

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA COMPOSICIÓN GEOQUÍMICA DE
EXTRACTOS DE LAS FORMACIONES SIMITÍ Y LA LUNA EN LA CUENCA
DEL VALLE MEDIO DEL MAGDALENA**

JULIETH ANGÉLICA CAICEDO QUINTERO

JONATHAN LÓPEZ GUERRA

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

2016

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA COMPOSICIÓN GEOQUÍMICA DE
EXTRACTOS DE LAS FORMACIONES SIMITÍ Y LA LUNA EN LA CUENCA
DEL VALLE MEDIO DEL MAGDALENA.**

JULIETH ANGÉLICA CAICEDO QUINTERO

Trabajo de grado para optar al título de Geóloga

Modalidad: Pasantía de investigación

JONATHAN LÓPEZ GUERRA

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Modalidad: Pasantía de investigación

Directora:

ELENA E. STASHENKO

Química, Ph. D.

Codirectores:

ROBERT EMILIO MÁRQUEZ ROMERO, Geólogo, MSc.

MAURICIO ANDRÉS VÁSQUEZ PINTO, Geólogo

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

2016

DEDICATORIA

A Dios por guiarme y acompañarme en mi camino

A todas las personas que me brindaron su apoyo y colaboración durante esta etapa tan importante para mí.

Mis padres, Miguel Caicedo y Aydeé Quintero

Mis hermanos, Sergio, Sandra y Mary

Mis sobrinos Joan, Adrián, Loren, Christopher y Simón.

Por estar ahí en cada día de mi vida, por su confianza, esfuerzo y sacrificio que me hicieron ser lo que soy hoy.

Mis amigos que siempre están ahí, me divierten, me acompañan y me apoyan.

Por cada momento vivido a lo largo de estos años.

Por ellos que hacen de cada uno de mis días, el mejor día, porque "el tiempo gastado con los gatos nunca es desperdiciado"

Sigmund Freud.

Julieth A. Caicedo Quintero

DEDICATORIA

A Dios por todos los retos que puso en mi camino; por los triunfos y dificultades encontradas, ya que todo era parte de un plan diseñado por él y para un aprendizaje bien fundamentado.

A mis padres, Víctor López y Olga Guerra, por toda su paciencia y apoyo incondicional. Ustedes fueron la fuente de toda mi motivación y fuerza en todos los momentos de triunfos y caídas.

A mis hermanos Víctor y Karina, por todos sus consejos y palabras de aliento porque eso me ayudó mucho para madurar y tener templanza.

A mis amigos, por todos los momentos vividos y enseñanzas que contribuyeron a ver la vida de otra manera. Espero que la vida nos permita volvernos a encontrar. Recordaré por siempre que cada uno hizo un trabajo en mí para hacer de mí una mejor persona.

Jonathan López Guerra

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos a:

La Universidad Industrial de Santander, Escuelas de Geología e Ingeniería Química, a sus profesores por contribuir en nuestra formación como profesionales.

A la financiación de Ecopetrol S.A., Convenio Marco UIS-Ecopetrol-ICP No. 5211794, Acuerdo de Cooperación No. 6, Centro de Investigación en Biomoléculas – CIBIMOL, Centro de Cromatografía y Espectrometría de Masas – CROM-MASS, por la oportunidad que nos ofrecieron y mostrarnos el mundo de la geoquímica, por todas sus enseñanzas para ser un ingeniero y una geóloga mejor preparados, con criterios propios y buenas bases para la ejecución de proyectos.

A nuestra Directora de proyecto, La Dra. Elena Stashenko, códirectores Robert Emilio Márquez Romero, Mauricio Andrés Vásquez Pinto, y tutor José Domingo Medina por todos sus conocimientos brindados, por su paciencia y el apoyo logístico que nos brindaron para el desarrollo del proyecto.

A todas aquellas personas que de una u otra forma influyeron con un granito de arena para hacer posible este proyecto.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	21
1. OBJETIVOS	23
1.1. OBJETIVO GENERAL	23
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
2. GENERALIDADES DE LA CUENCA DEL VALLE MEDIO DEL MAGDALENA	24
2.1. LOCALIZACIÓN.....	24
2.2. MARCO GEOLÓGICO REGIONAL	25
2.3. Estratigrafía	28
2.4. Geología estructural.....	31
2.5. Sistemas petrolíferos	34
3. METODOLOGÍA.....	37
3.1. CARBONO ORGÁNICO TOTAL.....	39
3.2. PIRÓLISIS <i>ROCK-EVAL</i>	40
3.3. EXTRACCIÓN DE BITUMEN	43
3.4. CROMATOGRAFÍA DE GASES.....	45
3.5. CROMATOGRAFÍA DE ELUCIÓN EN COLUMNA.....	45
3.6. CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS	48
3.6.1 Biomarcadores saturados	49
3.6.2 Biomarcadores aromáticos	49
4 RESULTADOS E INTERPRETACIÓN	52

4.1	EVALUACIÓN DE LA ROCA	52
4.2	EVALUACIÓN DE EXTRACTOS	57
4.2.1	Crudo total	58
4.2.2	Fraccionamiento SARA.....	65
4.2.3	Interpretación de biomarcadores	68
5.	CONCLUSIONES.....	91
	BIBLIOGRAFÍA.....	93
	ANEXOS	99

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Potencial de generación.....	40
Tabla 2. Tipo de kerógeno y productos expulsados.....	41
Tabla 3. Madurez térmica.	41
Tabla 4. Cantidad de extracto de roca obtenido expresado en porcentaje en peso.....	57
Tabla 5. Relaciones moleculares de biomarcadores e hidrocarburos lineales en los extractos de la formación La Luna según resultados de análisis de crudo total, obtenidos por GC-FID.	64
Tabla 6. Relaciones moleculares de biomarcadores e hidrocarburos lineales en los extractos de la formación Simití según resultados de análisis de crudo total, obtenidos por GC-FID.	65
Tabla 7. Porcentajes (%m/m) de las fracciones obtenidas de las muestras de extracto procedentes de las formaciones La Luna y Simití.	66
Tabla 8. Biomarcadores saturados obtenidos con la relación m/z 191 de los extractos de roca de las formaciones Simití y La Luna.....	74
Tabla 9. Biomarcadores saturados obtenidos con la relación m/z 217 de los extractos de roca de las formaciones Simití y La Luna.....	74
Tabla 10. Biomarcadores saturados obtenidos con la relación m/z 218 de los extractos de roca de las formaciones Simití y La Luna.....	75
Tabla 11. Biomarcadores aromáticos obtenidos con la relación m/z 231 de los extractos de roca de las formaciones Simití y La Luna.	75
Tabla 12. Biomarcadores aromáticos obtenidos con la relación m/z 253 de los extractos de roca de las formaciones Simití y La Luna.	75
Tabla 13. Secuencia generalizada de la eliminación de los grupos moleculares seleccionados al aumentar los niveles de biodegradación.	77

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Localización de la Cuenca Valle Medio del Magdalena.....	25
Figura 2. Columna estratigráfica Cuenca Valle Medio del Magdalena.....	29
Figura 3. Marco estructural Regional Cuenca Valle Medio del Magdalena.....	32
Figura 4. Esquema de pirograma de la evolución de compuestos orgánicos en las rocas durante el calentamiento programado (aumento de tiempo y temperatura de izquierda a derecha).....	43
Figura 5. Clasificación simplificada de la materia orgánica en rocas sedimentarias.....	44
Figura 6. Cromatógrafo de gases 6890N <i>Agilent Technologies</i> con detector de ionización en llama (FID). Laboratorio de cromatografía ICP.	46
Figura 7. Montaje del fraccionamiento SARA.	47
Figura 8. Método de fraccionamiento SARA.....	47
Figura 9. Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.....	48
Figura 10. Cromatógrafo de Gases acoplado a detector de masas 6890N-5975C <i>Agilent Technologies</i>	50
Figura 11. Diagrama del procedimiento experimental.....	51
Figura 12. Gráfico de profundidad <i>versus</i> COT, %. Muestras de ripios seleccionadas de las formaciones La Luna y Simití, para extracción de bitumen.	52
Figura 13. Potencial de generación de hidrocarburos según S2 <i>versus</i> %COT. ...	53
Figura 14. Clasificación de las muestras de las formaciones La Luna y Simití según %COT <i>versus</i> IH.	54
Figura 15. Diagrama modificado de van Krevelen.	55
Figura 16. Diagrama Índice de productividad <i>versus</i> T _{máx} , °C.	56
Figura 17. Cromatograma de crudo total del extracto La Luna 11, formación La Luna, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μm).....	58

Figura 18. Cromatograma de crudo total del extracto La Luna 10, formación La Luna, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m).....	59
Figura 19. Cromatograma de crudo total del extracto La Luna 09, formación La Luna, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m).....	59
Figura 20. Cromatograma de crudo total del extracto Simití 07, formación Simití, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m).....	60
Figura 21. Cromatograma de crudo total del extracto Simití 02, formación Simití, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m).....	60
Figura 22. Cromatograma de crudo total del extracto Simití 01, formación Simití, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m).....	61
Figura 23. Cromatograma de crudo total del extracto Simití 98, formación Simití, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m).....	61
Figura 24. Cromatograma de crudo total del extracto Simití 96, formación Simití, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m).....	62
Figura 25. Diagrama pristano/ <i>n</i> -C ₁₇ versus pristano/fitano, según resultados de crudo total obtenidos por GC-FID.	63
Figura 26. Diagrama pristano/ <i>n</i> -C ₁₇ versus fitano/ <i>n</i> -C ₁₈ , según resultados de crudo total obtenidos por GC-FID.	64
Figura 27. Composición general de los extractos de las formaciones La Luna y Simití.....	67
Figura 28. Corriente iónica extraída (<i>m/z</i> 191) de la fracción saturada de los extractos de roca de la formación Simití.	69
Figura 29. Corriente iónica extraída (<i>m/z</i> 191) de la fracción saturada de los extractos de roca de la formación La Luna.	69
Figura 30. Corriente iónica extraída (<i>m/z</i> 217) de la fracción saturada de los extractos de roca de la formación Simití.	70
Figura 31. Corriente iónica extraída (<i>m/z</i> 217) de la fracción saturada de los extractos de roca de la formación La Luna.	70
Figura 32. Corriente iónica extraída (<i>m/z</i> 218) de la fracción saturada de los extractos de roca de la formación Simití.	71

Figura 33. Corriente iónica extraída (m/z 218) de la fracción saturada de los extractos de roca de la formación La Luna.	71
Figura 34. Corriente iónica extraída (m/z 231) de la fracción aromática de los extractos de roca de la formación Simití.	72
Figura 35. Corriente iónica extraída (m/z 231) de la fracción aromática de los extractos de roca de la formación La Luna.	72
Figura 36. Corriente iónica extraída (m/z 253) de la fracción aromática de los extractos de roca de la formación Simití.	73
Figura 37. Corriente iónica extraída (m/z 253) de la fracción aromática de los extractos de roca de la formación La Luna.	73
Figura 38. Grado de madurez y biodegradación según las relaciones $n\text{-C}_{29}/n\text{-C}_{17}$ e Índice de Preferencia de Carbono (IPC) de los extractos de roca procedentes de las formaciones La Luna y Simití.	79
Figura 39. Madurez térmica según los parámetros $Ts/(Ts+Tm)$ versus $C_{29}Ts\text{-hopano}/(C_{29}\text{-hopano} + C_{29}Ts\text{-hopano})$	80
Figura 40. Madurez térmica según los parámetros Índice de esteranos triaromáticos y $Ts/(Ts+Tm)$	81
Figura 41. Madurez térmica según los parámetros $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} esteranos versus $S/(S+R)$ C_{29} esteranos.	82
Figura 42. Diagrama ternario de la abundancia relativa de esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29}	84
Figura 43. Diagrama $\%C_{29}$ esteranos versus $\%C_{27}$ esteranos. Relaciones de esteranos regulares.	85
Figura 44. Diagrama oleanano/ C_{30} Hopano versus pristano/fitano.	85
Figura 45. Diagrama DBT/fenantreno versus pristano/fitano para la determinación de ambiente de la roca fuente.	86
Figura 46. Diagrama C_{29}/C_{30} hopanos versus diasteranos/esteranos. Relación C_{29}/C_{30} hopanos y diasteranos/esteranos.	87
Figura 47. Diagrama $Ts/(Ts+Tm)$ versus diasteranos/esteranos. Relación $Ts/(Ts+Tm)$ y relación diasteranos/esteranos.	88

Figura 48. Diagrama ternario mostrando la abundancia relativa de esteranos monoaromáticos C_{27} , C_{28} y C_{29}89

Figura 49. Diagrama Cluster para correlación de las formaciones Simití y La Luna con base en relaciones de biomarcadores saturados y aromáticos.....90

ANEXOS

	pág.
Anexo A. Resultado Pirólisis <i>Rock-Eval</i> /COT de las formaciones Simití y La Luna.....	99
Anexo B. Relaciones de biomarcadores en muestras de rocas pertenecientes a las formaciones La Luna y Simití.	100
Anexo C. Secuencia de niveles de biodegradación para las muestras de las formaciones La Luna y Simití.....	102

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO COMPARATIVO DE LA COMPOSICIÓN GEOQUÍMICA DE EXTRACTOS DE LAS FORMACIONES SIMITÍ Y LA LUNA EN LA CUENCA DEL VALLE MEDIO DEL MAGDALENA. *

AUTORES: CAICEDO QUINTERO, Julieth Angélica **

LOPEZ GUERRA, Jonathan **

PALABRAS CLAVE: formación Simití, formación La Luna, cuenca Valle Medio del Magdalena, Cromatografía de gases, biomarcadores, Carbono Orgánico Total.

Este proyecto comparó características geoquímicas de las formaciones Simití y La Luna. La evaluación de la composición geoquímica de las rocas y extractos de las formaciones La Luna y Simití se llevó a cabo mediante análisis de pirólisis *Rock-Eval*, Carbono Orgánico Total (COT), y cromatografía de gases con detector FID y MSD, para determinar semejanzas entre las mismas que sirvan de base para correlaciones crudo-roca y crudo-crudo más confiables que mejoren la definición y entendimiento de los sistemas petrolíferos reconocidos en la cuenca del Valle Medio del Magdalena.

La evaluación geoquímica de la materia orgánica en las muestras de ambas formaciones mostró que presentan las condiciones necesarias para ser consideradas rocas fuente; la formación La Luna se asocia a una roca fuente buena a excelente, con valores de COT entre 2,27% y 5,01%, Índice de hidrógeno entre 395 y 505 mg de HC/COT, y kerógeno de tipo II propenso a aceite. La formación Simití se asocia a una roca fuente favorable a muy buena, con valores de COT entre 0,63% y 2,48%, Índice de hidrogeno entre 272 y 494 mg de HC/COT, y kerógeno de tipo II propenso a aceite y II-III propenso a aceite-gas. La evaluación geoquímica de los extractos empleada para la caracterización del bitumen presente en las formaciones La Luna y Simití señaló que las muestras de ambas formaciones fueron

depositadas en un ambiente marino anóxico con aporte de materia orgánica de predominancia algal; la formación La Luna presenta mayor aporte de material carbonatado y en menor proporción *shale*, mientras que con la formación Simití ocurre lo opuesto. En cuanto al grado de madurez y biodegradación, la formación Simití presenta mayor madurez y menor biodegradación que la formación La Luna.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Geología. Escuela de Ingeniería Química. Director: Elena Stashenko, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: Comparative study of the geochemical composition of extracts from Simití and La Luna formations of the Middle Magdalena Valley Basin.

AUTHORS: CAICEDO QUINTERO, Julieth Angélica **

LOPEZ GUERRA, Jonathan **

KEY WORDS: Simití formation, La Luna formation, Middle Magdalena Valley basin Gas chromatography, biomarkers, Total Organic Carbon.

The aim of this work was the comparison of geochemical characteristics of Simití and La Luna formations. The evaluation of the geochemical composition of La Luna and Simití formations rocks and extracts was conducted by Pyrolysis *Rock-Eval*, Total Organic Carbon (TOC) and gas chromatography with FID and MSD detector, to determine similarities between them as a basis for more reliable oil-rock and oil-oil correlations, in order to improve the definition and understanding of those recognized petroleum systems in the basin of the Middle Magdalena Valley.

The geochemical evaluation of organic matter in samples from both formations showed that they have the necessary conditions to be considered source rocks; La Luna formation is associated from good to excellent source rock with TOC values between 2.27% and 5.01%, hydrogen index between 395 and 505 mg HC/TOC, and kerogen type II prone to oil; while Simití formation is associated with a favorably to very good source rock with TOC values between 0.63% and 2.48%, hydrogen index between 272 and 494 mg HC/TOC, and kerogen type II prone to oil and kerógeno type II-III prone to oil-gas. The geochemical evaluation of the extracts used for the characterization of the bitumen present in the La Luna and Simití formations indicated that both formations were deposited in an anoxic marine environment with input of organic matter of algal dominance; La Luna formation presents greater contribution of carbonate material and a lesser *shale* proportion, while in the Simití

formation the opposite occurs. In regards to maturity and biodegradation, the Simití formation presents more maturity and less biodegradation than La Luna formation.

* Undergraduate Project

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Geology School. Chemical Engineering School. Director: Elena Stashenko, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

El petróleo crudo es el recurso natural más importante de los países industrializados. Muchos de los elementos y productos que utilizamos hoy en día, se derivan de este recurso, también conocido como “oro negro”. Además de su principal uso en la producción de combustibles, el petróleo es usado para producir la mayor parte de los lubricantes, plásticos, fertilizantes y fibras sintéticas que consume la humanidad.

En la cuenca del Valle Medio del Magdalena (VMM) la formación La Luna es ampliamente reconocida como la roca fuente de hidrocarburos por excelencia en Colombia cuyo origen se encuentra asociado a condiciones de depositación anóxicas que prevalecieron durante el Cretácico, y que pueden ser correlacionadas con otras regiones del mundo. La formación Simití se ha considerado en la mayoría de las ocasiones como un sello regional para la cuenca del Valle Medio del Magdalena, pero el interés en esta formación se ha extendido hasta considerarla una roca fuente secundaria por algunos autores. Debido a esto fue importante diferenciar las características geoquímicas de los extractos y posibles crudos generados, a partir de esta formación, para mejorar las correlaciones crudo-crudo y disminuir la incertidumbre de la formación Simití como roca fuente.

Las muestras entregadas para este proyecto fueron seleccionadas de un estudio previo de las formaciones La Luna y Simití en los pozos, de los cuales proporcionaron las dieciséis mejores muestras de rípios de perforación base agua por parte de Instituto Colombiano del Petróleo, doce muestras de la formación Simití y cuatro de la formación La Luna, a las que se realizaron procesos de extracción y análisis geoquímicos del bitumen para establecer las relaciones que existen entre las formaciones y obtener información relevante para la realización de correlaciones crudo-roca y crudo-crudo más confiables y mejorar el entendimiento de los sistemas petrolíferos de la cuenca.

El análisis y los resultados obtenidos para las formaciones La Luna y Simití se presentan en tres secciones que son la evaluación de la roca según el Carbono Orgánico Total y Pirólisis *Rock-Eval*, la evaluación de los extractos según diferentes técnicas cromatograficas, y la correlación realizada según la recopilación de lo obtenido con lo que se establece la caracterización geoquímica de las formaciones Simití y La Luna.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Comparar la composición geoquímica de extractos de la Formación Simití y La Luna en la cuenca del Valle Medio del Magdalena, a partir de análisis de biomarcadores saturados y aromáticos, mediante GC-MS/SIM.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar la cantidad y calidad de materia orgánica en muestras seleccionadas de las formaciones Simití y La Luna, mediante análisis de pirólisis *Rock-Eval* y COT.

Caracterizar los extractos de bitumen de las formaciones Simití y La Luna, mediante los análisis de cromatografía de elución en columna, cromatografía de gases con detector de ionización en llama (FID) y detector selectivo de masas (MSD).

Realizar un análisis comparativo de las características geoquímicas obtenidas para las formaciones Simití y La Luna mediante perfiles cromatográficos y relaciones de biomarcadores según grado de biodegradación, madurez, tipo, condiciones y ambiente de depositación de la materia orgánica.

2. GENERALIDADES DE LA CUENCA DEL VALLE MEDIO DEL MAGDALENA

2.1. LOCALIZACIÓN

La cuenca del Valle Medio del Magdalena es una depresión geomorfológica alargada y estrecha, que se extiende de norte a sur en una longitud de unos 400 km con anchura máxima de 80 km haciéndose más angosta en la parte sur (Taborda, 1961), cuenta con alrededor de 34.000 kilómetros cuadrados donde se depositaron rocas del Paleozoico hasta el presente; esta cuenca, de tipo intramontana, está ubicada entre la Cordillera Central y la Cordillera Oriental con orientación NE-SW, limita al sur con el cinturón plegado de Girardot, al sureste con el sistema de fallas Bituima y la Salina, al norte con el sistema de fallas del Espíritu Santo, al noreste con el sistema de fallas de Bucaramanga-Santa Marta que pone en contacto a la cuenca con el Macizo de Santander, y al noroeste limita con la Cordillera Central.

Las muestras de las formaciones La Luna y Simití utilizadas en el proyecto fueron obtenidas de dos pozos separados por no más de 15 km de distancia y ubicados en el centro de la cuenca, al noroeste de la ciudad de Barrancabermeja, departamento de Santander (Figura 1).

Figura 1. Localización de la Cuenca Valle Medio del Magdalena.



Fuente. Modificado del *software google earth* y Aguilera, R., *et al.* (2010).

2.2. MARCO GEOLÓGICO REGIONAL

La tectónica actual de la región noroccidental de Suramérica, en donde se encuentra ubicada la cuenca del Valle Medio del Magdalena, está definida por la interacción entre las placas de Nazca y del Caribe, y la placa continental de Suramérica (Cooper, *et al.*, 1995 en Lamus, *et al.*, 2013; ECOPETROL y Beicip, 1995, en ANH, 2012). Según Mojica & Franco (1990), la evolución del Valle Superior y Medio del Magdalena tuvo comienzo a principios del Mesozoico, pasando por varias fases de deformación, primordialmente una de tipo distensivo en el Mesozoico, y otra de tipo compresivo en el Cenozoico.

Durante el Jurásico Tardío - Cretácico Temprano, la fase tectónica extensiva en la cuenca del Valle Medio del Magdalena generó un proceso de *rifting* como consecuencia de la separación entre Suramérica y Norteamérica, permitiendo el desarrollo de *grabens* y el crecimiento de un gran aulacogeno que favoreció el ingreso del mar Cretácico y la depositación de sedimentos calcáreos de origen fluvial en la cuenca *back-arc* a causa de una transgresión marina (Córdoba *et al.*, 2000, en ANH, 2012); según Mojica & Franco (1990), este mecanismo de distensión y fallamiento normal permitió la acumulación de los sedimentos continentales de las Formaciones Bocas, Jordán, Girón y Los Santos. Según Cooper, *et. al.*, (1995), posteriormente se dio la depositación de sedimentos marinos someros, Berriasiano – Valanginiano, en dos cuencas de *rift* con tasas de subsidencia relativamente alta, separadas por el paleomacizo de Floresta – Santander; a comienzos del Aptiano, se presentó el cese de subsidencia en las dos cuencas y la conformación de una macrocuenca en la que se depositaron sedimentos de plataforma media a externa. Para el Turoniano – Coniaciano se presentó sedimentación *postrift* (ANH, 2012), que finalizó durante el Maastrichtiano, debido al inicio de un evento deformativo a causa de la acreción de la Cordillera Occidental.

Durante todo el Terciario, la Cordillera Central suministró material clástico en la Cuenca del Valle Medio del Magdalena después de su levantamiento a finales del Cretácico (Taborda, 1961); esto generó un espacio de acomodación y aporte de sedimentos en un ambiente fluvial, con predominio de *facies* clásticas arenosas al oeste de la cuenca a causa de una regresión marina durante el Paleoceno Tardío – Oligoceno. Como consecuencia de esta sedimentación, se encuentran la sección superior de la formación Lisama en el Paleoceno, la Formación La Paz del Eoceno Medio, la Formación Esmeraldas del Eoceno tardío – Oligoceno temprano, y formaciones Mugrosa y Colorado en un ambiente sedimentario de tipo continental cuya área fuente se ha asignado a la Cordillera Central.

Desde el Oligoceno Medio se ha estado llevando a cabo el levantamiento de la Cordillera Oriental (Valentín *et. al.*, 2000, en ANH 2012; Gómez *et. al.*, 2005; Nie *et. al.*, 2009; Ecopetrol, 2001 en Caballero *et. al.*, 2010, Córdoba *et. al.*, 2000), lo que se conoce como Orogenia Andina, que separó las cuencas del Valle Medio del Magdalena y los Llanos Orientales propiciando el desarrollo de secuencias continentales (Carvajal, 2004). Una fase de compresión mayor, generada durante el Mioceno Medio a Tardío, produjo el plegamiento y fallamiento de los sedimentos hasta entonces depositados. Entre el Mioceno Tardío – Plioceno – Pleistoceno, se depositó la última secuencia molásica representada por el Grupo Real, el Grupo Mesa y depósitos recientes, los cuales están poco deformados (Mojica & Franco, 1990).

Según Morales *et al.*, (1958) en Mojica & Franco (1990), la depresión misma del Valle Medio del Magdalena habría comenzado a ocurrir a finales del Cretáceo, y hasta el Mioceno habría tomado su forma actual. La fase tectónica compresiva de la cuenca de intracordillera presentó fallamiento inverso de ángulo bajo que afecta solo la mitad oriental, mientras que hacia el occidente, contra la Cordillera Central, se tienen fallas normales cuyo desplazamiento ha causado adelgazamientos y acuñamientos de las distintas formaciones mesozoicas y cenozoicas (Mojica & Franco, 1990).

De acuerdo con el desarrollo de la cuenca, se han identificado tres secuencias sedimentarias con estilos estructurales diferentes: Triásico – Jurásico, Cretácico – Paleoceno y post-Eoceno medio. Según Etayo-Serna *et al.*, (1983) en Suárez *et al.*, (2000), para la secuencia del Triásico – Jurásico se postula una tectónica de bloques extensionales levantados y hundido, limitados por fallas subverticales. La secuencia del Cretácico – Paleoceno presenta mayor deformación, principalmente fallas inversas con vergencia al oriente y estilo estructural de rumbo transpresivo; otra zona altamente deformada es Cáchira-Sogamoso-Playón con rumbo regional S-N con estilo estructural compresivo a transpresivo. La última secuencia, post-

Eoceno medio, presenta en general deformación leve debido posiblemente a la reactivación de fallas transpresionales del Paleoceno tardío – eoceno temprano en el Mioceno medio, a excepción de la parte oriental de la cuenca donde la secuencia es altamente fallada y plegada (Suárez *et al.*, 2000).

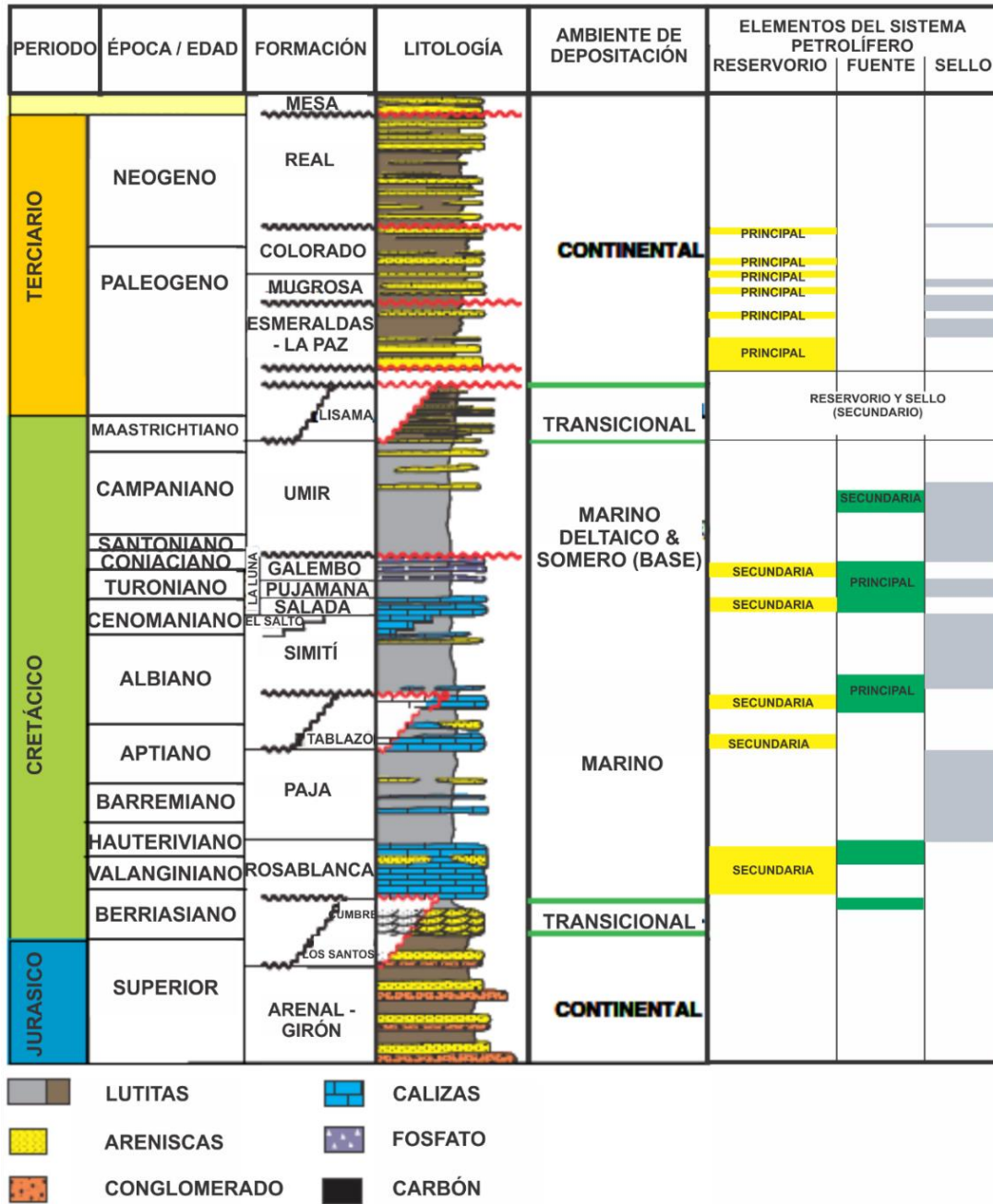
2.3. Estratigrafía

En la cuenca del Valle Medio afloran rocas sedimentarias de edades que van desde el Jurásico hasta el cuaternario (Figura 2), ésta se compone de limolitas y areniscas rojas del Jurásico depositadas en ambientes aluviales limitando el graben (Ramón & Dzou, 1999), arcillolitas negras, calizas y margas fosilíferas poco profundas poco profundas de origen palustre del Cretácico, y areniscas, arenas sueltas y arcillolitas arenosas de colores gris, amarillo, pardo y verde de origen predominantemente fluvial del Terciario que buzcan preferencialmente hacia el oriente (Rangel *et al.*, 2000; Taborda, 1961).

Los distintos procesos tectono-estructurales ocurridos en los diferentes períodos, sirvieron de control en la sedimentación en la cuenca del Valle Medio del Magdalena. La interrelación entre el avance del nivel del mar y el aporte de sedimentos definió la composición, espesores y distribución de las unidades litoestratigráficas atravesadas (ANH-INGRAIN, 2012).

A continuación se describen de base a tope las principales formaciones de interés para este estudio, formación Simití y La Luna, depositadas durante el Cretácico donde las condiciones marinas prevalecieron (Figura 2).

Figura 2. Columna estratigráfica Cuenca Valle Medio del Magdalena.



Fuente. Modificado de Juliao *et al.* (2015); Barrero *et al.* (2007) en Aguilera *et al.* (2010).

Formación Simití: Depositada durante el Albiano, esta formación se caracteriza por *shales* blandos marrones a grises que varían de no calcáreos a moderadamente

calcáreos con intercalaciones de areniscas con alto contenido de matriz arcillosa, calizas grises localmente arcillosas y fosilíferas, concreciones y niveles fosfáticos hacia el tope (Rolon & Numpaque, 1997 en Suárez *et al.*, 2000). Los contactos con la infrayacente formación Tablazo y suprayacente formación La Luna son concordantes mostrando cambios litológicos bien definidos.

Según la Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH, 2012), la formación Simití se depositó en paleobatimetrías de nerítico externo a batial lo que pudo afectar la generación de carbonatos; el ambiente en el que se depositaron los sedimentos son de predominio marino muy anóxico con abundante materia orgánica coloidal (Gómez, 1987).

Formación La Luna: Depositada durante el Turomaniano – Santoniano, edad establecida con base en dataciones de fósiles ammonites, pelecípodos y foraminíferos (Morales *et al.*, 1958 en Juliao *et al.*, 2015). Se compone de sedimentos ricos en materia orgánica calizas, *chert* y *shales* calcáreos con algunas concreciones calcáreas, depositados en paleobatimetrías de nerítico externo a batial (ANH, 2012) en ambiente de plataforma, y representan la mayor profundización del mar cretácico. Esta formación de base a tope se divide en tres miembros: Salada y Pujamana depositadas durante el Turoniano, y Galembó depositado durante el Coniaciano – Santoniano.

Miembro Salada: Capas delgadas de *shales* negros y duros finamente laminados con nódulos calcáreos con pirita y algunos niveles delgados de calizas negras. Contiene abundantes foraminíferos planctónicos, pelecípodos bentónicos, radiolarios y amonitas (Morales *et al.*, 1958 en Juliao *et al.*, 2015 y Ramón & Dzou, 1999).

Miembro Pujamana: Limos arcillosos calcáreos a no calcáreos duras de color marrón a gris oscuro, intercalados con finas capas de calizas arcillosas,

y en algunas ocasiones intercalado con areniscas en la base del miembro y hacia la parte superior son frecuentes los niveles silíceos y *chert* negro (Morales *et al.*, 1958 en Juliao *et al.*, 2015; Ballesteros & Parra, 2012).

Miembro Galembo: *Shales* calcáreas de color negro alternados con capas finas de *mudstone* y *chert*, niveles de mustones silíceos junto con glauconita y fosfatos cerca al tope (Juliao *et al.*, 2015; Etayo-Serna *et al.*, 1983 en Aguilera, 2009).

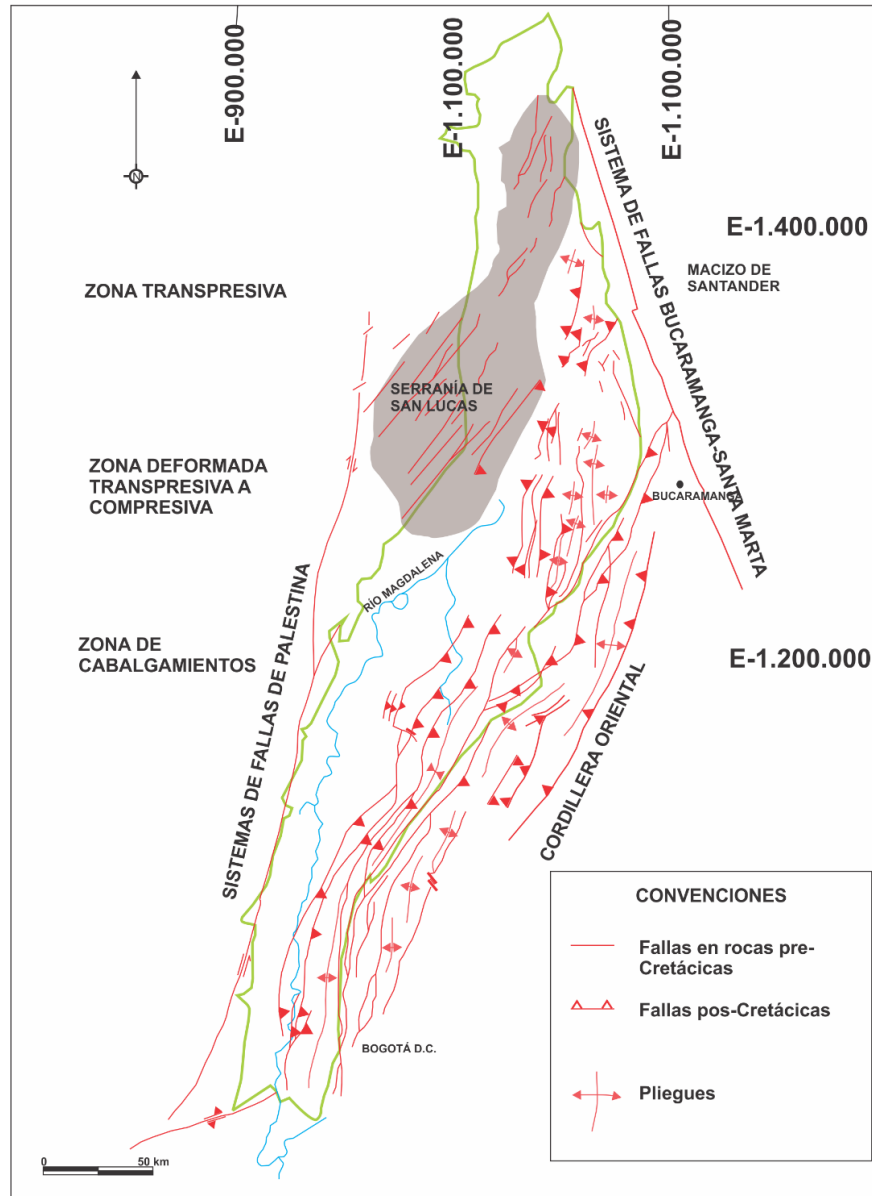
Entre las formaciones Simití y La Luna, se puede encontrar, en algunas ocasiones, un nivel calcáreo conocido como El Salto (Gómez, 1987) de 50 m de espesor, aproximadamente; según Etayo-Serna *et al.*(1983), en Aguilera (2009), la formación El Salto se depositó en el Albiano superior – Cenomaniano y está constituida por calizas arcillosas duras de color gris oscuro, con múltiples interestratificaciones delgadas de *shales* calcáreos de color gris oscuro delgadamente laminados y que localmente presentan nódulos ovoides.

2.4. Geología estructural

El Valle Medio del Magdalena es una cuenca sedimentaria intramontana basculada hacia el oriente entre las cordilleras Central y Oriental, sus márgenes están marcados por una serie de pliegues y fallas complejos. La cuenca del VMM es un *rifting* tras-arco en el que se presentaron dos tasas de subsidencia, una lenta en la parte oeste y una más rápida hacia la parte este, lo que resultó en una configuración típica de una cuenca semi-graben (Juliao *et al.*, 2015).

Suárez *et al.* (2000), dividieron la cuenca en tres zonas con diferentes estilos estructurales (Figura 3) desarrollados principalmente durante dos eventos tectónicos relacionados a los levantamientos de la Cordillera Central y la Cordillera Oriental con base en estudios sísmicos realizados.

Figura 3. Marco estructural Regional Cuenca Valle Medio del Magdalena.



Fuente. Modificado de Suárez *et al.* (2000).

En la zona Oriental, se encuentra un sistema de fallas de cabalgamiento con vergencia de predominio al occidente desarrollados por pulsos intensos debidos al levantamiento de la Cordillera Oriental (Suárez *et al.*, 2000). Como ejemplo están los sistemas de fallas de Honda, Cambrás, Bituima y La Salina (Mojica & Franco,

1990) truncados al NE por el sistema de fallas de Bucaramanga-Santa Marta (Suárez *et al.*, 2000; Córdoba *et al.*, 2000) que pone en contacto a la cuenca con el Macizo de Santander. A profundidad se presentan estructuras tipo dúplex y fallas inversas; es posible que inicialmente, con el levantamiento de la Cordillera Central, se hubieran presentado un fallamiento incipiente con vergencia oriental.

La zona occidental presenta fallas inversas transpresivas, cabalgamientos con vergencia principalmente hacia el oriente y estructuras en flor, tectónica producida por el levantamiento de la Cordillera Central que deformó la cuenca produciendo la discordancia del Eoceno medio (Suárez *et al.*, 2000; Córdoba *et al.*, 2000). En el margen occidental de la cuenca, borde oriental de la Cordillera Central, se presenta un grupo de fallas transpresionales inversas con componente dextral de alto ángulo, posiblemente antitéticas, de la Falla Bucaramanga-Santa Marta, algunas de éstas son las fallas de Casabe, Cimitarra y Cantagallo (Mojica & Franco, 1990).

La zona central es poco deformada de menor complejidad estructural con algunas fallas normales fosilizadas (Córdoba *et al.*, 2000), aunque se pueden encontrar zonas deformadas que están relacionadas con el levantamiento de la Cordillera Central y su efecto transpresivo que produjo la deformación a causa de la inversión de fallas extensionales antiguas (Suárez *et al.*, 2000); la deformación transpresiva se presenta hacia el norte y sur de la parte central de la cuenca: en el norte hay evidencia de deformación más transgresivas con fallas de mayor ángulo y bloques con fallas en *echelon* con dos vergencias, en el occidente vergencia al occidente y al oriente con vergencia al oriente. Este estilo estructural se extiende hasta chocar con el sistema de fallas Bucaramanga-Santa Marta; en la parte sur de la zona central hay mayor control compresivo que transpresivo, posiblemente, debido a que la zona está alejada del sistema de fallas de Palestina, por lo que no se vio afectada por su actividad; las estructuras presentan vergencia principalmente al oriente a excepción de la falla de Infantas que presenta vergencia al occidente (Suárez *et al.*, 2000).

2.5. Sistemas petrolíferos

El crudo de la cuenca del Valle Medio del Magdalena procede principalmente de reservorios Terciarios y algunas producciones de Calizas Cretácicas en la parte norte de la cuenca (Ramón & Dzou, 1999); esta cuenca es la segunda provincia petrolífera más importante del país después de la Cuenca de los Llanos, cuenta con 38 campos descubiertos, reservas de aceite de 2219 millones de barriles de petróleo (MBP) y un potencial estimado de reservas por descubrir es de 8000 millones de barriles de petróleo equivalente (MBPE) (Córdoba *et al.*, 2000). Las acumulaciones de petróleo en esta cuenca se relacionan, con frecuencia, con fallas y pliegues de dirección N-NE generadas a finales del Terciario con la culminación de la tectónica andina (Taborda, 1961). La generación de hidrocarburos en la cuenca se asocia a la presión litostática causada por la secuencia sedimentaria depositada posteriormente a la Formación La Luna, rocas de sobrecarga (García *et al.*, 2009).

La principal roca fuente de la cuenca es la formación La Luna, con valores de COT de 2 a 6% en general (Montes 2009 en García *et al.*, 2009); según Zumberge (1984), en Ramón & Dzou (1999), los miembros Pujamana y Salada presentan valores de COT en promedio de 3,51 y 4,51%, respectivamente. La formación La Luna presenta alto índice de potencial de generación y kerógeno tipo II según petrografía de kerógeno, valores de H/C y O/C, y análisis de biomarcadores (Schamel 1991 en Suárez *et al.*, 2000). Las rocas de la formación han estado en ventana de generación y expulsión de hidrocarburos desde el Mioceno hasta el presente (Córdoba, 2000; Schamel, 1991 en Suárez, *et al.*, 2000), y van de madurez temprana en el lado occidental de la cuenca a madurez media (principal ventana de aceite) en el margen oriental (Giraldo, comunicación personal, en Ramón & Dzou 1999).

La formación Simití, según estudios de la Agencia Nacional de Hidrocarburos, se considera tanto una roca fuente madura de buen a excelente potencial de

generación, como una roca sello regional para la cuenca. El potencial de generación de las formaciones Simití y La Luna, es mencionado en Ramón & Dzou (1999) donde señala que las lutitas grises oscuras de estas formaciones tienen de buenas a excelentes cantidades de materia orgánica rica en lípidos al final de la ventana de generación. Según Ramón *et al.* (1997) en Suárez *et al.* (2000), el evento de generación de hidrocarburos en la cuenca para la formación Simití se produjo en el Paleoceno, pero la mayoría de aceite generado se perdió durante el evento erosivo del Eoceno temprano – Eoceno medio.

Los reservorios más importantes de la cuenca se encuentran en rocas terciarias como las arenitas fluviales amalgamadas de la Formación La Paz (Cenozoico) que presenta porosidades de 16% y permeabilidades de 400 md en promedio (Suárez 1996 en Suárez 1997; García *et al.*, 2009); en Suárez (1997) y García *et al.* (2009) se consideran además reservorios secundarios a los lentes de arenitas fluviales de las formaciones Esmeraldas, Mugrosa y Colorado. Según Suárez *et al.* (2000), las calizas fracturadas del Grupo Calcáreo Basal (Formaciones Rosablanca y Tablazo) y de la Formación La Luna son potenciales rocas almacenadoras del Cretácico.

La mayoría de las trampas en la cuenca son estructurales tales como anticlinales asociados a fallas inversas y normales reactivadas por la tectónica andina, anticlinales asociados a bloques transpresionales formados durante la tectónica pre-andina, y pliegues extensos que involucran grandes espesores de roca asociados a fallas (sistema de fallas de rumbo de la Cordillera Central). Debido a la complejidad estructural del Cretácico, esta secuencia presenta gran potencial para trampas de hidrocarburos; al noroccidente de la cuenca la sección presenta trampas relacionadas a estructuras en flor o en media flor en bloques limitados por fallas transpresivas; en el centro las trampas varían desde zonas triangulares en la parte sur a bloques limitados por fallas inversas con vergencia oriental y occidental; en la franja oriental las trampas están relacionadas a bloques limitados por cabalgamientos de vergencia occidental.

Algunas trampas estratigráficas como variaciones laterales de *facies* o la presencia de fallas en la secuencia Cenozoica, se pueden asociar con barreras de permeabilidad (Córdoba *et al.*, 2000; García *et al.*, 2009).

Los niveles arcillosos intra-formacionales de las unidades terciarias y las unidades arcillosas del Cretáceo conforman las rocas sellos de la cuenca, siendo las rocas sello del Cretáceo las más efectivas debido a su espesor y extensión regional (Córdoba *et al.*, 2000; García *et al.*, 2009). Se presentan sellos estructurales cuando fallas inversas y normales ponen en contacto rocas almacén con rocas sello, por ejemplo dentro de la secuencia cretácea los *shales* de las formaciones Paja y Simití pueden constituir el sello de los intervalos de calizas fracturados (García *et al.*, 2009).

3. METODOLOGÍA

El desarrollo del proyecto se llevó a cabo en cuatro etapas: revisión bibliográfica, muestreo, análisis de laboratorio e interpretación de resultados.

Etapas 1: Revisión bibliográfica

Comprende el *estado del arte*, selección y análisis del material bibliográfico; la recolección de información geológica y geoquímica de la Cuenca del Valle Medio del Magdalena, especialmente de las formaciones Simití y La Luna, con el fin de reunir resultados de investigaciones anteriormente realizadas y documentación esencial para el conocimiento geoquímico de la cuenca; la comprensión de los mecanismos de análisis y equipos a utilizar en la realización de este trabajo investigativo mediante documentación técnica, enfatizando en el funcionamiento y operación de los equipos, efectividad y obtención de resultados de análisis (*Rock-Eval*, ASE, SAR, Crudo total).

Etapas 2: Muestreo

Las muestras entregadas para este proyecto fueron seleccionadas de un estudio previo de las formaciones La Luna y Simití en los pozos de los que fueron extraídas las muestras con mejor calidad de materia orgánica. Fueron suministradas 16 muestras de ripios de perforación, doce muestras de la formación Simití y cuatro de la formación La Luna, por parte del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), para realizar extracción de bitumen y análisis geoquímicos correspondientes para la caracterización de las formaciones.

Etapa 3: Análisis de laboratorio

Abarcaron análisis realizados a las muestras en los laboratorios de geoquímica del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Estos análisis comprendieron el proceso de descontaminación de ripios, la evaluación de la roca (Carbono Orgánico Total y Pirólisis *Rock-Eval*), y análisis de las fracciones saturada y aromática de extractos de roca (cromatografía de elución en columna, cromatografía de gases (GC-FID), y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), de las formaciones Simití y La Luna.

DESCONTAMINACIÓN DE RIPIOS

Los ripios entregados de la formación Simití, tuvieron un proceso de preparación que va desde el lavado de las muestras hasta el tamizado.

- Muestreo: Se identificaron las muestras para conocer el tope y la base, formación, edad, sitio de muestreo y observaciones.
- Lavado: las muestras se colocaron en un tamiz (de malla 8 – 20), se lavaron con agua homogenizándolas con una espátula; este proceso, se hizo hasta que el agua fuera incolora. Posteriormente, los ripios, se pasaron a recipientes en los que se agregó agua y se retiraron los contaminantes que presentaban menor densidad. Las muestras se escurrieron y colocaron en un recipiente debidamente rotulado.
- Secado: las muestras se colocaron en un horno para secado, a 40 °C, al menos por nueve horas.

- Tamizado: Se pasaron las muestras secas por una serie de tamices (de malla 8 –20) ubicando el de menor número arriba y un recolector en la parte inferior. Las muestras para trabajar, fueron las más finas antes de llegar al recolector.
- Revisión en el estereoscopio: Las muestras fueron revisadas en un estereoscopio donde se terminaron de sacar los contaminantes, que se pudieron distinguir debido a que se observaron en una proporción muy baja con la litología dominante, mediante el pique con unas pinzas; se reconocieron las litologías presentes y se procedió a hacer una descripción litológica.

Una vez pesadas las muestras, se procedió a dejarlas en tamaños de partículas de 0,063 mm y 0,25 mm en un mortero. Después de la descontaminación y pulverización, se pudo seguir con los análisis de laboratorio tanto para la roca y los extractos.

3.1. CARBONO ORGÁNICO TOTAL

Este análisis proporciona una forma de estimación cuantitativa del potencial de generación de petróleo (Tabla 1). El COT indica cantidad, pero no calidad, de la materia orgánica; si se generan buenas cantidades de materia orgánica, las muestras se someten a otras pruebas para lograr establecer la calidad y madurez de la materia orgánica, como la Pirólisis *Rock-Eval*. Se debe tener en cuenta que el valor mínimo de carbono orgánico total requerido para una roca fuente varía según sea su litología, carbonada o *shale*. Tissot & Welte (1984) señalaron que los valores mínimos de COT para una roca fuente efectiva carbonatada y *shale* son de 0,3 y 0,5 %, respectivamente.

El COT se midió por combustión directa, donde las muestras pulverizadas fueron acidificadas con ácido clorhídrico al 20 % en un crisol filtrante para eliminar los

carbonatos presentes; posteriormente fueron lavadas con agua destilada caliente hasta eliminar cualquier residuo de ácido hasta dejarse filtrar en una cabina de extracción. Finalmente, fueron secadas a 55 °C, al menos por 8 horas para la remoción del material de filtrado. Después del secado en el horno, se pesó el remanente (fracción orgánica) en el crisol.

El equipo para analizar la cantidad de carbono fue el LECO C230, donde la muestra seca fue quemada con un acelerador óxido metálico a 1000 °C, y finalmente analizada como dióxido de carbono (CO₂) utilizando el detector de infrarrojo (IR) o de conductividad térmica (TCD) para otros compuestos, tales como dióxido de azufre y agua, que no fueron eliminados (Jarvie 1991 en Peters *et al.*, 2005).

Tabla 1. Potencial de generación

Potencial, cantidad	COT, %	Rock-Eval, mg/g roca	
		S1	S2
Pobre	< 0,5	< 0,5	< 2,5
Favorable	0,5-1	0,5-1	2,5-5
Bueno	1-2	1-2	5-10
Muy bueno	2-4	2-4	10-20
Excelente	> 4	> 4	> 20

Fuente. Peters & Cassa (1994) en Peters *et al.*, (2005).

3.2. PIRÓLISIS ROCK-EVAL

La Pirólisis *Rock-Eval* es un método de análisis geoquímico básico debido a su rapidez (20 min), y a que requiere solo de pequeñas cantidades (100 mg) para su realización (Peters, 1986); es utilizado para la evaluación del potencial de generación de hidrocarburos remanentes y madurez térmica de las rocas, además de calidad y tipo de materia orgánica (Tabla 2 y 3). La muestra de roca pulverizada, se somete a altas temperaturas, tratando de asemejar la evolución total de los

hidrocarburos en una cuenca sedimentaria, bajo una atmósfera inerte de helio y nitrógeno, para producir compuestos orgánicos (Peters, 1986).

Tabla 2. Tipo de kerógeno y productos expulsados.

Kerógeno, calidad	Índice de Hidrógeno (mg de H.C./g COT)	S2/S3	Principal producto en la madurez de pico
I	> 600	> 15	Aceite
II	300-600	10-15	Aceite
II/III	200-300	5-10	Aceite/gas
III	50-200	1-5	Gas
IV	< 50	< 1	Nada

Fuente. Peters & Cassa (1994) en Peters *et al.*, (2005).

Tabla 3. Madurez térmica.

Madurez	Tmáx, °C	Índice de Producción (S1/(S1+S2))
Inmadura	< 435	< 0,10
Madura	-	-
Temprana	435-445	0,10-0,15
Pico	445-450	0,25-0,40
Tardía	450-470	> 0,40
Posmadura	> 470	-

Fuente. Peters & Cassa (1994) en Peters *et al.*, (2005).

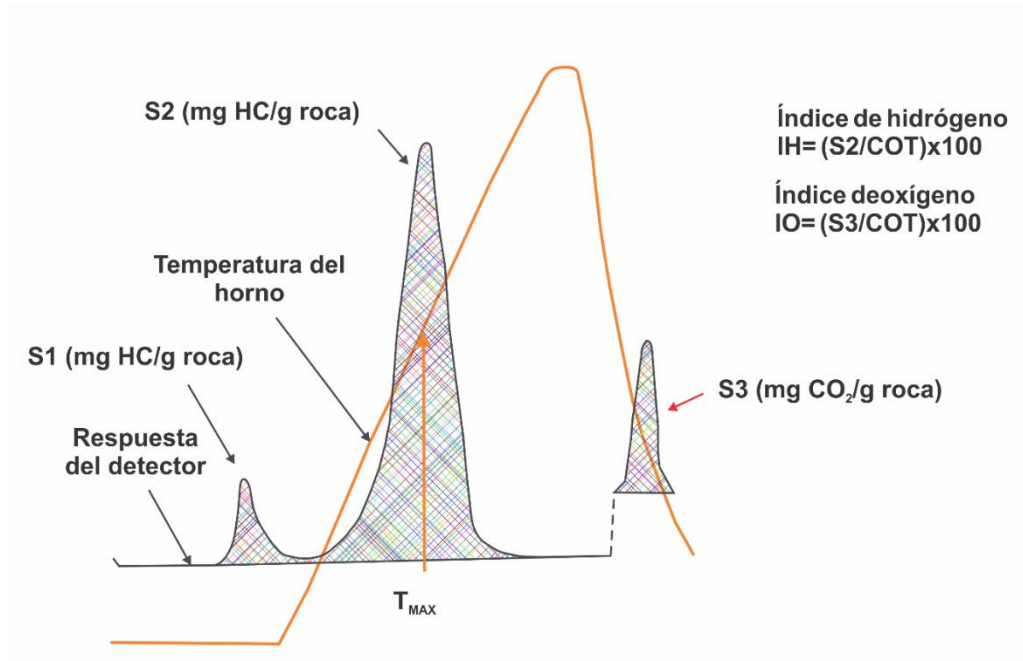
Se pesaron de 64 a 66 mg de 12 muestras pulverizadas de la formación Simití y cuatro de la formación La Luna, en los laboratorios de geoquímica del Instituto Colombiano del Petróleo, a cargo del líder del laboratorio, Robert Emilio Márquez, Geólogo, M. Sc.

Los hidrocarburos producidos, en ausencia de oxígeno, de forma natural y que ya están almacenados en la roca, se liberan a temperaturas inferiores a las necesarias, para romper el kerógeno y producir más hidrocarburos. Estos compuestos orgánicos libres (bitumen), se representan como el pico S1 en los pirogramas (Figura 4) y los hidrocarburos producidos durante la pirólisis (craqueo del kerógeno), son representados con el pico S2; el pico S3 representa los productos de descomposición de los compuestos oxigenados generados a partir de un gramo de roca durante la programación de la temperatura hasta los 390 °C, este pico depende del tipo de materia orgánica y de su madurez térmica, debido a que el pico disminuye a medida que aumenta su madurez (Bordenave, 1993) y es analizado con un detector de conductividad térmica (TCD). La temperatura máxima (T_{máx}) es la temperatura del horno en la que se registra la tasa máxima de generación de hidrocarburos S2, que varía dependiendo de la madurez térmica, tipo de materia orgánica, contaminantes y la matriz mineral (Tissot & Espitalié 1976 en Bordenave 1993; Peters 1986 en Peterst *et al.*, 2005). Las medidas importantes incluyen los picos S1, S2, S3, y T_{máx}, Índices de Hidrógeno y Oxígeno (Figura 4).

Otros parámetros utilizados para la evaluación de la materia orgánica en la roca fuente se obtienen de las relaciones entre datos de la Pirólisis *Rock-Eval* y %COT. El índice de hidrógeno (IH) corresponde a la cantidad de compuestos orgánicos pirolizables de S2 (mg de HC/g de roca) con respecto a la COT en la muestra; el índice de oxígeno (IO) corresponde a la cantidad de dióxido de carbono de S3 (mg de CO₂/g de roca) con respecto al COT; el índice de producción (IP) se expresa como $S1/(S1+S2)$.

Otras utilidades de la Pirólisis *Rock-Eval* son la correlación de reservorios o rocas fuente entre pozos, la cartografía regional de madurez térmica, o riqueza de roca fuente, y la predicción de probables regiones de acumulación de petróleo dentro de las cuencas (Peters, 1986).

Figura 4. Esquema de pirograma de la evolución de compuestos orgánicos en las rocas durante el calentamiento programado (aumento de tiempo y temperatura de izquierda a derecha).



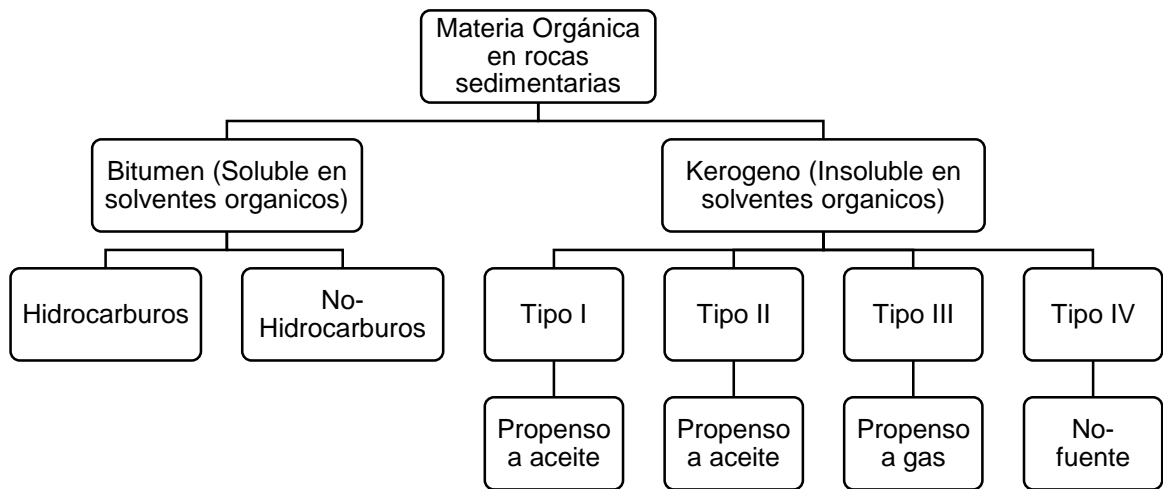
3.3. EXTRACCIÓN DE BITUMEN

Para determinar la metodología adecuada es necesario analizar las muestras y tener presente la importancia de no perder los hidrocarburos volátiles. Dichos métodos se reducen a técnicas como la MAE (Extracción Asistida por Microondas), SFE (Extracción con Fluidos Supercríticos) y ASE (Extracción Acelerada con Solventes) debido a que son generalmente más rápidas, y dependen menos del analito y la matriz; además, producen extractos más limpios que los obtenidos por el método convencional.

El bitumen, compuesto de hidrocarburos y no hidrocarburos, se extrae de la roca usando solventes orgánicos, el kerógeno residual se divide en cuatro clases (Figura 5). La extracción de bitumen se realizó con el equipo de Extracción Acelerada con Solventes (ASE 350), en los laboratorios de geoquímica del Instituto Colombiano

del Petróleo. Este método ofrece extracciones más rápidas que la extracción tradicional (*Soxhlet*), debido a que una vez que la celda se llena con disolvente, posterior calentamiento y presurización, aumenta la velocidad de disociación entre las partículas obteniendo el bitumen en menor tiempo y con poco disolvente.

Figura 5. Clasificación simplificada de la materia orgánica en rocas sedimentarias.



Fuente. Modificado de Peters *et al.* (2005)

La preparación de las muestras se hizo con el armado de las celdas para cada una de las muestras con tierra diatomea, fibra de vidrio y la muestra pulverizada; se prepararon las botellas recolectoras previamente marcadas con el código de la muestra, y se agregó una lámina de cobre para eliminar los sulfuros que pudiera contener la muestra.

El solvente usado para la extraer el contenido de las botellas recolectoras de bitumen fue diclorometano, debido a su alta polaridad. Después de obtener el extracto, se transfirió a los recipientes caliper para evaporar el solvente en un equipo de concentración. Para el envase de los extractos a los viales se utilizó el mismo solvente, posteriormente se dejó evaporar el solvente, y se determinó el porcentaje (% m/m).

3.4. CROMATOGRAFÍA DE GASES

El *whole oil* o crudo total es un análisis cromatográfico realizado a crudos y extractos mediante la inyección del crudo o extracto disuelto en solventes orgánicos en un cromatógrafo de gases con detector FID. Se fundamenta en la distribución de los componentes del crudo o extracto, en una fase móvil gaseosa (helio) y una fase estacionaria en una columna capilar (Tolosa, 2009).

La caracterización de los extractos de las dos formaciones se realizó mediante cromatografía de gases en un equipo 6890N *Agilent Technologies* con detector FID (Figura 6). Las muestras para el análisis cromatográfico se prepararon usando una cantidad en mg de extracto de roca y adicionando una cantidad en μL de volumen del solvente. Los compuestos de hidrocarburos fueron inyectados en el cromatógrafo (puerto de inyección), con una columna capilar DB-1 (30 m x 0,32 mm x 0.25 μm). El horno, después de un calentamiento previo a 350 °C, fue programado con una temperatura inicial 210 °C a 5 °C/min hasta 325 °C, usando helio como gas de arrastre.

3.5 CROMATOGRAFÍA DE ELUCIÓN EN COLUMNA

El análisis de la materia orgánica en las rocas es trascendental para la geoquímica y la industria del petróleo, bien sea para determinar las proporciones de las familias de hidrocarburos (Saturados, Aromáticos, Resinas más asfáltenos) o identificar los diferentes biomarcadores. La solubilidad, al ser una propiedad física que se relaciona directamente con la polaridad de las moléculas, permite separar en fracciones lo que inicialmente era una mezcla compleja (bitumen). La separación se logra para la afinidad de los componentes del bitumen con un solvente específico o mezcla de estos.

Figura 6. Cromatógrafo de gases 6890N *Agilent Technologies* con detector de ionización en llama (FID). Laboratorio de cromatografía ICP.



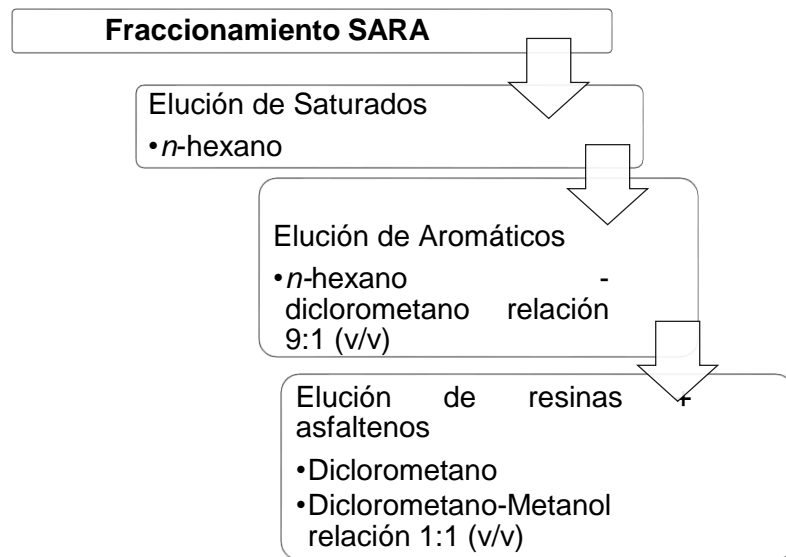
Fuente. Toloza (2009).

Se realizó la separación de las fracciones de hidrocarburos por medio de cromatografía de elución en columna (Figura 7). Para el desarrollo del fraccionamiento SAR en los extractos de las formaciones La Luna y Simití, se trabajó con el crudo Guariques-1 como referencia, debido a la baja cantidad de extractos obtenidos. El fraccionamiento se realizó mediante un montaje en una columna pequeña (pipeta *Pasteur*) con un tapón de fibra de vidrio y empacado con gel de sílice activada bajo las condiciones que se observan en la Figura 8.

Figura 7. Montaje del fraccionamiento SARA.



Figura 8. Método de fraccionamiento SARA



3.6.1 Biomarcadores saturados

Los biomarcadores en la fracción saturada $>C_{15}$ fueron analizados por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (Figura 10). El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases 6890 *Agilent Technologies* con un detector selectivo de masas 5975C de *Agilent Technologies*, se usó una columna capilar, con flujo constante de 1,6 mL/min y helio como gas de arrastre. La cuantificación relativa y el cálculo de las relaciones de los hidrocarburos se llevaron a cabo usando las áreas y alturas de los picos en los cromatogramas de los iones monitoreados (saturados: m/z 85, 177, 191, 217, 218, 259). La cuantificación se realizó usando un estándar interno.

3.6.2 Biomarcadores aromáticos

Los biomarcadores en la fracción aromática fueron analizados por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (Figura 10). El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases 6890 *Agilent Technologies* con un detector selectivo de masas 5975C *Agilent Technologies*, se usó una columna capilar, con flujo constante de 1 mL/min y helio como gas de arrastre. La cuantificación relativa y el cálculo de las relaciones de los hidrocarburos se llevaron a cabo usando las áreas y alturas de los picos en los cromatogramas de los iones monitoreados (aromáticos: m/z 142, 156, 168, 170, 178, 184, 191, 192, 198, 206, 231, 245, 253). La cuantificación se realizó usando un estándar interno.

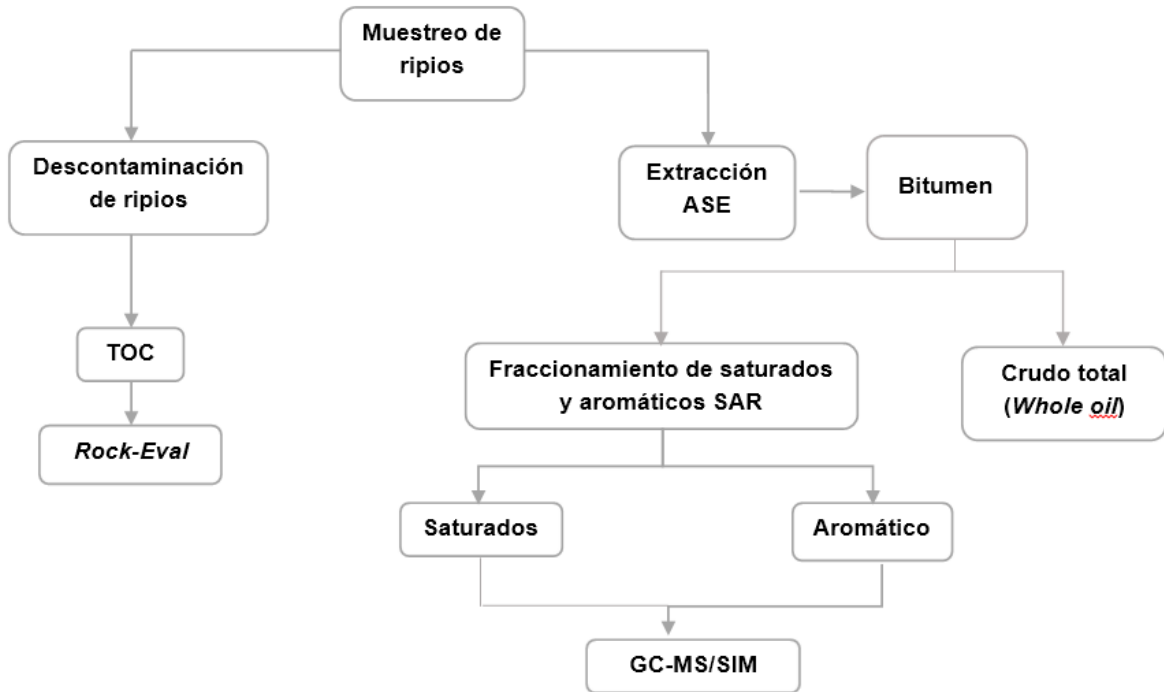
Figura 10. Cromatógrafo de Gases acoplado a detector de masas 6890N-5975C *Agilent Technologies*.



Fuente. Toloza (2009).

Ruta analítica

Figura 11. Diagrama del procedimiento experimental



Etapa 4: Interpretación de resultados

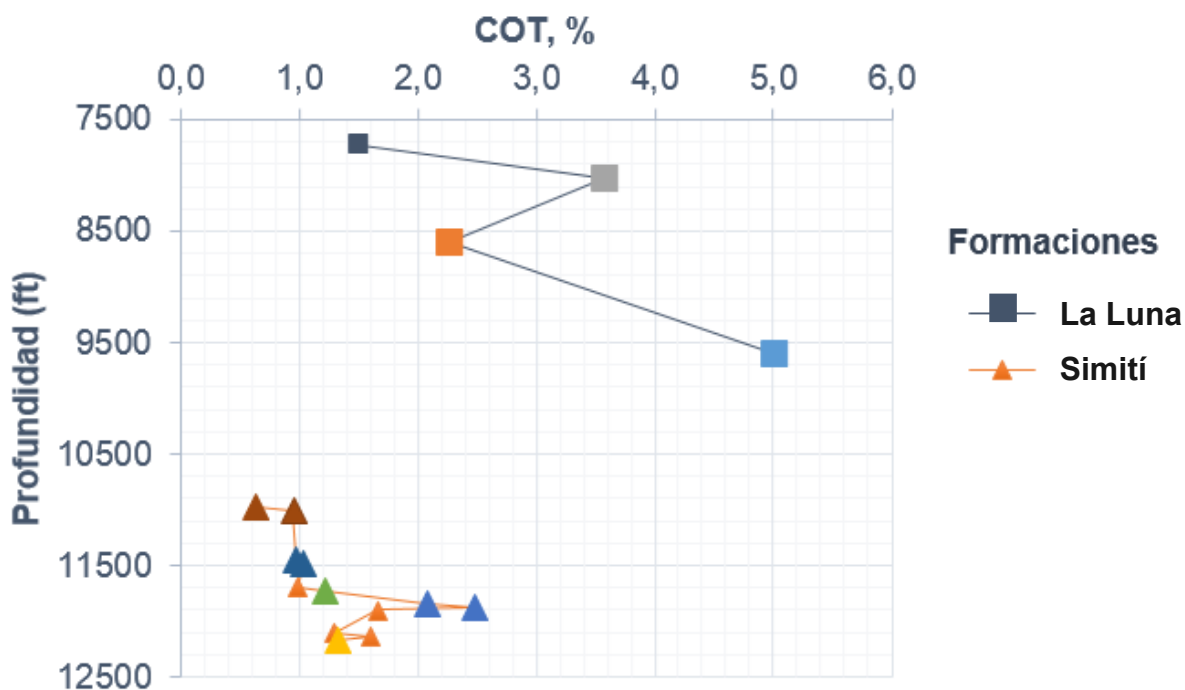
En esta etapa, se realizó la interpretación de los resultados obtenidos en el procedimiento experimental, con el fin obtener información para mejorar el conocimiento geoquímico de las formaciones Simití y La Luna.

4 RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

4.1 EVALUACIÓN DE LA ROCA

Se analizaron cuatro y doce muestras de ripios, de las formaciones La Luna y Simití, respectivamente. Se realizaron análisis de Pirólisis *Rock-Eval* y Carbono Orgánico Total (COT), a partir de los cuales se seleccionaron tres muestras de la formación La Luna, y ocho muestras de la formación Simití. Algunas de las ocho muestras de la formación Simití se mezclaron debido al bajo peso en gramos, para tener finalmente cinco muestras; esta selección se llevó a cabo teniendo en cuenta la cantidad de muestra (en gramos), los mejores valores del pico S1 en la pirólisis, y los porcentajes de COT. Las muestras se mezclaron entre sí, según la profundidad de la que fueron tomadas (valores cercanos) (Figura 12).

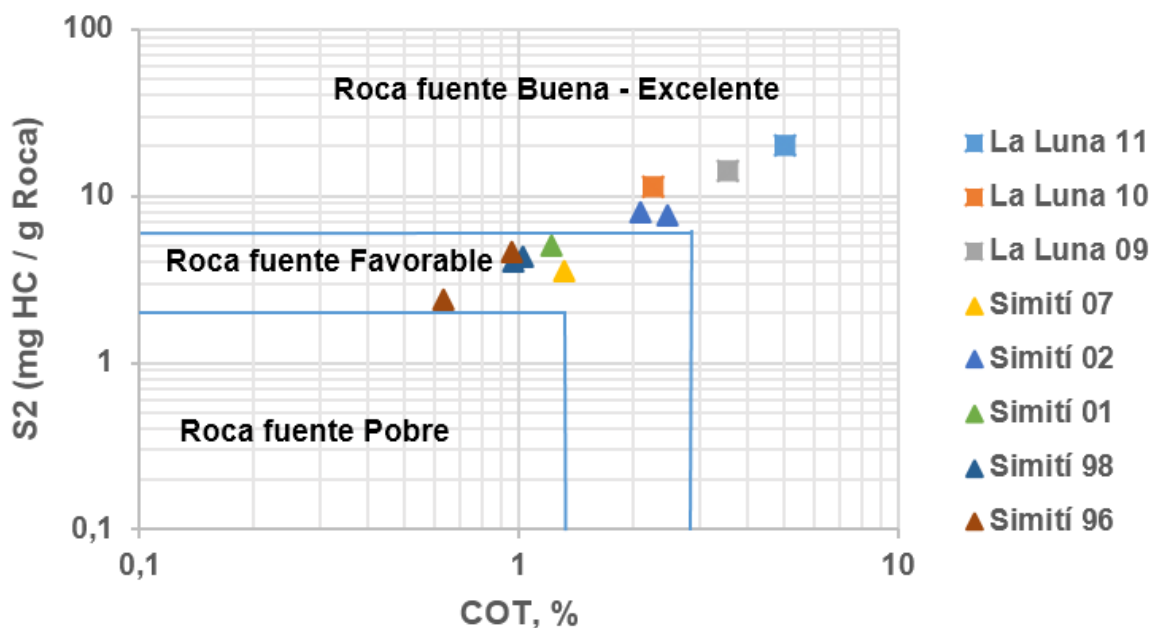
Figura 12. Gráfico de profundidad *versus* COT, %. Muestras de ripios seleccionadas de las formaciones La Luna y Simití, para extracción de bitumen.



Según los resultados de análisis de materia orgánica en las muestras, ambas formaciones presentaron las condiciones necesarias para considerarse rocas fuente (Figura 13). Las muestras de la formación La Luna presentaron cantidades y calidad de materia orgánica asociadas a una roca fuente buena a excelente. En el caso de la formación Simití, se observan propiedades de una roca fuente favorable a muy buena (Tabla 1).

Las muestras de La Luna tienen contenidos de COT entre 2,27 y 5,01%, con una media de 3,62% y valores de S2 *Rock-Eval* entre 11 y 20 mg HC/g roca; las muestras de Simití tienen contenidos de COT entre 0,63 y 2,48%, con una media de 1,34%, valores de S2 *Rock-Eval* entre 2 y 8 mg HC/g roca (Anexo A).

Figura 13. Potencial de generación de hidrocarburos según S2 versus %COT.

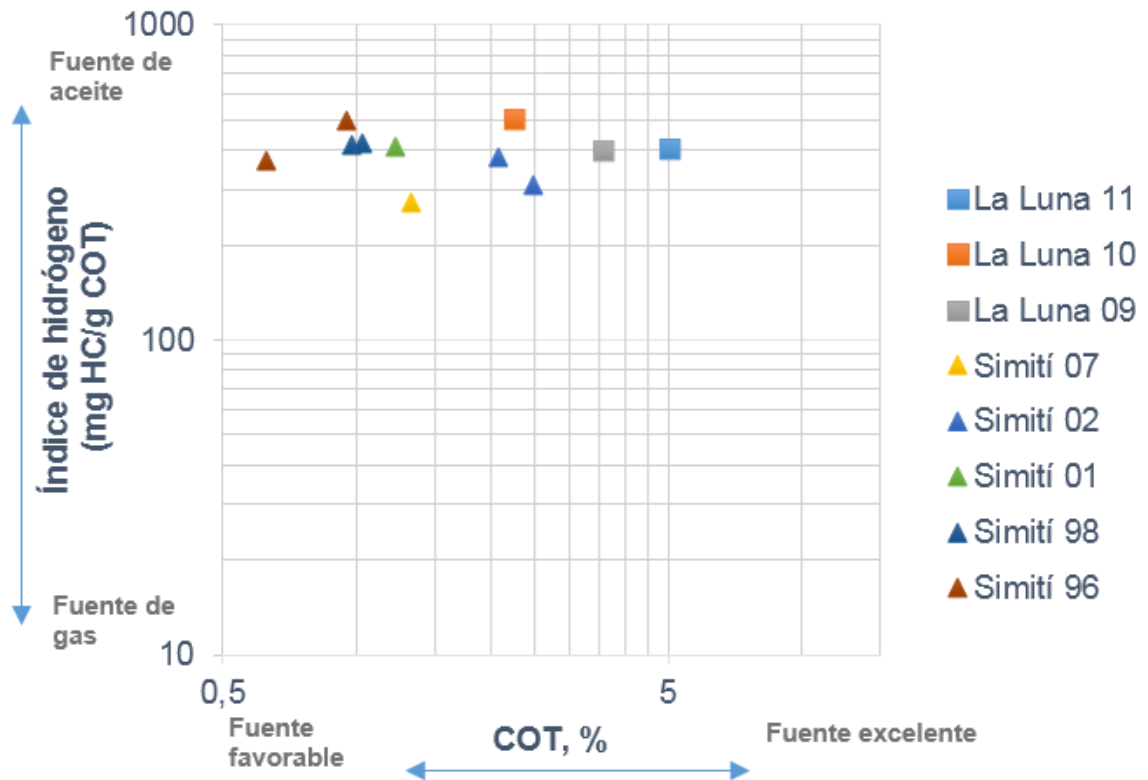


Fuente. Xu *et al.* (2014); Hu *et al.* (2015).

Las formaciones La Luna y Simití, presentan una media de 434 y 384 mg HC/g COT de índice de hidrogeno respectivamente, lo que permite señalarlas como rocas generadoras de aceite (Figura 14) con kerogeno tipo II; sin embargo, al comparar el

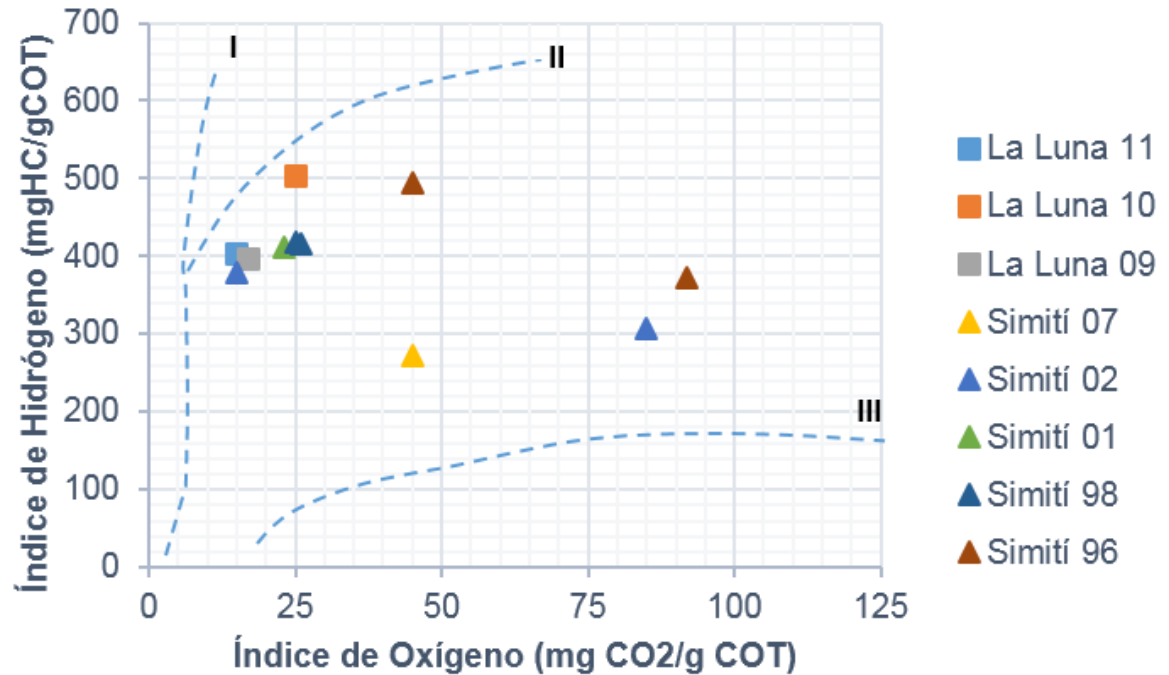
índice de hidrogeno con el índice de oxigeno de ambas formaciones, el diagrama van Krevelen, se observó que algunas muestras de la formación Simití presenta mezcla de kerógeno tipo II/III propenso a la generación de mezcla aceite-gas (Figura 15).

Figura 14. Clasificación de las muestras de las formaciones La Luna y Simití según %COT versus IH.



Fuente. Yurewicz *et al.*, (1998).

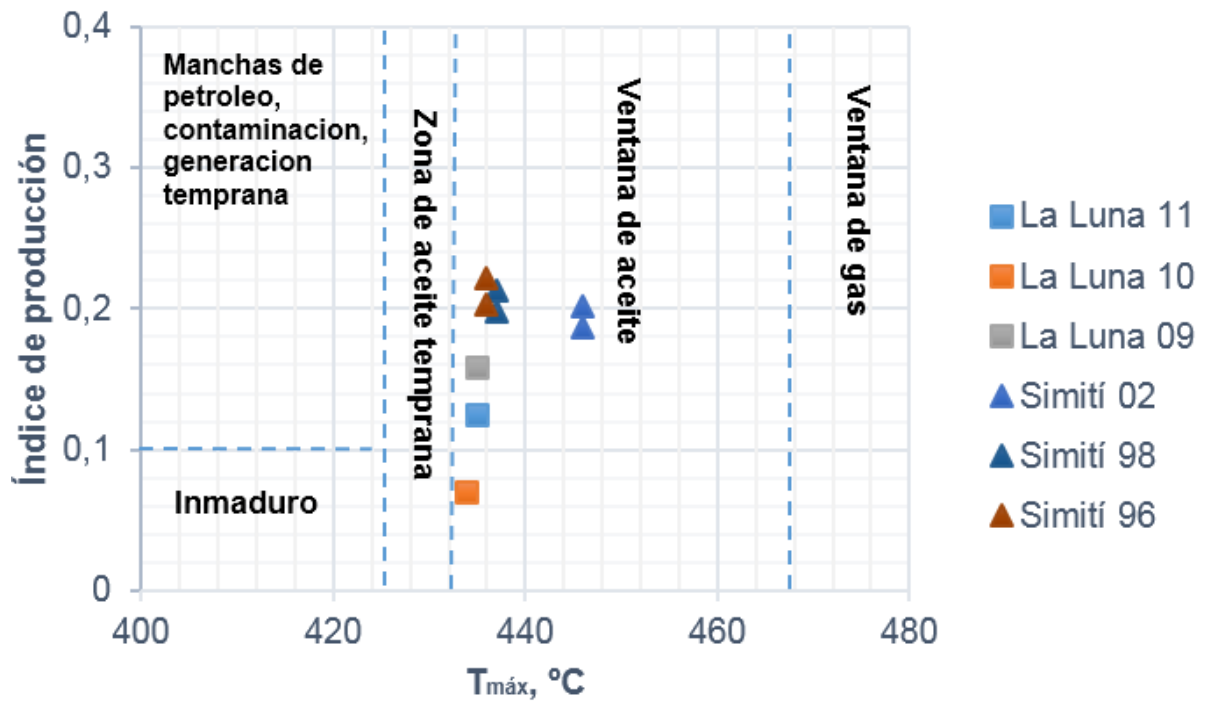
Figura 15. Diagrama modificado de van Krevelen.



Fuente. Modificado de Peters (1986), en Peters *et al.* (2005).

Según los parámetros de madurez las formaciones La Luna y Simití se encuentran en ventana de generación de aceite, con excepción de dos muestras de la formación Simití, que presentan valores de temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$) anómalos, lo que indica que su potencial se encuentra en estado inmaduro con valores de madurez menores que 360 °C, y las ubica en ventana de generación temprana, al tener un índice de producción mayor que 0,1 (Figura 16). El estado de madurez se corrobora con los análisis cromatográficos.

Figura 16. Diagrama Índice de productividad versus $T_{\text{máx}}$, °C.



Fuente. Asadi *et al.* (2015).

4.2 EVALUACIÓN DE EXTRACTOS

La evaluación geoquímica de extractos se utiliza para caracterizar el bitumen presente en la roca fuente que servirá para hacer correlaciones crudo – roca (Mora *et al*, 2007). Se realizó el proceso de extracción de bitumen a tres muestras de la formación La Luna, y cinco muestras de la formación Simití; se les realizó análisis de cromatografía de elución en columna, cromatografía de gases acoplada a un detector de ionización en llama (GC-FID) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), con el fin de obtener una caracterización geoquímica según el grado de biodegradación, madurez, tipo, condiciones y ambiente de depositación de la materia orgánica de cada una de las formaciones.

El porcentaje en peso de los extractos obtenidos, se encuentra entre 1,27 %m/m y 0,30 %m/m para las muestras de la formación La Luna, mientras que en los extractos de la formación Simití, se obtuvieron valores entre 0,14 %m/m y 0,33 %m/m (Tabla 4).

Tabla 4. Cantidad de extracto de roca obtenido expresado en porcentaje en peso.

FORMACIÓN	ID	PESO MUESTRA, g	PESO EXTRACTO, mg	EXTRACTO, %m/m
Simití	96	22,4865	35,3	0,1569
	98	22,4063	32,5	0,1450
	01	21,1366	41,6	0,1968
	02	20,4525	68,1	0,3329
	07	21,7046	62,2	0,2865
La Luna	09	22,5180	69,19	0,3072
	10	19,6192	137,4	0,703
	11	13,8828	176,5	1,2713

4.2.1 Crudo total

El análisis visual en los cromatogramas de las muestras de ambas formaciones, se observa mayor abundancia de parafinas de bajo peso molecular, y picos cromatográficos de menor altura de los isoprenoides pristano y fitano en la formación Simití que corroboran el mayor grado de madurez y menor biodegradación con respecto a la formación La Luna. Los cromatogramas de la formación La Luna muestran una línea base elevada y picos de *n*-parafinas con poca altura (Figuras 17 - 19), lo que refleja un grado de biodegradación mayor con respecto a la formación Simití que presenta características opuestas (Figuras 20 - 24).

Figura 17. Cromatograma de crudo total del extracto La Luna 11, formación La Luna, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m).

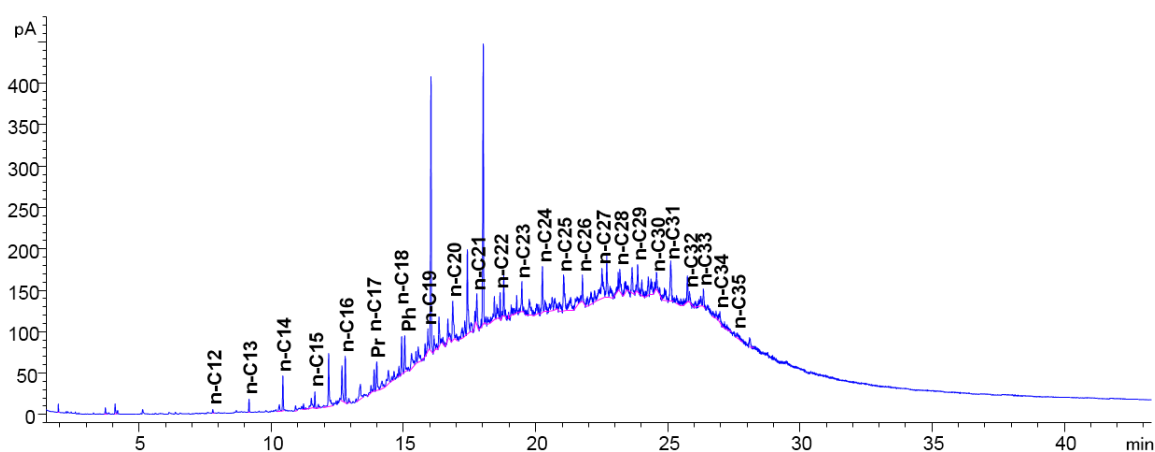


Figura 18. Cromatograma de crudo total del extracto La Luna 10, formación La Luna, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm).

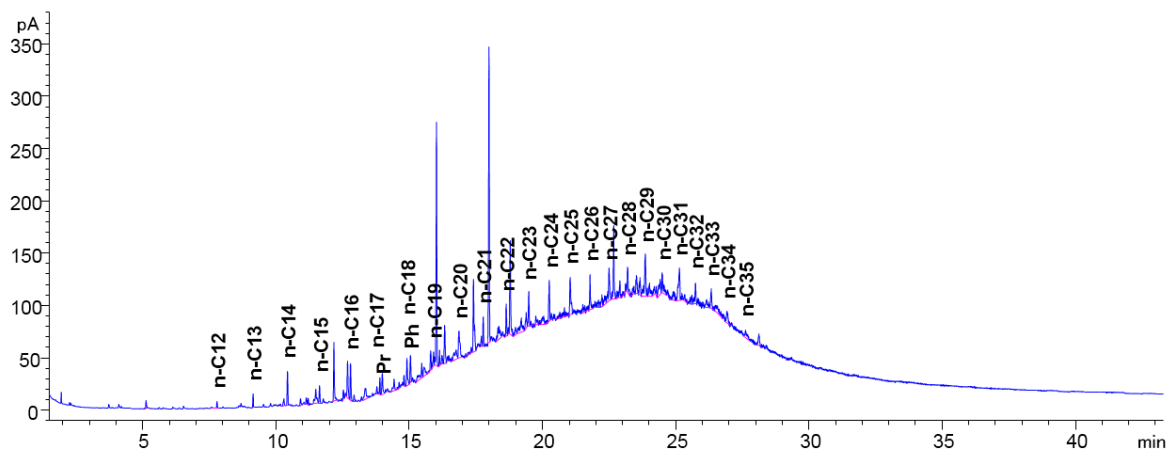


Figura 19. Cromatograma de crudo total del extracto La Luna 09, formación La Luna, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm).

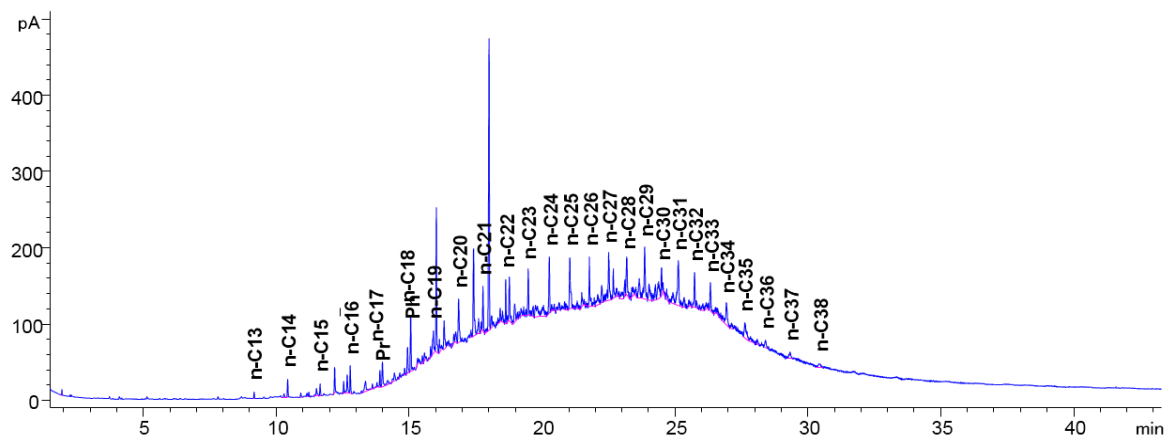


Figura 20. Cromatograma de crudo total del extracto Simití 07, formación Simití, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m).

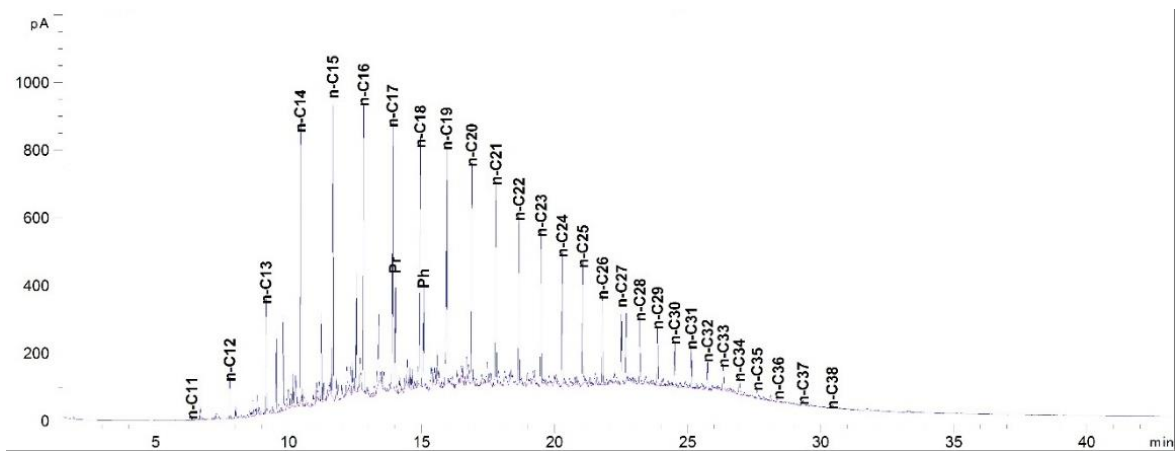


Figura 21. Cromatograma de crudo total del extracto Simití 02, formación Simití, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m).

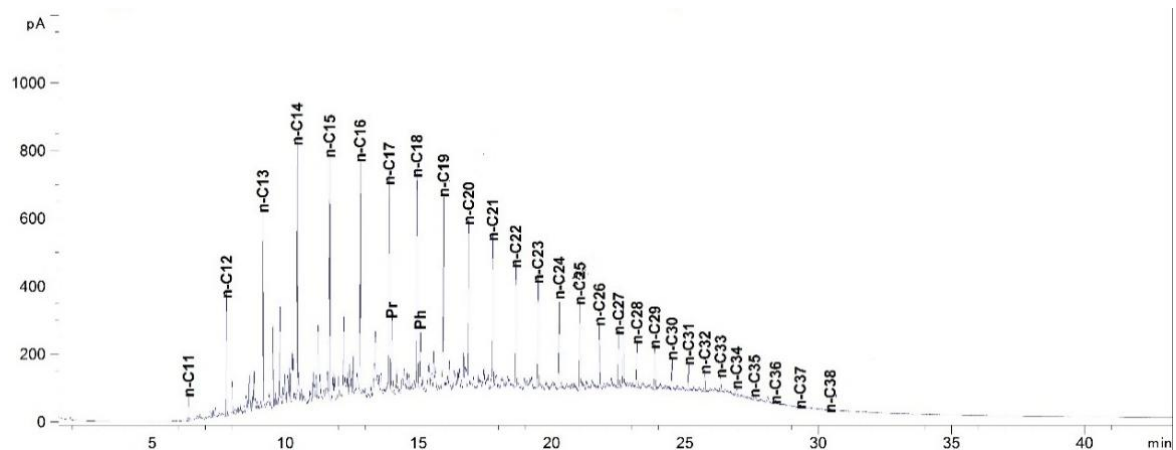


Figura 22. Cromatograma de crudo total del extracto Simití 01, formación Simití, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m).

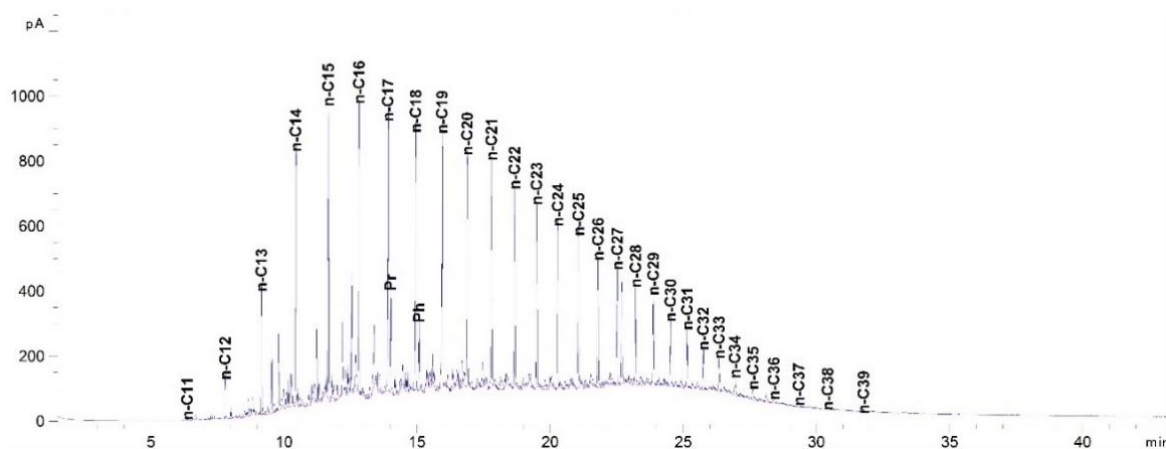


Figura 23. Cromatograma de crudo total del extracto Simití 98, formación Simití, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m).

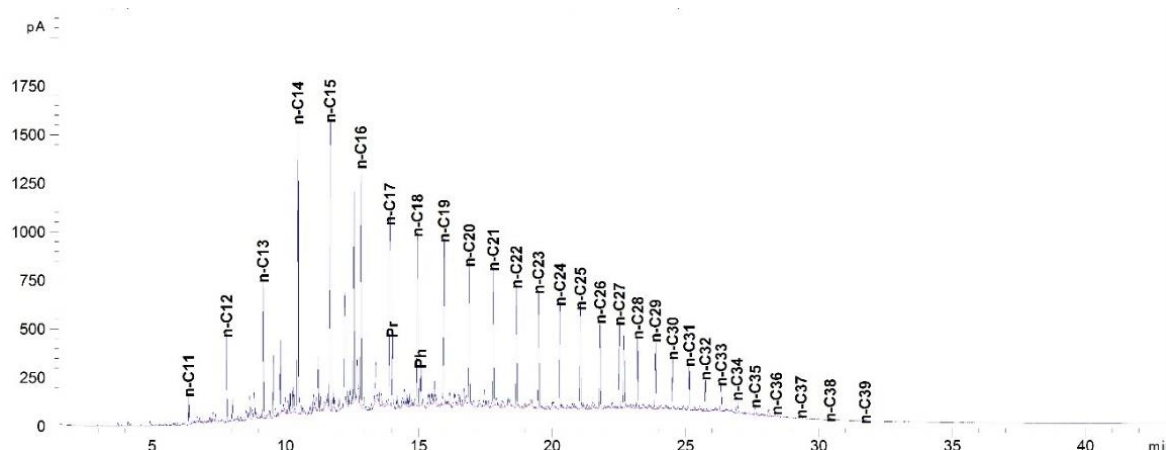
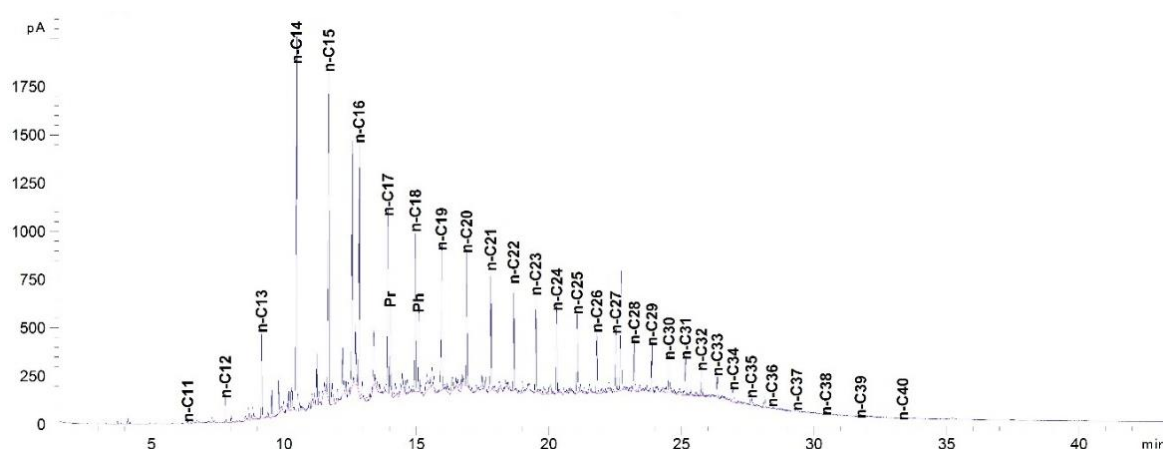


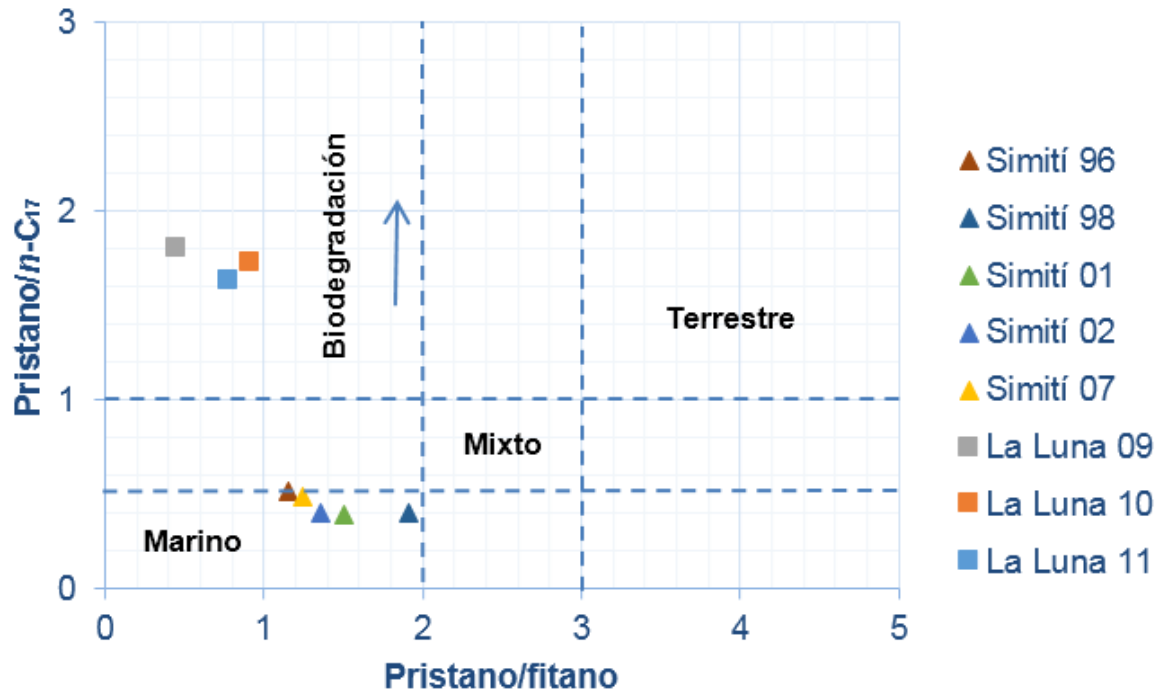
Figura 24. Cromatograma de crudo total del extracto Simití 96, formación Simití, obtenido por GC-FID (DB-5, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m).



Los cromatogramas de todos los extractos presentan picos cromatográficos que inician desde n -C₁₁ o n -C₁₂, debido a que en el procedimiento de extracción se pudieron haber perdido los hidrocarburos más livianos (n -C₁ – n -C₁₀).

En la Figura 25 se observa que la relación Pr/Ph fue menor que 2 para ambas formaciones, lo que indica condiciones de depositación anóxicas marinas, de tipo carbonatado ($Pr/Ph < 1$) para la formación La Luna, y tipo *shale* ($Pr/Ph > 1$), para la formación Simití, según Peters *et al.*, 2005 (Tablas 5 y 6); se observó mayor predominio del fitano sobre el pristano, que señala un ambiente con condiciones preferencialmente anóxicas en los sedimentos que promovieron la separación de la cadena lateral fitilo para producir fitol, que se sometió a reducción a *dihydrofitol* y luego se generó fitano (Peters *et al.*, 2005).

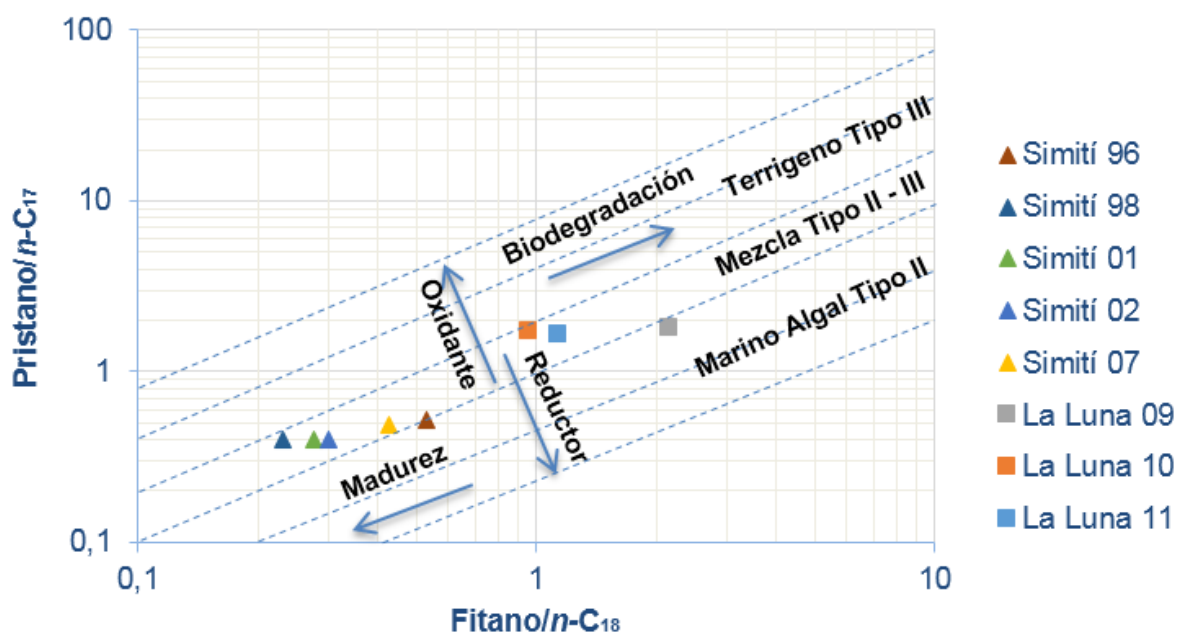
Figura 25. Diagrama pristano/ n -C₁₇ versus pristano/fitano, según resultados de crudo total obtenidos por GC-FID.



Fuente. Waples (1985).

Según el diagrama pristano/ n -C₁₇ versus fitano/ n -C₁₈ (Figura 26) los extractos de las formaciones La Luna y Simití se ubican en el sector de kerógeno tipo II/III y tipo II lo que indica un aporte mixto con predominio marino algal y condiciones reductoras. Los extractos de roca de la formación Simití presentaron valores de pristano/ n -C₁₇ y fitano/ n -C₁₈ bajos (Tablas 5 y 6), que indica un aumento de madurez debido a la generación de n -alcanos a partir del craqueo del kerógeno, mientras que las muestras de la formación La Luna, presentaron mayor grado de biodegradación, esto se observó en los altos valores de las relaciones pristano/ n -C₁₇ y fitano/ n -C₁₈ debido a que las bacterias aeróbicas generalmente atacan a los n -alcanos antes que a los isoprenóides (Peters *et al.*, 2005).

Figura 26. Diagrama pristano/ n -C₁₇ versus fitano/ n -C₁₈, según resultados de crudo total obtenidos por GC-FID.



Fuente. Waples (1985).

Tabla 5. Relaciones moleculares de biomarcadores e hidrocarburos lineales en los extractos de la formación La Luna según resultados de análisis de crudo total, obtenidos por GC-FID.

Relaciones	Extractos formación La Luna		
	09	10	11
Pristano/fitano	0,45	0,92	0,78
Fitano/nC₁₈	2,15	0,96	1,14
Pristano/nC₁₇	1,80	1,72	1,63

Tabla 6. Relaciones moleculares de biomarcadores e hidrocarburos lineales en los extractos de la formación Simití según resultados de análisis de crudo total, obtenidos por GC-FID.

Relaciones	Extractos formación Simití				
	96	98	01	02	07
Pristano/fitano	1,15	1,91	1,51	1,36	1,25
Fitano/<i>n</i>C₁₈	0,53	0,23	0,28	0,30	0,43
Pristano/<i>n</i>C₁₇	0,52	0,40	0,40	0,40	0,49

Las Tablas 5 y 6 muestran la clara diferencia en las relaciones de isoprenoides y *n*-alcanos con base en las áreas y alturas de picos cromatográficos de biomarcadores e hidrocarburos lineales para determinar características de ambiente, madurez térmica y biodegradación de los extractos, según las tablas de parámetros de relación de Peters *et al.*, (2005).

4.2.2 Fraccionamiento SARA

Los resultados obtenidos de la cromatografía de elución en columna proporcionan información sobre la composición general de los extractos, como se observa en la Figura 27 y en la Tabla 7, la diferencia composicional entre la formación La Luna, con más del 50 % de compuesto NSO, y la formación Simití, con alrededor del 40 % de compuestos saturados.

Según el diagrama ternario de composición de Tissot & Welte (1984), la formación La Luna se encuentra en el área de aceites pesados o biodegradados con más del 40 % de compuestos NSO, mientras que la formación Simití se encuentra entre el límite de aceites normales con menos del 40 % de compuestos NSO y aceites

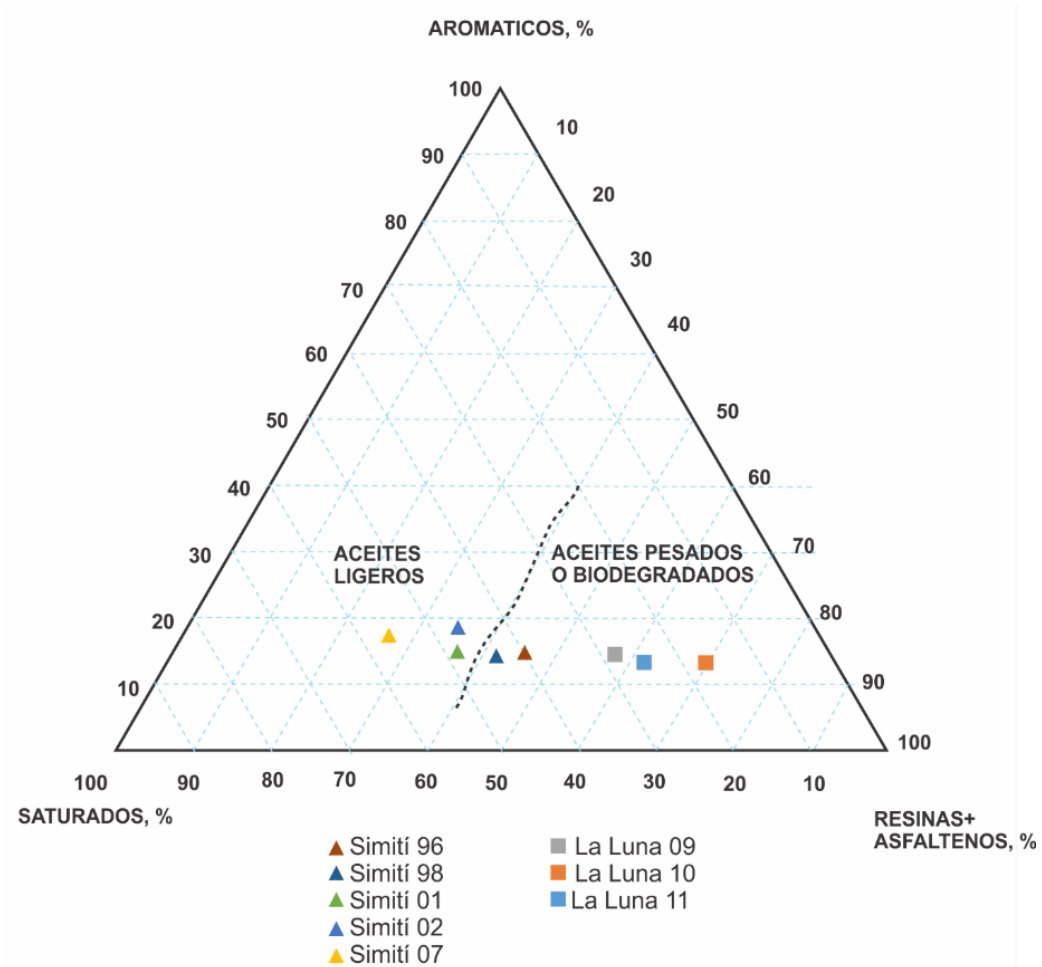
levemente biodegradados; el límite del grado de biodegradación señalado en la Figura 27, definido por Tissot & Welte (1984), se considera como referencia.

Tabla 7. Porcentajes (%m/m) de las fracciones obtenidas de las muestras de extracto procedentes de las formaciones La Luna y Simití.

MUESTRA	Saturados, %	Aromáticos, %	Resinas + Asfaltenos, %
La Luna 11	22,1	10,8	59,3
La Luna 10	14,6	11,0	67,6
La Luna 10 R	12,7	9,4	69,5
La Luna 09	28,1	14,6	56,7
Simití 96	38,5	13,3	44,1
Simití 98	42,2	12,4	40,0
Simití 01	47,3	13,3	35,7
Simití 02	44,7	16,5	33,0
Simití 07	50,0	10,6	20,3

*El corredor de error no se realizó debido a la disponibilidad de las muestras.

Figura 27. Composición general de los extractos de las formaciones La Luna y Simití.



Fuente. Modificado de Tissot & Welte (1984).

El porcentaje de hidrocarburos saturados de la formación Simití, con respecto a los resultados de la formación La Luna, refleja una mayor madurez térmica para la formación Simití; debido a que los aceites más evolucionados térmicamente, se enriquecen en compuestos saturados y aromáticos y decrece la cantidad de resinas y asfaltenos (Cañipa *et al.*, 2009). La cantidad de fracción aromática es semejante en los extractos de ambas formaciones, mientras los cambios en la cantidad de las fracciones se observan en los compuestos saturados y NSO. Según esto, la

formación Simití presenta mayor madurez y menor biodegradación que la formación La Luna.

4.2.3 Interpretación de biomarcadores

En los análisis por GC - MS se monitorearon los iones de biomarcadores saturados m/z 85, 177, 191, 217, 218, 259 y aromáticos m/z 142, 156, 168, 170, 178, 184, 191, 192, 198, 206, 231, 245, 253. En las Figuras 28–37, se muestran los fragmentogramas de las fracciones saturadas y aromáticas analizados de las formaciones Simití y La Luna, utilizados para la interpretación de los extractos. Algunos grupos de biomarcadores de las fracciones saturadas y aromáticas, y sus relaciones utilizados para el análisis de las muestras las formaciones, se agruparon en el Anexo B.

La distribución de los biomarcadores es usada para deducir el origen de la materia orgánica, la naturaleza del ambiente de depositación, la madurez térmica y el grado de biodegradación de la materia orgánica de la roca.

Figura 28. Corriente iónica extraída (m/z 191) de la fracción saturada de los extractos de roca de la formación Simití.

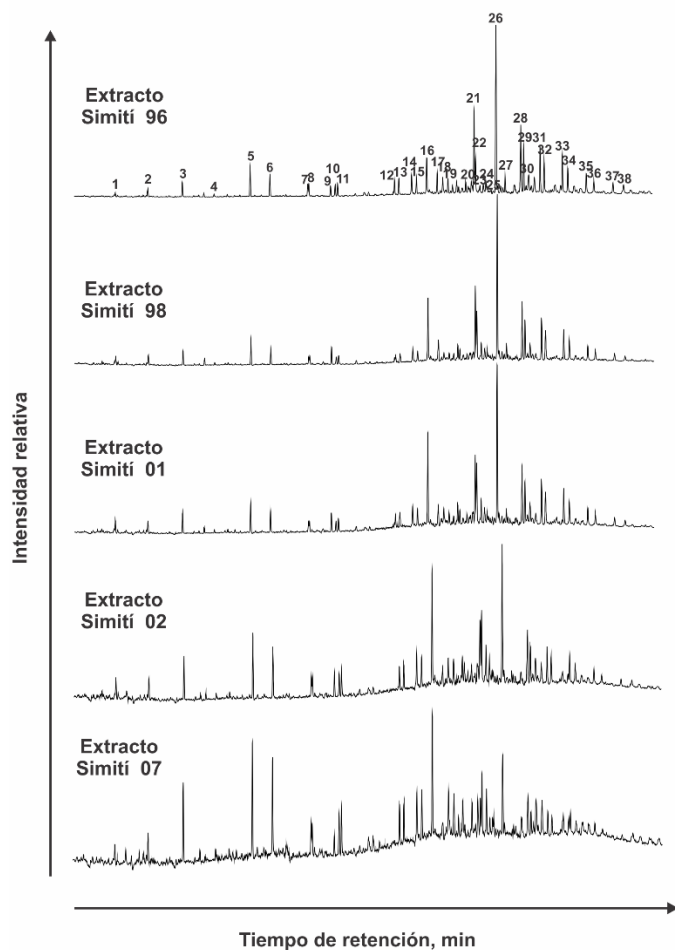


Figura 29. Corriente iónica extraída (m/z 191) de la fracción saturada de los extractos de roca de la formación La Luna.

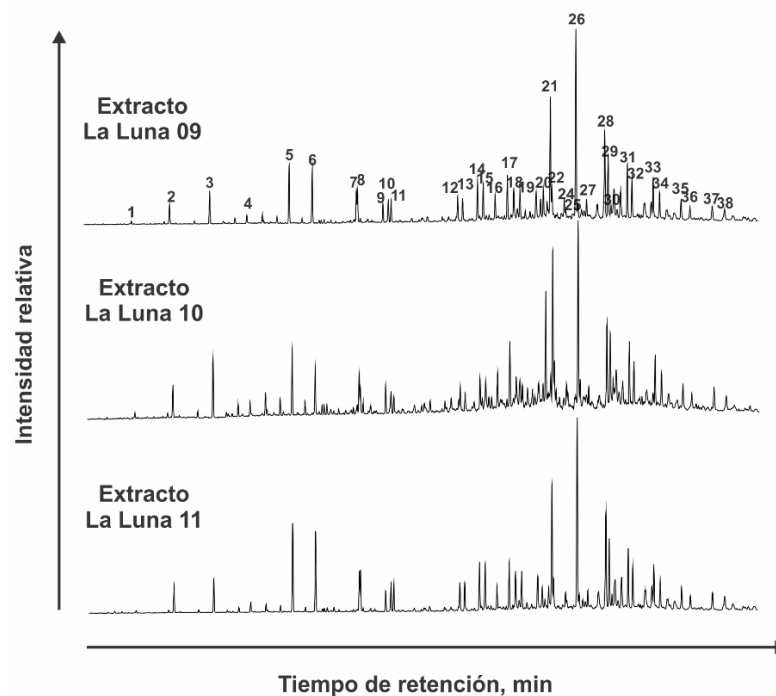


Figura 30. Corriente iónica extraída (m/z 217) de la fracción saturada de los extractos de roca de la formación Simití.

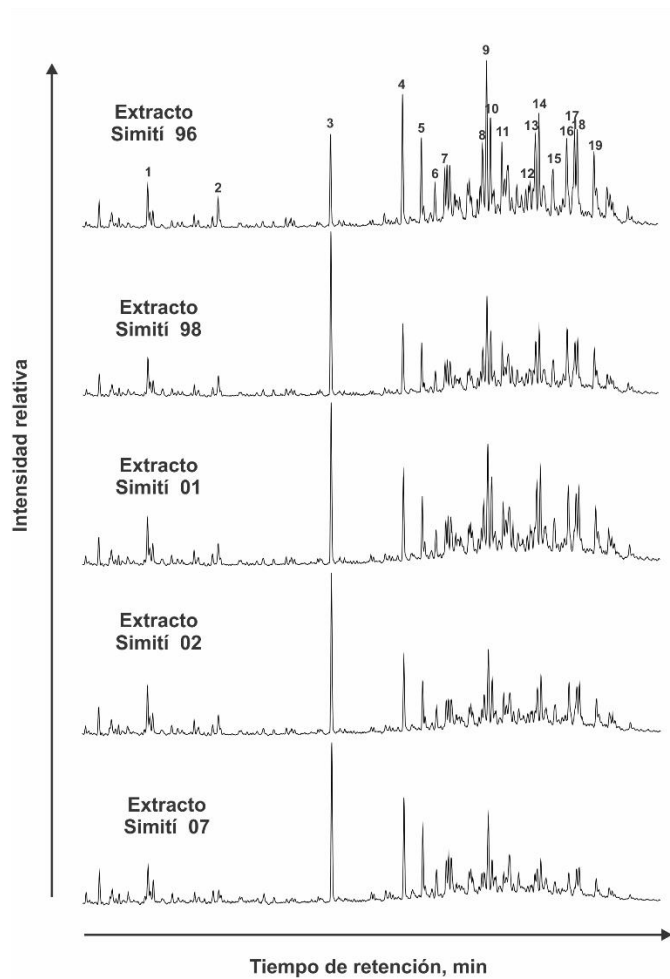


Figura 31. Corriente iónica extraída (m/z 217) de la fracción saturada de los extractos de roca de la formación La Luna.

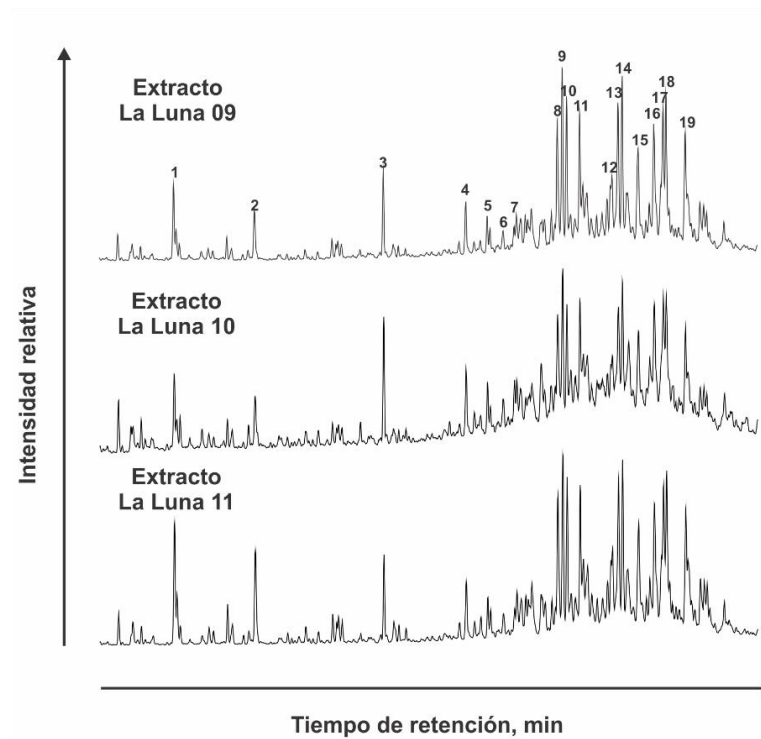


Figura 32. Corriente iónica extraída (m/z 218) de la fracción saturada de los extractos de roca de la formación Simití.

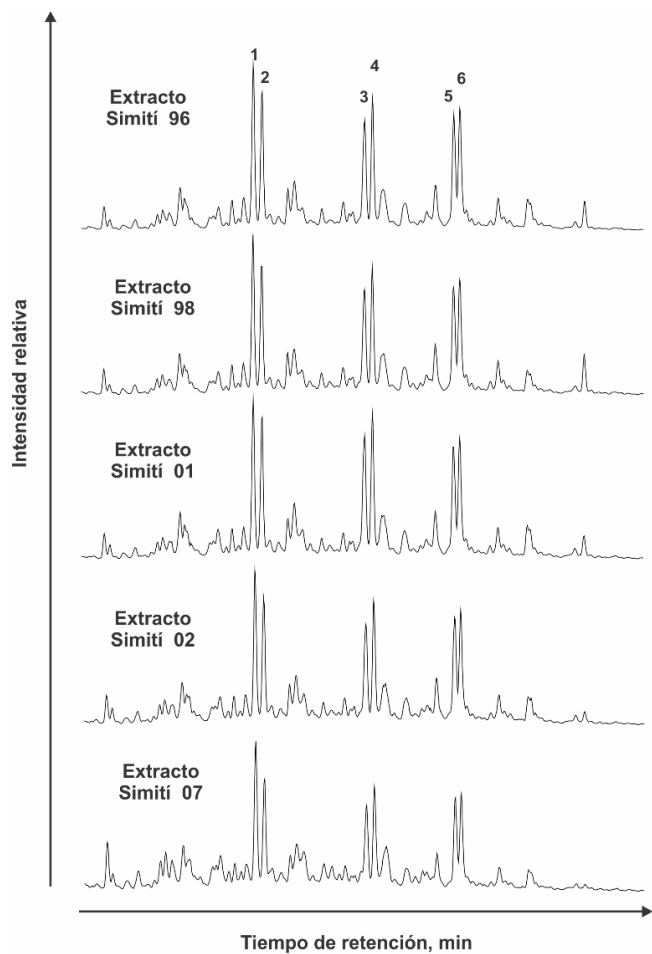


Figura 33. Corriente iónica extraída (m/z 218) de la fracción saturada de los extractos de roca de la formación La Luna.

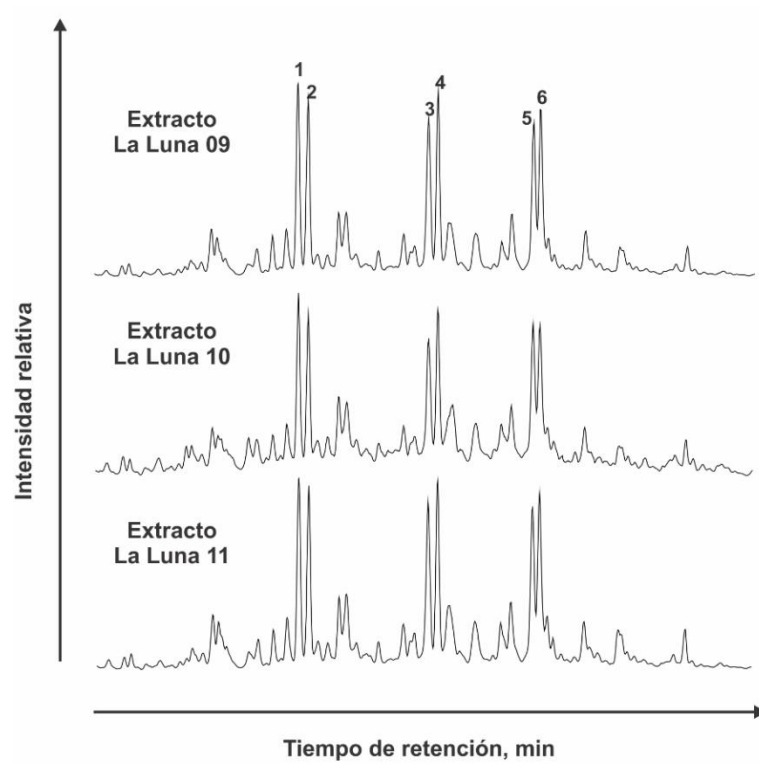


Figura 34. Corriente iónica extraída (m/z 231) de la fracción aromática de los extractos de roca de la formación Simití.

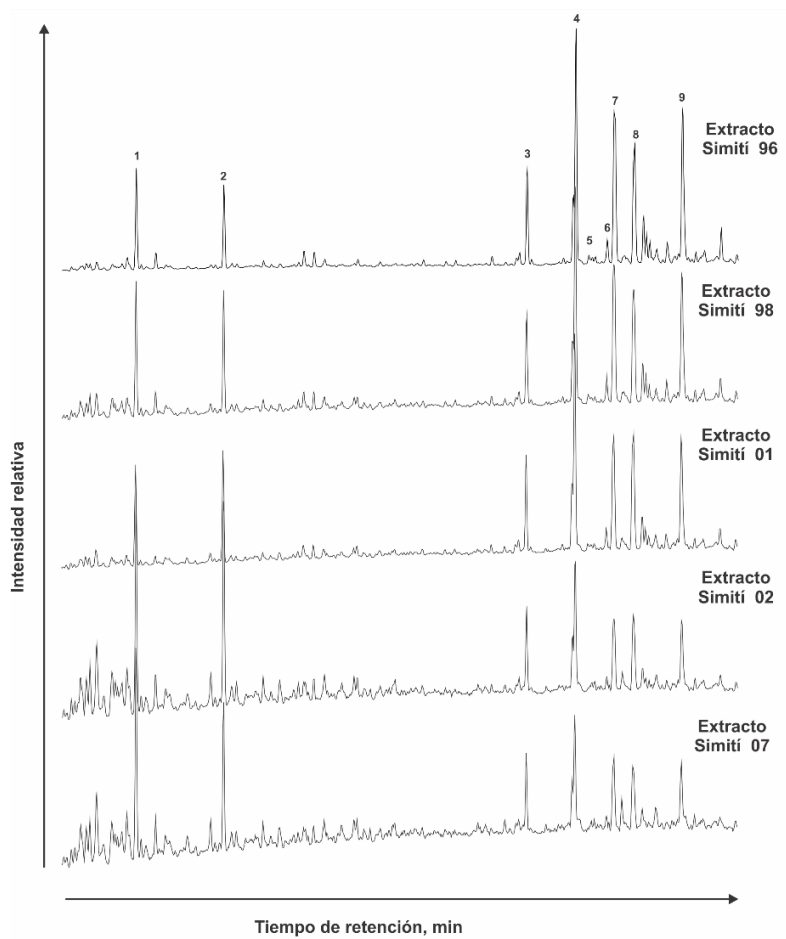


Figura 35. Corriente iónica extraída (m/z 231) de la fracción aromática de los extractos de roca de la formación La Luna.

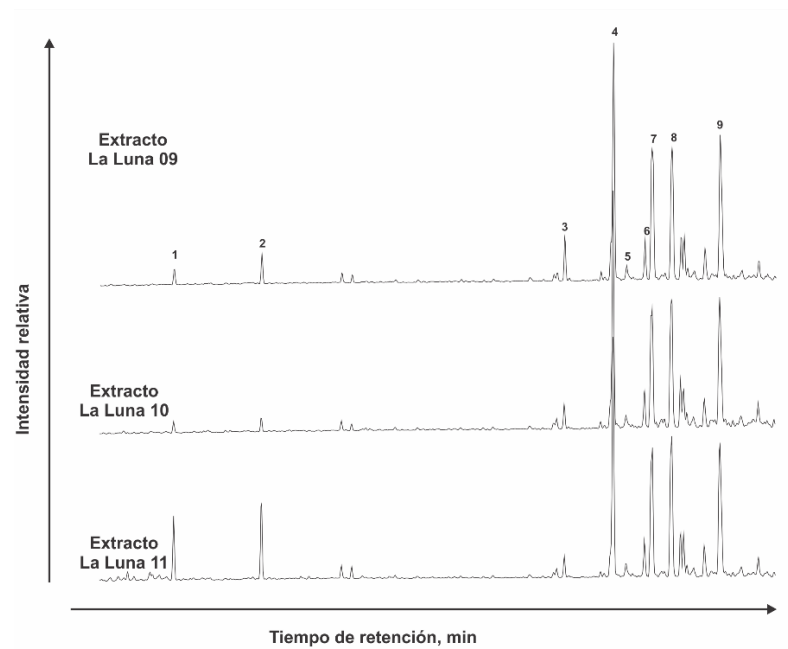


Figura 36. Corriente iónica extraída (m/z 253) de la fracción aromática de los extractos de roca de la formación Simití.

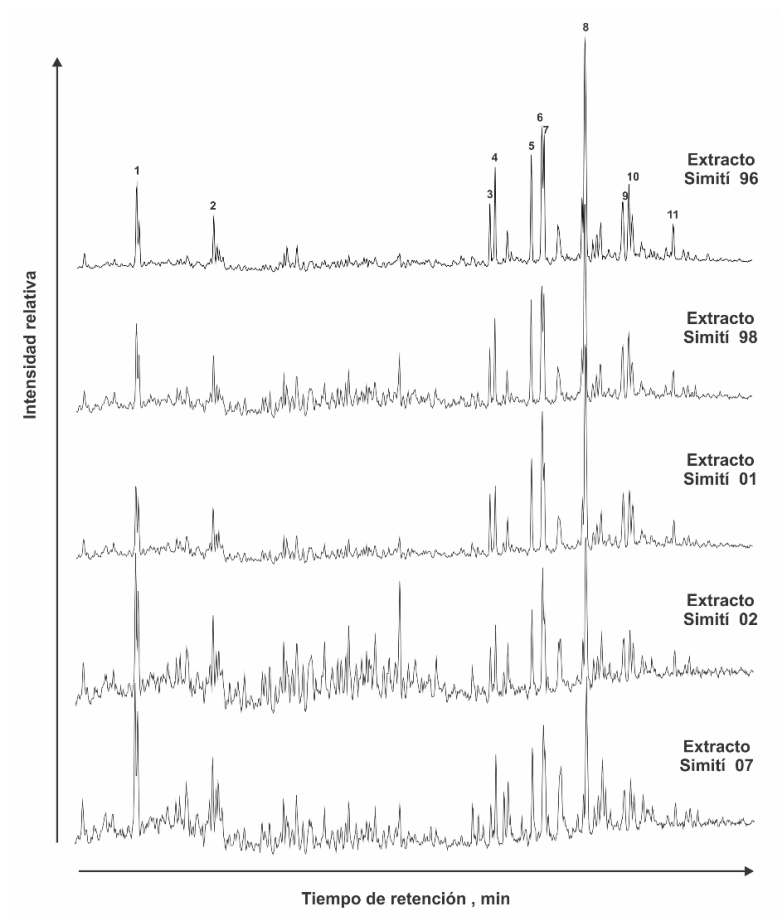


Figura 37. Corriente iónica extraída (m/z 253) de la fracción aromática de los extractos de roca de la formación La Luna.

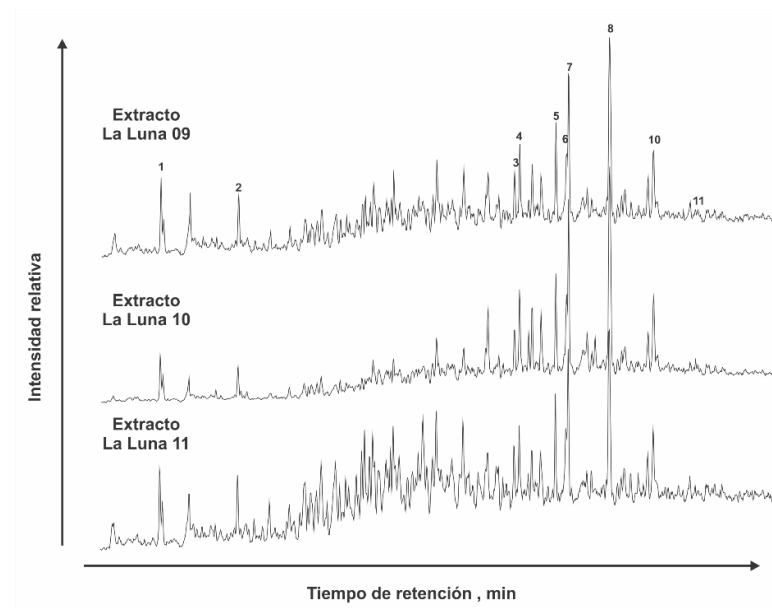


Tabla 8. Biomarcadores saturados obtenidos con la relación m/z 191 de los extractos de roca de las formaciones Simití y La Luna.

Picos	Compuesto
1	TR19
2	TR20
3	TR21
4	TR22
5	TR23
6	TR24
7	TR25S
8	TR25R
9	TET24
10	TR26S
11	TR26R
12	TR28S
13	TR28R
14	TR29S
15	TR29R
16	TS
17	TM
18	TR30S
19	TR30R
20	NOR25H
21	H29
22	C29TS
23	DH30
24	M29
25	OL

26	H30
27	M30
28	H31S
29	H31R
30	GAM
31	H32S
32	H32R
33	H33S
34	H33R
35	H34S
36	H34R
37	H35S
38	H35R

Tabla 9. Biomarcadores saturados obtenidos con la relación m/z 217 de los extractos de roca de las formaciones Simití y La Luna.

Picos	Compuesto
1	S21
2	S22
3	D27baS
4	D27baR
5	D27abS
6	D27abR
7	S27aaaS
8	BB_D29S
9	S27abbR
10	S27abbS
11	S27aaaR

12	S28aaaS
13	S28abbR
14	S28abbS
15	S28aaaR
16	S29aaaS
17	S29abbR
18	S29abbS
19	S29aaaR

Tabla 10. Biomarcadores saturados obtenidos con la relación m/z 218 de los extractos de roca de las formaciones Simití y La Luna.

Picos	Compuesto
1	S27abbR8
2	S27abbS8
3	S28abbR8
4	S28abbS8
5	S29abbR8
6	S29abbS8

Tabla 11. Biomarcadores aromáticos obtenidos con la relación m/z 231 de los extractos de roca de las formaciones Simití y La Luna.

Picos	Compuesto
1	TA20
2	TA21

3	TA26S
4	TA26R27S
5	TA_DMCa
6	TA_DMCb
7	TA28S
8	TA27R
9	TA28R

Tabla 12. Biomarcadores aromáticos obtenidos con la relación m/z 253 de los extractos de roca de las formaciones Simití y La Luna.

Picos	Compuesto
1	MA21
2	MA22
3	MAB27S
4	MAD27S
5	MADB27R
6	MAA27S
7	MADB28S
8	MADB28R
9	MAA29S
10	MADB29R
11	MAA29R

El análisis de biomarcadores en los extractos de las formaciones Simití y La Luna, se inicia con la interpretación de la degradación microbiana y el grado de madurez térmica para conocer el estado de los biomarcadores en los extractos de roca.

La abundancia relativa de cada uno de los marcadores biológicos se ve afectada en gran parte por su resistencia a la biodegradación en los sedimentos, debido a esto, el análisis comparativo según su abundancia se utiliza además, en la interpretación de madurez y ambiente de depositación, que se ve influenciado por el grado y naturaleza de la alteración de los compuestos. El análisis de biomarcadores en los extractos de las formaciones Simití y La Luna, se inicia con la interpretación de la degradación microbiana y el grado de madurez térmica para conocer el estado de los biomarcadores en los extractos de roca.

La biodegradación es un proceso que se da, generalmente, paso a paso, es decir, la disminución de la cantidad por alteración de los compuestos, depende de la estructura química del biomarcador. La biodegradación de biomarcadores saturados y aromáticos se produce solo después del consumo de *n*-alcanos, alcanos ramificados más simples, y algunos de los bencenos alquilados (Seifert & Moldowan 1979; Seifert *et al.*, 1984; Connan 1984; Moldowan *et al.*, 1992, en Peters *et al.*, 2005). Los esteranos regulares son unos de los biomarcadores más susceptibles a la biodegradación, seguidos por hopanos, hidrocarburos aromáticos esteroides, diasteranos, y terpanos tricíclicos.

Según la evaluación del grado de remoción de compuestos con base a la escala de Wenger *et al.*, (2002) en Peters *et al.*, (2005) (Tabla 13), en los extractos de ambas formaciones se evidencia la presencia de 25-norhopano que es un biomarcador generado por biodegradación; la remoción de biomarcadores es baja y nula en la mayoría de ellos (Anexo C), así la biodegradación para la formación Simití se considera muy leve a leve y para la formación La Luna se considera una biodegradación leve a moderada.

Tabla 13. Secuencia generalizada de la eliminación de los grupos moleculares seleccionados al aumentar los niveles de biodegradación.

Escala de Biomarcadores Wenger <i>et al.</i> (2002)		1	2	3	4+	
		Muy leve	Leve	Moderado	Pesado	Severo
C ₁ -C ₅ hidrocarburos gaseosos	metano				?	
	etano		—————	—————▶	
	propano	—————	—————	—————▶	
	iso-butano		—————	—————▶	
	n-butano		—————	—————▶	
	pentanos		—————	—————▶	
C ₈ -C ₁₅ hidrocarburos	n-alcanos	—————	—————	—————▶	
	isoalcanos		—————	—————▶	
	isoprenoides		—————	—————▶	
	BTEX aromaticos		—————	—————▶	
	alquilciclohexano		—————	—————▶	
C ₁₅ -C ₃₅ hidrocarburos	n-alcanos, isoalcanos	—————	—————	—————▶	
	isoprenoides		—————	—————▶	
	naftalenos (C ₁₀ +) / fenantrenos, DBTs		—————	—————▶	
	criseno		—————	—————▶	
	Biomarcadores	esteranos regulares		—————	—————▶
		C ₃₀ -C ₃₅ hopanos		—————	—————▶
		C ₂₇ -C ₂₉ hopanos		—————	—————▶
		esteranos triarómicos		—————	—————▶
		esteranos monoarómicos		—————	—————▶
		gamacerano		—————	—————▶
		oleanano		—————	—————▶
		C ₂₁ -C ₂₂ esteranos		—————	—————▶
		terpanos tricíclicos		—————	—————▶
		diasteranos		—————	—————▶
diahopanos		—————	—————▶		
25-norhopanos*			—————▶		
seco-hopanos*			—————▶		

Fuente. Modificado de Wenger *et al.*, 2002 en Peters *et al.*, 2005

BTEX: benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos; DBTs: dibenzotiofenos.

25-Norhopano es creado por biodegradación.

Las flechas indican donde las clases de compuestos inician la alteración (líneas discontinuas), empobrecido sustancialmente (gris solido), y completamente eliminados (negro).

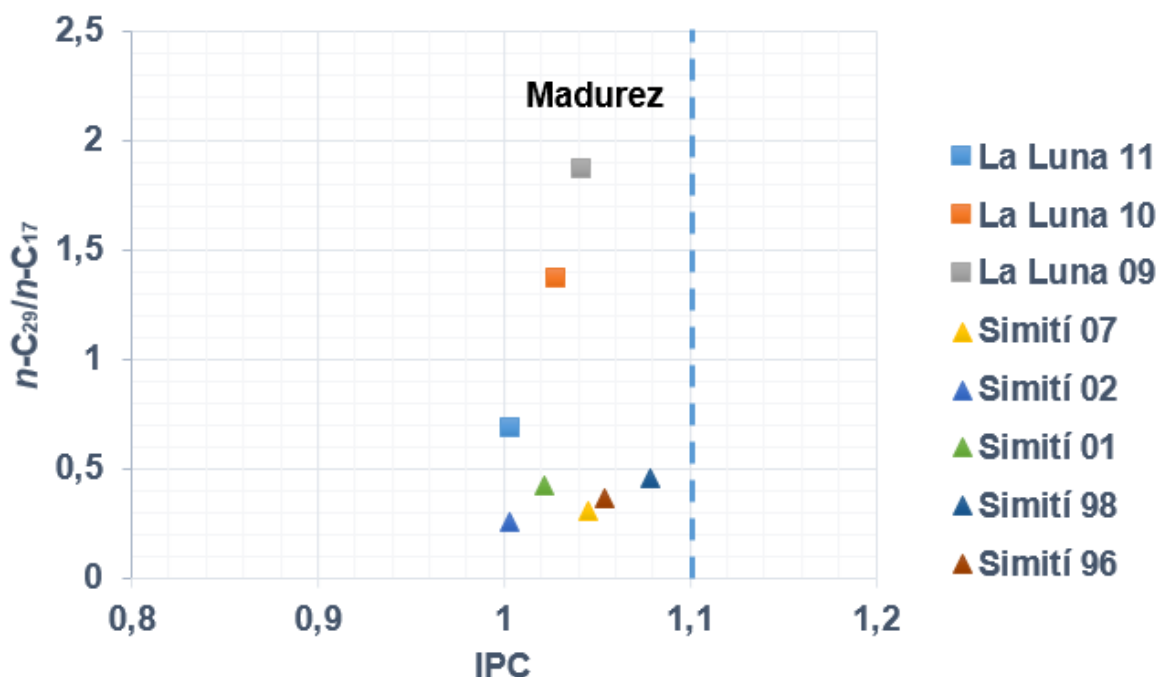
Como se menciona en Peters *et al.*, (2005), los primeros indicios de la biodegradación de petróleo ocurren típicamente con la eliminación selectiva de *n*-alcanos C₆-C₁₂; estos no fueron considerados debido a su baja presión de vapor.

En el fragmentograma del ion *m/z* 191 de los extractos de la formación La Luna (Figura 29), se observó que la presencia del 25-Norhopano (pico 20) varía entre poco abundante a abundante, mientras que en los extractos de la formación Simití (Figura 30) su presencia fue casi nula; según Peters *et al.*, (2005), la aparición de 25-norhopano, y su aumento en crudos y extractos biodegradados presenta diferentes teorías, entre las cuales se menciona que los diferentes microorganismos producen 25-norhopano, hopanos y sus precursores biológicos, con el 25-norhopano menos abundante que los hopanos y durante la biodegradación los aceites se aumenta el contenido de 25-norhopanos por la pérdida de los hopanos.

La medida de la cantidad relativa de parafinas normales de número impar de átomos de carbono en relación a las de número par de átomos de carbono, se conoce como el Índice de Preferencia de Carbono (IPC). Los extractos de ambas formaciones presentan IPC con valores entre 1 y 1,1 (Anexo B), lo que sugiere pero no prueba, que los extractos de roca son termalmente maduros (Peters *et al.*, 2005), sin importar su origen (Figura 38).

Los extractos de roca de las formaciones Simití (Figura 30) y La Luna (Figura 29) no presentaron destrucción térmica significativa de hopanos; mostraron un predominio muy leve de compuestos hopanos sobre terpanos tricíclicos, con excepción de la muestra Simití 07, que presentó mayor cantidad de terpanos tricíclicos. Estos parámetros están asociados a la madurez térmica de los extractos, según Peters *et al.*, (2005); los terpanos tricíclicos son, generalmente, más abundantes en aceites altamente maduros, independientemente de la entrada de materia orgánica de la roca fuente, lo que permite sugerir que los extractos de ambas formaciones no han llegado a alta madurez, pero sí son térmicamente maduros.

Figura 38. Grado de madurez y biodegradación según las relaciones $n\text{-C}_{29}/n\text{-C}_{17}$ e Índice de Preferencia de Carbono (IPC) de los extractos de roca procedentes de las formaciones La Luna y Simití.



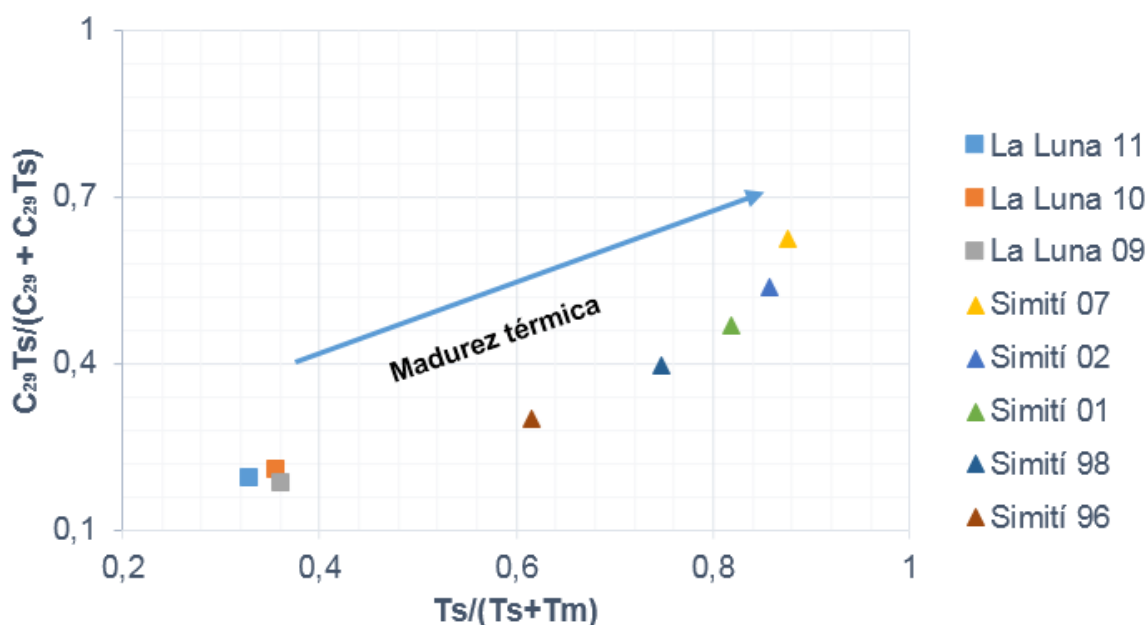
Fuente. Peters *et al.* (2005).

El parámetro moretano/hopano, también monitoreado con el ion m/z 191, disminuye con la madurez térmica, de $\sim 0,8$ en bitúmenes inmaduros, a $<0,15$ en rocas fuente maduras y aceites, con un mínimo de 0,05 (Mackenzie *et al.*, 1980; Seifert & Moldowan, 1980, en Peters *et al.*, 2005). Según lo mencionado y los resultados que se muestran en el Anexo B, ambas formaciones se consideran rocas fuente maduras, con una media de 0,11 para la formación La Luna, y 0,10 para la formación Simití.

Según Miles (1989), la abundancia relativa de hopanos puede ser usada como un parámetro de madurez. Los parámetros $Ts/(Ts+Tm)$ y $C_{29}Ts\text{-hopano}/(C_{29}\text{-hopano} + C_{29}Ts\text{-hopano})$ presentan un incremento con el aumento de la madurez térmica en los extractos y aceites, pero se debe tener en cuenta que el parámetro $Ts/(Ts+Tm)$ tiene una fuerte dependencia de la entrada de materia orgánica (Peters *et al.*, 2005).

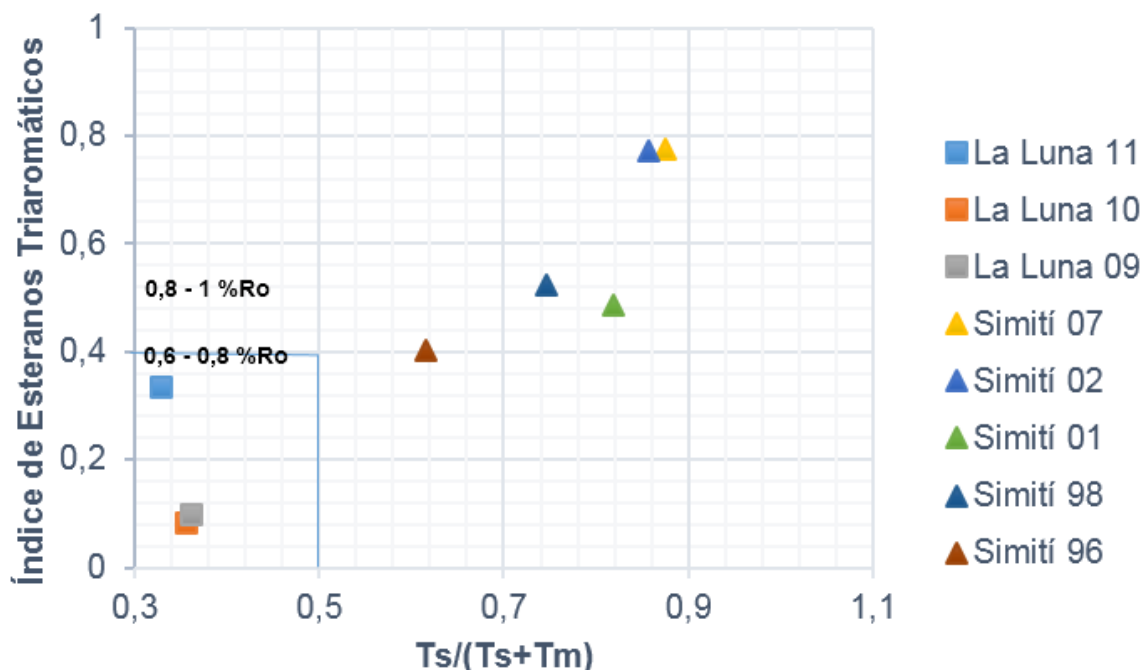
En la Figura 39, se observa la diferencia en el grado de madurez térmica de las formaciones, siendo más alto para los extractos de la formación Simití. Los extractos de la formación La Luna presentan estado de madurez temprana en ventana de generación de aceite (%Ro 0,6 - 0,8), mientras los extractos de la formación Simití, se encuentran en estado de madurez medio en ventana de generación de aceite (%Ro 0,8 -1,0), como se puede ver en la Figura 40.

Figura 39. Madurez térmica según los parámetros $T_s/(T_s+T_m)$ versus $C_{29}Ts\text{-hopano}/(C_{29}\text{-hopano} + C_{29}Ts\text{-hopano})$.



Fuente. Peters *et al.* (2005).

Figura 40. Madurez térmica según los parámetros Índice de esteranos triaromáticos y $Ts/(Ts+Tm)$.



Fuente. Ramón & Dzou (1999).

Las relaciones $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} esteranos y $S/(S+R)$ C_{29} esteranos, se consideran altamente específicas para rangos de crudos y extractos inmaduros a maduros y eficaces para describir la madurez térmica de las rocas fuente o aceites, según Seifert & Moldowan (1986) en Peters *et al.*, (2005); con estos parámetros, se corroboró el estado de madurez, señalado anteriormente, de los extractos de roca debido a que, a diferencia del parámetro $Ts/(Ts+Tm)$, la relación $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} esteranos parece ser independiente de la fuente de entrada de materia orgánica, además de ser eficaz en niveles de alta madurez debido a que alcanza el punto de equilibrio de forma más lenta que la relación $S/(S+R)$ C_{29} esteranos (Peters *et al.*, 2005). Finalmente, como se observa en la Figura 41, los extractos de ambas formaciones se encuentran en estado maduro, con altos valores de isomerización de $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ y $S/(S+R)$, siendo levemente más madura la formación Simití con valores de la relación $S/(S+R)$ C_{29} esteranos más altos que los de la formación La Luna.

Figura 41. Madurez térmica según los parámetros $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C₂₉ esteranos *versus* S/(S+R) C₂₉ esteranos.

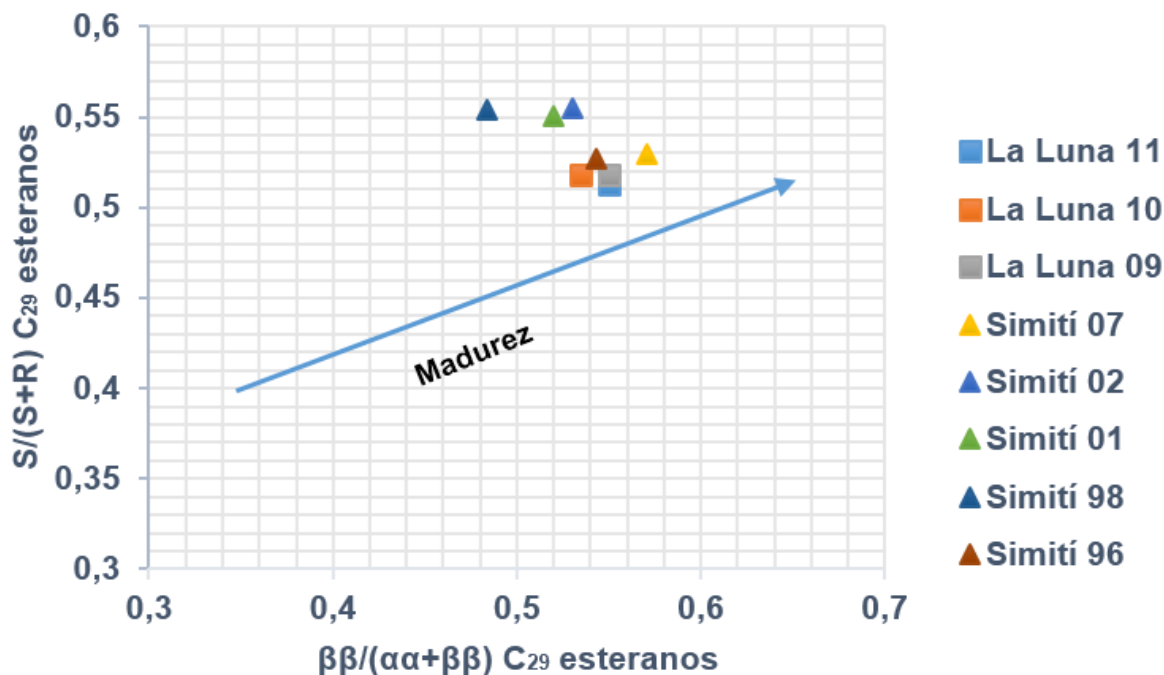


Figura. Peters *et al.* (2005).

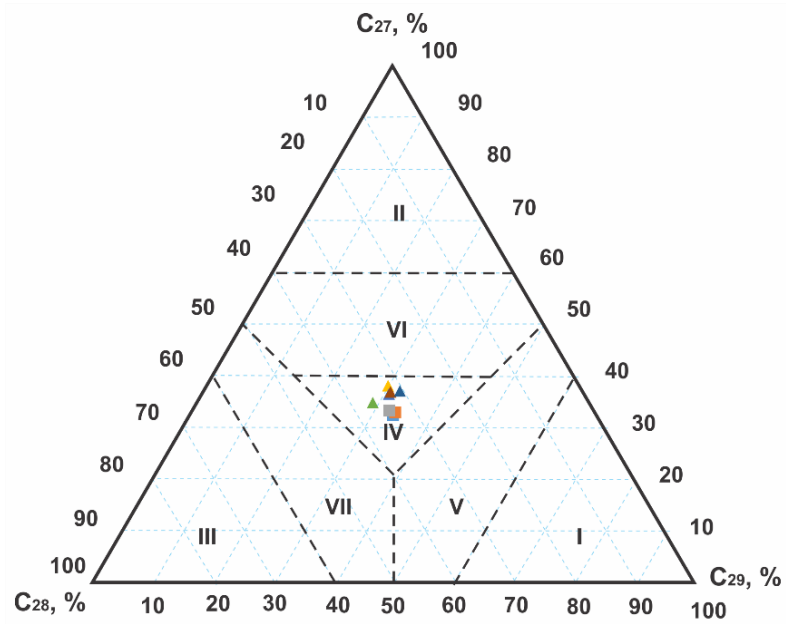
Los biomarcadores reconocidos en los sedimentos pueden pertenecer a un origen biológico concreto único o múltiple, tales como algas, plantas superiores o bacterias, que crecen o se desarrollan en condiciones ambientales específicas, que permite determinar el ambiente de depositación de los sedimentos (García, 1994). En la entrada de materia orgánica y ambientes de depositación de las potenciales rocas fuentes, se utilizaron los siguientes parámetros de biomarcadores relacionados con la fuente: esteranos regulares C₂₇, C₂₈ y C₂₉, oleanano/C₃₀hopano, pristano/fitano, dibenzotiofeno/fenantreno, esteroides monoaromáticos, C₂₉/C₃₀ hopanos, C₃₅(S)/C₃₄(S) hopanos, diasteranos/esteranos y Ts/(Ts+Tm).

La distribución de los compuestos esteranos regulares C₂₇, C₂₈ y C₂₉ en un diagrama ternario según su contenido en porcentaje señala la fuente de origen de los extractos. Huang & Meinschein (1979) en Peters *et al.*, (2005), indicaron que estos compuestos son un parámetro de fuente de origen que puede ser usado para diferenciar la configuración de depositación, ya sea marino, de estuario, lacustres y

terrestres, basándose en el predominio de esteranos C_{27} en algas y esteranos C_{29} , en plantas superiores. En la Figura 42, se observa el mismo comportamiento para los extractos de ambas formaciones según los porcentajes de esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29} , ubicándose en la zona IV que señala una fuente de origen mixto. En la Figura 43, se muestra una correlación entre los porcentajes de C_{27} y C_{29} esteranos, donde los extractos de las formaciones La Luna y Simití presentan una mayor cantidad de C_{27} respecto al C_{29} esteranos, lo que indica alta influencia de materia orgánica algal marina según Peters *et al.*, (2005).

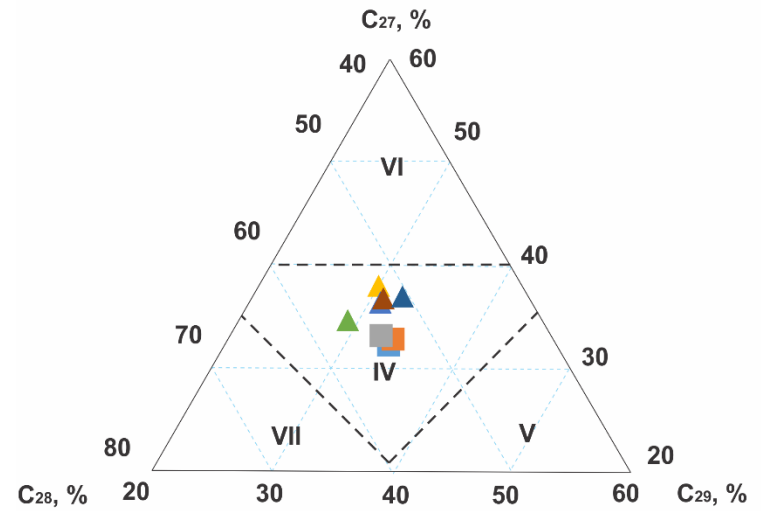
El parámetro oleanano/ C_{30} hopano es indicador de aporte de plantas superiores, particularmente de angiospermas, teniendo un valor mínimo de 0,2 para establecer un aporte significativo de éstas según Peters *et al.*, (2005). La Figura 44 señala que el contenido de índice de oleanano presente en los extractos de ambas formaciones está por debajo del límite establecido para considerar un aporte significativo de plantas superiores, y según la relación de pristano/fitano, indica un ambiente marino de plataforma del Cretácico, debido a que la aparición de las angiospermas se dio a finales del Cretácico. Por consiguiente, corresponde a una entrada de materia orgánica algal marina en un ambiente de plataforma del Cretácico para los extractos de las formaciones La Luna y Simití.

Figura 42. Diagrama ternario de la abundancia relativa de esteranos regulares C₂₇, C₂₈ y C₂₉.



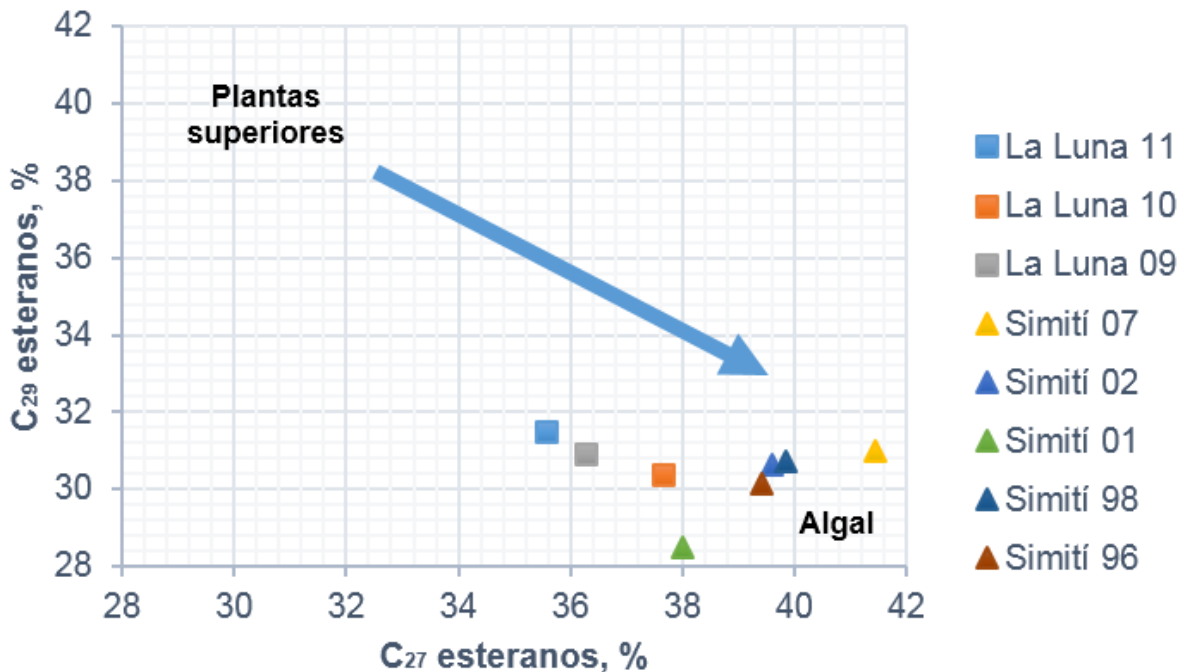
- I - Plantas terrestres
- II - Plancton (principalmente algal)
- III - Fitoplancton
- IV - Fuente mixta
- V - Principalmente plantas terrestre
- VI - Principalmente Plancton
- VII - Principalmente fitoplancton

- ▲ Simití 96
- ▲ Simití 98
- ▲ Simití 01
- ▲ Simití 02
- ▲ Simití 07
- La Luna 09
- La Luna 10
- La Luna 11



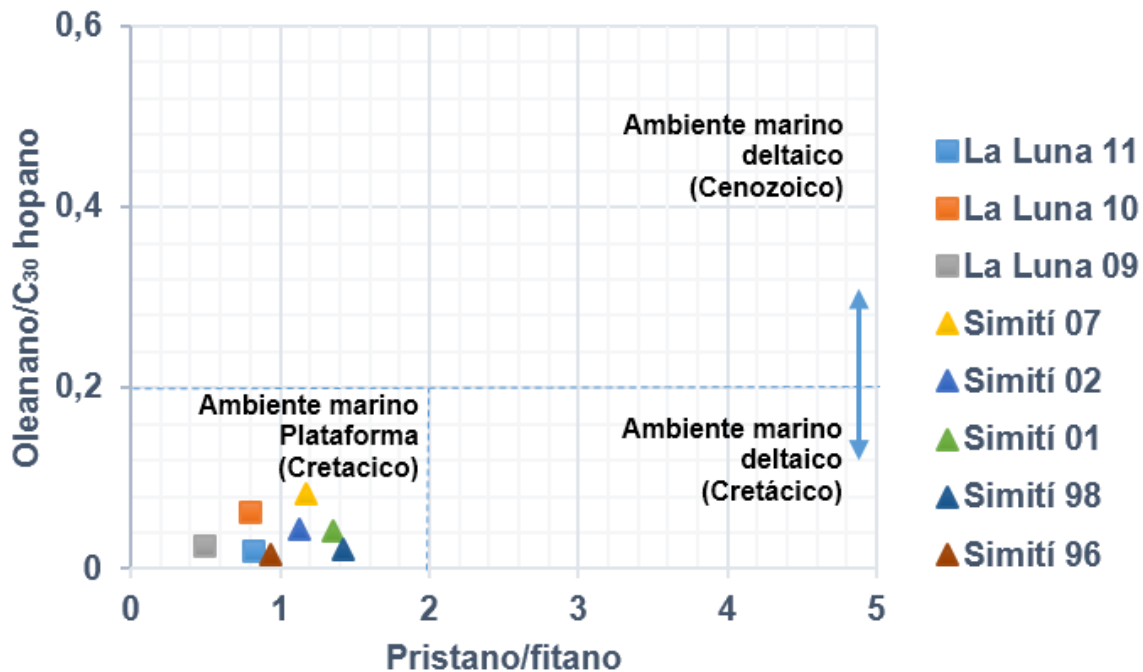
Fuente. Peters *et al.* (2005).

Figura 43. Diagrama %C₂₉ esteranos *versus* %C₂₇ esteranos. Relaciones de esteranos regulares.



Fuente. Peters *et al.* (2005).

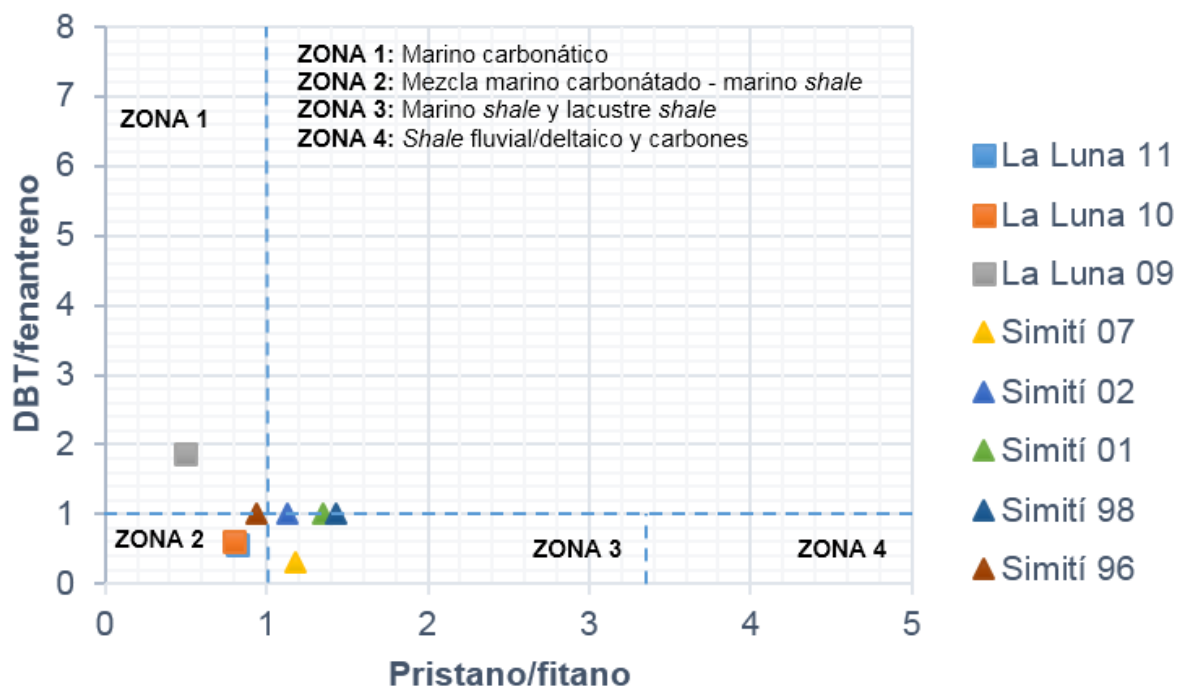
Figura 44. Diagrama oleanano/C₃₀ Hopano *versus* pristano/fitano.



Fuente. Peters *et al.* (2005).

En la Figura 45, se presenta la correlación entre los parámetros dibenzotiofeno/fenantreno (DBT/F) y pristano/fitano propuesta por Hughes & Dzou (1995) utilizada para determinar el ambiente de deposición de la roca fuente. Según esta correlación, los extractos de la formación La Luna se depositaron en un ambiente de mezcla marino carbonatado y marino *shale* (zonas 1 y 2). Los extractos formación Simití indican un ambiente marino *shale* (zonas 2 y 3); no se toma en cuenta un ambiente de deposición lacustre *shale*, como se señala en la zona 3 de la Figura 45, debido a que los extractos de la formación Simití presentaron biodegradación muy leve a nula y, como se indica en Peters *et al.*, (2005), en aceites no biodegradados se considera un ambiente marino a partir de la relación pristano/fitano < 2.

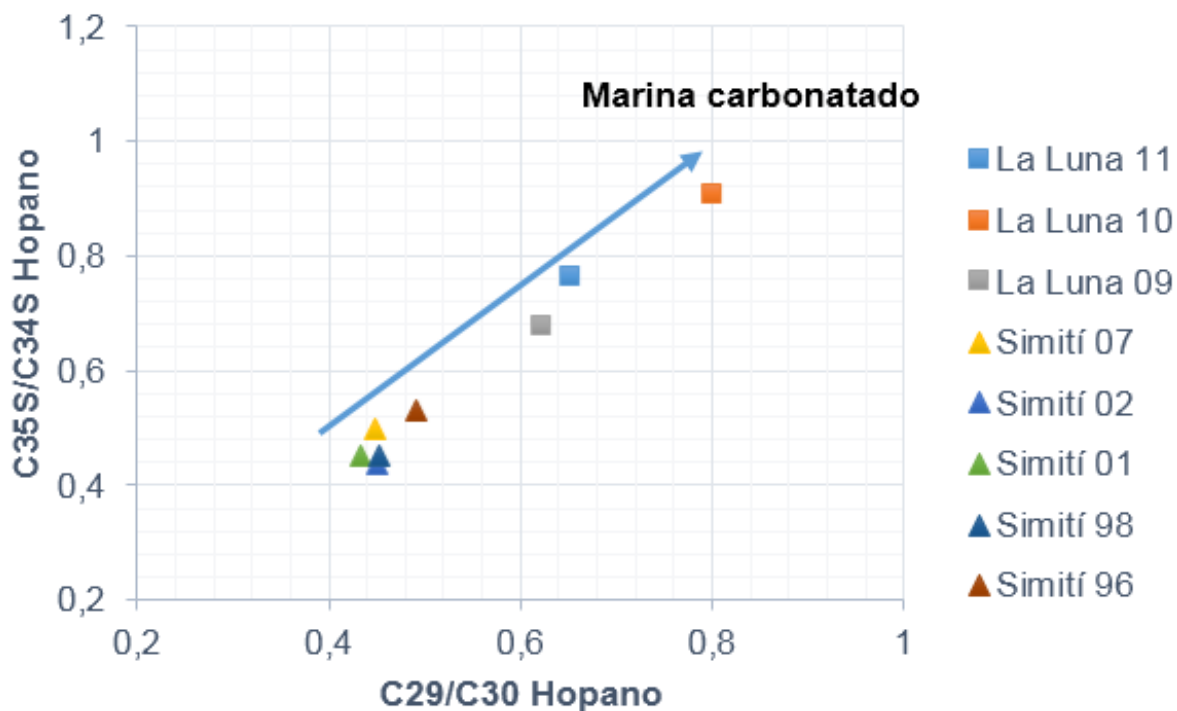
Figura 45. Diagrama DBT/fenantreno *versus* pristano/fitano para la determinación de ambiente de la roca fuente.



Fuente. Modificado de Hughes & Dzou (1995).

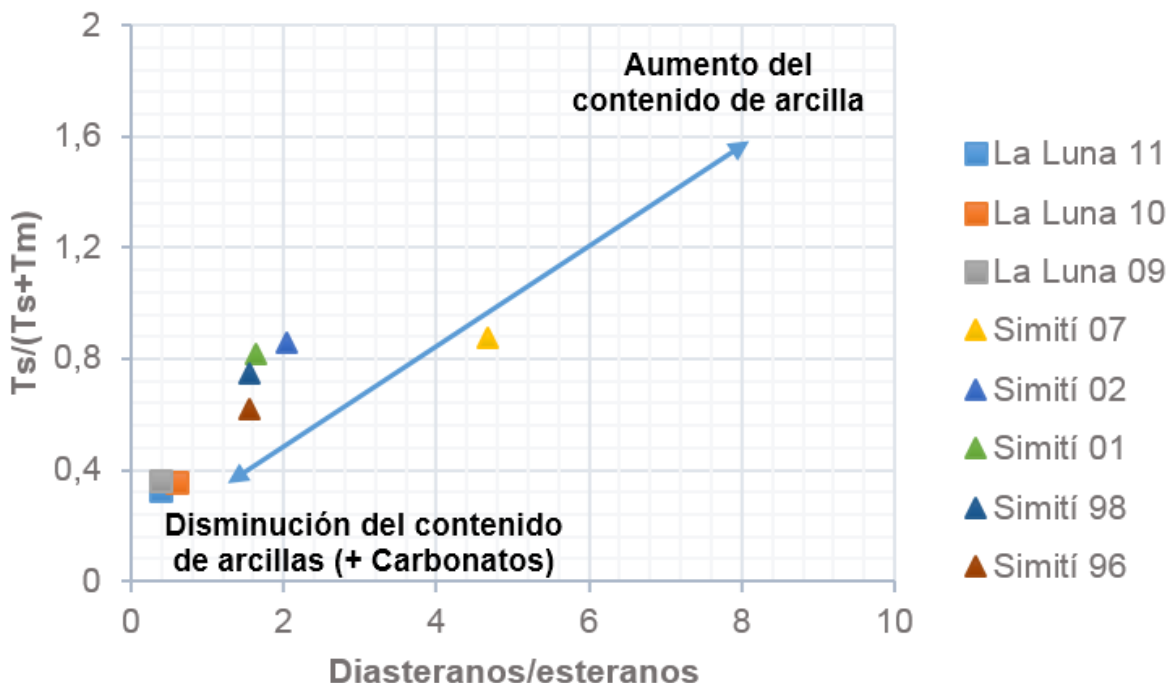
La influencia de *shale* en el ambiente de depositación de las formaciones La Luna y Simití está presente en diferentes proporciones y se ve representado en las Figuras 46 y 47; según Peters *et al.*, (2005) valores de C_{29}/C_{30} hopanos < 1 indican un ambiente marino carbonatado con poca o nula influencia de *shale*, altos valores de C_{35} hopanos indican ambientes marinos carbonatados o evaporíticos de condiciones altamente reductoras durante la depositación, y altos valores de la relación diasteranos/esteranos y $Ts/(Ts+Tm)$ son típicos de aceites derivados de rocas fuente rica en arcilla. Altos valores $C_{35}S/C_{34}S$ hopanos *versus* C_{29}/C_{30} hopanos se relacionan con un ambiente marino carbonatado, y las relaciones $Ts/(Ts+Tm)$ con diasteranos/esteranos indica bajos valores para rocas fuente carbonatadas con poca o nula cantidad de *shale* (Peters *et al.*, 2005), siendo la formación La Luna depositada en un ambiente marino carbonatado de condiciones más anóxicas con menor influencia de *shale* que la formación Simití.

Figura 46. Diagrama C_{29}/C_{30} hopanos *versus* diasteranos/esteranos. Relación C_{29}/C_{30} hopanos y diasteranos/esteranos.



Fuente. Peters *et al.* (2005).

Figura 47. Diagrama $Ts/(Ts+Tm)$ versus diasteranos/esteranos. Relación $Ts/(Ts+Tm)$ y relación diasteranos/esteranos.

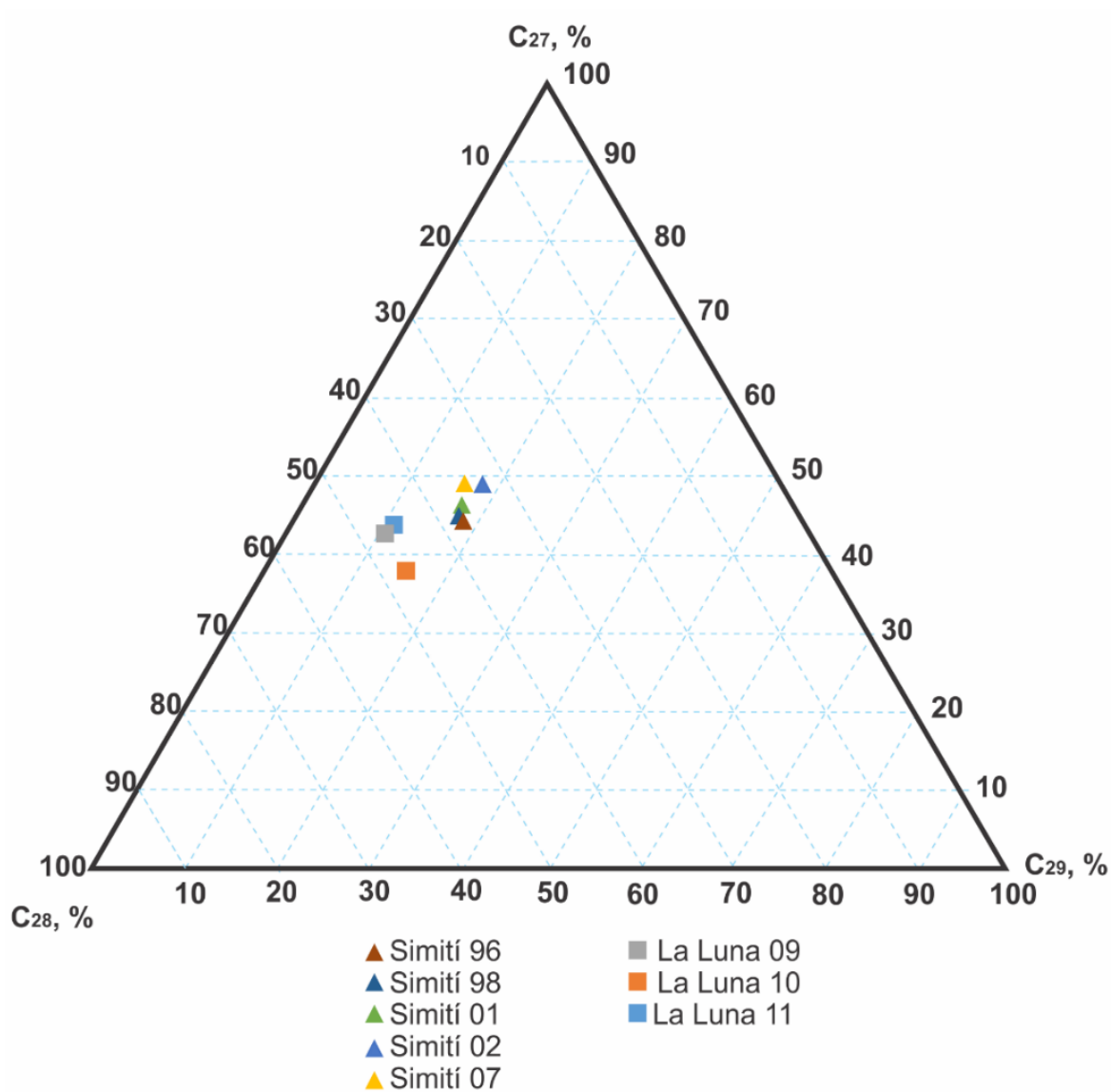


Fuente. Peters *et al.* (2005).

Los diagramas ternarios de esteroides monoaromáticos son útiles en la distinción del extracto con base en el entorno de depositación de la roca fuente (Peters *et al.*, 2005), relacionado con la entrada de materia orgánica terrígena, marina o lacustre. En la Figura 48, se observa como ambas formaciones presentan menos del 20% de esteroides monoaromáticos C_{29} , lo que sugiere un ambiente marino, puesto que las rocas no marinas contienen más esteroides C_{29} (Peters *et al.*, 2005).

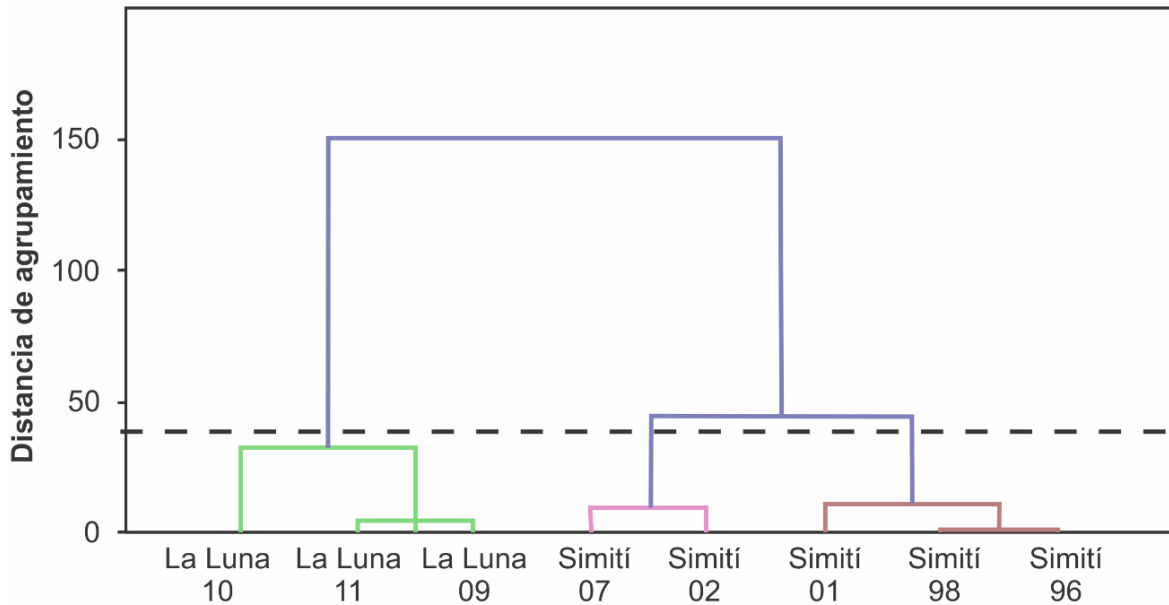
En el diagrama *Cluster* (Figura 49) se usaron los parámetros de utilidad para la determinación del ambiente y condiciones de depositación, fuente de entrada y tipo de materia orgánica, estos fueron pristano/fitano, pristano/ $n-C_{17}$, fitano/ $n-C_{18}$, $n-C_{17}/n-C_{29}$, $C_{35}(S)/C_{34}(S)$ hopanos, C_{29}/C_{30} hopanos, oleanano/ C_{30} hopano, diasteranos/ C_{27} esteranos, $Ts/(Ts+Tm)$, terpanos tricíclicos C_{26}/C_{25} , C_{24}/C_{23} , C_{22}/C_{21} y C_{19}/C_{23} , esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29} , C_{27}/C_{29} esteranos, dibenzotiofeno/fenantreno, esteroides monoaromáticos C_{27} , C_{28} y C_{29} (Anexo B).

Figura 48. Diagrama ternario mostrando la abundancia relativa de esteranos monoaromáticos C₂₇, C₂₈ y C₂₉.



Fuente. Peters *et al.* (2005).

Figura 49. Diagrama *Cluster* para correlación de las formaciones Simití y La Luna con base en relaciones de biomarcadores saturados y aromáticos.



En la Figura 49 se observa la agrupación de las muestras según el tipo de aporte de materia orgánica y litología dominante, donde es clara la separación entre las muestras de la formación La Luna y Simití. El ambiente de depositación de ambas formaciones fue marino de condiciones anóxicas, de las tres muestras de la formación La Luna, la muestra La Luna 10 presenta más material carbonatado con respecto a las muestras La Luna 11 y La Luna 09 que presentan mayor aporte de *shale*. Las muestras de la formación Simití se clasificaron según la cantidad de material *shale*, siendo las muestras Simití 07 y Simití 02 las de mayor aporte de *shale* y menor aporte de material carbonatado.

5 CONCLUSIONES

La información geoquímica obtenida a partir de las muestras de ripios indica que ambas formaciones presentan calidad y cantidad de materia orgánica para ser consideradas una roca fuente; las muestras de la formación La Luna están asociadas a una roca fuente buena a excelente, y en el caso de la formación Simití se asocia a una roca fuente favorable a muy buena. Al igual que la formación La Luna (%COT > 2 y valores de índice de hidrógeno > 395 mgHC/gCOT), la formación Simití presenta buenas características para la generación de hidrocarburos (%COT > 0,6 y valores de índice de hidrógeno > 270 mgHC/gCOT).

En las muestras analizadas de la formación La Luna, la materia orgánica contiene kerógeno tipo II propenso a crudo, mientras la materia orgánica en las muestras de la formación Simití, contiene kerógeno Tipo II-III propenso a aceite-gas con predominancia de kerógeno tipo II, por lo que ambas formaciones presentan buenas características de generación de hidrocarburos líquidos.

La interpretación de los compuestos de *n*-parafinas e isoprenoides (pristano y fitano) ubican a la materia orgánica de ambas formaciones, proveniente de un ambiente de depositación marino de condiciones anóxicas, diferenciándose en el aporte de material, estado de madurez y grado de biodegradación. La formación Simití presenta más aporte de material *shale*, mayor abundancia de parafinas de bajo peso molecular y picos de pristano y fitano de menor altura, lo que corresponde a un estado de mayor madurez y menor biodegradación, a diferencia de la materia orgánica de la formación La Luna que presenta mayor aporte carbonatado.

El estado de madurez de los extractos para ambas formaciones según el índice de Preferencial de Carbono es maduro, ambas en ventana de generación de crudo. Se encontró que la formación Simití presentó mayor evolución térmica, debido a la baja concentración, aumento de saturados, y abundancia de biomarcadores, en comparación con los extractos de la formación La Luna.

En la formación La Luna, se encontró un mayor grado de biodegradación con respecto a la formación Simití, que presentó el compuesto 25-norhopano en cantidades traza y la mayoría de sus muestras, con menos del 40% de compuestos NSO. Los alcanos normales, esteranos regulares y hopanos, se encuentran presentes, lo que indica que el estado de biodegradación en ambas formaciones es bajo.

Las formaciones La Luna y Simití, son correlacionables según su ambiente de depositación marino de condiciones anóxicas y aporte de materia orgánica algal, pero no se correlacionan según la proporción del aporte de material carbonatado y *shale*. La formación La Luna presenta aporte con predominio carbonatado, y en menor proporción, *shale*, mientras que con la formación Simití ocurre lo opuesto, principalmente aporte de *shale*, con menor proporción de material carbonatado.

BIBLIOGRAFÍA

AGUILERA, R. Play Calcáreo de la Cuenca del Valle Medio del Magdalena. ¿Un Gigante Dormido?. En *10th Simposio Bolivariano-Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas*. **2009**.

AGUILERA, R., SOTELO, V., BURGOS, C., ARCE, C., GÓMEZ, C., MOJICA, J., CASTILLO, H., JIMÉNEZ, D., & OSORNO, J. Organic geochemistry atlas of Colombia. *Earth Sciences Research Journal*, **2010**, 14.

ANH-INGRAIN. Cuenca Valle Medio del Magdalena: Integración Geológica de la Digitalización y Análisis de Núcleos. *Agencia Nacional de Hidrocarburos*, **2012**.

BALLESTEROS, C. & PARRA, J. Estudio estratigráfico secuencial para la formación La Luna en el costado oriental de la cuenca del Valle Medio del Magdalena: una visión exploratoria de hidrocarburos no convencionales. Bucaramanga, **2012**. Universidad Industrial de Santander. Escuela de geología.

BLANCO, V. Un Sistema Petrolífero de Edad Terciaria en la Cuenca Catatumbo-Colombia: Evidencias de una Roca Generadora Desconocida en el Paleoceno [PAPER IN SPANISH] A Tertiary Petroleum System of the Catatumbo Basin-Colombia: Evidence of an Unknown Source Rock. **2009**. ACGGP

BORDENAVE, M. Applied petroleum geochemistry. Paris: Technip, **1993**.

CABALLERO, V., PARRA, M., & MORA BOHORQUEZ, A. R. Levantamiento de la cordillera oriental de Colombia durante el Eoceno Tardío-Oligoceno temprano: Proveniencia sedimentaria en el sinclinal de nuevo mundo, cuenca valle Medio del Magdalena. *Boletín de Geología*, **2010**, 32 (1), 45-77.

CAÑIPA, N. K., ALDANA, C. R., ZÚÑIGA, C. A., & GALÁN, C. A. Evaluación de Esteroides Aromáticos como Indicadores de Madurez Térmica en Extractos de Roca. *Información tecnológica*, **2009**, 20 (2), 61-70.

CARVAJAL, H. Nuevas consideraciones acerca del estado de madurez térmica de la formación La Luna en el Valle Medio del Magdalena, Colombia, **2004**.

COOPER, M. A., ADDISON, F. T., ÁLVAREZ, R., CORAL, M., GRAHAM, R. H., HAYWARD, S. H., MARTÍNEZ, J., NAAR, J., PEÑAS, R., PULHAM, A. J., Y TABORDA, A., Basin development and tectonic history of the Llanos Basin, Eastern Cordillera, and Middle Magdalena Valley, Colombia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 79 (10), **1995**, 1421-1443.

CÓRDOBA, F., ROLÓN, L., BUCHELLI, F., & SUÁREZ, M. Provincia Petrolífera del Valle Medio del Magdalena, Colombia. En *7th Simposio Bolivariano-Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas*. **2000**.

DREYER, A. & RADKE, M. Evaluation and optimization of extraction and clean-up methods for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in peat samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **2005**, 85 (7), 423-432.

DREYER, A., RADKE, M., TURUNEN, J., & BLODAU, C. Long-term change of polycyclic aromatic hydrocarbon deposition to peatlands of eastern Canada. *Environmental science & technology*, **2005**, 39 (11), 3918-3924.

GALLANGO, O. & CASSANI, F. Biological marker maturity parameters of marine crude oils and rock extracts from the Maracaibo Basin, Venezuela. *Organic geochemistry*, **1992**, 18 (2), 215-224.

GARCÍA, J. A., SÁNCHEZ, J. A., & GUZMÁN, M. A. Esteranos y terpanos como marcadores biológicos en la prospección petrolera. *Revista de la Sociedad Química de México*, **1999**, 43 (1), 1-6.

GARCÍA, M., MIER, R., CRUZ, L & VASQUEZ, M. Informe ejecutivo evaluación del potencial hidrocarburífero de las cuencas Colombianas. Agencia Nacional de Hidrocarburos – Universidad Industrial de Santander, **2009**.

GARCÍA, J. Análisis de biomarcadores y geopolímeros en diferentes estratos de pizarras bituminosas de la cuenca de Puertollano. **1994**.

GÓMEZ, J., A. Geología histórica. Bucaramanga, Colombia, Universidad Industrial de Santander, **1987**.

GÓMEZ, E., JORDAN, T. E., ALLMENDINGER, R. W., HEGARTY, K., & KELLEY, S. Syntectonic Cenozoic sedimentation in the northern middle Magdalena Valley Basin of Colombia and implications for exhumation of the Northern Andes. *Geological Society of America Bulletin*, **2005**, 117 (6), 547-569.

HU, Y., HAO, F., ZHU, J., TIAN, J., & JI, Y. Origin and occurrence of crude oils in the Zhu1 sub-basin, Pearl River Mouth Basin, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, **2015**, 97, 24-37.

HUGHES, W. B. & DZOU, L. I. P. Reservoir overprinting of crude oils. *Organic Geochemistry*, **1995**, 23, 905–14.

JULIAO, T., SUÁREZ-RUIZ, I., MARQUEZ, R., & RUIZ, B. The role of solid bitumen in the development of porosity in *shale* oil reservoir rocks of the Upper Cretaceous in Colombia. *International Journal of Coal Geology*, **2015**, 147, 126-144.

LAMUS, F., BAYONA, G., CARDONA, A. & MORA, A. Procedencia de las unidades cenozoicas del Sinclinal de Guaduas: implicación en la evolución tectónica del sur del Valle Medio del Magdalena y orógenos adyacentes. *Boletín de Geología*, **2013**, 35(1), 17-42.

Mehmandosti, E. A., Adabi, M. H., Bowden, S. A., & Alizadeh, B. Geochemical investigation, oil–oil and oil–source rock correlation in the Dezful Embayment, Marun Oilfield, Zagros, Iran. *Marine and Petroleum Geology*; **2015**, 68, 648-663.

MOJICA, J., & FRANCO, R. Estructura y evolución tectónica del valle medio y superior del Magdalena, Colombia. *Geología Colombiana-An International Journal on Geosciences*; **1990**, 17, 41-64.

MORA, C., PARRA, P. & NAVAS, G. Caracterización geoquímica de rocas y crudos en las cuencas de Cesar-Ranchería, Sinú-San Jacinto, Chocó y área de Soápage (Cuenca Cordillera Oriental). *Agencia Nacional de Hidrocarburos*. Bogotá D.C, **2007**.

NAGY, P., FEKETE, J., & SHARMA, V. K. Monofluorinated polycyclic aromatic hydrocarbons: Surrogate standards for HPLC analysis of surface water and sediment samples. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, **2007**, 31 (2), 240-249.

PETERS, K. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG bulletin*, **1986**, 70 (3), 318-329.

PETERS, K. E., WALTERS, C. C., & MOLDOWAN, J. M. The biomarker guide. Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history. Cambridge. Second edition, **2005**, 1-2, 475-983.

RAMON, J. C., & DZOU, L. I. Petroleum geochemistry of Middle Magdalena Valley, Colombia. *Organic Geochemistry*; **1999**, 30(4), 249-266.

RAN, Y., SUN, K., MA, X., WANG, G., GRATHWOHL, P., & ZENG, E. Y. Effect of condensed organic matter on solvent extraction and aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments. *Environmental Pollution*, **2007**, 148 (2), 529-538.

RANGEL, A., PARRA, P., NIÑO, C., The La Luna formation: chemostratigraphy and organic facies in the Middle Magdalena Basin. *Organic Geochemistry*, 31, **2000**, 1267-1284

RICHTER, B. E., JONES, B. A., EZZELL, J. L., PORTER, N. L., AVDALOVIC, N., & POHL, C. Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation. *Analytical Chemistry*, **1996**, 68 (6), 1033-1039.

SUÁREZ, M., SERRANO, M., & MORALES, M. Estilos Estructurales y Potencial de Entrampamiento de la Sección Cretácea, Cuenca del Valle Medio del Magdalena, Colombia [PAPER IN SPANISH] Structural Styles and Potential Entrapment of the Cretaceous Section, Basin of Middle Magdalena Valley, Colombia. En *7th Simposio Bolivariano-Exploracion Petrolera en las Cuencas Subandinas*, **2000**.

SUÁREZ, M. Tectonoestratigrafía del Terciario y Potencial Petrolífero de la Formación La Paz, Cuenca del Valle Medio del Magdalena (Parte Norte), Colombia [PAPER IN SPANISH] Tertiary Tectonic Stratigraphy and Oil Potential of the La Paz Basin, Middle Magdalena Valley, **1997**.

TABORDA, B. Cuencas sedimentarias de Colombia. *Boletín As. Mexicana de Geol. Petroleros*, **1961**, 13.

THEODORIDIS, G. A., GIKA, H. G., WANT, E. J., & WILSON, I. D. Liquid chromatography–mass spectrometry based global metabolite profiling: a review. *Analytica chimica acta*, **2012**, 711, 7-16.

TOLOZA S. Identificación de los factores geológicos que afectan las características geoquímicas de los crudos del campo escuela Colorado. Universidad Industrial de Santander- Escuela de geología, **2009**.

TISSOT, B. P., & WELTE, D. H. Petroleum formation and occurrence. *Springer Science & Business Media*, **1984**.

WAPLES, D. Geochemistry in petroleum exploration. *Resources Development Corporation*, **1985**.

WAPLES, D. & MACHIHARIA, T. Biomarkers for geologists. **1991**.

YUREWICZ, D. A., ADVOCATE, D. M., LO, H. B., & HERNANDEZ, E. A. Source rocks and oil families, southwest Maracaibo basin (Catatumbo Subbasin), Colombia. *AAPG Bulletin*, **1998**, 82 (7), 1329–1352.

ANEXOS

Anexo A. Resultado Pirólisis *Rock-Eval/COT* de las formaciones Simití y La Luna.

FORMACIÓN	ID	COT, % (m/m)	TMAX, °C	S1, mg H.C./g roca	S2, mg H.C./g roca	S3, mg H.C./g roca	Índice de hidrógeno, mg HC / gCOT	Índice de oxígeno, mg CO ₂ / gCOT	Tipo de kerógeno S2/S3	PG (S1+S2)	IP S1/(S1+S2)
SIMITÍ	96	0,63	436	0,67	2,35	0,58	373	92	4,05	3,02	0,22
	97	0,95	436	1,19	4,69	0,43	494	45	10,91	5,88	0,20
	98	0,97	437	1,09	4,04	0,25	416	26	16,16	5,13	0,21
	99	1,03	437	1,06	4,31	0,26	418	25	16,58	5,37	0,20
	01	1,22	349	1,21	5,02	0,28	411	23	17,93	6,23	0,19
	02	2,08	446	2,00	7,90	0,31	380	15	25,48	9,90	0,20
	03	2,48	446	1,76	7,65	2,12	308	85	3,61	9,41	0,19
	07	1,32	352	1,25	3,59	0,59	272	45	6,09	4,84	0,26
LA LUNA	09	3,57	435	2,65	14,15	0,59	396,36	17	23,98	16,80	0,16
	10	2,27	434	0,85	11,43	0,56	503,52	25	20,41	12,28	0,07
	11	5,01	435	2,86	20,14	0,74	402	15	27,22	23,00	0,12

Filas del mismo color fueron unidas para formar muestras combinadas.

Anexo B. Relaciones de biomarcadores en muestras de rocas pertenecientes a las formaciones La Luna y Simití.

ID Relaciones	FORMACIÓN LA LUNA				FORMACIÓN SIMITÍ			
	11	10	09	07	02	01	98	96
IPC	1,00	1,03	1,04	1,05	1,00	1,02	1,08	1,05
Pristano/fitano	0,82	0,8	0,49	1,18	1,13	1,35	1,43	0,94
Pristano/ <i>n</i> -C ₁₇	1,08	0,97	1,13	0,47	0,36	0,4	0,42	0,48
Fitano/ <i>n</i> -C ₁₈	1,01	1,01	1,9	0,49	0,42	0,38	0,36	0,64
<i>n</i> -C ₁₇ / <i>n</i> -C ₂₉	1,47	0,73	0,54	3,26	3,88	2,35	2,2	2,76
C ₃₅ /C ₃₄ hopanos	0,85	0,91	0,78	0,76	0,53	0,51	0,48	0,6
C ₂₉ /C ₃₀ hopanos	0,65	0,8	0,62	0,45	0,45	0,43	0,45	0,49
Oleanano/ C ₃₀ hopano	0,02	0,06	0,03	0,08	0,04	0,04	0,02	0,02
Ts/(Ts+Tm)	0,33	0,36	0,36	0,88	0,86	0,82	0,75	0,62
C ₂₉ Ts/(C ₂₉ +C ₂₉ Ts)	0,19	0,21	0,18	0,62	0,54	0,47	0,4	0,3
Moretano/hopano	0,10	0,12	0,10	0,14	0,08	0,09	0,09	0,10
Diasterano/esterano C ₂₇	0,39	0,6	0,38	4,68	2,04	1,63	1,55	1,56
C ₂₇ /C ₂₉ esteranos	1,15	1,22	1,20	1,40	1,34	1,36	1,34	1,34
Esterano C ₂₇ , % (m/m)	35,57	37,67	36,28	41,44	39,6	38,01	39,84	39,41
Esterano C ₂₈ , % (m/m)	34,75	34,84	35,39	33,16	34,11	36,42	33,95	34,18
Esterano C ₂₉ , % (m/m)	31,49	30,38	30,88	31,01	30,65	28,5	30,74	30,14
S/(S+R) esteranos C ₂₉	0,51	0,52	0,52	0,53	0,55	0,55	0,55	0,53

Anexo B. (Continuación).

ID Relaciones	Formación La Luna			Formación Simití				
	11	10	09	07	02	01	98	96
$\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ C₂₉ esteranos	0,55	0,53	0,55	0,57	0,53	0,52	0,48	0,54
C₂₆/C₂₅ terpano tricíclico	0,69	0,58	0,68	1,45	1,19	1,19	0,96	1
C₂₄/C₂₃ terpanos tricíclicos	0,91	0,71	0,93	0,84	0,77	0,72	0,67	0,72
C₂₂/C₂₁ terpanos tricíclicos	0,30	0,24	0,26	0,15	0,15	0,15	0,18	0,19
C₁₉/C₂₃ terpano tricíclico	0,03	0,09	0,06	0,18	0,33	0,44	0,36	0,14
DBT/fenantreno	0,6	0,6	1,86	0,3	0,55	0,47	0,7	0,72
MAS, C₂₇, % (m/m)	43,74	37,88	42,22	48,70	48,85	45,96	44,46	43,95
MAS, C₂₈, % (m/m)	45,21	46,83	46,91	34,98	32,89	36,80	37,73	37,58
MAS, C₂₉, % (m/m)	11,05	15,28	10,87	16,32	18,26	17,24	17,81	18,48
TAS, C₂₆, % (m/m)	7,32	8,79	13,69	37,96	37,81	30,13	27,00	26,33
TAS, C₂₇, % (m/m)	48,47	45,64	41,44	31,41	33,53	36,23	34,88	32,40
TAS, C₂₈, % (m/m)	44,22	45,57	44,88	30,64	28,66	33,64	38,12	41,27
TA/(MA/TA)	0,97	0,89	0,96	0,74	0,78	0,78	0,82	0,85

Anexo C. Secuencia de niveles de biodegradación para las muestras de las formaciones La Luna y Simití.

Escala de biomarcadores removido	Muestras formación La Luna			Muestras formación Simití				
	11	10	09	07	02	01	98	96
<i>n</i> -alcanos C ₁₁ -C ₁₅	Moderado	Muy leve a leve		Muy leve a leve				
Isoprenóides	Sin remoción			Sin remoción				
Fenantreno, DBTs	Sin remoción			Sin remoción				
Esteranos regulares	Sin remoción			Sin remoción				
C ₃₀ -C ₃₅ hopanos	Sin remoción			Sin remoción				
C ₂₇ -C ₂₉ hopanos	Sin remoción			Sin remoción				
Esteranos triaromáticos	Sin remoción			Sin remoción				
Esteranos monoaromáticos	Sin remoción			Sin remoción				
Oleanano	Sin remoción			Sin remoción				
Gamacerano	Sin remoción			Sin remoción				
Esterano 21-22	Sin remoción			Sin remoción				
Terpanos tricíclicos	Sin remoción			Sin remoción				
Diasteranos	Sin remoción			Sin remoción				
Diahopano (DH30)	Severo	Sin remoción	Severo	Sin remoción				
25-norhopano	Poco abundante	Abundante	Abundante	Poco abundante		Casi nulo		

DBTS: dibenzotiofenos