M., . . . Bolin, T. (Septiembre de 2010). Characterization of solid bitumens originating from thermal chemical alteration and thermochemical sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 5305-5332. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.06.013>
- Khalimov, E., Klimushin, I., Ferdman, L., & Goldberg, I. (1985). Geological factors in the formation of deposits of natural bitumens. *International Geology Review*, 187-193.
- King, L. H. (1963). *On the origin of anthraxolite and impsonite*.
- Landis, C. R., & Castaño, J. R. (Enero de 1995). Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons. 22, 137-149. Obtenido de [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)90013-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)90013-6)
- Larter, S., Bjørlykke, K., Karlsen, D., Nedkvitne, T., Eglinton, T., Johansen, P., . . . Newcombe, G. (1990). Determination of Petroleum Accumulation Histories: Examples from the Ula Field, Central Graben, Norwegian North Sea. *North Sea Oil and Gas Reservoirs—II*, 319-330.

- Larter, S., Wilhelms, A., Head, I., Koopmans, M., Aplin, A., Di Primo, R., . . . Telnaes, N. (2003). The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface—part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, 601-613. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638002002401?via%3Dihub>
- Lomando, A. J. (1992). The influence of solid reservoir bitumen on reservoir quality. *AAPG*, 76, 1137-1152.
- Mastalerz, M., Drobnicka, A., & Stankiewicz, A. (2018). Origin, properties, and implications of solid bitumen in source-rock reservoirs. *International Journal of Coal Geology*, 14-36.
- McCarthy, K., Rojas, K., Niemann, M., Palmowski, D., Petter, K., & Stankiewicz, A. (2011). La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras. *Oilfield Review*.
- Milner, C., Rogers, M., & Evans, C. (1977). Petroleum transformations in reservoirs. *Journal of Geochemical Exploration*, 101-153.
- Mora, A., & otros. (2013). *Inversion tectonics under increasing rates of shortening and sedimentation: Cenozoic example from the Eastern Cordillera of Colombia*. Londres, Inglaterra: Geological Society.
- Morales, L. G. (1958). *GENERAL GEOLOGY AND OIL OCCURRENCES OF MIDDLE MAGDALENA VALLEY, COLOMBIA*. Bogota.
- Panera, J. P., Parra, F. J., Navarrete, R. E., & Et.Al. (2019). *Turonian–Santonian Calcareous Nannofossil Biozonation for La Luna Formation, Middle Magdalena Valley Basin, Northern Colombia*. Bogota, Colombia: Springer Earth System Sciences.
- Peters, K. (1986). Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *APPG*.

- Peters, K. (1986). Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *APPG*.
- Peters, K., Walters, C., & Moldowan, J. (2005). Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. *The Biomarker Guide*, 475–1155.
- Peters, K., Walters, C., & Moldowan, J. (2006). *The Biomarker Guide*. New York: Cambridge University Press,.
- Quick, J. (1998). Classification, Petrographic Expression and Reflectance of Native Bitumen, Utah Geological Survey.
- Rogers, M., McAlary, J., & Bailey, N. (1974). Significance of reservoir bitumens to thermal-maturation studies, Western Canada Basin. . *AAPG*, 1806–1824.
- Royero, J. M., & Clavijo, J. (2001). *Mapa geologico generalizado, Departamento de Santander*. Santander: Ingeominas.
- Royero, J. M., & Clavijo, J. (2001). *Memoria Explicativa - Mapa Geologico Generalizado Departamento de Santander*. Ingeominas.
- Royero, J. M., & Clavijo, J. (2001). *MEMORIA EXPLICATIVA MEMORIA EXPLICATIVA DEPARTAMENTO DE SANTANDER*. Bucaramanga, Colombia: Min. Minas y Energia.
- Sarmiento, L. F. (2011). *Eastern Cordillera Basin*. Medellin, Colombia: ANH.
- Sarmiento, L. F. (2011). *Petroleum Geology Of Colombia: Eastern Cordillera Basin*. Medellin, Colombia: ANH.
- Schoenherr, J., Littke, R., Uraia, J., Kukla, P., & Rawahi, Z. (Agosto de 2007). Polyphase thermal evolution in the Infra-Cambrian Ara Group (South Oman Salt Basin) as deduced by maturity of solid reservoir bitumen. *Organic Geochemistry*, 38, 1293-1318. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.03.010>

- Stankiewicz, A., Ionkina, N., Motherwell, B., Bennett, B., & Mastalerz, M. (2015). Kerogen density revisited—Lessons from the Duvernay Shale.
- Stasiuk, L. (1997). The origin of pyrobitumens in Upper Devonian Laduc Formation gas. *Marine and Petroleum Geology*, 14, 915-929.
- Tissot, B., & Welte, D. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Berlin.
- Tongshan , W., Ansng , G., Xia , L., Hongjun , W., Zecheng , W., & Li , Q. (8 de Febrero de 2011). *A Prediction Model of Oil Cracked Gas Resources and Its Application in the Gas Pools of Feixianguan Formation in NE Sichuan Basin, SW China*. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1155/2011/592567>
- Veiga, R., & Dzelalija, F. (2014). *A Regional Overview of the La Luna Formation and the Villeta Group as Shale Gas/Shale Oil in the Catatumbo, Magdalena Valley and Eastern Cordillera Regions, Colombia*. Cartagena, Colombia: AAPG.
- Volkman, J. (1984). Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Organic Geochemistry*, 619-632.
- Ward, D., Goldsmith, Jimeno, R., Cruz, A., H., R., & Gomez, E. (1973). *Memoria Explicativa - Mapa Geologico Colombia H-12 Bucaramanga*. Ingeominas.