

**ESTUDIOS DE PROSPECCIÓN GEOQUÍMICA APLICADO A LA
EXPLORACIÓN DE HIDROCARBUROS**

**JULIO CESAR FIGUEROA VEGA
COD: 2012789**

**PRACTICA EMPRESARIAL
GEMS LTDA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISICOQUÍMICA
ESCUELA DE GEOLOGÍA
BUCARAMANGA
2009**

**ESTUDIOS DE PROSPECCIÓN GEOQUÍMICA APLICADO A LA
EXPLORACIÓN DE HIDROCARBUROS**

**JULIO CESAR FIGUEROA VEGA
COD: 2012789**

**PRACTICA EMPRESARIAL
GEMS LTDA**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de:
GEÓLOGO**

**GEOLOGO. PEDRO PARRA MANTILLA
TUTOR**

**GEOLOGO. RICARDO MIER UMAÑA
DIRECTOR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISICOQUÍMICA
ESCUELA DE GEOLOGÍA
BUCARAMANGA
2009**

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	2
1.1 OBJETIVO GENERAL	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2. LOCALIZACIÓN	3
2.1 LOCALIZACIÓN DEL AREA DE ESTUDIO	3
3. MARCO GEOLÓGICO	4
3.1 DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA	4
4. MARCO TEÓRICO	6
4.1 ANTECEDENTES	6
5. METODOLOGÍA PRÁCTICA	9
5.1 RECOPIACIÓN BIBLIOGRÁFICA	9
5.2 EVALUACIÓN DEL ÁREA DE INTERÉS Y DISEÑO DE GRILLA	10
5.3 ANÁLISIS DE LABORATORIO	12
5.4 CROMATOGRAFÍA GASEOSA "HEAD SPACE	18
5.5 PROCESAMIENTO DE LA INFORMACIÓN	21
5.6 PRINCIPIOS DE INTERPRETACIÓN	25
5.7 ELABORACIÓN DE MAPAS	27
6. RESULTADOS OBTENIDOS	29

6.1 ORIGEN DE LOS GASES EN LOS CAMPOS PAUTO Y OLIVO Y EL MUNICIPIO DE OROCUE	31
6.2 ANÁLISIS COMPARATIVO COMPOSICIONAL DE LOS CAMPOS PAUTO Y OLIVO	34
6.3 DETERMINACIÓN DE ANOMALÍAS GASOMÉTRICAS	40
7. MAPAS DE ANOMALÍAS	43
CONCLUSIONES	48
RECOMENDACIONES	50
BIBLIOGRAFÍA	51

LISTA DE FIGURA

	Pág.
Figura 1. Mapa de localización de la zona de estudio	3
Figura 2. Grilla de puntos sobre mapa de la zona de trabajo	11
Figura 3.Principales componentes de un sistema de cromatografía gaseosa.	14
Figura 4.Representación esquemática de un sistema de cromatografía gaseosa	14
Figura 5.Columna empacada y columna capilar para un sistema de cromatografía gaseosa.	15
Figura 6.Ejemplos de los principales picos en una cromatografía gaseosa	16
Figura 7. Campana de Gauss	23
Figura 8.Pantallazo de procesamiento de graficación en Sufer	27
Figura 9. Graficando los contornos en Sufer	28
Figura10. Naturaleza de los gases campo Pauto, Olivo, municipio de Orocué	31
Figura11. Correlación linea	32
Figura12. Relación Etano Vs Eteno	34
Figura13A. Relación Propano/ Propeno Vs Etano/ Eteno	35
Figura13B. Relación i-Pentano/n-Pentano Vs i-Butano/n-Butano	36
Figura13C.Relación Etano/Propano Vs Etano/ i-Butano	38
Figura13D. Relación n-Pentano/Etano Vs i-Butano/n-Butano	39
Figura14. Gráfica de probabilidad	41
Figura15. Mapa de contornos Etano entre 0 y 500	43
Figura16. Mapa de contornos Etano entre 700 a 1.000	44
Figura17. Mapa de contornos Propano entre 0 y 240	45
Figura18. Mapa de contornos Butano entre 70 y 110	46
Figura19. Mapa de contornos Pentano entre 0 y 90	47

LITA DE TABLAS

	Pág.
Tabla1. Trabajos consultados	8
Tabla2. Ventajas y limitaciones de la cromatografía gaseosa	17
Tabla3. Resultados obtenidos de la cromatografía gaseosa	29
Tabla4. Determinación de Umbrales	33
Tabla5. Validación geoquímica de los datos	37
Tabla6. Umbrales para concentraciones anómalas	42

RESUMEN

TITULO: ESTUDIOS DE PROSPECCION GEOQUIMICA APLICADO A LA EXPLORACIÓN DE HIDROCARBUROS *

AUTOR: FIGUEROA VEGA Julio C**

PALABRAS CLAVES: Geoquímica de Superficie – prospección- head Space gas- cromatografía-anomalía.

La exploración geoquímica en superficie investiga la presencia de hidrocarburos químicamente identificables que se encuentren en sub suelo, cerca del mismo o cambios inducidos por la presencia de hidrocarburos en profundidad, con la finalidad de determinar si estas acumulaciones tienen su origen por procesos biogénicos o termogénico

En este informe se presenta un estudio de geoquímica en superficie, desarrollado en la localidad de Orocué departamento del Casanare en un área de 10000 K cuadrados en donde se pudo establecer zonas anómalas con presencia de gases relacionadas a hidrocarburos livianos tales como Metano C1 Etano C2 Eteno C=2 Propano C3 Isobutano iC4 nButano nC4 Isopentano iC5n Pentano nC5. Por medio de cromatografías de gases, y posterior análisis geoestadístico realizado en la empresa GEMS. LTDA.

Se elaboraron mapas que representan las anomalías mencionadas anteriormente, esta información sirvió para determinar las zonas donde se pueden disminuir los riesgos de exploración.

La técnica de Geoquímica de Superficie “head space gas” se válida para terrenos en donde no se conoce ningún tipo de información en profundidad. La razón más importante de por qué se utiliza esta técnica radica en la cantidad de área que logra cubrir a un costo muy bajo comparado con cualquier otra técnica de exploración de hidrocarburos.

* Practica industrial

** Facultad de Ingeniería Físicoquímica, Escuela de Geología, Geólogo Ricardo Mier Umaña, Director

ABSTRACT

TITLE: APPLIED STUDIES OF PROSPECTING GEOCHEMISTRY TO THE EXPLORATION OF HYDROCARBONS*

AUTHOR: FIGUEROA VEGA Julio C **

KEY WORDS: Geochemistry of Surface - prospecting - head Space gas – chromatography – anomaly- Pentane-butane-in isobutene–geoestadistic.

The industry of the petroleum has experienced during the last years a strong reactivations in the whole Colombian territory, where it has shown interest mainly in knowing the geologic characteristics of the locations and its distribution, as well as the characteristic geochemical, where this it is shown like a novel and useful tool that he helps to define the main areas where it can have accumulation of hydrocarbons.

The exploration geochemistry in surface investigates the presence of chemically identifiable hydrocarbons that they are in sub floor, near the same one or changes induced by the presence of hydrocarbons in depth, with the purpose of determining if these accumulations have its origin for processes biological or temperature

In this report a geochemistry study is presented in surface, developed in the town of Orocué department of the Casanare in an area of 10000 squared K where could settle down anomalous areas with presence of gases related to such light hydrocarbons as Methane C1 Etano C2 Eteno C=2 Propane C3 Isobutano iC4 nButano nC4 Isopentano iC5n Pentano nC5. By means of chromatography of gases, and later analysis geoestadistics carried out in the company GEMS. LTDA.

Maps were elaborated that represent the anomalies mentioned previously; this information was good to determine the areas where they can diminish the exploration risks.

* Degree Work

** Faculty of Physical-Quimics Engineering. School of Geology. Director: Ricardo Mier Umaña

INTRODUCCION

La industria del petróleo ha experimentado durante los últimos años una fuerte reactivación en todo el territorio colombiano, donde ha mostrado interés principalmente en conocer las características geológicas de los yacimientos y su distribución, así como las características geoquímicas, donde esta se muestra como una herramienta novedosa y útil que ayuda a definir las principales zonas donde puede haber acumulación de hidrocarburos.

Este estudio fue realizado en depósitos de sedimentos aluviales del cuaternario. Los depósitos cuaternarios que afloran en el área de estudio están constituidas principalmente arcillas limos, arenas y gravas correspondientes al municipio de Orocué departamento del Casanare (GEMS LTDA 2006). Tiene como finalidad principal la determinación de zonas en las que se presentan acumulación de gases livianos relacionados a la presencia de hidrocarburos. Se tomaron muestras de suelo en los puntos señalados con coordenadas cartesianas a una profundidad de un metro, coordenadas que fueron suministradas por la parte contratante.

Las muestras fueron sometidas a cromatografía gaseosa y posteriormente sus resultados a tratamiento geoestadístico, en esta parte se determina qué se considera una anomalía de gases, la cual responde a aquellos valores que se encuentran por encima de los valores promedio en la zona que se este analizando.

Para finalmente elaborar mapas de anomalías, los cuales permiten determinar zonas donde se puede disminuir el riesgo de exploración.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo las fases que se ejecutan dentro de un estudio de prospección geoquímica orientado a la búsqueda de hidrocarburos

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar los fundamentos de diseño de mallas de muestreo.
- Establecer la importancia y propósito de un muestreo de suelos en campo.
- Registrar la presencia de anomalías gasométricas a partir del mapeo de concentraciones de gases.
- Corroborar la efectividad de la técnica con los resultados de las cromatografías.
- Encontrar las relaciones que hay entre los gases ligeros producto de la maduración termal de materia orgánica y su estado en superficie, que permita comparar la confiabilidad de la técnica con otras utilizadas con propósitos similares.

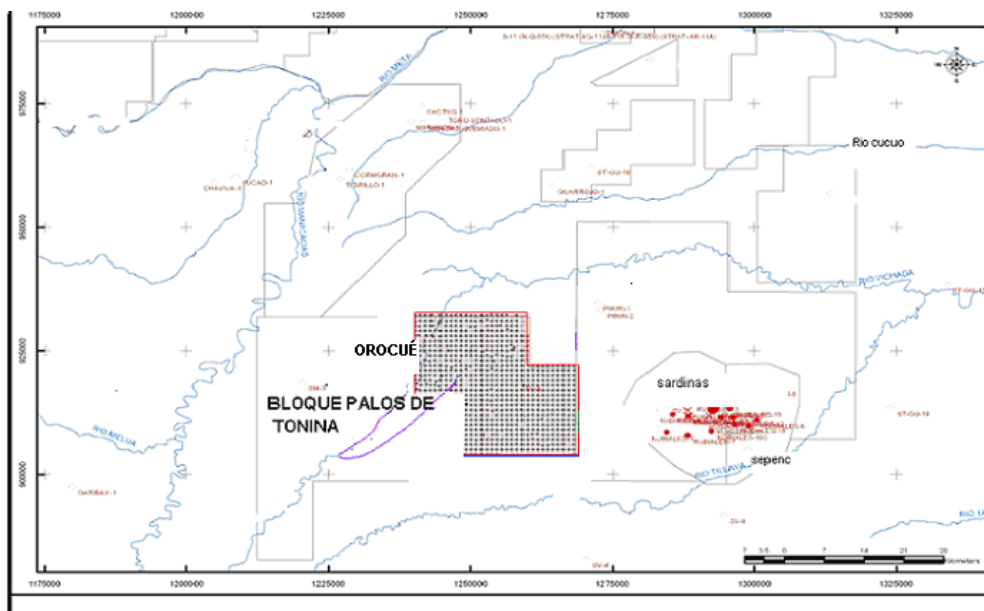
1. LOCALIZACIÓN

1.1 LOCALIZACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El estudio se realizó en el municipio de Orocué, Departamento Casanare, sobre la vía que comunica a Orocué con el municipio de Santa Rosa, cuya principal vía de acceso es el Río Meta, partiendo del caserío Tierras Bravas al cual se llega por la vía principal del municipio de Orocué – Yopal.

El muestreo se realizó en un área aproximada de 10.000 Km cuadrados, en la localidad de Bocas del Pauto y sus alrededores, se planeó una grilla de puntos espaciados regularmente en coordenadas cartesianas, sobre un mapa topográfico.

Figura 1. Mapa de localización del área de estudio.



Fuente: Programa del consultor

3. MARCO GEOLÓGICO

3.1 DESCRIPCIÓN GEOLÓGICA

El Municipio de Orocué esta localizado sobre la llamada Cuenca de los Llanos Orientales, la cual esta constituida por espesos sedimentos terciarios y cretáceos apoyados discordantemente sobre un Paleozoico reconocido en algunos pozos y constituido por areniscas, cuarcitas y arcillolitas, depositadas en un medio marino de plataforma epicontinental, estos sedimentos se encuentran totalmente cubiertos por sedimentos aluviales del cuaternario. Los depósitos cuaternarios que afloran en el municipio de Orocué están constituidos principalmente por arcillas limos, arenas y gravas esto ocurre en el sector más oriental de la planicie aluvial del municipio y área de estudio. (GEMS LTDA 2006).

La geología económica del subsuelo de Orocué esta representada por la explotación de pozos petrolíferos ubicados en predios del municipio, que producen de los yacimientos petrolíferos de la cuenca de los Llanos Orientales, de las formaciones; Carbonera, Mirador, Barco y Guadalupe. (GEMS LTDA 2006) En la actualidad, estos yacimientos están siendo explotados por compañías multinacionales, de cuya producción se beneficia el municipio con las regalías.

La riqueza hídrica es una de las principales características del Casanare y por ende del municipio de Orocué, abundantes ríos y caños conforman una intrincada red de drenaje en la que se destacan: El Sur, El Meta, Guanapalo, Duya, Tújua, San Miguel, Güirripa, El Caimán, Macuquito, Guariamena y otros menores, los cuales se originan en su mayoría aguas arriba del área municipal en el piedemonte, drenando en dirección predominante sureste a varios municipios.

3.1.1 Límites del municipio. Orocué se encuentra ubicado en el Departamento de Casanare, a 5° 24' de Latitud Norte y 71° 43' Longitud Oeste. Presenta una altitud de 187 m s.n.m, con una temperatura media de 26° C. Orocué es un municipio predominantemente de sabana , con una extensión de 41.777 km2., con suelos comprendidos entre las Clases IV y VIII según clasificación de IGAC,. Limita por el Norte con el municipio de San Luís de Palenque y la ciudad de Yopal, por el sur con el Departamento del Meta, por el Oriente con el Departamento del Vichada y por el Occidente con el municipio de Bocas del Pauto.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 ANTECEDENTES

La exploración geoquímica de superficie investiga la presencia de hidrocarburos químicamente identificables, que se hallen en superficie o cerca de la misma o los cambios promovidos por la presencia de estos hidrocarburos en el suelo, con la intención de localizar las acumulaciones en el subsuelo que le dieron origen. Su rango de observación se extiende desde aquellos afloramientos de petróleo y/o gas de escala macroscópica (fácilmente visibles), hasta los de escala microscópica en los que es necesaria la identificación de huellas o rastros de hidrocarburos no visibles o deducirlos a través de la caracterización de cambios en el suelo o por emanación en la superficie del terreno.

Los métodos de prospección geoquímica de superficie se han usado desde la década de 1930, pero es en esta última década que se ha visto un renovado interés en la exploración geoquímica, especialmente por el desarrollo de nuevos métodos analíticos e interpretativos, que han generado un nuevo conjunto de datos. Muchos de estos nuevos desarrollos tecnológicos están sumariados en la Memoria 66 publicada por la AAPG, "Hydrocarbon Migration and Its NearSurface Expression".

Relevamientos geoquímicos y otras investigaciones, documentan el hecho de que las microfugas de hidrocarburos, ya sean líquidos o gaseosos, desde una acumulación son: 1) comunes y de amplia distribución, 2) predominantemente verticales (con obvias excepciones en algunos ambientes geológicos) y 3) dinámicas (responden rápidamente a los cambios en las condiciones de los reservorios).

El principal objetivo de un programa de exploración geoquímica es establecer la presencia y distribución de hidrocarburos en el área y sobre todo, determinar la probable carga de hidrocarburos de un play o prospecto. En programas de reconocimiento regionales, la presencia de micro o macro afloramientos de hidrocarburos proporciona una evidencia directa de la generación de hidrocarburos. Es decir, se tiene una prueba de la presencia de un sistema petrolero activo y se identifican los sectores de la cuenca que son más atractivos. Adicionalmente, la composición química de los hidrocarburos de estos afloramientos puede indicar si es una cuenca o un play más propensa para la generación de gas o petróleo. Si el objetivo es evaluar el potencial exploratorio de un lead o prospecto, los resultados de un programa geoquímico pueden llevar a evaluar mejor el riesgo, identificando aquellos prospectos asociados con fuertes anomalías geoquímicas y resaltando los prospectos en base a su posible carga de hidrocarburos.

Para el estudio de proyectos de desarrollo, los trabajos detallados de reconocimiento de anomalías superficiales de hidrocarburos pueden servir para: 1) ayudar a decidir la ubicación de pozos de avanzada o de desarrollo, 2) delinear los límites productivos de un yacimiento, 3) identificar compartimientos mentalizaciones del reservorio y 4) monitorear el drenaje de los hidrocarburos a través del tiempo, repitiendo los estudios geoquímicos cada cierto período de tiempo. Los programas geoquímicos de superficie pueden a su vez añadir valor a la información sísmica 2-D y 3-D.

Para la realización de este estudio se consultaron los siguientes trabajos:

Tabla 1. Trabajos consultados.

Nombre	Interventoría de Geoquímica de superficie en las áreas de Cesar Ranchería, Sinú y Choco
Objeto	Interventoría de Geoquímica de superficie en las áreas de Cesar, Ranchería, Sinú y Choco.
Año	2006
Cliente	ANH
Área	Geoquímica de superficie
Nombre	Geoquímica de Superficie - Cononaco, Libertador y Shushufindi en el Amazonas Ecuatoriano
Objeto	Geoquímica de Superficie - Cononaco, Libertador y Shushufindi en el Amazonas Ecuatoriano
Año	(Vigente 2005)
Cliente	
Área	
Nombre	Geoquímica de Superficie y modelamiento de carga y preservación de hidrocarburos en el bloque RIO YAYA
Objeto	Geoquímica de Superficie y modelamiento de carga y preservación de hidrocarburos en el bloque RIO YAYA
Año	2006
Cliente	NEXEN
Área	Geoquímica de Superficie (Modelamiento)
Nombre	SM Geoquímica de Superficie en el Bloque Achira (VSM)
Objeto	SM Geoquímica de Superficie en el Bloque Achira (VSM)
Año	2006
Cliente	HOCOL
Área	Geoquímica de Superficie
Nombre	Adquisición Geoquímica de superficie en el Bloque Castor
Objeto	Adquisición Geoquímica de superficie en el Bloque Castor
Año	2007
Cliente	PETROMINERALES
Área	GEOQUIMICA DE SUPERFICIE

Fuente: Gems Ltda..

5. METODOLOGIA

Para la elaboración de este estudio se planteó la siguiente metodología siguiendo un orden de actividades, las cuales se presenta a continuación.

- Recopilación bibliográfica
- Evaluación de área de interés y diseño de la grilla
- Análisis de laboratorio
- Procesamiento de la información
- Elaboración de mapas

5.1 RECOPIACIÓN BIBLIOGRÁFICA

Recopilación de información de estudios anteriores, relacionados con la técnica analítica de cromatografía denominada “head Space gas”, la cual es la utilizada por la empresa para estos estudios. Las razones por las cuales se utiliza esta en particular, obedece a decisiones de la empresa, sin ningún otro en particular.

La técnica Headspace GC se utiliza para el análisis de volátiles y semi volátiles orgánicos en estado sólido, líquido o gaseoso. La popularidad de esta técnica ha crecido a lo largo de los últimos años.

Es una técnica cromatográfica en la que la muestra se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito (muestra patrón); su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

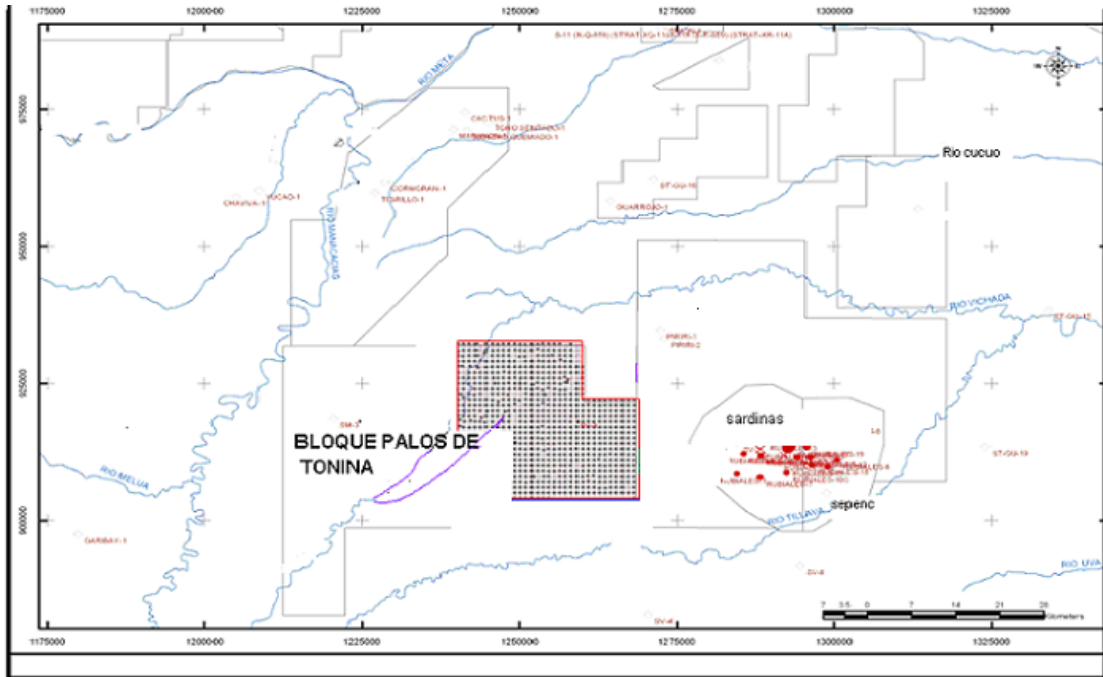
Existen dos tipos de cromatografía de gases (GC): la cromatografía gas-sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC), siendo esta última la que se utiliza

más ampliamente, y que se puede llamar simplemente cromatografía de gases (GC). En la GSC la fase estacionaria es sólida y la retención de los analitos en ella se produce mediante el proceso de adsorción. Precisamente este proceso de adsorción, que no es lineal, es el que ha provocado que este tipo de cromatografía tenga aplicación limitada, ya que la retención del analito sobre la superficie es semipermanente y se obtienen picos de elución con colas. Su única aplicación es la separación de especies gaseosas de bajo peso molecular. La GLC utiliza como fase estacionaria moléculas de líquido inmovilizadas sobre la superficie de un sólido inerte. Para el análisis cualitativo se suele emplear el tiempo de retención, que es único para cada compuesto dadas unas determinadas condiciones (mismo gas portador, rampa de temperatura y flujo), o el volumen de retención. En aplicaciones cuantitativas, integrando las áreas de cada compuesto o midiendo su altura, con los calibrados adecuados, se obtiene la concentración o cantidad presente de cada analito.

5.2 EVALUACIÓN DEL ÁREA DE INTERÉS Y DISEÑO DE GRILLA

Para este primer paso se considera si el área de interés tiene estudios previos sísmicos o si por el contrario es un área desconocida, si en el área se ha desarrollado algún tipo de sísmica, se plantea el diseño de la grilla y muestras a recolectar en la misma dirección en que se presentó la disposición de las líneas sísmica, y las muestras serán tomadas a una distancia de un kilómetro una de otra. Si el área de campo se desconoce, se realiza una grilla de muestras a recolectar basado en coordenadas teóricas mediante un programa de computadora que procese datos en tablas, para este caso se utilizó el programa Excel 2003, esto permite cubrir el área de interés de una manera ordenada y tratando de abarcar la mayor cantidad de campo posible en donde se pueda esperar encontrar presencia de hidrocarburos, para esto el espaciamiento de cada muestra se realiza a un kilómetro dentro de una misma línea, generando así una gran maya tal como se muestra en la figura 2 en el mapa de puntos

Figura 2. Grilla de puntos sobre mapa de la zona de trabajo.



Fuente: Programa del consultor)

Para el proceso de recolección de las muestras se toma en cuenta:

1. Los puntos se ubican en el campo con la ayuda de un equipo GPS, al llegar al lugar de interés se procede a observar que el sitio no esté contaminado con materiales tales como plomo de tubería y derivados de hidrocarburos principalmente. Para la toma de la muestra se utiliza un taladro manual que facilita la perforación del terreno y el cual está diseñando para esto, se perfora a una profundidad de un metro y se toma una muestra del material que se encuentre a esa profundidad teniendo cuidado de la humedad del material, si este se encuentra sobre el nivel freático del suelo, tendrá que cambiarse unos pocos metros la toma de la muestra, una vez sacada el material se procede a empacarla en frascos de características específicas y distribuyendo el frasco en cuatro partes

iguales, las dos primeras partes se llenan con el material recolectado, la siguiente parte con agua y la última se deja vacía, se adiciona algún tipo de bactericida que preserve el buen estado de los gases que se desprenden en el frasco, se sella con su tapa, se etiqueta y se almacena hasta el momento de ser enviada al laboratorio.

En el momento de encontrar los puntos en el campo con la ayuda del GPS se presentan ciertas situaciones que se escapan a la exactitud con la que se quisiera llegar a cada punto, pues existen situaciones de orden público, barreras geográficas, propiedades donde no se permite el paso y otras que llevan a tener que diferenciar las coordenadas en teóricas y reales. Las primeras son aquellas que se elaboran en oficina y son introducidas en el GPS y las coordenadas reales las cuales son tomadas en el punto donde se toma la muestra. Esto explica que en las planillas aparezcan dos tipos de coordenadas.

Es en las planillas que se consigna la información descriptiva de la zona y de las muestras, esto con el fin de dar un seguimiento a la continuidad de la litología y caracterizar mejor los estudios de cromatografía a los que se somete cada muestra. A continuación se presenta un ejemplo de planilla tipo:

Ver Anexo 1 al final de este informe. Muestras Taller [MUESTRAS TALLER.xlsx](#)

5.3 ANÁLISIS DE LABORATORIO

Consiste en la determinación de gases asociados a hidrocarburos presentes en las respectivas muestras. La cromatografía es la técnica que permite de una manera rápida fácil y económica, caracterizar los gases que se han podido liberar dentro de los tarros que contienen las muestras. Muy seguramente se pueden utilizar otras técnicas analíticas como la isotopía de átomos que suministra mayor información química, más exacta y precisa, pero para las necesidades requeridas, un incremento en el costo de la primera parte de un proyecto exploratorio no

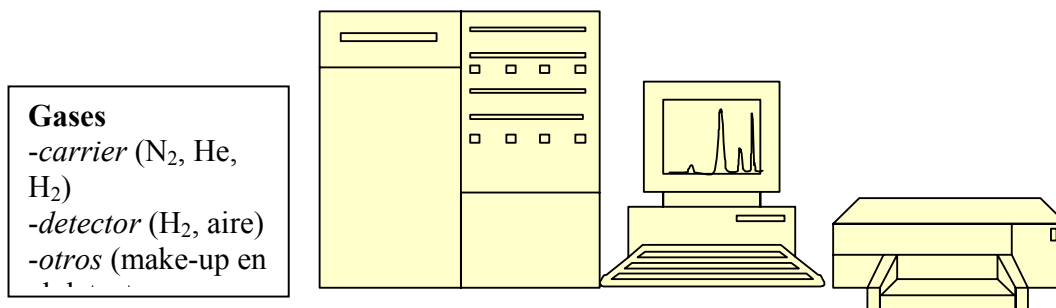
justificaría la inversión a un estudio previo y menos ante una posible campaña sísmica.

Con la cromatografía se analizan los principales gases que se asocian a hidrocarburos livianos tales como; Metano C1, Etano C2, Eteno C=2, Propano C3, Isobutano iC4, nButano nC4, Isopentano iC5n, Pentano nC5, La forma como se realiza el análisis se describe de la siguiente forma:

La cromatografía gaseosa es un método de separación en el cual los componentes de una mezcla se reparten entre dos fases: la *fase estacionaria* (líquida), que posee una superficie de exposición muy grande y la otra, la *fase móvil*, que es un gas que circula en contacto con la fase estacionaria. La muestra se vaporiza en el sistema de inyección y es transportada por la fase móvil gaseosa (*gas conocido*) a través de la columna. El reparto o partición de los componentes de la muestra con la fase estacionaria, se basa en sus diferentes solubilidades en esta fase a una temperatura dada. Por lo tanto, los componentes de la mezcla (solutos o analitos) se separan entre sí con base a sus presiones de vapor *relativas* y de acuerdo a sus afinidades con la fase estacionaria. Este tipo de proceso cromatográfico se denomina *elución*.

Los principales componentes en un sistema de cromatografía gaseosa son: la fuente de gas portador, el sistema de inyección, el horno que contiene la columna, el detector y el sistema de registro e integración. Ver figura 3 y 4

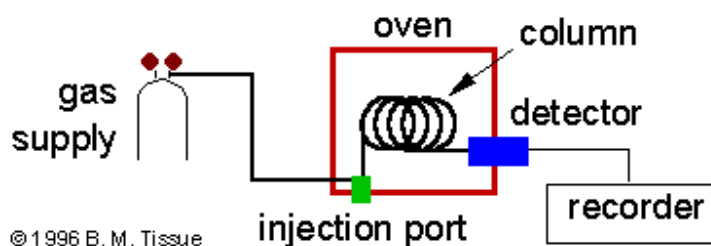
Figura3 Principales componentes de un sistema de cromatografía gaseosa.



Fuente: UIS, 2007

En resumen, un cromatógrafo de gases funciona de la siguiente forma: un gas inerte fluye en forma continua desde un cilindro de gas a través del inyector, la columna y el detector. La velocidad de flujo del gas carrier se controla para asegurar tiempos de retención reproducibles y minimizar las variaciones y ruidos en el detector. La muestra se inyecta (normalmente con una micro jeringa) en el inyector que se encuentra a alta temperatura donde se vaporiza y es transportada a la columna, en general de 15 a 30 m de largo, cubierta en la parte interior por un film de un líquido de alto punto de ebullición (la fase estacionaria)

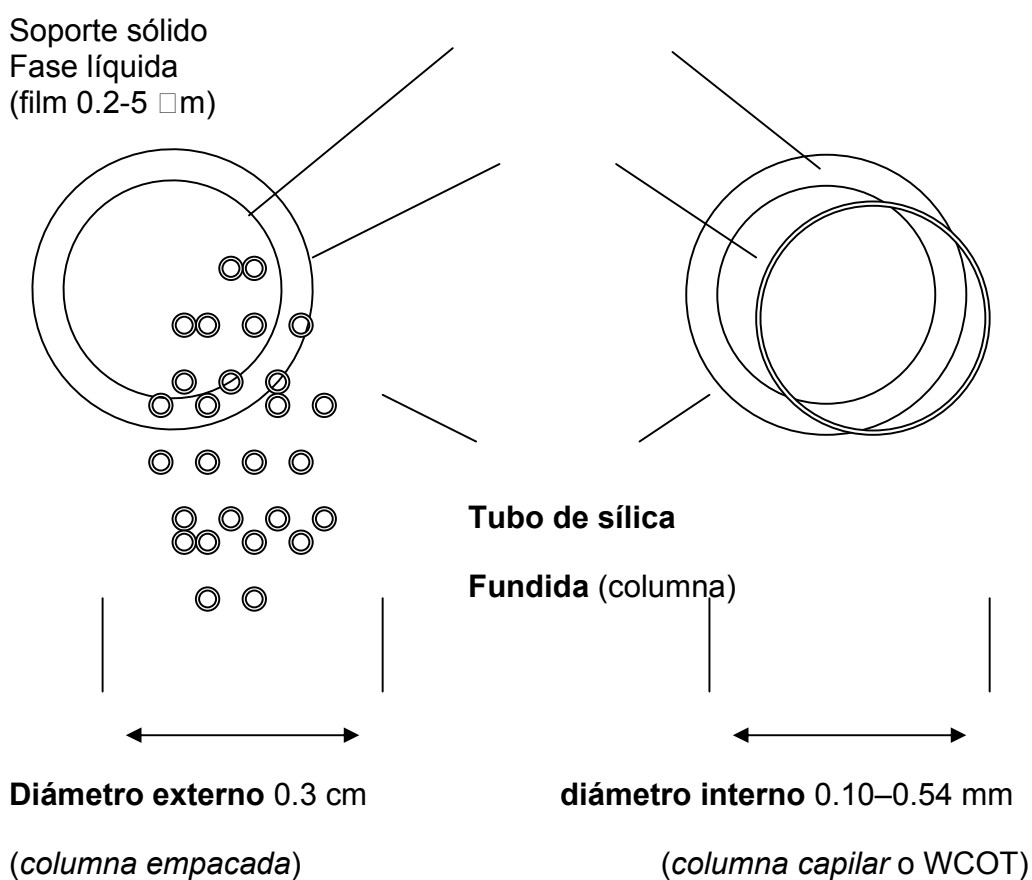
Figura 4. Representación esquemática de un sistema de cromatografía gaseosa.



Fuente: UIS, 2007

Inicialmente se utilizaron columnas empacadas. Actualmente, y para la mayor parte de las aplicaciones de la cromatografía gaseosa, se prefiere utilizar columnas capilares que permiten obtener una resolución muy elevada

Figura 5. *Columna empacada y columna capilar para un sistema de cromatografía gaseosa*

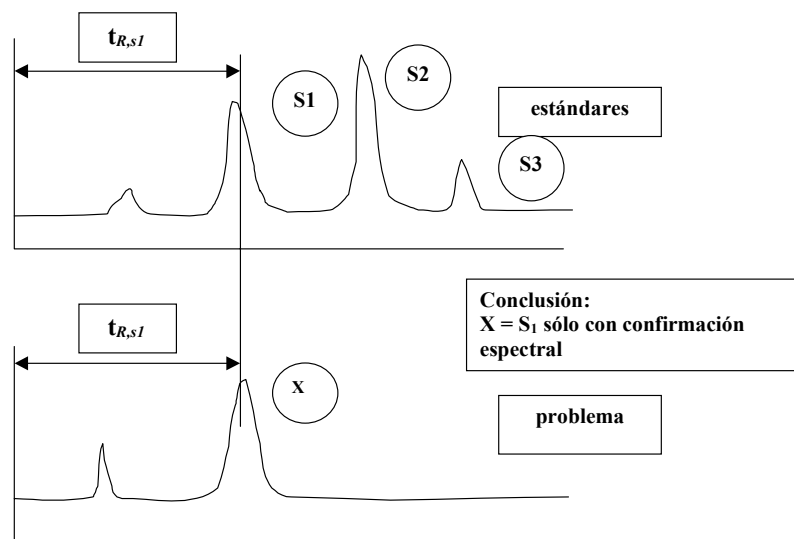


WCOT = Wall Coated Open Tubula

Fuente: (Tomado de UIS, 2007)

5.3.1 Componentes de un cromatógrafo de gases. La función principal del gas carrier es transportar la muestra a través de la columna. Es la *fase móvil*, debe ser inerte en las condiciones usadas y no debe interaccionar químicamente con la muestra. Una segunda función es actuar como una matriz conveniente en el detector para la medida de los componentes en la mezcla. Ver figura 6

Figura 6. Ejemplo de los principales picos en una cromatografía gaseosa.



Fuente: UIS, 2007

S1 = muestra estándar de pico medio

S2 = muestra estándar de pico alto

S3 = muestra estándar de pico bajo

X = muestra para analizar

t_R = tiempo que tarda la muestra patrón antes de pasar por el quemador

La selección del gas conocido (portador) y su selección dependerán fundamentalmente del tipo de detector utilizado. Los gases más utilizadas son N₂, H₂, He o Ar. El H₂ tiene la menor viscosidad de todos, lo que significa que Su uso es ventajoso en columnas capilares largas en las cuales se requiere flujos relativamente altos. La curva de van Deméter, que relaciona la altura de plato teórico de la columna con la velocidad de flujo linear de la fase móvil, a partir de la cual la eficiencia de la columna puede ser optimizada, es muy diferente para el H₂ y N₂. Hay un mínimo más achatado para el H₂, lo que determina una eficiencia de la columna considerablemente mayor a velocidades de flujo altas.

Las siguientes son las ventajas y limitaciones de la cromatografía gaseosa: ver tabla 2.

Tabla 2. *Ventajas y limitaciones en la cromatografía gaseosa*

Ventajas de la cromatografía gaseosa	Limitaciones de la cromatografía gaseosa
1. <i>Eficiente, permite alta resolución</i>	1. <i>La muestra debe ser volátil</i>
2. <i>Requiere muestras pequeñas</i>	2. <i>No aplicable a muestras termolábiles</i>
3. <i>Alta sensibilidad, detecta ppm y a menudo ppb</i>	3. <i>Muestras "sucias" requieren de un clean-up previo</i>
4. <i>Cuantitativa (en ciertas condiciones)</i>	4. <i>Se debe utilizar otro sistema de detección (ej. MS) para la confirmación la identificación</i>
5. <i>Alta velocidad de análisis</i>	5. <i>Es necesario algo de entrenamiento y experiencia</i>
6. <i>Buena exactitud</i>	
7. <i>Fácil de usar, bien conocida</i>	

Fuente: UIS, 2007

5.4 CROMATOGRAFÍA GASEOSA “HEADSPACE GAS”

La técnica llamada "headspace gas" ha alcanzado considerable importancia como resultado de su uso en combinación con la cromatografía de gases, resultando ser éste un procedimiento eficiente para determinar trazas de compuestos volátiles en medios relativamente no volátiles.

Con la práctica “headspace gas” se pueden determinar indirectamente compuestos volátiles en muestras líquidas o sólidas, mediante el análisis de la fase vapor que está en equilibrio termodinámico con la muestra en un sistema cerrado. En realidad, en el análisis por headspace gas pueden incluirse también situaciones en las que no se alcanza dicho equilibrio.

Las ventajas de esta técnica en comparación con el tratamiento convencional de las muestras son completamente obvias. Si se analiza la fase gas que está en equilibrio con la acuosa, se pueden evitar muchos de los inconvenientes que presentan los métodos usuales de pre concentración de los componentes orgánicos o problemas relacionados con el análisis directo de los mismos en la fase acuosa. Puesto que los componentes ya se encuentran en la fase vapor, la muestra no tiene que vaporizarse para el análisis cromatográfico y en consecuencia, se producen mejores separaciones cromatográficas que por cromatografía de gases convencional. (Hachenber, H. y A. P. Schmidt: Gas Chromatogr. Headspace Analysis. Heyden & Son Ltd: London-New York-Rheine, 1977.)

En la técnica Headspace gas cuando una porción alícuota de la fase gas es inyectada en el cromatógrafo de gases, el área del pico resultante de un compuesto i (A_i) es una medida de la cantidad de dicho compuesto en el vapor sobre la muestra. Por esta razón es proporcional a su presión parcial (P_i).

Entonces, la ecuación $A_i = P_i C_i$ (1) es la relación básica utilizada para cualquier análisis por headspace gas.

C_i representa un factor de calibrado. De acuerdo con la ley de Henry, la presión parcial del componente i sobre la muestra (P_{i0}) está relacionada con la fracción molar del compuesto disuelto (X_i) y depende de la presión de vapor del compuesto puro (P_{i0}) a una temperatura dada; teniendo en cuenta cualquier desviación de la idealidad mediante el coeficiente de actividad (g_i), que representa el efecto de la interacción molecular entre el compuesto disuelto y el disolvente. Entonces, $P_i = X_i g_i P_{i0}$ (2).

Combinando las ecuaciones (1) y (2): Como el coeficiente de actividad generalmente no se conoce, el producto de g_i y P_{i0} se incluye en el calibrado y entonces, la concentración X_i puede calcularse a partir de la ecuación; donde C es un factor que se obtiene por calibrado, en las mismas condiciones experimentales del análisis y en la misma matriz que la de la muestra.

Desde el punto de vista experimental, la técnica de headspace gas es muy simple. La muestra se coloca en un vial de vidrio de tamaño apropiado y se cierra con un septum (tapa sello). El vial se mantiene a una temperatura determinada y cuando se establece el equilibrio se retira una porción de la fase gas por procedimientos manuales con una jeringa o mediante un sistema automático de dosificación, en el que penetra una aguja hipodérmica a través del septum en la fase gas del vial que se mantiene a presión; siendo los componentes volátiles de la muestra conducidos hacia la entrada de la columna, hasta que se iguala la presión en esta zona con la existente en el interior del vial.

Cuando el headspace gas automático se utiliza con columnas capilares, se recomienda el uso de un gas portador viscoso tal como helio y columnas capilares de larga longitud (independientemente de la resolución necesaria para la

separación), con el fin de generar una diferencia de presión lo suficientemente alta para la operación satisfactoria del muestreador automático. Kolb, B.: J. Chromatogr. 112 (1975) 287.

La concentración de los componentes en la fase gaseosa puede incrementarse (y por lo tanto la sensibilidad del método) variando el pH, por adición de un electrólito o por elevación de la temperatura. La sensibilidad mejorará, debido a que la concentración del componente en la fase gas es proporcional a la concentración de la parte no disociada de dicho componente en la disolución, ajustando el pH de ésta de tal manera que el compuesto exista principalmente en la forma no disociada.

Añadiendo una sal inorgánica a una disolución acuosa se aumenta el valor de K_1 , produciéndose un aumento de la sensibilidad incluso por encima de 100 veces en los casos más favorables.

Aumentando la temperatura de la muestra aumenta la presión de vapor del componente, y por tanto, su concentración en la fase gas. (Drozd, J. y J. Novak: J. Chromatogr. 165 (1979) 141.); sin embargo, por este último procedimiento, los valores incrementados son generalmente pequeños debido al limitado intervalo de temperaturas al que se puede acceder en la mayoría de los casos. Resulta evidente que mediante análisis por headspace gas no podrán determinarse solutos con baja presión de vapor.

Las principales fuentes de error en esta técnica están generalmente relacionadas con la adsorción del compuesto en el septum o análisis prematuros de los sistemas que se equilibran lentamente. En algunos casos, tales como muestras sólidas insolubles o aquellas en las que para el calibrado resulta difícil obtener una duplicación de la matriz, se recomienda el método de extracción múltiples por headspace gas, en donde, después de cada extracción la muestra es reequilibrada y de nuevo se extrae una fracción del vapor para ser analizada por cromatografía de gases.

Las áreas de los picos disminuyen con cada análisis y si el proceso se lleva a cabo hasta la extracción exhaustiva, la cantidad original de un determinado componente en la muestra se obtiene a partir de la suma de todas las áreas parciales de los picos que corresponden a dicho componente. En la práctica no es necesario efectuar la extracción exhaustiva, sino que a partir de unas pocas extracciones, la suma de todas las áreas puede calcularse teniendo en cuenta la progresión geométrica que resulta.

5.5 PROCESAMIENTO DE LA INFORMACIÓN

En esta parte del trabajo los datos son sometidos a un procesamiento estadístico, el cual permite clasificar los datos en familias promediar sus concentraciones.

Para poder manejar de una manera lógica y ordenada la cantidad de datos en una cromatografía, es recomendable ordenarlos en tablas de frecuencias en donde las principales características de la serie puedan ser observadas.

Para que los cálculos de estas frecuencias sean óptimos se debe tener en cuenta lo siguiente:

- Una cantidad de intervalos de clases debe estar situado entre 6 Um y máximo 19 Um
- La amplitud entre dos intervalos debe ser constante

Con intervalos de de clases regularmente espaciados se construye los gráficos que sirven para dar una interpretación a las principales características de las muestras analizadas. (Sinclair, A.J 1983)

Los histogramas constituyen la representación grafica mas común para personificar un grupo de datos numéricos, en el podemos graficar valores

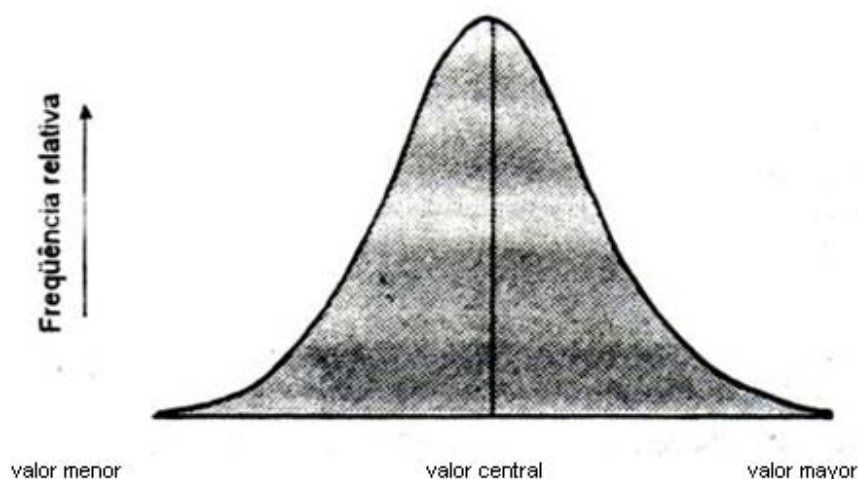
marginales, frecuencias, clases, valores de grupo y en el caso mas sencillo valores anómalos y valores normales, para la construcción de histogramas es necesario la implementación de una ordenada y una escala de frecuencias relativas (%) esto permite comparar en un histograma elementos químicos de una misma muestra o de muestras tomadas en lugares diferentes. Para darle orden estadístico los datos deben ser registrados junto con el histograma a una media, mediana y desvío en cantidad de datos.

Se ajusta el histograma con gráficos del comportamiento de los datos en sus extremos (cuartiles) (tukey, 1977) esto permite obtener claridad en lo siguiente:

- Detectar valores aberrantes
- Visualizar asimetrías no propias del comportamiento estadístico
- Comparar los resultados de diversas variables en un mismo grafico
-

Un diagrama de extremos o de cuartiles identifica claramente la amplitud del grupo de datos, de esta forma se comienza a armar la lógica de la interpretación de los datos, se necesita saber si la información presenta una distribución normal coherente, se evidencia a través de una representación grafica llamada curva en forma de seno o también curva gaussiana, en ella se representa de manera fácil aquellos datos que tendrán importancia y aquellos que no.

Figura 7. Campana de Gauss



Fuente: Geostatística, 2006

Como es de esperarse no todos los datos corresponderán a una distribución normal, mas sin embargo se requiere establecer un modelo que se ajuste a esto, para lograrlo se utiliza una regresión lineal que ajusta o discrimina aquellos valores que son aberrantes dentro del modelo, estos valores que disparan la curva gaussiana serán tratados aparte ya que podrían ser bien datos aberrantes o podrían representar anomalías geoquímicas, esto se presenta por razones como: muestras contaminadas, mal manejo de las mismas en el laboratorio o en su proceso estadístico por tal razón un valor aberrante corresponde a una observación que representa un valor muy diferente a los obtenidos en un proceso donde se han analizado muchos muestras. (Hawkins 1980)

Existen opiniones diversas acerca del tratamiento de estos datos:

Eliminarlos, estos datos representarían una deformación en el modelo de distribución de grupo de datos, esto se refleja en varios aspectos del tratamiento

de datos generando varianza y desvió de patrón, alterando correlación entre variables.

Mantenerlos, se considera que estos datos hacen parte de un grupo de datos que y su retirada des caracteriza al grupo general de datos, para el manejo de estos datos se debe utilizar transformaciones algorítmicas.

Par a este estudio se trato de acuerdo al criterio de la persona que este procesando la información y a lo que se este persiguiendo en su momento las razones de esto se dan de la siguiente manera:

Estos datos pueden dar una supervaloración del potencial económico de un área considerando que no toda anomalía se puede relacionar a un yacimiento, (anomalías no significativas)

Subvaloración del potencial económico de un área cuando los datos corresponden no a datos aberrantes sino a verdaderas anomalías.

5.5.1 Principio de interpretación. En el caso de una distribución unimodal, no hay ninguna diferencia entre los valores de la media y el cálculo de la desviación estándar, en los gráficos de probabilidad la forma de representarse se hace a través de la lectura del percentil 50%. En el percentil 16%, el valor se lee directamente de gráficos por medio de una desviación estándar. En el caso normal o estos mismos a veces en una desviación geométrica log-normal, en caso de una distribución normal, con la resta de valor en la lectura del percentil 16% que decía en el 50% se obtiene el valor de la desviación estándar. Para distribuciones log-normal se desglosa el valor del percentil en lectura en un 16% del percentil del 50%.

Otros valores de los umbrales de las anomalías pueden ser leídos directamente en

gráficos o con la combinación de dos gráficos de desviación estándar y con estos se logra dibujar un primer mapa de zonas anómalas.

En esta lectura de gráficos, deberán tenerse en cuenta siempre la importancia relativa de cada observación en la muestra del grupo. Por ejemplo, una muestra en el 100 representa el 1% del grupo, pero que la misma muestra en una más amplia campaña por decir, 10.000 muestras, sólo representa el 0,01% del total. Esto significa que en las pequeñas muestras desempeñará un papel importante en el diseño de los mejores ejemplos en una recta regional de muestreo de sedimentos de drenaje, en una gran malla, una muestra que se encuentre representa en una gran área, o un gran plato de drenaje. Eso tiene que ser considerado con gran atención, en el momento de interpretación en las campañas de muestreo con una malla muy densa, se detalla las áreas de drenaje anómalo de sedimentos o el suelo teniendo en cuenta las características de cada muestra, pero lo que cuenta es su relación con las muestras vecinas ya que esto es lo que finalmente lleva a definir las zonas anómalas.

5.6 PRINCIPIOS DE INTERPRETACION GEOQUÍMICO

Se parte de la idea que existe una relación entre el C1 el C2 y el C3 de la siguiente forma $C1 / (C2+C3)$ (Bernard) en donde valores mayores 1000 ppb indicara que el gas presente es de origen Biogénico y valores menores a 1000 ppb de origen Termogénicos, así cada valor medido en el proceso estadístico; de esta manera es que se puede dar forma y contornos a los mapas de anomalías, ya que cada valor promediando se clasifica según su origen en biogénico o termogénico.

Se comparan uno a uno los principales gases medidos en la cromatografía, se ha podido establecer por medio de la experimentación, que valores iguales o mayores

a 0.5 entre metano, propano y n butano son comunes a acumulación de gases de origen termogénico, esto sirve para ir acumulando mas evidencias que soporten la clasificación del origen de los gases medidos.

Finalmente se validó la determinación de lo que es considerado una anomalía en este estudio, por medio de la elaboración de la grafica de pendiente en donde se aplicó la técnica estadística de eliminación de extremos, esto con el único objetivo de poder encontrar los cambios de pendientes que representen zonas de anomalías, es decir los cambios de pendientes cuantificados dan los verdaderos valores anómalos de los gases medidos.

Bernard et al. (1976), Brooks et al. (1978) y Whiticar (1994) determinaron en sedimentos marinos que los gases asociados a reservorios claramente termogénico tienen una razón $C_1/(C_2+C_3) < 100$ o aún a 60 y los gases biogénicos presentan valores de $C_1/(C_2+C_3) > 1000$. Los valores intermedios reflejan mezclas de gas biogénicos con gases termogénico.

A su vez Ulloa et al (1988) en Klusman, (1993) y Klusman (1993) reportaron que los hidrocarburos no saturados como Eteno y Propeno presentes en el suelo y sedimentos son indicativos definitivos de actividad bacteriana y raramente o en escasas proporciones se encuentran en gases termogénico. Por lo tanto se usa la razón Etano/Eteno para determinar el origen de los gases en suelos y sedimentos. Razones Etano/Eteno > 0.5 indican presencia de gases termogénico, en igual sentido se usa la razón propano/propeno.

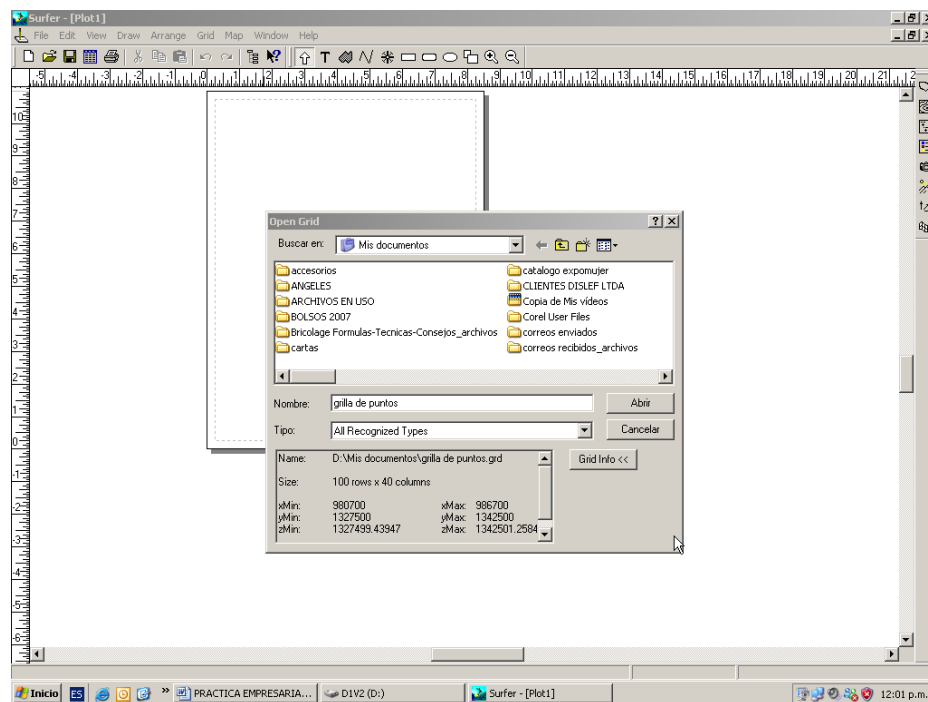
Verbanac y Dunia 1982, en Jones et al 1999 y 1983 sugirieron los siguientes valores límites para determinar el carácter termogénico de los hidrocarburos livianos asociados a reservorios gasíferos: metano/etano < 350 , metano/propano < 900 , metano/butanos < 1500 y metano/pentanos < 4500

5.7 ELABORACIÓN DE MAPAS

Los mapas de anomalías se realizaron en surfer 7.0, programa que me permitió graficar los mapas y hacer los diferentes dibujos presentados.

El surfer es un programa de procesamiento de imágenes a partir de datos organizados en tres variables que se disponen en forma de tabulación, que se importan bien desde una hoja de calculo o creando una tabla desde el mismo surfer. Se observa en la figura 7 un pantallazo de la manera como se importaron los datos.

Figura 8. *Pantallazo del proceso de graficación en surfer.*

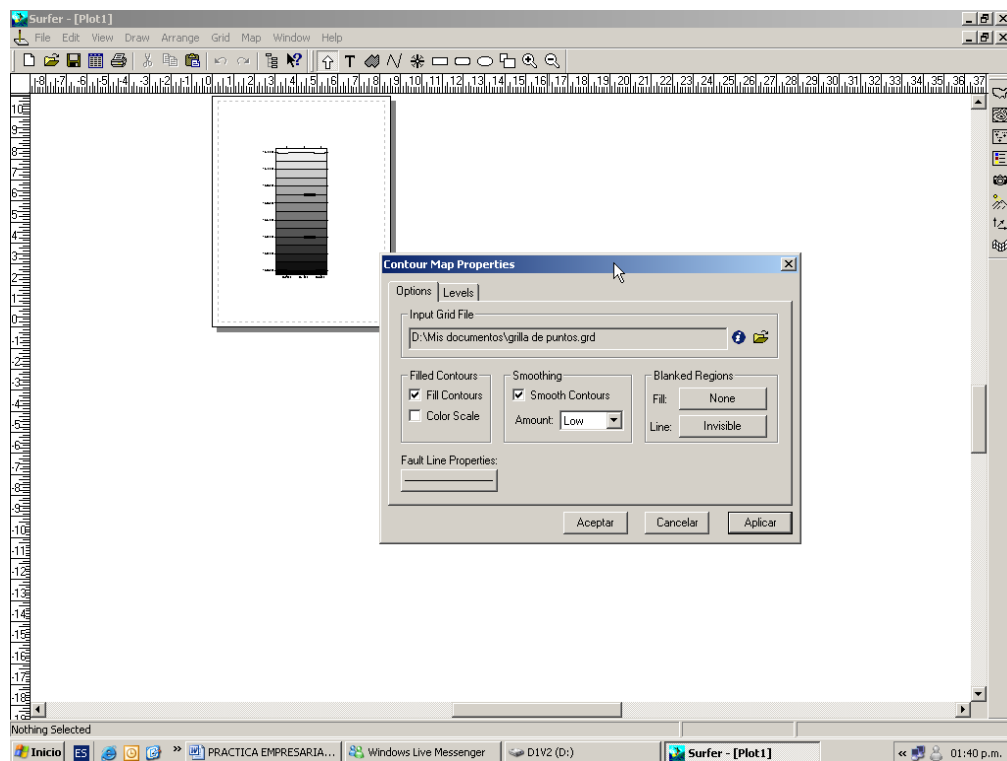


Fuente: Surfer

En la figura 10 se muestra la manera como después de tener los datos importados al programa se comienza a generar los los primeros contornos de la grilla de

puntos, importando una hoja de cálculo con los datos de coordenadas de algún otro programa (hoja de cálculo de Excel), se selecciona el nombre de las variables y se delimita la extensión de la escala en la cual se quiere presentar los gráficos.

Figura 9. *Graficando los contornos en surfer.*



Fuente: Surfer

Se establece los gráficos y se comienza el proceso de contornear los datos de esta forma se genera los mapas de anomalías. Ver figura 8.

Cada mapa se elabora siguiendo los pasos propios de el procesamiento de imágenes esto conlleva a muchos problemas dentro de un campo que no es el objeto de este informe, por tal razón se presento esta parte de una manera sencilla y corta.

6. RESULTADOS OBTENIDOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos después de haberse realizado las cromatografías y procesamiento estadístico a más de 600 muestras analizadas en el área de estudio descrita en la primera parte de este informe. (Ver tabla 3)

Tabla 3. *Resultados obtenidos de la cromatografía*

Resultados	MUNICIPIO DE OROCUE			Campo PAUTO	Campo OLIVO
	Promedio	Minimo	Maximo	Promedio	Promedio
Metano (ppb)	7010.03	1069.29	486363.76	1465.26	22361.30
Eteno (ppb)	1118.86	6.09	6709.86	731.77	919.87
Etano (ppb)	336.20	38.25	1846.06	113.92	4488.89
Propeno (ppb)	505.34	104.10	2359.25	88.46	115.73
Propano (ppb)	149.11	8.48	1059.74	97.16	4499.75
i-Butano (ppb)	50.02	0.30	225.34	63.73	8704.54
n-Butano (ppb)	70.03	1.72	430.20	78.55	3178.24
i-Pentano (ppb)	80.32	1.40	747.28	213.11	12354.39
n-Pentano (ppb)	54.83	0.56	713.26	266.44	5920.16
Total HC (ppb)	9327.38	1469.59	489348.84	3091.14	53281.64
Sat HC (ppb)	7704.29	1311.98	487186.36	2273.12	52637.09
%Metano	87.60	70.10	99.83	64.08	45.34
%Etano	5.98	0.08	11.63	4.68	8.68
%Propano	2.60	0.03	7.21	4.22	8.59
% iButano+ nButano	1.93	0.02	5.86	5.60	15.07
%iPentano+nPentano	2.08	0.01	18.56	21.65	26.45
% C2 a C5	12.39	0.17	29.90	35.92	57.17

Fuente: Head space gas

La Tabla 3 muestra las concentraciones promedio de los hidrocarburos livianos obtenidas para las muestras de la región oriental del municipio de Orocue y los promedios obtenidos previamente para los campos Pauto y Olivo. El metano es el gas más abundante, representa el 87.6% en promedio de los hidrocarburos saturados. Este porcentaje es mayor al observado en Orocue (64%) y Olivo (45%), con un promedio de 7010 ppb, variando desde 1069 ppb a 486.364 pp

Como se ve en la tabla 3, las concentraciones de hidrocarburos livianos se comportan de acuerdo a lo reportado en la literatura para gases asociados a reservorios migrados desde el subsuelo hasta la superficie siguiendo el orden de concentraciones: metano > etano > propano > butano > pentano; por consiguiente las razones metano/etano, metano/propano, metano/butanos y metano/pentanos aumentan igualmente en este orden (Jones et al 1983, 1999 y Klusman, 1993).

Este comportamiento contrasta con el observado en las muestras analizadas en los campos Pauto y Olivo, donde los hidrocarburos livianos más pesados (pentanos y butanos) se encuentran en mayores concentraciones con respecto a los hidrocarburos más livianos (etano y propano) y donde las razones metano/butano y metano/pentano son menores a las razones metano/etano y metano/propano en un número considerable de muestras.

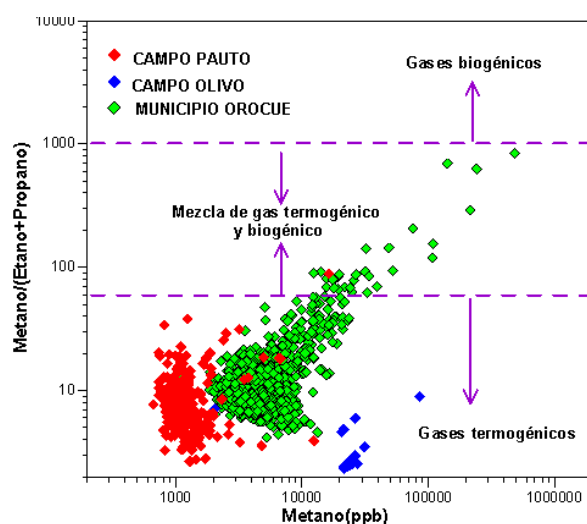
Lo anterior sugiere para el municipio de Orocue, la presencia de crudos menos afectados por biodegradación o lavado de aguas o crudos menos pesados que los encontrados en los Campos Pauto y Valdivia. Esta última hipótesis es soportada por el alto porcentaje de metano (87.6%) reportado para esta área. Sin embargo las altas concentraciones de propeno, indican un mayor aporte de hidrocarburos de origen biogénico (esencialmente metano), que podrían enmascarar la

verdadera proporción de metano termogénico presente y por consiguiente el verdadero carácter de los crudos asociados en esta área.

6.1 ORIGEN DE LOS GASES EN LOS CAMPOS PAUTO OLIVO Y EL MUNICIPIO DE OROCUE

El origen de los hidrocarburos livianos presentes en sedimentos superficiales puede ser estimado usando parámetros obtenidos a partir de los datos analíticos de la cromatografía de gases. Los parámetros comúnmente empleados son las concentraciones individuales de los distintos hidrocarburos livianos y sus correlaciones, principalmente entre los mas pesados al metano (etano+), las razones entre hidrocarburos saturados (etano y propano) e hidrocarburos no saturados (Eteno y propeno), las razones isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) en metano entre otros. Sandstrom et al 1983, Kvenvolden et al 1981 Bernard et al. (1976) Jones et al 1999; Hunt 1996; Klusman 1993, Schoell 1983, Faber et al 1984, Prinzhofer et al, 2000, Reitsema et al, 1981, Figura 10.

Figura 10. *Naturaleza de los gases campo Pauto Olivo y municipio de Orocué.*



Fuente: Surfer

Se presenta las concentraciones que permiten determinar la naturaleza de los gases asociados a HC de la siguiente manera: Razones menores a 60 ppb sugieren presencia de gases termogénicos, razones mayores a 60 y menor a 1000 sugiere una influencia de mezcla de gas termogénico y biogénico, y concentraciones por encima de este valor se considera de origen netamente biogénico.

Se establece una proporción en la influencia biogénica de mayor a menor así: Municipio de Orocué> Pauto>Olivo.

Para establecer con mayor seguridad lo dicho anteriormente se plantea una correlación lineal entre los diferentes gases asociados que permitió revisar la buena relación que existe entre los principales gases de interés para este campo, se realizó la figura 11.

Figura 11. Correlación lineal.

	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C3</i>	<i>iC4</i>	<i>nC4</i>	<i>iC5</i>	<i>nC5</i>
C1	1.0						
C2	0.01	1.0					
C3	0.06	0.9	1.0				
iC4	-0.01	0.5	0.6	1.0			
nC4	0.04	0.9	0.9	0.6	1.0		
iC5	-0.06	0.4	0.4	0.4	0.4	1.0	
nC5	0.01	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1.0

Fuente: Surfer

C1=metano, C2=etano, C3=propano, nC4=nbutano, iC4=ibutano, iC5=ipentano y nC5=n pentano

La figura11 muestra una buena correlación estadística entre etano, propano y n-butano común en gases termogénicos y se observa que no hay ninguna correlación genética entre metano y los demás HC.

Siguiendo con el procesamiento, se establece una relación entre etano/etano que permite con más claridad establecer el origen de los gases

C1=metano C2=etano C3=propano C4=butano C5=pentano

Tabla 4. Determinación de umbrales.

Resultados	MUNICIPIO DE OROCUE			Campo PAUTO	Campo OLIVO	Umbral Bio-Termogenico
	Promedio	Minimo	Maximo	Promedio	Promedio	
Etano/Eteno	0.41	0.06	38.51	0.17	9.63	1
C1/(C2+C3)	16.41	4.17	837.15	9.07	2.63	60
C1/C2	23.11	6.35	1195.80	18.04	5.03	350
C1/C3	60.65	11.24	3757.17	19.44	5.13	900
C1/C4	98.89	13.52	5269.26	18.29	3.96	1500
C1/C5	237.65	3.78	32629.80	3.97	2.07	4500

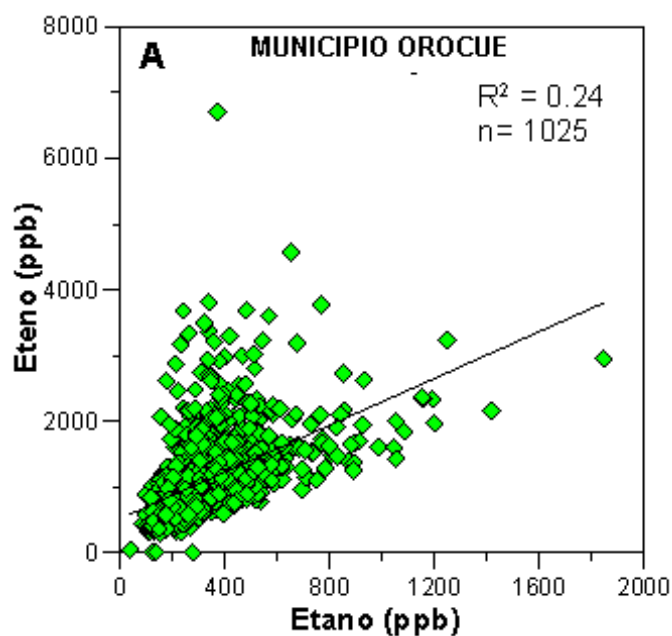
Fuente: Surfer

La tabla anterior (4) muestra las relaciones que se establecieron entre los principales gases analizados, y se determino lo siguiente: la relación Etano/Eteno < 1 sugiere un origen biogénico y la relación C1/(C2+C3) <60 sugiere un origen termogénico las relaciones entre el C1/C2 C1/C3 C1/C4 C1/C5 menores a los umbrales teóricos sugieren origen termogénico.

El diagrama Etano Vs Eteno muestra que no existe una relación genética nula entre Eteno y Etano ($R^2 = 0.24$) ver figura 12.

En resumen de estas dos figuras (12-13), se sugiere que las tres zonas son de origen biogénico y se incrementa de la siguiente forma: municipio de Orocué >campo pauto> campo olivo excepto en Etano/Eteno.

Figura12. Relación etano Vs Eteno



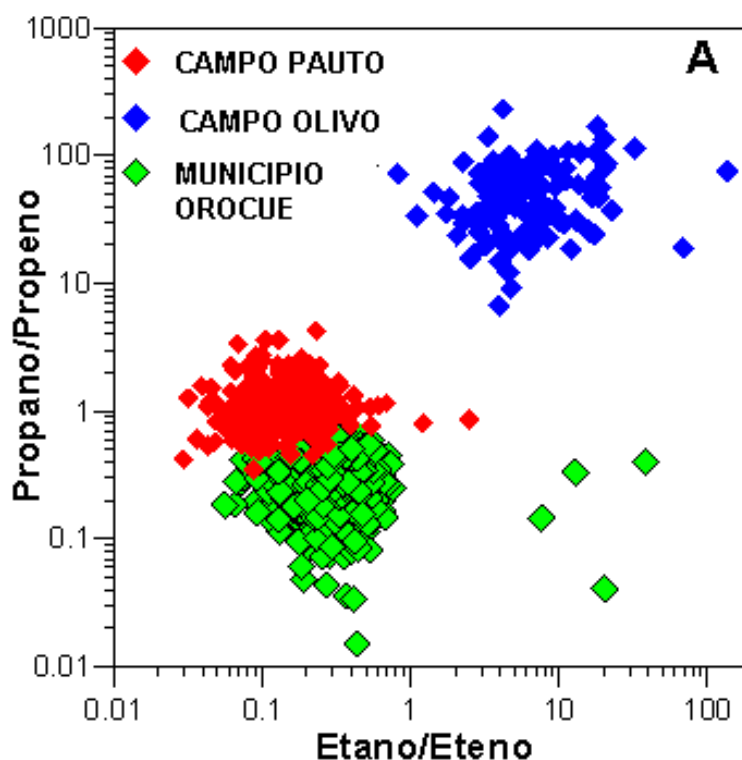
Fuente: Surfer

6.2 ANÁLISIS COMPARATIVO COMPOSICIONAL DE LOS CAMPOS PAUTO Y OLIVO

El estudio realizado en los campos Pauto y Olivo determinó parámetros diferenciales entre los gases procedentes de estos campos. Estos parámetros diferenciales fueron utilizados en la caracterización de los gases del municipio

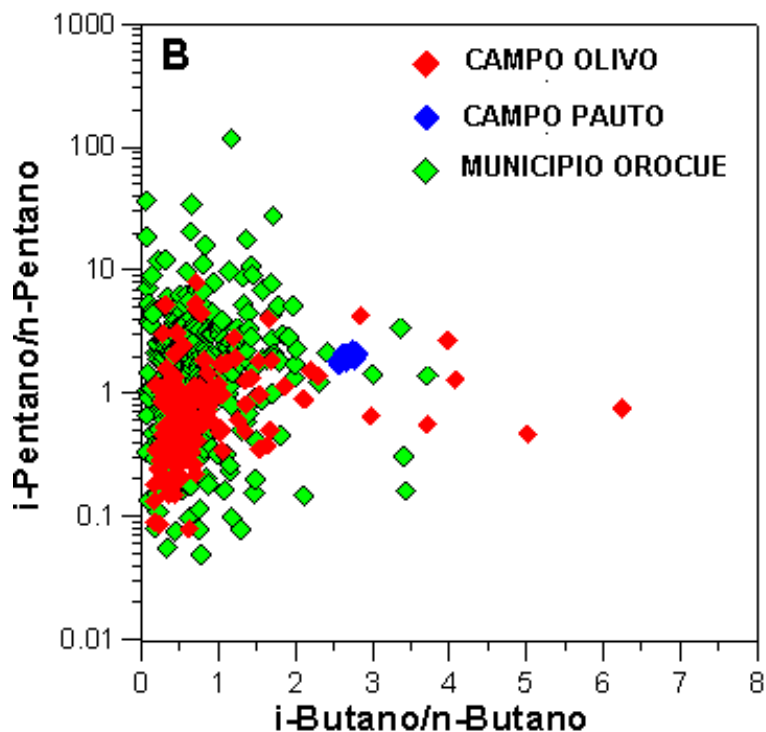
de OrocuéBloque Caño Sur. La Figura 13 A Y B muestran que existe afinidad entre las razones calculadas (propano/propeno VS etano/Eteno; i-Pentano/n-Pentano VS i-butano/n-butano) para las muestras del municipio de Orocué y las del Campo Pauto. Sin embargo otras razones, como etano/propano VS etano/i-butano y n-pentano/etano VS i-butano/n-pentano, permiten diferenciar los gases del municipio de Orocué y del Campo pauto. Ver Figura 13 C y D. Estas diferencias soportan la hipótesis del carácter menos pesado de los crudos asociados a los gases encontrados en el municipio de Orocué.

Figura 13A. *Relación Propano/Propeno Vs Etano/ Etano*



Fuente: Surfer

Figura13-B Relación *i*-Pentano/*n*-Pentano Vs *i*-Butano/*n*-Butano



Fuente: Surfer

Las figuras 13A y 13B muestran que existe afinidad entre las razones calculadas propano/propeno VS etano/eteno; *i*-Pentano/*n*-Pentano VS *i*-butano/*n*-butano para las muestras del municipio de Orocué y el campo pauto.

Tabla 5. Validación geoquímica de los datos

Resultados	MUNICIPIO OROCUE			CAMPO PAUTO	CAMPO OLIVO
	Promedio	Minimo	Maximo	Promedio	Promedio
(C3/C1)*1000	30.31	0.27	88.99	70.69	200.92
iC4/nC4	0.83	0.01	16.79	1.00	2.74
iC5/nC5	3.14	0.02	117.37	1.16	2.08
nC5/iC4	1.89	0.01	52.38	3.75	0.68
iC5/nC4	1.48	0.03	62.69	4.08	3.89
iC5/iC4	2.70	0.03	160.41	5.80	1.42
C2/iC4	13.95	1.65	1185.81	2.53	0.52
C2/C3	2.50	0.65	15.44	1.20	1.01
nC4/C3	0.51	0.04	3.50	0.82	0.71
nC5/C4	0.91	0.01	16.58	3.75	1.87
nC5/C2	0.17	0.01	2.49	2.93	1.31
nC5/C3	0.41	0.01	6.46	2.99	1.32
nC4/C2	0.21	0.01	0.69	0.79	0.70

Fuente: Surfer

C1= metano, C2= etano, C3=propano, nC4=nbutano, iC4=ibutano, iC5=ipentano y nC5=npentano.

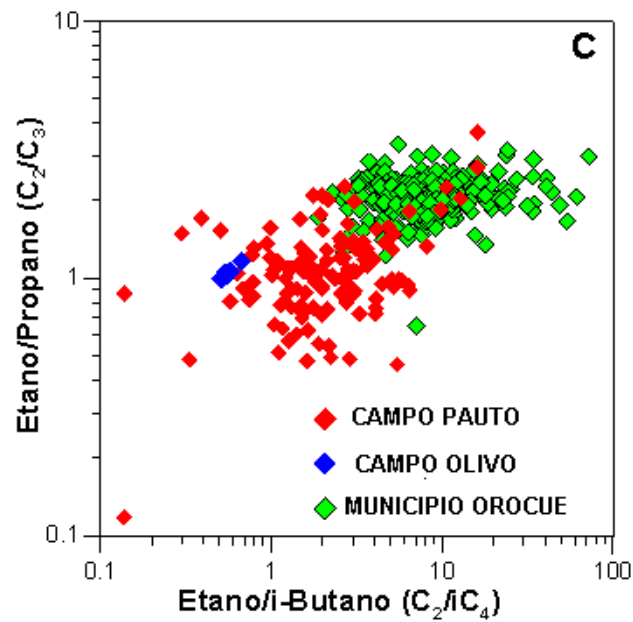
En la tabla 5 se presenta los análisis composicionales comparativos entre los campos municipio de Orocué, pauto y olivo:

(C3/C1)*1000 se representa disminuyendo así: el municipio de Orocué < campo pauto < campo olivo.

De la relación nC_4/C_2 , nC_4/C_3 , nC_5/C_3 , y nC_5/C_2 se establece lo siguiente: campo pauto > olivo > municipio Orocué según relación, Se sugiere crudos menos pesados en municipio de Orocué y mas pesados en campo pauto.

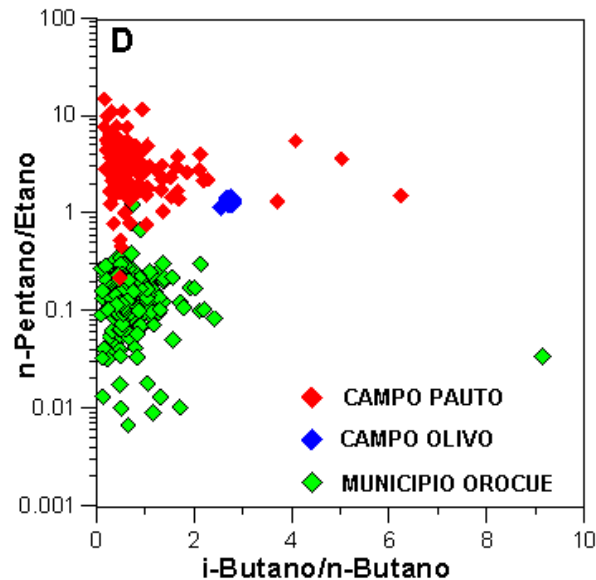
La relación C_2/C_3 ver figura 13, se sugiere que es mayor la proporción gasífera en el municipio de Orocué > campo pauto > campo olivo, esto sugiere crudos menos pesados en el municipio de Orocué y mas pesados en el campo pauto.

Figura13 C. Relación Etano/ Propano Vs Etano/i-Butano



Fuente: Surfer

Figura13 D. Relación n-Pentano/Etano Vs i-Butano/n-Butano



Fuente: Surfer

Los diagramas etano/propano VS etano/i-butano y n-pentano/etano VS i-butano/n-pentano, ver figura 14 permiten diferenciar los gases del municipio de Orocué y del Campo pauto.

Estas diferencias soportan la hipótesis del carácter menos pesado de los crudos asociados a los gases encontrados en el municipio de Orocué que los del Campo pauto.

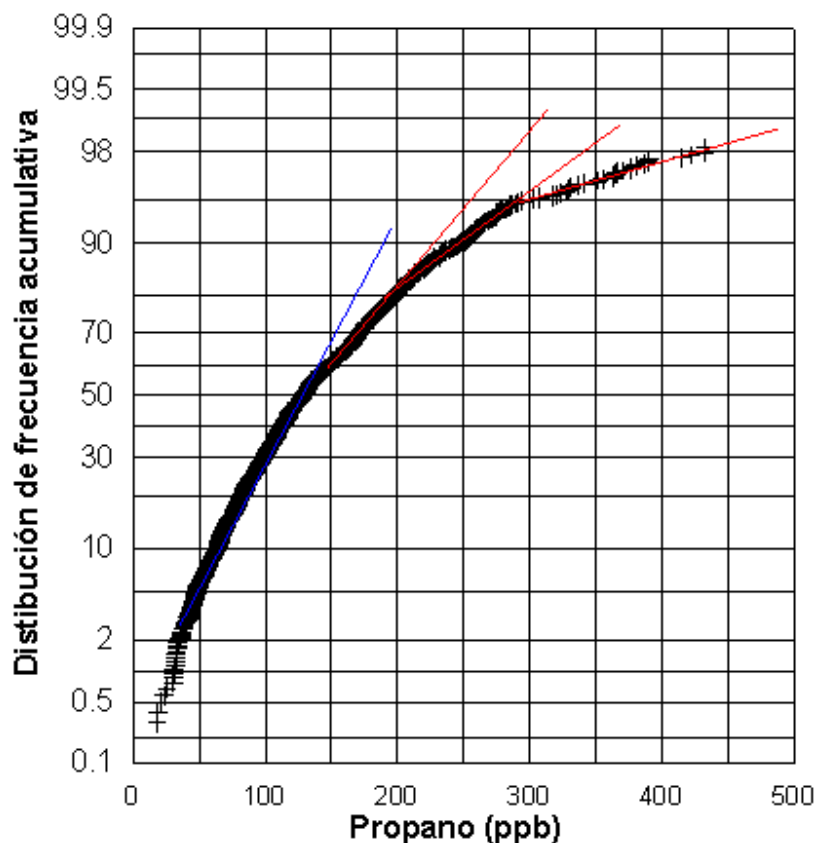
La identificación de los valores anómalos y/o anormales es un paso crítico en los programas exploratorios que utilizan herramientas de geoquímica de superficie. Para reconocer las concentraciones de fondo o *background* y definir los valores anómalos se usan diversas técnicas estadísticas (Klusman (1993); Jones et al (1999) Saunders et al. 1991 Richers et al 1982):

1. Promedio y una o mas desviaciones estándar por encima del promedio de toda la data
2. Eliminación de valores extremos usando promedio y desviación estándar
3. Valores por encima del percentil 97.5
4. El o los punto(s) de inflexión en los diagramas acumulativos en una grafica de probabilidad

6.3 DETERMINACION DE ANOMALÍAS GASOMETRICAS

La figura 16 muestra la relación lineal que existe entre los gases analizados el análisis estadístico usado para determinar las concentraciones *background* y las concentraciones anómalas en este estudio se basó en los cambios de pendientes observados en las graficas de probabilidad para las concentraciones de los hidrocarburos analizados. La figura 14 es una gráfica de probabilidad, que ilustra la manera como se determinaron los umbrales correspondientes para cada uno de los parámetros considerados. El resultado de este procedimiento es mostrado en la tabla 5. Estos resultados fueron corroborados con los obtenidos usando la técnica de eliminación de valores extremos, la cual consiste en eliminar todos los valores por encima del promedio mas una desviación estándar, repitiendo el proceso hasta que se obtenga promedio y desviación estándar parecidas a la anterior. Los últimos valores de promedio y desviación estándar seleccionados son usados para establecer los umbrales de los valores anómalos. Se consideraron anómalos los valores por encima del promedio mas una vez la desviación estándar, el resultado de este procedimiento mostró valores del mismo orden a los obtenidos por la metodología de graficas de probabilidad, validando de esta forma los umbrales determinados.

Figura14. Grafica de probabilidad.



Fuente: Surfer

Los cambios de pendiente en la grafica de probabilidad ver figura 16, reflejan cambio de poblaciones en los datos y estos cambios sirvieron para determinar los umbrales, que se validaron con la técnica de eliminación de extremos. Los umbrales para las concentraciones anómalas obtenidos son mayores a los del campo pauto para los HC más livianos y menores para los HC mas pesados. Ver figura 14.

Para los gases analizados se estableció los valores para los cuales se considero una anomalía gasométrica ver tabla 5

Tabla 6. Umbrales para las concentraciones anómalas.

Umbrales para las concentraciones anómalas			
Compuestos	MUNICIPIO OROCUE	CAMPO PAUTO	CAMPO OLIVO
Etano (C2) (ppb)	350	-	4500
Etano+ (C2+) (ppb)	700	600	-
Propano (C3) (ppb)	160	55	4500
Propano+ (C3+) (ppb)	350	500	-
n-Butano (nC4) (ppb)	70	45	3170
n-Pentano (nC5) (ppb)	50	155	5950

Fuente: Surfer

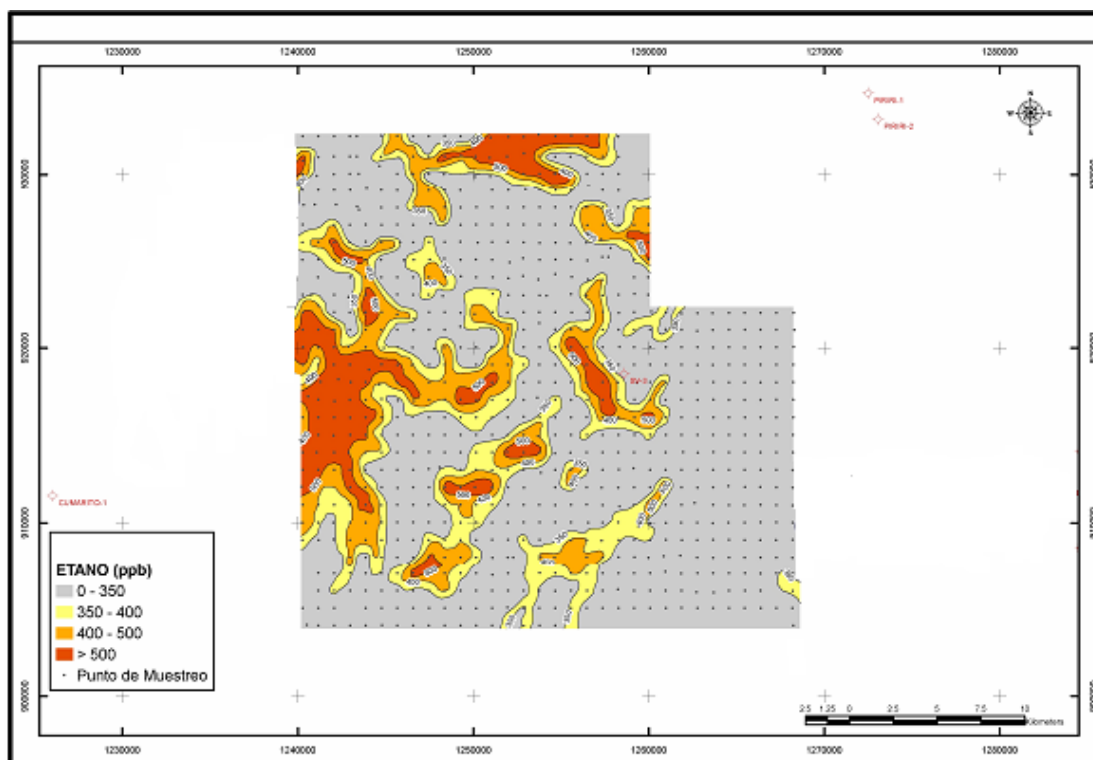
C2+ = sumatoria etano a n-pentano

C3+ = sumatoria de propano a pentano

Ppb = partes por billón

7. MAPAS DE ANOMALÍAS

Figura 15. Mapa1 de contornos (etano) entre 0 a 500.

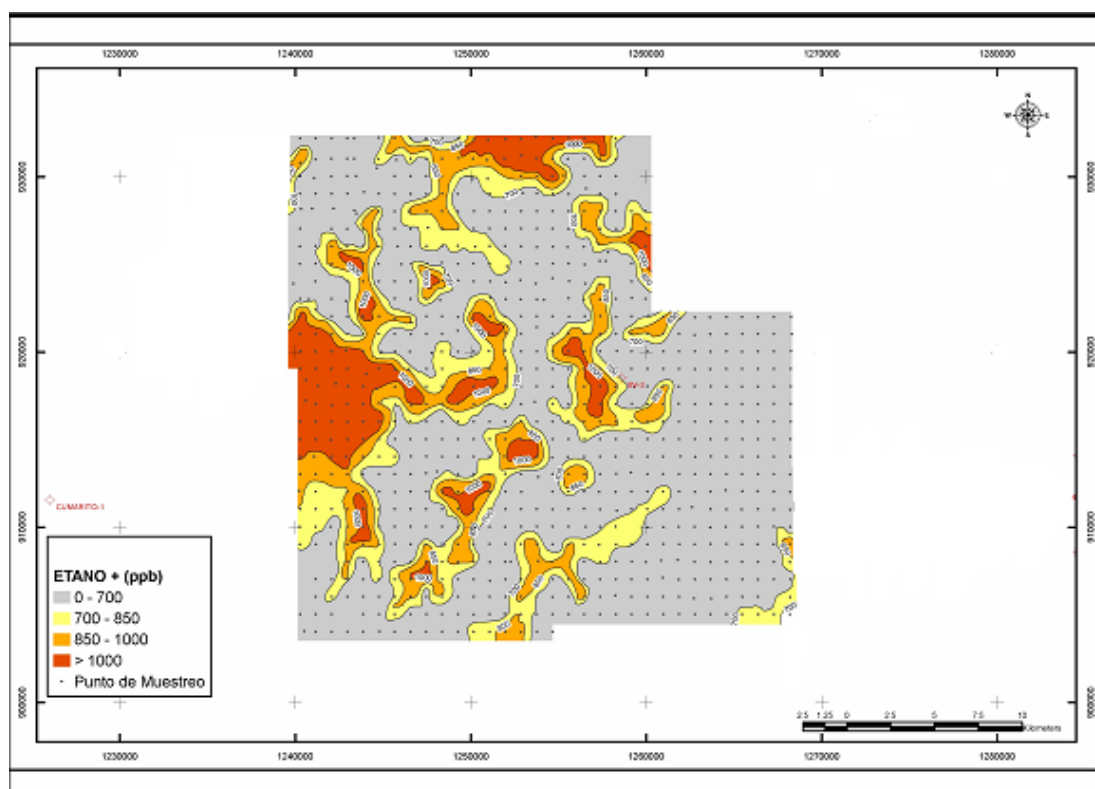


Fuente: Surfer

En el mapa 1 se evidencian las concentraciones de etano, que aparecen con mayor proporción anómala hacia la parte occidental del mapa 1 en cercanías al municipio de Orocué esto se representa con color rojo, indicando mayores concentraciones de etano, estas concentraciones sugiere gases más livianos que los encontrados en los campos pauto y olivo que se encuentran sectorizados con concentraciones mas bajas en la parte norte y oriente del mapa.

El origen de los gases que aparecen en color rojo son evidenciados como termogénicos por sus valores anómalos por encima del umbral teórico y según la relación de $C1 / (C2+C3)$ siendo establecido para este estudio umbrales $< a$ 60 ppb de origen termogénico.

Figura 16. *Mapa 2 de contornos etano entre 700 a 1000*



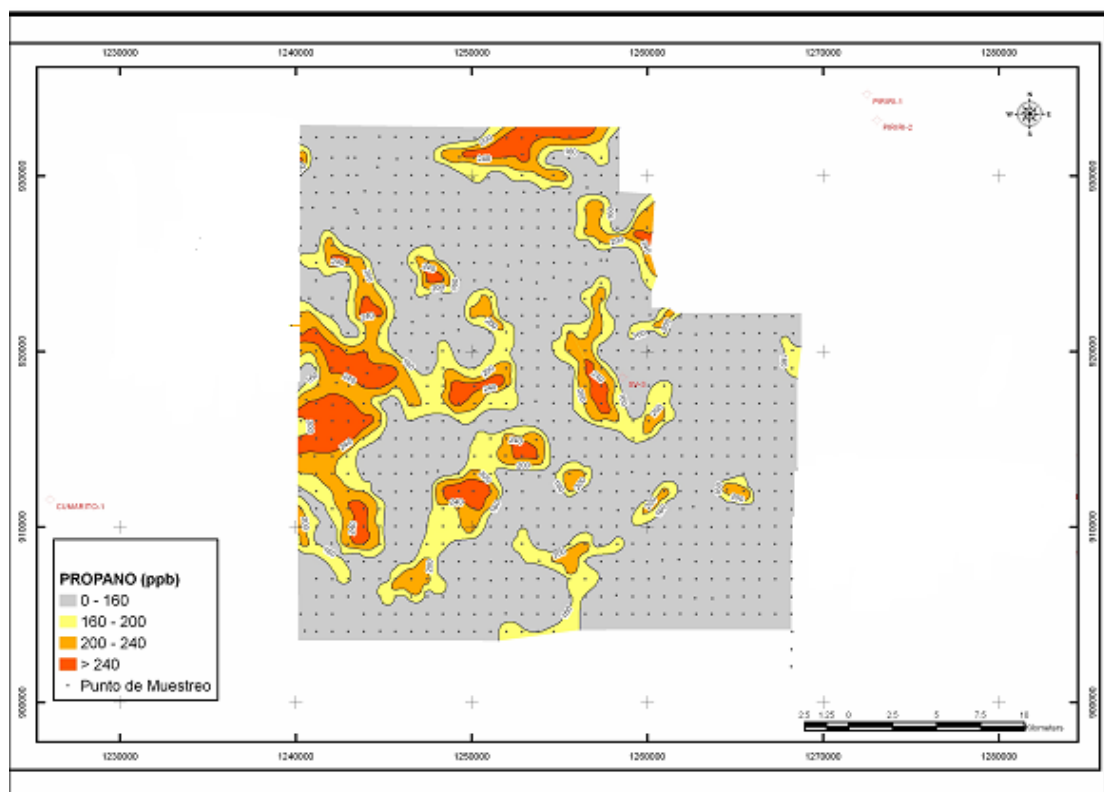
Fuente: Surfer

En el mapa 2 se observa concentraciones de etano+ (C2+) en mayores proporciones en cercanías al municipio de Orocué, en algunos lugares del campo pauto hacia la parte norte del mapa, esto se representa con color rojo. No se determinaron umbrales para el campo olivo, ya que las concentraciones no alcanzaron las medidas de cromatografías teóricas. Se debe aclarar que el

(C2+) es la sumatoria de etano a n-pentano y que esta relacion sirvio para soportar la hipotesis de crudos mas pesados en los campos pauto que los encontrados en el municipio de orocue

Los concentraciones de gases medidas de las muestras del municipio de orocue son las que mayores anomalias marcan dentro de lo que se analizo en este estudio, con lo cual se puede soportar la idea del origen de los gases presentes en esta area como termogénicos

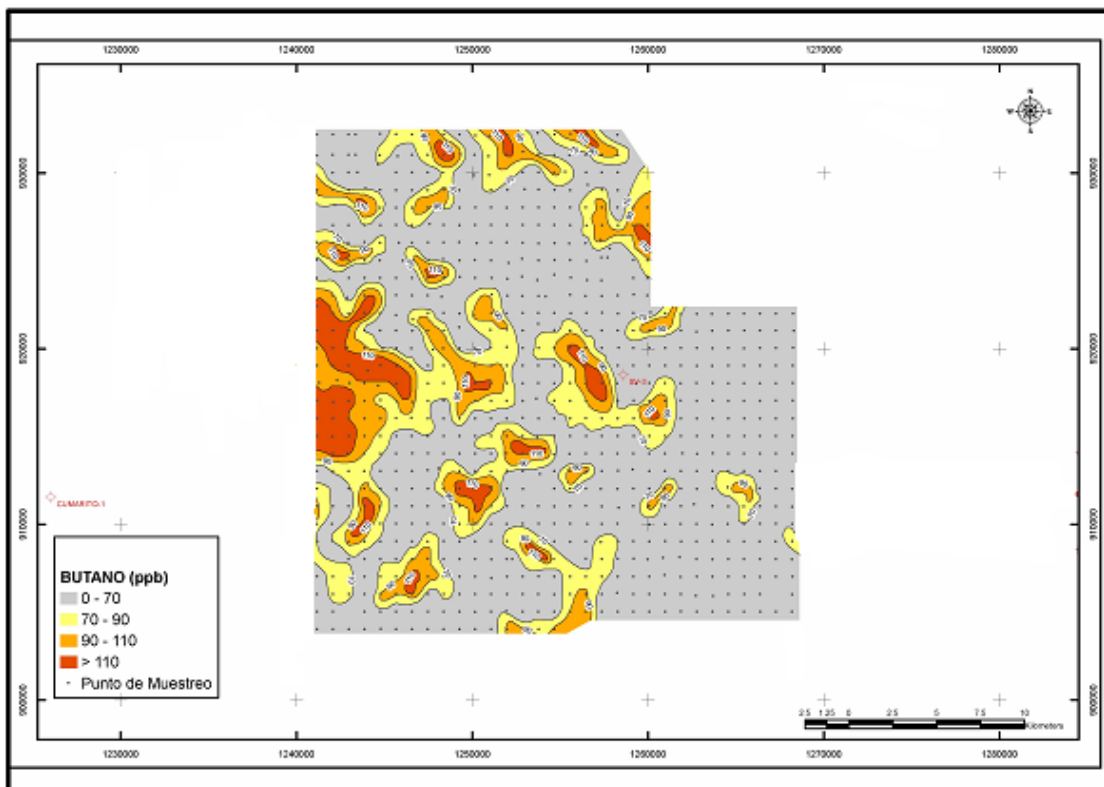
Figura 17. Mapa 3 de contornos propano entre 0 y 240.



Fuente: Surfer

En el mapa 3 se observa las concentraciones de propano, y se ve que solo en el municipio de Orocué se alcanza a presentar zonas anómalas de este gas, que las manifestaciones de propano en los campos pauto y olivo están muy por debajo de los umbrales teóricos. Este mapa 3 sirve nuevamente para ir determinando cual será el área de mayor interés en donde se puedan disminuir los riesgos de exploración.

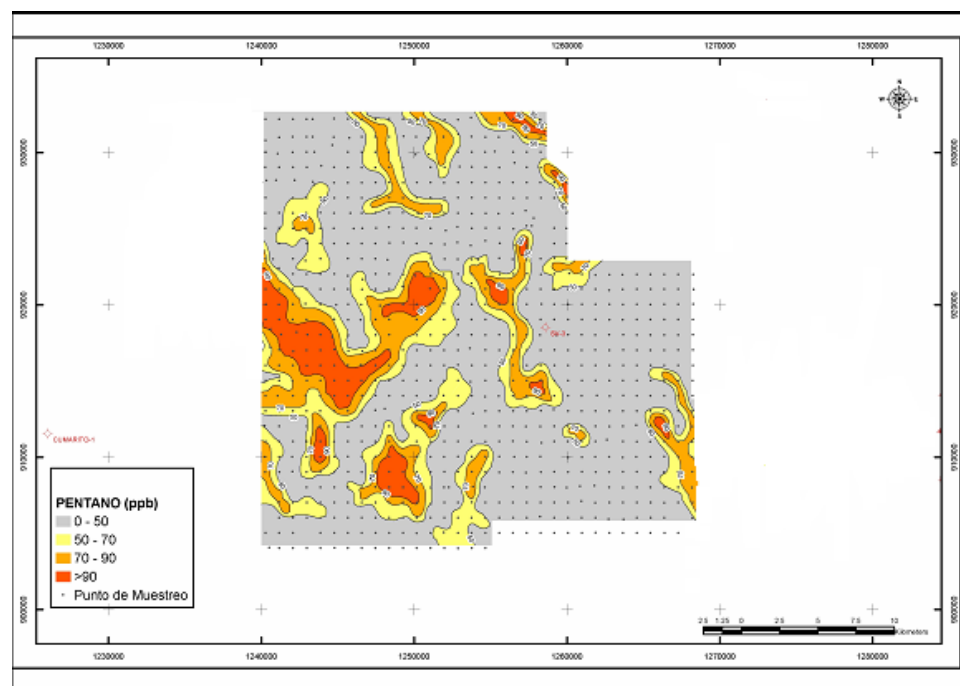
Figura 18. Mapa 4 de contornos butano entre 70 a 110



Fuente: Surfer

En el mapa 4 se establecen las concentraciones medidas en la cromatografía para el butano, se marcaron las zonas anómalas presentes de estas mismas. Se genera una relación directa para gases termogénicos con el butano de la siguiente manera: C1/C4 umbrales por debajo de esta relación son de origen térmico.

Figura 19. Mapa 5 de contornos de pentano de 0 a 90



Fuente: Surfer

En el mapa 5 se localizaron las concentraciones medidas en la cromatografía que representaron anomalías relacionadas de igual manera con los anteriores gases ya mencionados, pudiéndose establecer que existe una relación lineal entre estos, ya que las zonas anómalas para los tres campos están relativamente superpuestas. De esta manera se puede soportar cada hipótesis sobre el origen de los gases analizados.

CONCLUSIONES

La valoración de los datos geoquímicos obtenidos soporta un predominio de gases de origen termogénico en los suelos del municipio de Orocué. Sin embargo, se evidencia un aporte mayor de gases biogénicos en los campos pauto y olivo como se pudo observar en el desarrollo de este informe.

Las concentraciones de hidrocarburos livianos varían entre 1470 - 489.349 ppb con promedio de 9327 ppb. Estas concentraciones son mayores a las del municipio de Orocué y menores a las del Campo olivo. Estas diferencias reflejan variaciones en las características composicionales de los crudos, propiedades petrofísicas de las rocas, poblaciones de organismos degradadores de hidrocarburos etc.

La evaluación de GQS evidencia el origen termogénico de los gases soportado por: (1) relativas altas concentraciones de hidrocarburos livianos en especial de etano a butano (2) correlación estadística moderada a buena entre los hidrocarburos livianos (etano, propano y butano) (3) correlación pobre entre etano y eteno (4) razones de metano/(etano+propano) < a 60 en la mayoría de las muestras (5) bajas razones metano/etano, metano/propano, metano/butano, metano/pentano y (6) correlación geográfica positiva entre los contornos mapeados para anomalías gasométricas de etano, propano, n-butano, n-pentano. Sin embargo, se evidencia aporte mayor de gases biogénicos que en los Campos Pauto y Olivo.

La técnica de geoquímica de superficie permitió reconocer anomalías de intensidad y extensión variable del área y se puede concluir que el área de mayor interés se encuentra en la zona occidental del campo Orocué campo pauto

La integración de la evaluación de geoquímica de superficie de los Campos pauto y olivo (Bernardo et al, 2006) con el municipio de Orocué sugiere una afinidad entre el campo pauto y el municipio de Orocué

Se evidencia un carácter menos pesado de los crudos asociados a los gases de municipio de Orocué. La presencia de gases biogénicos en este bloque, podría estar enmascarando el verdadero carácter de los crudos del área de estudio.

RECOMENDACIONES

Se recomienda la realización de un estudio mas completo en las diferentes áreas muestreadas con interés, evidenciado por el estudio, para precisar y disminuir riesgos de exploración, un buen ejercicio seria desarrollar un proyecto sísmico en las zonas que presenten anomalías geoquímicas de origen termogénico y así se puedan encontrar trampas estructurales en donde la geoquímica de superficie halla determinado la presencia de gases asociados a hidrocarburos

El estudio sugiere la localización de trampas estratigráficas en los sitios en donde se pudo establecer concentraciones anómalas de gases asociados a HC, principalmente el municipio de Orocué y en la parte occidental del campo pauto para esto es muy necesario desarrollar correlaciones estratigráficas detalladas que permita hallar dichas trampas. Se aclara que las concentraciones de gases a la hora de desarrollar un pozo exploratorio se pierden generando aureolas alrededor del pozo.

BIBLIOGRAFIA

- Agencia Nacional de Hidrocarburo. Caracterización Geoquímica de Rocas y Crudos en las cuencas del César - Ranchería, Sinú - San Jacinto, Chocó y área de Soápage (sobre la cuenca Cordillera Oriental. Bucaramanga. Colombia.2006
- Agencia Nacional de Hidrocarburos. “Interventoría de Geoquímica de superficie en las áreas de Cesar Ranchería, Sinú y Choco”. Bucaramanga. Colombia. 2006.
- BERNARDO ET AL., 2006. Apoyo a la Evaluación de Oportunidades Exploratorias Bloque Caño Sur: Fase II. Informe Final, Instituto Colombiano del Petróleo-ECOPETROL.
- FABER, E. Y STAHL, W., 1984. Geochemical Surface Exploration for Hydrocarbons in North Sea. AAPG, vol 68, 363-386
- HITZMAN, D.O., 1966. PROSPECTING FOR PETROLEUM DEPOSITS. United States Patent Office. Patent Number 3,281,333. Oct 25.
- HORVITZ L., 1985. Geochemical exploration for petroleum. Science 229 (4716):821-827.
- Instituto colombiano del petróleo. Geoquímica, Cartografía y Edición de Informes, Petrografía Orgánica, Preparación de muestras, Bioestratigrafía. Bucaramanga. Colombia. 2006

- NEXEN. Geoquímica de Superficie y modelamiento de carga y preservación de hidrocarburos en el bloque RIO YAYA. Bucaramanga. Colombia. 2006
- NEXEN. Muestreo de campo y análisis geoquímico de rocas del Grupo Villeta en El Borde Occidental de la Cordillera Oriental. Bucaramanga. Colombia. 2006.
- NEXEN. Sistemas Petrolíferos y Evaluación de plays en las cuencas de los Llanos Orientales y Valle Superior del Magdalena y Base de datos Geoquímicos (GIM/Geochemical Information Manager. Bucaramanga. Colombia 2006
- Petroproduccion petroecuador Geoquímica de Superficie - Cononaco, Libertador y Shushufindi en el Amazonas Ecuatoriano. Bucaramanga. Colombia 2005
- Renz, O., 1960, Geología de la parte Sureste de la Península de la Guajira. Bol deGeología, Pub. Especial No. 3, Tomo 1, Ministerio de Minas e Hidrocarburos (Caracas,Venezuela) pp. 317-347.
- Rubiano Jorge Luis; Díaz Oscar; Rubio Rafael, Ramírez Víctor. 1998. EvaluaciónRegional Cuenca de la Baja Guajira. ECP-ICP
- Schoell, M., Genetic Characterization of Natural Gases, The American Association ofPetroleum Geologists Bulletin V.67, NO. 12,983, pp. 2225-2238, 7 Figs. Tulsa, OK U.S.A.
- SERGUEIEV, G. et al. Métodos Experimentales de la Cinética Química. Editorial MIR. Moscú. 1975.
- Shell. Cretaceous in Westem Venezuela and Guajira (Colombia).
- SKOOG,Douglas y LEARY,James. *Análisis Instrumental*. 4^a Edición. McGraw-Hill. España.1994
- STORCH DE GRACIA,J.M. *Fundamentos de la Cromatografía de Gases*. 2^a Edición. Serie Química. Colección Exedra. Editorial Alhambra. España. 1975.

- SURFACE GEOCHEMICAL SERVICES, 2004. Screening of gaseous Hydrocarbons. <http://www.surface-geochemical.com/>
- SWAN, D.F.K. *Three Selective Detectors*. Pye Unicam. 1975
- TRANCHANT, J. *Manual Práctico de Cromatografía en Fase Gaseosa*. Toray-Mason. España. 1972.
- Universidad Nebraska, 1965, Stratigraphy and Structure of the Guajira Peninsula, Northwestem Venezuela and Northeastern Colombia. USA.
- Vas dos Santos E., 2000, Geoquímica de Gases, Petrobras, ECP-ICP, Gems Ltda.,
- Whiticar, J., Michael, 1994, Correlation of Natural Gases with their sources. AAPG Memoir 60. Tulsa, OK U.S.A.
- WILLARD, H. H.; MERRITT, L. L. and DEAN, J. A. *Instrumental Methods of Analysis*. 5th Edition. D. Van Nostrand. USA. 1974.