

**CARACTERIZACIÓN Y CORRELACIÓN DE CRUDOS PROVENIENTES DE LAS
CUENCAS SINÚ-SAN JACINTO Y VALLE INFERIOR DEL MAGDALENA**

**KELLY PATRICIA SANDOVAL RINCÓN
JUAN MANUEL ARÉVALO MADRID**

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

2016

**CARACTERIZACIÓN Y CORRELACIÓN DE CRUDOS PROVENIENTES DE LAS
CUENCAS SINÚ-SAN JACINTO Y VALLE INFERIOR DEL MAGDALENA**

**KELLY PATRICIA SANDOVAL RINCÓN
JUAN MANUEL ARÉVALO MADRID**

MODALIDAD: PASANTÍA DE INVESTIGACIÓN
Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de
Geólogo

Directora
ELENA STASHENKO
Química, Ph. D.

Codirector
LEONARDO IVÁN MOGOLLÓN GÁLVIS
Microbiólogo.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE GEOLOGÍA
BUCARAMANGA

2016

DEDICATORIA

A mi madre por el amor, paciencia, entrega y apoyo brindado,
por ser el mejor ejemplo de perseverancia y dedicación.

Patricia S.

DEDICATORIA

A Dios quien ha sido mi fortaleza y motor espiritual en este camino.

A mis padres Maria Deicenith Madrid y Albenis Arévalo por su apoyo, amor y paciencia, quienes me brindaron la oportunidad de comenzar y culminar este ciclo en mi vida profesional.

A mis familiares, en especial a mi hermano por su carisma y cariño.

A mi compañera Luz Dary Rincón Quintero por sus consejos e innumerables aportes en el desarrollo de este proyecto.

A mis amigos y compañeros de carrera Juan Pablo, Maria Angelica, Diana, Paola y Melissa por su compañía durante todo el ciclo académico.

A mis amigas Olguita, Bibi, Adriana, Angelica, Camila y Diana quienes siempre han sido incondicionales en vida personal y profesional.

Juan Manuel A.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, y a la Escuela de Geología, en especial a aquellos docentes que fueron ejemplo de disciplina y vocación, y que nos instruyeron no solo principios académicos, sino también valores de carácter social y personal.

Al Centro de Investigación en Biomoléculas – CIBIMOL y al Centro de Cromatografía y Espectrometría de Masas – CROM-MASS, por su apoyo administrativo, el cual hizo posible el desarrollo de este proyecto. Igualmente agradecemos la financiación de Ecopetrol S.A., realizada a partir del Convenio Marco UIS-Ecopetrol-ICP No. 5211794, según el acuerdo de Cooperación No. 6.

A nuestra directora Dra. Elena Stashenko y codirector Leonardo Mogollón por sus aportes durante el desarrollo de nuestro proyecto de grado

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	27
1. OBJETIVOS.....	29
1.1 OBJETIVO GENERAL	29
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
2. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA.....	30
3. MARCO GEOLÓGICO.....	31
3.1 CUENCA DEL VALLE INFERIOR DEL MAGDALENA (VIM).....	31
3.1.1 Geología estructural.....	31
3.1.2 Estratigrafía.....	32
3.1.3 Evolución.	32
3.1.5 Geoquímica.....	34
3.2 CUENCA SINÚ – SAN JACINTO (SSJ).....	34
3.2.1 Geología estructural.....	34
3.2.2 Estratigrafía.....	35
3.2.3 Evolución.	37
3.2.4 Geología del petróleo.....	39
3.2.5 Geoquímica.....	39
4. MARCO CONCEPTUAL.....	41
4.1 BIOMARCADORES	41
4.1.1 Biomarcadores en la fracción saturada.....	41
4.2 INDICADORES DE BIODEGRADACIÓN	43
4.3 INDICADORES DE AMBIENTE DEPOSICIONAL.....	44

4.4 INDICADORES DE MADUREZ	45
4.5 CORRELACIONES CRUDO-CRUDO y CRUDO-ROCA	46
5. METODOLOGÍA	47
6. DENOMINACIÓN DE LAS MUESTRAS SUMINISTRADAS.....	48
7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
7.1 CUENCA SINÚ-SAN JACINTO	49
7.1.1 Rezumaderos.....	49
7.1.1.1 Biodegradación	49
7.1.1.2 Madurez térmica	70
7.1.1.3 Origen y ambiente sedimentario.	83
7.1.2 Extractos.....	95
7.1.2.1 Madurez térmica.	95
7.1.2.2 Origen y ambiente sedimentario.	103
7.1.3 Crudos	123
7.1.3.1 Biodegradación.....	123
7.1.3.2 Madurez térmica.	130
7.1.3.3 Origen y ambiente sedimentario.	136
7.2 CUENCA DEL VALLE INFERIOR DEL MAGDALENA	145
7.2.1 Crudos	145
7.2.1.1 Biodegradación.....	145
7.2.1.2 Madurez térmica.	152
7.2.1.3 Origen y ambiente sedimentario.	159
7.4 CORRELACIONES CRUDO-CRUDO	177
7.5 DEFINICIÓN DE FAMILIAS DE CRUDOS.....	183
BIBLIOGRAFIA	191
ANEXOS	201

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.	Localización geográfica del área estudiada.....	30
Figura 2.	Principales estructuras del VIM.	31
Figura 3.	Rotación del Macizo de Santa Marta. Bloques distensivos creados en el área Plato-San Jorge.	33
Figura 4.	Columna estratigráfica generalizada de la Cuenca Sinú-San Jacinto.	37
Figura 5.	Eventos que conformaron la Cuenca Sinú-San Jacinto.....	38
Figura 6.	Niveles de biodegradación según Wenger et al. (2002). Línea punteada: Alteración incipiente. Línea continua: Remoción parcial. Línea en negrita: Totalmente removidos.....	44
Figura 7.	Estructuras de A) 17 α -22, 29, 30-trisnorhopano (Tm) y B) 18 α -22, 29, 30-Trisnorneohopano (Ts).	46
Figura 8.	Metodología	47
Figura 9.	Proporciones de epímeros en esteranos $\alpha\alpha\alpha$ y $\alpha\beta\beta$	51
Figura 10.	Comportamiento de las tasas 20S/(20S+20R) en rezumaderos con esteranos no, levemente y altamente biodegradados.	52
Figura 11.	Fragmentogramas del ion m/z 217, que muestran de arriba hacia abajo el incremento de la biodegradación en esteranos. SRPU: sin degradación SRM: esteranos levemente degradados, SRR: esteranos altamente degradados.	53
Figura 12.	Diagrama ternario que muestra las proporciones de los esteranos $\alpha\alpha\alpha$ S. Grupo A: rezumaderos con menor biodegradación en esteranos, Grupo B: rezumaderos con mayor biodegradación en esteranos.....	55
Figura 13.	Comportamiento de las relaciones 22S/(22S+22R) en rezumaderos con homohopanos no, levemente y altamente biodegradados.....	57

Figura 14.	Fragmentogramas del ion m/z 191, que muestran de arriba hacia abajo el incremento de la biodegradación en homohopanos.....	58
Figura 15.	Proporciones de los homohopanos C33-C35S. Grupo A: rezumaderos con menor degradación, Grupo B: rezumaderos con mayor degradación.	60
Figura 16.	Proporciones de terpanos tricíclicos C28S, C29S y C30S de los rezumaderos analizados.....	62
Figura 17.	Diagrama ternario de las proporciones de dimetilnaftalenos.	63
Figura 18.	Diagrama ternario que representa las proporciones de trimetilnaftalenos.....	64
Figura 19.	Fragmentogramas del ion m/z 170 que muestra de arriba hacia abajo el incremento de la degradación en trimetilnaftalenos.	64
Figura 20.	Diagrama ternario que representa las proporciones relativas de tetrametilnaftalenos.	65
Figura 21.	Diagrama de Agrupamiento Jerárquico, que muestra las respectivas correlaciones entre rezumaderos según parámetros de biodegradación.	69
Figura 22.	Madurez térmica según las tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C32 22S/(22S+22R).	72
Figura 23.	Madurez térmica según las tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C29 ββ/(ββ+αα) en esteranos.	72
Figura 24.	Tasas C23/C21 y C23/C24 que indican posible incremento de la madurez.....	73
Figura 25.	A) Proporciones de MF, que indica de izquierda a derecha el incremento de la degradación térmica. B) Incremento de la madurez según MPI-1mod y MPR.	76
Figura 26.	A) Grupo 1. Rezumaderos con baja degradación térmica de DMF B) Grupo 2. Rezumaderos con alta degradación térmica de DMF.	78
Figura 27.	Proporciones relativas de 1-MDB y 4-MDB.	79

Figura 28.	Dendograma que muestra la correlación entre rezumaderos según parámetros de madurez en la fracción saturada (izquierda) y aromática (derecha).....	82
Figura 29.	Grupos de rezumaderos según proporciones de terpanos tricíclicos C23, C26 y C19. Grupo A: Predominancia marina. B: Predominancia Continental.....	84
Figura 30.	Grupos de rezumaderos y facies asociadas. Grupo 1: Facies cercanas a la costa con alto aporte continental, Grupo 2: Facies sublitorales con bajo aporte continental, Grupo 3: Facies sublitorales con moderado aporte continental.	86
Figura 31.	Proporción relativa de gamacerano en los rezumaderos analizados, evaluada desde la relación Gamacerano/Diasteranos C27	87
Figura 32.	Diagramas de dispersión indicadores de ambientes sedimentarios y litologías asociadas. A: H31R/H30 Vs. TT26/TT25. B: TT24/TT23 Vs. TT22/TT21.	88
Figura 33.	Diagrama de estrella que muestra la similitud entre parámetros indicadores de origen y la variación en el aporte continental.....	91
Figura 34.	A) Relaciones entre variables y contribuciones a los factores F1 y F2. B) Análisis de Componentes Principales en rezumaderos según proporciones de TT19-26, oleanano y gamacerano.	93
Figura 35.	Madurez térmica según tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C32 22S/(22S+22R).....	96
Figura 36.	Madurez térmica según las tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ en esteranos.	96
Figura 37.	Comportamiento de las tasas de terpanos tricíclicos C23/C21 y C23/C24 en los extractos analizados, que indica una posible tendencia en la madurez.....	97
Figura 38.	A) Proporciones de metilfenantrenos. B) Tendencia de la madurez según MPI-1mod y MPR.....	99

Figura 39.	Grupo 1. Extractos con mayor degradación térmica de DMF. Grupo 2. Extractos menor degradación térmica de DMF.....	101
Figura 40.	Dendograma que muestra la correlación entre extractos según parámetros de madurez evaluados.	102
Figura 41.	Ambientes o litofacies inferidos según las relaciones DBT/PHE y Pr/Ph.....	104
Figura 42.	Diagrama de tendencias según altura, que muestra la distribución de n-alcenos en los extractos analizados.	105
Figura 43.	Proporciones relativas de esteranos C27-29.....	107
Figura 44.	Distribuciones de homohopanos C31-C35. A: extractos asociados a ambientes oxigenados. B: extractos asociados a ambientes reductores y empobrecidos en oxígeno.....	107
Figura 45.	Grupos de extractos según proporciones de terpanos C23, C19 y C26. A: Asociado a ambientes deltaicos en zonas intermedias o distales, B: Asociado a ambientes marinos de plataforma continental externa o abisales.....	109
Figura 46.	Grupos de extractos según relaciones de terpanos tricíclicos. Grupo 2: Condiciones de salinidad y profundidad mayores con respecto al Grupo 1.....	110
Figura 47.	Diagrama de dispersión indicador de litofacies y ambientes asociados.....	111
Figura 48.	Ambientes sedimentarios. Tendencia 1: Deltaico intermedio. Tendencia 2: Deltaico distal (Prodelta). Tendencia 3. Plataforma externa o marino profundo.....	115
Figura 49.	Proporciones relativas de 9 y 1-metilfenantreno en los extractos analizados.....	116
Figura 50.	Índices de Dinosteroides Triaromáticos (IDST) en los extractos analizados.....	117
Figura 51.	Diagrama de dispersión según las relaciones de esteroides triaromáticos C26, C27 y C28.....	118

Figura 52.	Correlación entre parámetros y contribución de éstos a los Factores.	119
Figura 53.	Diagrama de dispersión del Análisis de Componentes Principales, que muestra las relaciones entre extractos según parámetros indicadores de origen.....	121
Figura 54.	Cluster realizado a partir del Análisis de Agrupamiento Jerárquico, que muestra una correlación más generalizada según el origen....	122
Figura 55.	Proporciones de epímeros en esteranos $\alpha\alpha\alpha$ y $\alpha\beta\beta$, que muestran degradación preferencial $C27\alpha\alpha\alpha > C28\alpha\alpha\alpha > C29\alpha\alpha\alpha > C29\alpha\beta\beta$ R>S.	124
Figura 56.	Proporciones de C27-C29 $\alpha\alpha\alpha$ S. Grupo A: menor biodegradación de esteranos, Grupo B: mayor biodegradación de esteranos.....	124
Figura 57.	Diagrama ternario de las proporciones de dimetilnaftalenos.	126
Figura 58.	Diagrama ternario representando las proporciones de trimetilnaftalenos.....	127
Figura 59.	Diagrama ternario representando las proporciones relativas de tetrametilnaftalenos.	127
Figura 60.	Diagrama de Agrupamiento Jerárquico, que muestra las respectivas correlaciones entre crudos según parámetros de biodegradación .	130
Figura 61.	Madurez térmica según las tasas de isomerización $C29\ 20S/(20S+20R)$ y $C32\ 22S/(22S+22R)$	131
Figura 62.	Madurez térmica según las tasas de isomerización $C29\ 20S/(20S+20R)$ y $C29\ \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ en esteranos.	132
Figura 63.	A) Proporciones de Metilfenantrenos, que indican de izquierda a derecha el incremento de la degradación térmica. B) Incremento de la madurez según MPI-1mod y MPR.	133
Figura 64.	A) Grupo 1. Extractos con baja degradación térmica de DMF. B) Grupo 2. Rezumaderos con alta degradación térmica de DMF.	135
Figura 65.	Proporciones relativas de 1-MDB y 4-MDB, que muestra la preservación del isómero menos estable, en el crudo SCPW.	135

Figura 66.	Dendograma que muestra la correlación entre crudos según parámetros de madurez de la fracción saturada y aromática.	136
Figura 67.	Ambientes o litofacies inferidos según las relaciones DBT/PHE y Pr/Ph.....	137
Figura 68.	Distribuciones de homohopanos C31-C35 y tasas H29/H30.....	138
Figura 69.	Proporciones relativas de los terpanos C23, C26 y C19, que indican mayor aporte continental en los crudos SCF1 y SCF6.	138
Figura 70.	Grupos de crudos según relaciones de terpanos tricíclicos. Grupo 1 con condiciones de salinidad y profundidad menores con respecto al Grupo 2.....	139
Figura 71.	Diagrama de dispersión indicador de litofacies y ambientes asociados.....	140
Figura 72.	Comparación de parámetros indicadores de origen y ambiente.	141
Figura 73.	Diagrama indicador de profundidad, basado en las relaciones de los esteroides triaromáticos C26, C27 y C28.	142
Figura 74.	Diagrama de agrupamiento obtenido a partir de CAJ, que indican la diferenciación entre las subfamilias de crudo.	144
Figura 75.	Diagrama ACP que muestra la discriminación de las subfamilias de crudo.....	144
Figura 76.	Proporciones de epímeros en esteranos $\alpha\alpha\alpha$ y $\alpha\beta\beta$	146
Figura 77.	Proporciones de los esteranos C27-C29 $\alpha\alpha\alpha$ S en los crudos analizados.....	147
Figura 78.	Proporciones de los homohopanos C33S, C34S y C35S.....	148
Figura 79.	Proporciones de terpanos tricíclicos C28S, C29S y C30S.....	149
Figura 80.	Proporciones relativas de dimetilnaftalenos, en los crudos analizados.	150
Figura 81.	Proporciones relativas de trimetilnaftalenos.	150
Figura 82.	Proporciones relativas de tetrametilnaftalenos.	151
Figura 83.	Madurez térmica según las tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C32 22S/(22S+22R).	153

Figura 84.	Madurez térmica según las tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ en esteranos.	154
Figura 85.	Comportamiento de las tasas de terpanos tricíclicos C23/C21 y C23/C24 en los crudos analizados.	154
Figura 86.	Proporciones de Metilfenantrenos, que indican de izquierda a derecha el incremento de la degradación térmica. B) Incremento de la madurez según MPI-1mod y MPR.	156
Figura 87.	Distribuciones de dimetilfenantrenos en los crudos analizados.	157
Figura 88.	Proporciones relativas de 1-MDB y 4-MDB.	158
Figura 89.	Dendograma que muestra la correlación entre crudos según parámetros evaluados en la fracción saturada y aromática.	159
Figura 90.	Diagrama de tendencias según altura, que muestra la distribución de los n-alcenos en los crudos analizados.	161
Figura 91.	Ambientes o litofacies inferidos según las relaciones DBT/PHE y Pr/Ph.	161
Figura 92.	Proporciones relativas de esteranos C27-29 en los crudos analizados.	162
Figura 93.	Proporciones de terpanos tricíclicos C23, C19 y C26.	163
Figura 94.	Grupos de crudos según relaciones de terpanos tricíclicos.	164
Figura 95.	Diagrama de dispersión indicador de litofacies y ambientes asociados.	165
Figura 96.	Comparación entre parámetros indicadores, que muestra la similitud en origen presente en los crudos analizados.	166
Figura 97.	Proporciones relativas de 9 y 1-MF en los crudos analizados.	167
Figura 98.	Índices de Dinosteroides Triaromáticos (IDST) en los extractos analizados.	167
Figura 99.	Diagrama indicador de profundidad, basado en las relaciones de los esteroides triaromáticos C26, C27 y C28.	168
Figura 100.	Diagrama de agrupamiento obtenido a partir de CAJ, que indica la diferenciación entre las Subfamilias de crudo VCI y VCII.	169

Figura 101.	Diagrama de dispersión obtenido a partir del ACP, que muestra la discriminación de las subfamilias de crudo.....	170
Figura 102.	Comparación de parámetros de origen en rezumaderos (izquierda) y extractos (derecha) de la Cuenca S-SJ.....	172
Figura 103.	Diagrama de Agrupamiento Jerárquico según parámetros indicadores de origen en rezumaderos y extractos de la Cuenca S-SJ.....	173
Figura 104.	Diagrama de dispersión del ACP según parámetros de origen en rezumaderos y extractos de la Cuenca S-SJ.....	174
Figura 105.	Comparación de parámetros de origen en extractos de la Cuenca S-SJ (izquierda) y crudos de la Cuenca VIM (derecha).	175
Figura 106.	Diagrama de Agrupamiento Jerárquico según parámetros indicadores de origen en extractos de la Cuenca S-SJ y crudos la Cuenca VIM.	176
Figura 107.	Diagrama de dispersión del ACP según parámetros de origen en extractos de la Cuenca S-SJ y crudos de la Cuenca VIM.....	177
Figura 108.	Comparación de parámetros de origen en rezumaderos de la Cuenca S-SJ (izquierda) y crudos de la Cuenca VIM (derecha).	179
Figura 109.	Diagrama de Agrupamiento Jerárquico según parámetros indicadores de origen en rezumaderos de la Cuenca S-SJ y crudos la Cuenca VIM.	180
Figura 110.	Diagrama de dispersión del ACP según parámetros de origen en rezumaderos de la Cuenca S-SJ y crudos de la Cuenca VIM.	181
Figura 111.	Comparación de parámetros de origen en crudos de la Cuenca S-SJ (izquierda) y crudos de la Cuenca VIM (derecha).....	182
Figura 112.	CAJ según parámetros de origen en crudos de las Cuencas S-SJ y VIM	183
Figura 113.	ACP según parámetros indicadores de origen en crudos de las Cuencas S-SJ y VIM.....	183

Figura 114. Asociación de Subfamilias y definición de las Familias de crudos presentes en las Cuencas Sinú-San Jacinto y Valle Inferior del Magdalena.....184

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Muestras suministradas por ECOPETROL – ICP.	48
Tabla 2. Relaciones 20S/(20S+20R) y D27βαS/D27βαR. En negrita se muestran los rezumaderos con esteranos incipientemente alterados.	50
Tabla 3. Relaciones de epímeros S y R en homohopanos C31-35.	56
Tabla 4. Valores de la tasa 22S/(22S+22R) y proporciones del homohopano C35, en los rezumaderos SRVS, SRR y SRC, que muestran una relación inversa. El orden según la magnitud de la biodegradación es SRVS<SRR<SRC.	59
Tabla 5. Relaciones de epímeros S y R en terpanos tricíclicos C28-C30.	61
Tabla 6. Proporciones de epímeros C28R y C28S, y valores de la tasa C28R/S.	66
Tabla 7. Nivel de biodegradación según magnitudes de alteración de Wenger et al. (2002). √: inalterado, D: alteración incipiente, A: Remoción parcial X: Remoción total, Nd: Sin determinar.	68
Tabla 8. Clasificación final de los rezumaderos según su biodegradación.	70
Tabla 9. Tasas de terpanos aplicadas en la evaluación de la madurez.	74
Tabla 10. Parámetros indicadores de madurez basados en Metilfenantrenos.	77
Tabla 11. Clasificación de rezumaderos según magnitud de degradación térmica.	82
Tabla 12. Parámetros indicadores de origen y ambiente deposicional según Mello et al. (1987).	90
Tabla 13. Clasificación de rezumaderos según origen.	95
Tabla 14. Tasas de terpanos aplicadas para la evaluación de la madurez.	98
Tabla 15. Parámetros indicadores de madurez basados en metilfenantrenos. ...	100
Tabla 16. Clasificación de extractos según magnitud de degradación térmica. ...	102
Tabla 17. Valores de la Tasa H29/H30 arrojados por los extractos analizados. ...	108

Tabla 18. Parámetros aplicados en la identificación del ambiente deposicional (Mello et al. 1987). BD: Biodegradado.	113
Tabla 19. Clasificación de extractos según origen.....	122
Tabla 20. Relaciones 20S/(20S+20R) y D27βαS/D27βαR. En negrita se muestran los crudos con esteranos incipientemente alterados.....	123
Tabla 21. Relaciones de epímeros S y R en homohopanos C31-35.	125
Tabla 22. Relaciones entre los epímeros R y S, en terpanos tricíclicos C28-C30.	125
Tabla 23. Proporciones de epímeros C28R y C28S, y valores de la tasa C28R/S	128
Tabla 24. Nivel de biodegradación según magnitudes de alteración de Wenger et al. (2002). √: inalterado. D: alteración incipiente. A: Remoción parcial. X: Remoción total.	129
Tabla 25. Clasificación de crudos según biodegradación.	130
Tabla 26. Tasas de terpanos aplicadas para la evaluación de la madurez.....	132
Tabla 27. Parámetros indicadores de madurez basados en Metilfenantrenos ...	134
Tabla 28. Clasificación de crudos según magnitud de degradación térmica	136
Tabla 29. Parámetros aplicados en la identificación del ambiente deposicional según Mello et al. (1987).....	141
Tabla 30. Clasificación de crudos según origen.....	145
Tabla 31. Relaciones 20S/(20S+20R) y D27βαS/D27βαR para esteranos y diasteranos.	145
Tabla 32. Relaciones de epimerización 22S/(22S+22R) en homohopanos.....	147
Tabla 33. Proporciones de epímeros C28R y C28S, y valores de la tasa C28R/S.	151
Tabla 34. Nivel de biodegradación en crudo del VIM, según Wenger et al. (2002). √: inalterado, D: alteración incipiente. A: Remoción parcial X: Remoción total.	152
Tabla 35. Tasas de terpanos aplicadas para la evaluación de la madurez.....	155
Tabla 36. Parámetros indicadores de madurez basados en Metilfenantrenos. ...	156

Tabla 37. Clasificación de crudos según magnitud de degradación térmica	159
Tabla 38. Parámetros aplicados en la identificación del ambiente deposicional según Mello et al. (1987).....	166
Tabla 39. Clasificación de crudos según origen.....	170
Tabla 40. Familias de crudos en la Cuenca S-SJ y sus respectivas facies generadoras, ambientes, rezumaderos, extractos y crudos asociados.	185
Tabla 41. Familias de crudos en la Cuenca VIM y sus respectivas facies generadoras, ambientes deposicionales y crudos asociados.	185

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Lista de abreviaturas	201
Anexo B. Ecuaciones.....	202

RESUMEN

TITULO: CARACTERIZACIÓN Y CORRELACIÓN DE CRUDOS PROVENIENTES DE LAS CUENCAS SINÚ-SAN JACINTO Y VALLE INFERIOR DEL MAGDALENA*

AUTORES: Juan Manuel Arévalo Madrid, Kelly Patricia Sandoval Rincón**

PALABRAS CLAVES: Biomarcadores, facies generadoras, crudo-roca, crudo-crudo, biodegradación, madurez.

DESCRIPCIÓN:

La caracterización y correlación de crudos, a partir de biomarcadores, se centra en la evaluación de parámetros moleculares indicadores de degradación térmica, degradación biológica o de origen. En este trabajo se evaluaron dichos parámetros, tanto en la fracción aromática, como en la saturada, en crudos, extractos y rezumaderos de las Cuencas Sinú-San Jacinto y Valle Inferior del Magdalena; en primer lugar, para clasificar dichos crudos según su biodegradación, madurez térmica y origen, y en segundo lugar, para verificar la existencia de una facies generadora en común. Los respectivos resultados del análisis de biodegradación indicaron que los rezumaderos de la Cuenca S-SJ, se encuentran extremadamente biodegradados, registrando remoción parcial y total de hopanos y esteranos.

La evaluación de los parámetros indicadores de origen y sus respectivas correlaciones demostraron la presencia de cinco familias de crudos en la Cuenca S-SJ, asociadas a facies de llanura deltaica, delta proximal e intermedio, prodelta y plataforma continental externa. Finalmente, las correlaciones crudo-crudo indicaron que tanto los rezumaderos y crudos de la Cuenca S-SJ, como los crudos del VIM, provienen de una facies depositada en ambientes de planicies deltaicas y deltas proximales, posiblemente, asociados a la Frm. Ciénaga de Oro, lo que sugiere que la cuenca S-SJ no solo posee facies generadoras distales, de edad cretácea, sino también, facies generadoras proximales, de edad paleógena.

*Trabajo de grado, modalidad pasantía de investigación

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Geología. Director: Elena Stashenko. Co-director: Leonardo Mogollón.

ABSTRACT

TITLE: CHARACTERIZATION AND CORRELATION OF CRUDE OILS FROM THE SINÚ-SAN JACINTO AND LOWER MAGDALENA VALLEY BASINS*

AUTHORS: Juan Manuel Arévalo Madrid, Kelly Patricia Sandoval Rincón**

KEYWORDS: Biomarkers, source rock, oil-source rock, oil-oil, biodegradation, maturity.

DESCRIPTION:

Characterization and correlation of crude oils, from biomarkers, focuses on the evaluation of molecular parameters that demonstrate biological and thermal degradation, or origin and depositional environments. An assessment of these parameters was carried out, in the aromatic and saturated fractions, of crude oils, extracts and oil seeps from the Sinú-San Jacinto and Lower Magdalena Valley Basins, with the aim of classifying them according to biodegradation, thermal maturity and origin; and to verify the existence of a common source rock. The results indicated that oil seeps from S-SJ Basin, were extremely biodegraded, registerim total and partial loss of hopanes and steranes.

The origin and depositional environment parameters, with their respective correlations, indicated the presence of five crude families in the S-SJ Basin that included deltaic plain, proximal delta, delta front, prodelta and external continental platform facies. Finally, the source rock-oil and oil-oil correlations demonstrated that both the oil seeps and crude oils from S-SJ Basin, as the crude oils from LMV Basin were originated from facies deposited in deltaic plains and proximal delta, possibly related to Ciénaga de Oro Formation, suggesting that in the S-SJ Basin there are both tertiary and cretaceous source rocks.

*Degree project, research internship modality

** Faculty of Physical- Chemical Engineering. Geology School. Director. Elena Stashenko. Co-director: Leonardo Mogollón.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de los años, en los estudios geoquímicos, los análisis de biodegradación, madurez y roca fuente se han considerado como los tres enfoques principales desde los cuales se caracterizan y correlacionan acumulaciones o crudos. Estos análisis requieren la determinación e interpretación de diversos parámetros moleculares, que generalmente se evalúan como tasas, proporciones e índices de compuestos específicos, considerados indicadores de origen, de fenómenos de degradación térmica o biológica. Sin embargo, la aplicación de estos parámetros adquiere mayor importancia en los análisis de origen, debido a que son la base de interpretaciones que permiten identificar las posibles familias de crudo y, por consiguiente, determinar las facies generadoras que tienen lugar en una cuenca.

El presente trabajo, evalúa todos estos parámetros, inicialmente en la caracterización de la biodegradación y la madurez térmica, para posteriormente determinar el origen de las acumulaciones presentes en dos cuencas adyacentes, que poseen registros estratigráficos muy similares, como lo son las Cuencas Sinú-San Jacinto y Valle inferior del Magdalena. Finalmente, pretende verificar posibles relaciones genéticas, por medio de correlaciones crudo- roca y crudo-crudo, que sugieran la presencia de una facies generadora en común y permitan corroborar la existencia de crudos generados a partir de facies de edad peleógena en la Cuenca Sinú-San Jacinto, o la existencia de crudos generados a partir de facies de edad Cretácea, en la Cuenca del Valle Inferior del Magdalena.

Adicionalmente, se determinan las familias de crudos presentes en cada una de las cuencas analizadas, partiendo de la identificación de subfamilias según el análisis de origen y ambiente sedimentario realizado en extractos, crudos y rezumaderos. Los resultados obtenidos verificaron las facies generadoras

preestablecidas en la Cuenca S-SJ, a partir de una correlación positiva entre los resumaderos y los extractos de las Frms. Cansona y Ciénaga de Oro, y demostraron que los crudos del Valle Inferior del Magdalena, están asociados al mismo tipo de facies que los crudos de la Cuenca Sinú-San Jacinto.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Caracterizar y correlacionar los crudos de las Cuencas Sinú-San Jacinto y Valle Inferior del Magdalena a partir de parámetros geoquímicos moleculares, con el fin de identificar posibles relaciones genéticas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar los crudos mediante el uso de indicadores de biodegradación, madurez y ambiente deposicional, basados en relaciones de biomarcadores de la fracción saturada y aromática.

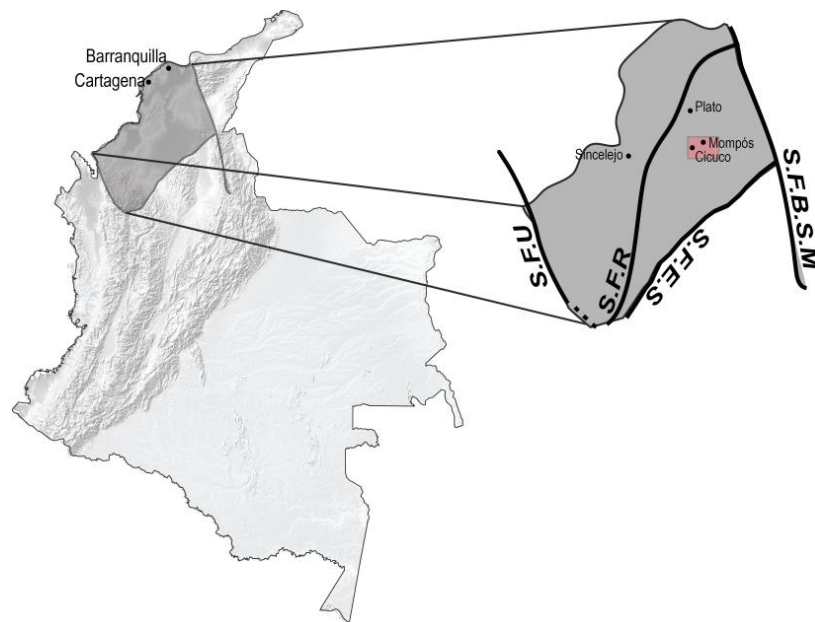
Correlacionar los crudos de las cuencas Sinú-San Jacinto y Valle Inferior del Magdalena mediante análisis estadísticos multivariados.

Verificar si los crudos de las cuencas Sinú- San Jacinto y Valle Inferior del Magdalena, tienen algún tipo de relación molecular que indique una posible facies generadora en común.

2. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA

El área de estudio comprende la región noroccidental de Colombia, en donde las Cuencas Sinú-San Jacinto y Valle Inferior del Magdalena limitan con el Mar Caribe, los Sistemas de Fallas Bucaramanga-Santa Marta (S.F.B.S.M), Espíritu Santo (S.F.E.S) y la Falla de Uramita (S.F.U) (Véase FIGURA 1).

Figura 1. Localización geográfica del área estudiada.



3.1.2 Estratigrafía. Según Reyes *et al.* (2000), el registro crono-estratigráfico comprende cuatro unidades que varían en edad, desde el Oligoceno hasta el Pleistoceno:

Ciénaga de Oro: De edad Oligoceno-Mioceno inferior, tiempo en que continuaba la formación de los depocentros de Plato y San Jorge, en donde predominaban los depósitos fluvio-deltáicos, que seguidamente eran cubiertos por sedimentos costeros y calizas de plataforma; contiene areniscas cuarzosas, intercaladas con lodolitas, *shales* silíceos y carbonáceos; ocasionalmente, posee calizas y el contacto con la suprayacente es la inconformidad del Mioceno inferior (Duque Caro, 1973).

Porquero Inferior: De edad Mioceno inferior-medio; se conformó a partir de la sedimentación por corrientes de turbidez, en ambientes de talud y “*slope fan*”; el contacto con la suprayacente es la inconformidad del Mioceno medio y contiene *shales* silíceos de color verdoso, lutitas y limolitas silíceas (Duque Caro, 1973).

Porquero Superior-Tubará: De edad Mioceno medio-Plioceno superior; contiene depósitos marinos someros y, predominantemente, depósitos deltaicos a fluviales, el contacto con la suprayacente es la discordancia Mioceno tardío/Plioceno temprano y contiene *shales* carbonosos, lignitos y areniscas con estratificación cruzada (Duque Caro, 1973).

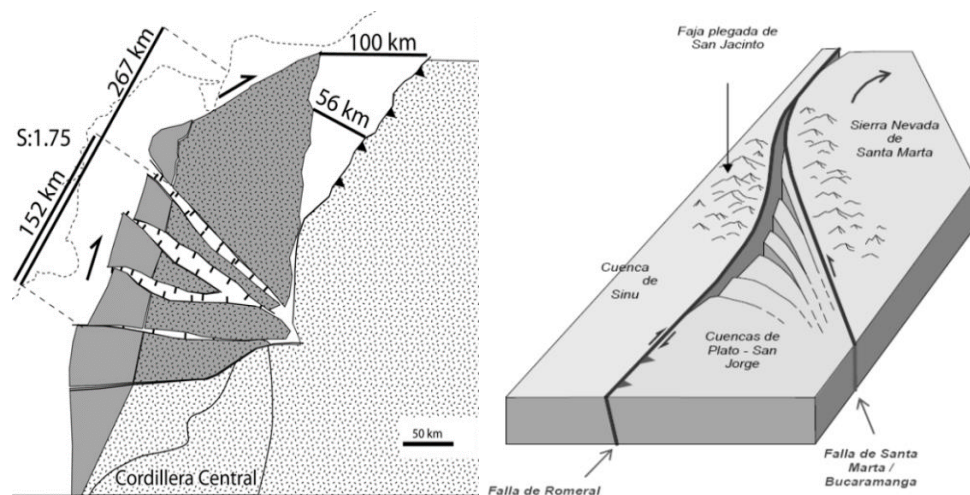
Corpa: Registra el tiempo transcurrido desde el Plioceno hasta el Pleistoceno; está conformada por depósitos continentales de dinámica fluvial, consiste de *shales* grisáceos, limolitas silíceas con frecuentes intercalaciones de areniscas y conglomerados (Flinch, 2003)

3.1.3 Evolución. En el Paleoceno, la prolongación hacia el norte de la Cordillera Central actuó como una barrera que separó el ambiente marino, al oeste, y el ambiente restringido continental, al este (Duque Caro, 1973).

Durante el Eoceno tardío, el cambio en la dirección de desplazamiento de la Placa Caribe dio paso al levantamiento de la Serranía del Perijá y los Macizos de Santander y Santa Marta, fenómeno que produjo la migración de la fosa de subducción hacia el oeste y la generación de una zona interna de mar somero (Reyes *et al.* 2004). Al llegar el Oligoceno, esfuerzos de cizalla presentes en fallas regionales, generaron la rotación del Macizo de Santa Marta y dieron lugar a la apertura de la cuenca transrotacional del Valle Inferior del Magdalena (Montes *et al.* 2010) (Véase FIGURA 3).

En el Oligoceno superior, inició la deposición de la Unidad Ciénaga de Oro. Durante el Mioceno inferior-medio, el ambiente de sedimentación se profundizó y dio lugar a los depósitos de la Unidad Porquero inferior; posteriormente, en el intervalo Mioceno medio-superior, los primeros pulsos de la Orogenia Andina se registraron en la Unidad Porquero superior-Tubará, con la deposición de facies someras. Finalmente, en el Plioceno inferior, el pulso mayor de la Orogenia provocó la discordancia regional del Plioceno, lo que dio fin al dominio marino-transicional e inicio al dominio continental, en el cual se depositó la Unidad Corpa.

Figura 3. Rotación del Macizo de Santa Marta. Bloques distensivos creados en el área Plato-San Jorge.



Fuente. Montes *et al.* (2010) y Hernández *et al.* (2003).

3.1.4 Geología del petróleo. *Ciénaga de Oro – Ciénaga de Oro (!)*: Rangel *et al.* (2003) propone este sistema petrolífero según correlaciones crudo-roca, basadas en indicadores moleculares de materia orgánica y ambiente deposicional. Las trampas respectivas están asociadas con pliegues, truncamientos por fallas, sobrelape contra el basamento y altos de basamento (Marín *et al.* 2010).

3.1.5 Geoquímica. Según el Atlas Geoquímico de Colombia (ANH, 2010), las relaciones % de Azufre vs. Gravedad API y % de Azufre vs. Tasa Ni/V, indican que los crudos del VIM son predominantemente livianos a condensados y bajos en relación Ni/V. La gravedad API varía entre 30.9° y 52.4°; el contenido de azufre es muy bajo, entre 0.01 y 0.1 y la concentración de parafinas relativamente alta, entre 70 y 80%, lo que es compatible con crudos originados desde facies orgánicas de ambiente continental (Rangel, 1999).

Indicadores moleculares de ambiente sedimentario, como la relación diasteranos/esteranos, la abundancia de C24 tetracíclicos y la tasa Oleanano/Hopano, señalan que la mayoría de los crudos fueron generados a partir de facies orgánicas depositadas en ambientes siliciclásticos proximales, relativamente disóxicos, con presencia de plantas superiores (Rangel *et al.* 2003).

3.2 CUENCA SINÚ – SAN JACINTO (SSJ)

3.2.1 Geología estructural. La cuenca Sinú-San Jacinto hace parte de las cuatro provincias tectónicas identificadas de este a oeste por Marín *et al.* (2010), las cuales corresponden con la Cuenca del Valle Inferior del Magdalena, Cinturón Plegado de San Jacinto, Cinturón Plegado del Sinú y Cuenca de Urabá.

El Cinturón Plegado de San Jacinto (CPSJ), se caracteriza por presentar una tectónica transpresiva, que genera una serie de fallas inversas de escama gruesa, con vergencia al oeste y movimiento de rumbo dextral, sobre las que se

desarrollan pliegues estrechos y alargados, localmente dispuestos en forma oblicua a las fallas. La geología del Cinturón Plegado del Sinú (CPS) está controlada por procesos estructurales y tectónicos no muy claros. En el área se desarrollan sinclinales amplios y anticlinales estrechos generalmente mostrando escalonamiento y relaciones de oblicuidad entre pliegues y fallas. (Alfaro and Holz, 2014).

Los cinturones Sinú-San Jacinto han sido interpretados como prismas de acreción que se caracterizan por presentar cabalgamientos imbricados, de bajo ángulo de empuje, relacionados con la subducción de la Placa Caribe bajo la Placa Suramericana (Alfaro and Holz, 2014).

3.2.2 Estratigrafía. *Formación Cansona.* Constituida por *chert* estratificado en capas delgadas, intercalado con limolitas silíceas con restos fosfatizados de vértebras y escamas de peces, se le asigna un ambiente batial profundo a pelágico (Guzmán *et al.* 1994) y data del Cretáceo tardío (Duque Caro, 1967).

Formación San Cayetano. Reconocida por Chenevart (1963) como la secuencia de arenitas conglomeráticas a ligeramente conglomeráticas, de tono gris, que aflora en los Montes de María. El contacto con la infrayacente Frm. Cansona es discordante (Guzmán *et al.* 2004) y se atribuye a un ambiente tectónicamente inestable, de corrientes torrentosas (GEOTEC, 1997). Su edad comprende el intervalo Paleoceno tardío-Eoceno temprano (Duque Caro, 1973).

Formación Maco. Secuencia de litoarenitas arcósicas gruesas a conglomeráticas, de color naranja amarillento, depositada en ambientes de abanicos deltaicos, que suprayace en contacto conforme a la Frm. San Cayetano (Guzmán *et al.* 2005). Data del Eoceno medio según Duque Caro (1968).

Formación Chengue. Constituida por calizas bioesparíticas algáceas y margas con laminación plano paralela, asociadas a ambientes marinos someros. Data del Eoceno medio (Duque Caro, 1975). Se correlaciona con la Frm. Candelaria del SPS (Véase FIGURA 4) (Niño, 2005).

Formación Toluviejo. Contiene calizas, color pardo amarillento, margas y areniscas calcáreas a calizas clásticas con abundante glauconita; se correlaciona con las Frms. Chengue, San Jacinto, Arroyo Piedra y Pendaes (Guzmán *et al.* 2005). Se asocia a un ambiente marino somero de aguas tranquilas y data del Eoceno tardío (Duque Caro, 1968).

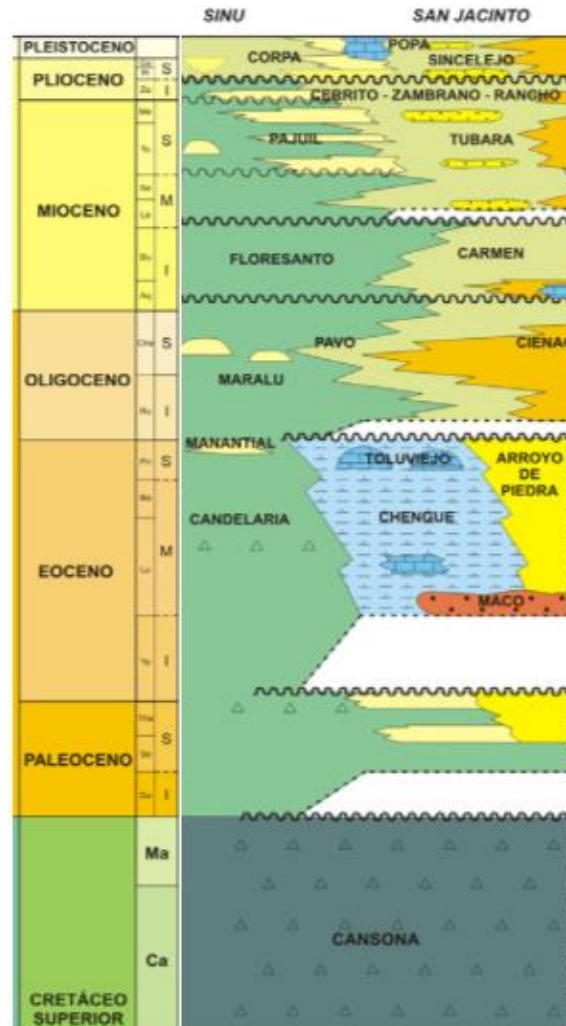
Formación Ciénaga de Oro. Alternancia de areniscas finas a conglomeráticas, limolitas, *shales* grisáceos calcáreos y *shales* carbosos; depositados en contacto disconforme con la infrayacente (Guzmán *et al.* 2004). Se atribuye a un ambiente transicional deltaico (Dueñas, 1986), data del Oligoceno (Duque Caro, 1973) y se correlaciona con la Frm. Maralú del CPS (Niño, 2005).

Formación El Carmen. Contiene arcillolitas de color gris, con abundantes venas de yeso y azufre; hacia la base posee areniscas líticas calcáreas y glauconíticas (Guzmán *et al.* 2005), el contacto con la infrayacente es inconforme y data del Mioceno temprano (Duque Caro *et al.* 1996). Se atribuye a un ambiente restringido relativamente anóxico (Clavijo y Barrera, 1999). Es correlacionable con la Frm. Floresanto del Cinturón Plegado del Sinú (Niño, 2005).

Formación Tubará. Alternancia de areniscas conglomeráticas y conglomerados, posee abundantes bioclastos, arcillolitas y areniscas grises; se atribuye a un ambiente marino somero (Guzmán *et al.* 2004). Data del Mioceno tardío-Plioceno temprano (Bordine, 1974) y se correlaciona con la Frm. Pajuil del Cinturón Plegado del Sinú (Niño, 2005).

Formación Sincelejo. Constituida por areniscas finas a conglomeráticas, dispuestas en capas cuneiformes con estratificación cruzada; el límite con la infrayacente es inconforme y se asocia a ríos trenzados (Guzmán *et al.* 2004). Data del Plioceno y se correlaciona con la Frm. Corpa del CPS (Niño, 2005).

Figura 4. Columna estratigráfica generalizada de la Cuenca Sinú-San Jacinto.



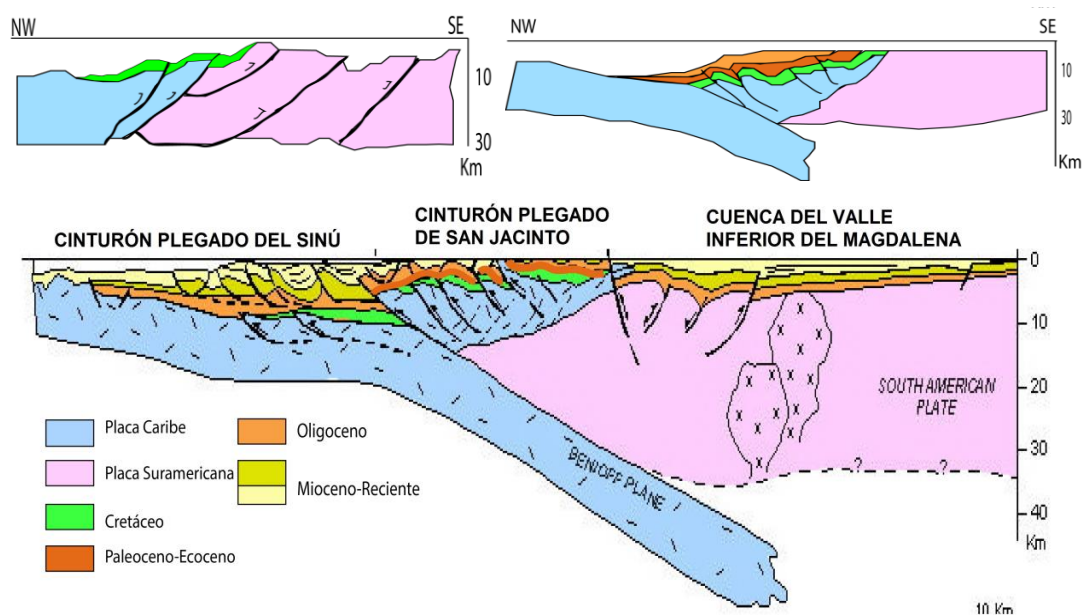
Fuente. Niño (2005).

3.2.3 Evolución. La formación del Cinturón Plegado de San Jacinto inició en el Campaniano-Maastrichtiano, cuando se dio la obducción de la corteza oceánica caribeña sobre la placa suramericana, intervalo de tiempo en donde los

sedimentos cretáceos que suprayacían la corteza alcanzaron profundidades menores (Flinch *et al.* 2000). Al llegar el Paleógeno la Placa Caribe comenzó a subducir bajo la Placa suramericana, promoviendo la conformación de la cuña acrecional y el desarrollo de esfuerzos y deformación (Véase FIGURA 5).

Por otra parte, el Cinturón Plegado del Sinú comenzó a surgir en el Eoceno Medio, cuando fuerzas compresivas incipientes deformaron los depósitos profundos iniciales. A partir del Oligoceno, la sedimentación pasó a ser más potente y al llegar el Mioceno Medio, fuertes eventos compresivos produjeron plegamientos, cabalgamientos y erosión; finalmente, hacia el Plioceno-Pleistoceno, se generó el diapirismo y esfuerzos transpresivos que produjeron fallas de rumbo, flores positivas y rotación de sinclinales (Caro y Rey, 2009).

Figura 5. Eventos que conformaron la Cuenca Sinú-San Jacinto.



Fuente. Flinch *et al.* (2003).

3.2.4 Geología del petróleo. *Pre-Cansona – Pre-Cansona (?)*: Según el modelo del subsuelo propuesto por ANH-Halliburton (2013), la existencia de sedimentos finos en la secuencia Pre-Cansona permite postular una roca fuente especulativa; se infiere que intervalos con alto contenido de materia orgánica pudieron haber expulsado hidrocarburos, que posteriormente se acumularon en los intervalos arenosos de la misma unidad.

Cansona – San Cayetano (.): Sistema petrolífero hipotético sugerido por Osorno y Rangel (2015) a partir de datos geoquímicos de TOC y *Rock-Eval* de la Frm. Cansona y análisis petrofísicos y litológicos de las rocas reservorio de la Frm. San Cayetano; según los autores, las manifestaciones de crudo en el Pozo San Sebastián, se atribuyen a este sistema.

Ciénaga de Oro – Ciénaga de Oro (.): Dentro de las familias de crudo identificadas en la cuenca se encuentra una familia cuyos crudos fueron generados a partir de materia orgánica depositada en ambientes deltaicos o marino-proximales; este tipo de materia orgánica se asocia con la presente en la Frm. Ciénaga de Oro. (Osorno and Rangel, 2015).

Ciénaga de Oro – Pajuil (.): Sánchez and Permanyer (2006) correlacionaron los crudos recuperados de la Frm. Pajuil con los extractos de la Frm. Ciénaga de Oro, pero no consiguieron una correlación positiva, sin embargo, demostraron que este crudo fue generado por una facies siliciclástica, con aporte de materia orgánica terrestre, depositada en ambientes marino-deltaicos del Cenozoico.

3.2.5 Geoquímica. Los crudos de la cuenca SSJ presentan altos valores de gravedad API (alrededor de 43°), alta proporción de saturados (70-80%) y abundantes cicloalcanos y aromáticos de bajo peso molecular (Niño *et al.* 2004). Es posible que los crudos de la Cuenca SSJ provengan de dos facies orgánicas distintas, una, constituida por materia orgánica terrestre, depositada en

sedimentos siliciclásticos de ambientes marinos marginales a deltaicos, y otra, constituida por materia orgánica marina depositada en ambientes pelágicos o de plataforma marina (Sánchez and Permanyer, 2006).

Así mismo, se han identificado dos familias de crudos, una, derivada desde rocas cretáceas, de ambiente marino anóxico (posiblemente Frm. Cansona), y otra, derivada desde rocas cenozoicas, depositadas en ambientes deltaicos proximales (Posiblemente Frm. Ciénaga de Oro) (Osorno and Rangel, 2015).

Por otra parte, muy pocos de los crudos acumulados en la cuenca están biodegradados; sin embargo, en rezumaderos se encuentran gravedades API de 10°. También, se han reportado mezclas, en donde crudos livianos han alcanzado acumulaciones biodegradadas preexistentes (Osorno and Rangel, 2015).

4. MARCO CONCEPTUAL

4.1 BIOMARCADORES

Los biomarcadores o fósiles geoquímicos son moléculas orgánicas presentes en crudos petrolíferos, rocas y sedimentos; están relacionados a precursores orgánicos originados desde la transformación química y geológica de biomoléculas de organismos depositados durante procesos de sedimentación (Osuji and Antia, 2005). Los biomarcadores se consideran indicadores moleculares que permiten reconocer el origen, grado de madurez y la migración de crudos petrolíferos, así como también, permiten caracterizar el paleoambiente en que se depositó la roca generadora

4.1.1 Biomarcadores en la fracción saturada.

- *Alcanos normales (n-alcanos)*. Los alcanos normales son hidrocarburos saturados acíclicos, cuya cadena es una sucesión de átomos de carbono, unidos por enlaces simples sin ramificaciones. Se utilizan como biomarcadores debido a su abundancia y *facilidad* de detección por cromatografía de gases (GC). Estos biomarcadores se originan desde plantas superiores y organismos pelágicos y bentónicos, como fitoplancton y bacterias (Peters *et al.* 2005).
- *Isoprenoides*. Los isoprenoides comprenden los alcanos ramificados formados de combinaciones producto de la unión de unidades de isoprenos C₅, el pristano, fitano, escualano y el lycopano hacen parte de este grupo (Philp *et al.* 1989).
- *Esteranos*. Los esteranos son hidrocarburos cíclicos saturados, cuyos precursores son derivados de esteroides presentes en organismos eucariotas

(Seifert and Moldowan. 1986). Contienen diversos subgrupos, como los esteranos regulares y diasteranos.

- *Terpanos*. Están constituidos por varias unidades de isoprenos y se dividen en familias según el número unidades (hemiterpanos C₅, monoterpanos C₁₀, sesquiterpanos C₁₅, diterpanos C₂₀, triterpanos C₃₀, etc).

Dentro de triterpanos acíclicos, se encuentran el escualano y botriococano, dentro de los triterpanos tetracíclicos, el estigmastano (C₂₉), ergostano (C₂₈), colestano (C₂₇) y los poliprenoides tetracíclicos (TPP); y dentro de los triterpanos pentacíclicos los hopanos, el 28,30-bisnorhopano, 5,28,30-trisnorhopano, el gammacerano y el oleanano. Sus respectivos precursores están asociados con los constituyentes principales de la membrana celular de organismos procariotas (Peters *et al.* 2005).

4.1.2 Biomarcadores en la fracción aromática.

- *Esteroides monoaromáticos y triarómáticos*.

Hidrocarburos aromáticos que poseen uno y tres anillos, respectivamente. Los esteroides monoaromáticos se originan desde esteroides, mientras que los esteroides triarómáticos, se originan por aromatización y pérdida de un grupo metilo (-CH₃) desde esteroides monoaromáticos, usualmente, a medida que aumenta la madurez térmica (Peters *et al.* 2005). Los esteroides monoaromáticos C₂₇, C₂₈ y C₂₉, y los esteroides triarómáticos C₂₆, C₂₇ y C₂₈ son los más aplicados en el análisis de crudos.

- *Metilnaftalenos y Metilfenantrenos*.

Hidrocarburos aromáticos constituidos por dos anillos bencénicos fusionados, asociados con grupos metilo, posiblemente originados a partir de terpenoides (Peters *et al.* 2005). En el grupo de los metilnaftalenos, se analizan, usualmente,

dimetil, trimetil y tetrametilnaftaleno; dentro del grupo de los metilfenantrenos, metil, dimetil y tetrametilfenantreno.

- *Benzotiofenos.*

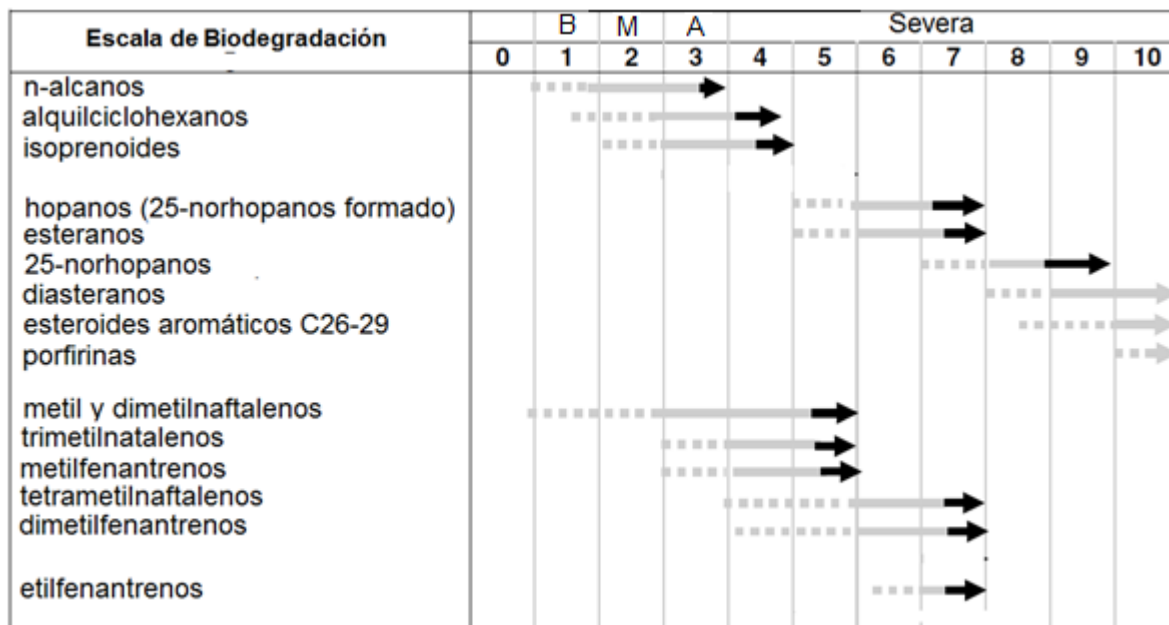
Compuestos aromáticos que incluyen anillos de tiofeno y benceno en su estructura molecular, son heterocíclicos y relativamente estables. Generalmente, en el análisis de biomarcadores se reconocen el benzotiofeno y el dibenzotiofeno (Peters *et al.* 2005).

4.2 INDICADORES DE BIODEGRADACIÓN

La biodegradación modifica la composición de los crudos y se estima, según los grupos moleculares removidos o empobrecidos; por ejemplo, con la remoción de *n*-alcanos, isoprenoides, hopanos, esteranos, diasteranos, esteroides aromáticos, entre otros (Peters *et al.* 2005).

Distintos indicadores moleculares permiten inferir el nivel de biodegradación; usualmente, la pérdida parcial de *n*-alcanos en el rango C₈-C₁₂ indica estados de biodegradación tempranos, así como su remoción total es un indicativo de alta biodegradación. La pérdida total de terpanos indica biodegradación severa, al igual que la remoción parcial de esteranos y diasteranos; los compuestos aromáticos permanecen inalterados en casi todos los crudos severamente biodegradados y, por tanto, su remoción indica el grado de biodegradación más severo (Peters *et al.* 2005). Según el comportamiento y alteración de las familias de compuestos, los crudos son clasificados en niveles de 1 a 10, en donde niveles iguales que 1, se asocian a baja biodegradación; niveles iguales que 2, a moderada biodegradación; niveles iguales que 3, a alta biodegradación; y niveles mayores que 4, a biodegradación severa (Wenger *et al.* 2002) (Véase FIGURA 6).

Figura 6. Niveles de biodegradación según Wenger *et al.* (2002). Línea punteada: Alteración incipiente. Línea continua: Remoción parcial. Línea en negra: Totalmente removidos.



4.3 INDICADORES DE AMBIENTE DEPOSICIONAL

El estudio de biomarcadores de ambiente deposicional, parte de la “composición hereditaria” que una roca generadora trasmite a un crudo, la cual se relaciona con organismos o plantas que hacen parte de un ambiente deposicional específico (Aquino Neto, 1984).

Según Mello *et al.* (1988), la diferenciación de paleoambientes tiene en cuenta el Índice de Diasteranos, 18 α (H)-oleanano, 4-metil-esterano y gammacerano; las tasas de Pr/Pf, esteranos C₂₇/C₂₉, $\alpha\beta$ hopanos C₃₄/C₃₅, y Ts/Tm; así como también, la concentración, C₃₀ $\alpha\beta$ -hopano, esteranos C₂₇ y porfirinas. Muy bajas relaciones pristano/fitano y altas concentraciones gammacerano se asocian con ambientes hipersalinos; altas concentraciones de 18 α (H)-oleanano sugieren ambientes deltaicos, al igual que altas tasas de homohopanos C₃₅/C₃₄ indican

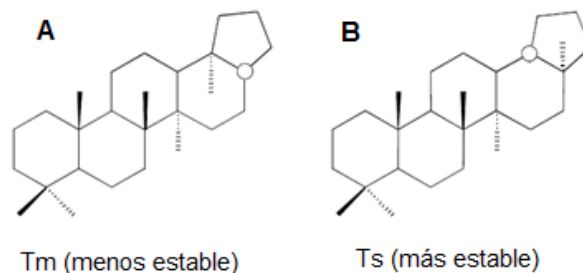
ambientes marinos altamente anóxicos (Mello *et al.* 1988). Bajas tasas de esteranos regulares C_{29}/C_{27} y valores bajos de la tasa hopano/esteroano indican baja influencia o contribución de materia orgánica terrestre; mientras que, altas concentraciones de terpanos tetracíclicos C_{19} , C_{20} y C_{21} , junto con bajas tasas de C_{29}/C_{30} hopanos, se interpretan como indicadores de gran influencia terrestre (Alizadeh *et al.* 2015).

4.4 INDICADORES DE MADUREZ

Al incrementar la madurez térmica, se producen reacciones de craqueo, estereoisomerización y aromatización, en donde los compuestos menos estables son reemplazados por compuestos de mayor estabilidad (Véase FIGURA 7). Los principales indicadores de madurez térmica están incluidos en el grupo de los terpanos, esteranos, esteroides aromáticos, hopanoides aromáticos y porfirinas (Peters *et al.* 2005).

En el grupo de los terpanos, parámetros como la isomerización de homohopanos $22S/(22S + 22R)$, las tasas moretanos/hopanos y $Ts/(Ts+Tm)$, permiten inferir el grado de madurez térmica de la roca fuente; al igual que las isomerizaciones $20S/(20S + 20R)$ y $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$, y la tasa diasteranos/esteranos en el grupo de los esteranos (Peters *et al.*, 2005). En el grupo de los esteroides aromáticos, la relación $TA/(MA+TA)$ indica la conversión de esteroides C29-monoaromáticos a C28-triaromáticos y es evidencia de madurez térmica; al igual que las proporciones de 1, 2, 3 y 9-MF y los Índices MPI-1 y MPR, en los fenantrenos; y el MDR, en los metildibenzotiofenos (Peters *et al.* 2005; Seifert and Moldowan, 1978; Kaneko and Takeda, 1995; Budzinsky *et al.* 1995; Cassani *et al.* 1988; Radke, 1988).

Figura 7. Estructuras de A) 17 α -22, 29, 30-trisnorhopano (Tm) y B) 18 α -22, 29, 30-Trisnorneohopano (Ts).



Tm (menos estable)

Ts (más estable)

Fuente. Peters *et al.* 2005

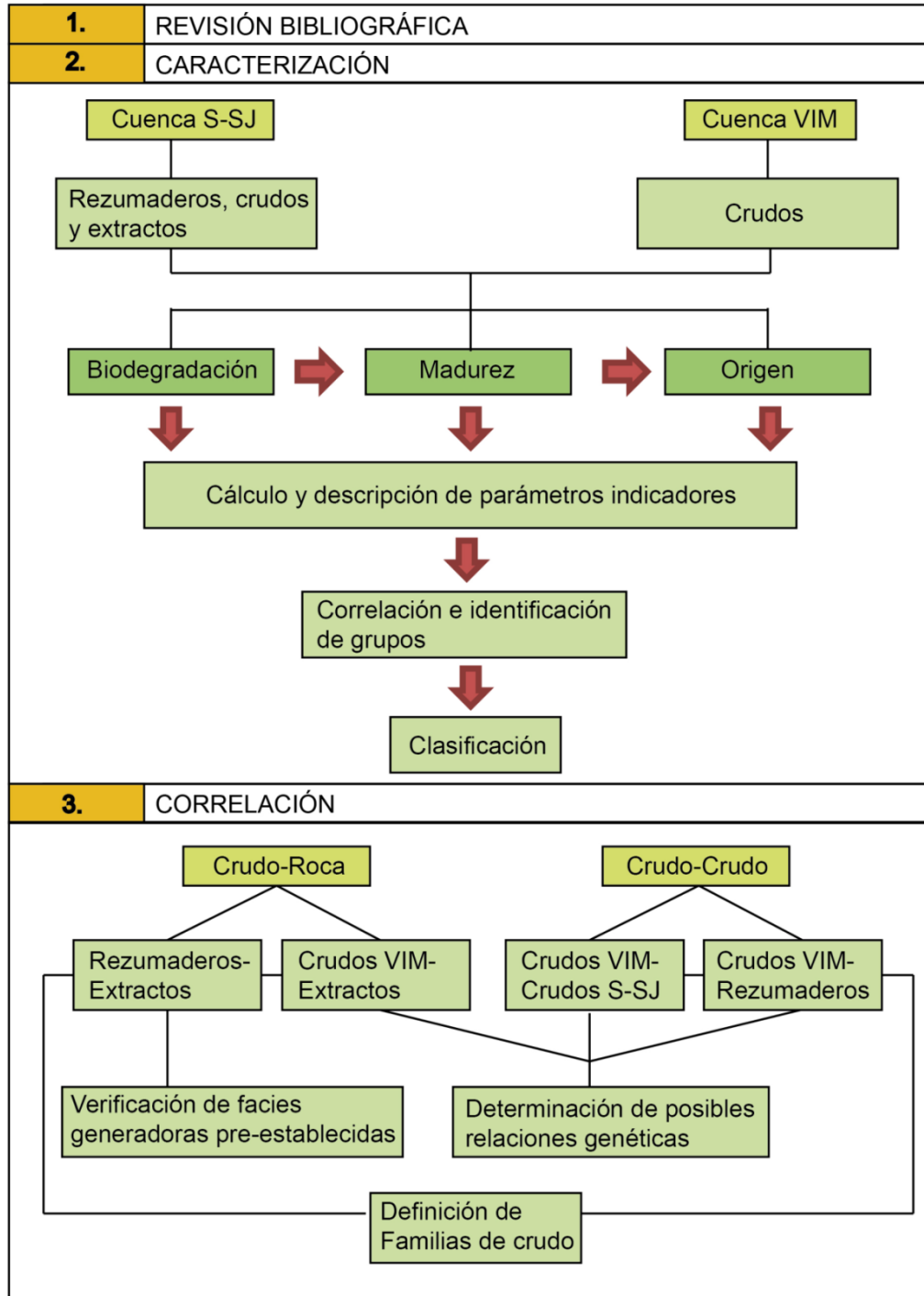
4.5 CORRELACIONES CRUDO-CRUDO y CRUDO-ROCA

En las correlaciones, las tasas de biomarcadores son los parámetros más utilizados, debido a que son bastante resistentes a procesos de biodegradación y madurez térmica y, al mismo tiempo, permiten distinguir crudos generados de distintas facies. Generalmente, las correlaciones requieren comparar y analizar cantidades significativas de datos geoquímicos, por lo que es necesaria la aplicación de análisis estadísticos multivariados, como los Análisis de Agrupamiento Jerárquico (CAJ) y de Componentes Principales (PCA).

Las principales aplicaciones de estas correlaciones son la determinación de grupos de crudos, cuando se comparan según madurez o biodegradación; y la identificación de familias de crudos, cuando se comparan parámetros de origen (Chen *et al.* 2014). La determinación de familias se considera la aplicación más importante, ya que permite identificar crudos que se encuentran genéticamente relacionados (Magoon and Dow, 1994). Usualmente, la determinación de familias se realiza a partir de correlaciones crudo-crudo; sin embargo, al realizar una correlación crudo-roca exitosa, también se corrobora la existencia de una única familia. Aunque, cabe resaltar que la aplicación más común de la correlación crudo-roca está relacionada con la asociación directa de un crudo con su respectiva roca generadora.

5. METODOLOGÍA

Figura 8. Metodología



6. DENOMINACIÓN DE LAS MUESTRAS SUMINISTRADAS

Tabla 1. Muestras suministradas por ECOPETROL – ICP.

		ID-ICP	CÓD	NOMBRE
CUENCA SINÚ-SAN JACINTO	REZUMADEROS	2008200097	SRC	El Cerrito
		2008200090	SRCD	El Castillo Damasco
		2008200086	SRG	Cerro el gas
		2008200088	SRCG	Cruz del Guayabo
		2008200256	SRPU	Purgatorio
		2008200098	SRS	El Salvador
		2008200172	SRVS	El Volcán San Sebastián
		2008200119	SRL	La Lucha
		2008200121	SRP	La Pancha
		2008200132	SRR	La Risa
		2008200141	SRM	Macayepo
		2008200243	SRFR	Finca El Rubí
		2008200231	SRCI	Cieneguita
		2008200245	SRT	El Tesoro
		2008200254	SRGU	Guaimaro
CUENCA SINÚ-SAN JACINTO	EXTRACTOS	2010200386	SEC-1	Cantera El Purgatorio (Frm. Cansona)
		2010200377	SEC-2	Cantera El Purgatorio (Frm. Cansona)
		2010200360	SEC-3	Cantera El Clan (Frm. Cansona)
		2010200351	SEC-4	Cantera Chalán Arroyo-Columbita (Frm. Cansona)
		2010200406	SEC-5	Cantera San Carlos (Frm. Cansona)
		2010200396	SEC-6	Cantera San Carlos (Frm. Cansona)
		2010200389	SEC-7	Cantera El Purgatorio (Frm. Cansona)
		2014200265	SEC-8	Cerro Mula (Frm. Cansona)
		2014200393	SECO	Cantera Gallo Crudo (Frm. Ciénaga de Oro)
		2014200278	SES	Afloramiento 3022 (Frm. San Cayetano)
VIM	CRUDOS	2008200215	SCF1	Pozo Florisanto-1
		2008200217	SCF6	Pozo Florisanto-6
		2008200016	SCPW	Pozo Perdicez West
		2014200148	VCB	Pozo Boquete-11
		2014200146	VCC4	Pozo Cicuco-4
		2014200145	VCC18	Pozo Cicuco-18
		2014200147	VCC32	Pozo Cicuco-32

7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1 CUENCA SINÚ-SAN JACINTO

7.1.1 Rezumaderos.

7.1.1.1 Biodegradación

- Análisis de la fracción saturada
 - Degradación en esteranos y diasteranos.

Análisis de epímeros S y R. Para determinar la alteración en esteranos se utilizó la relación $20S/(20S+20R)$. Esta relación se aplica usualmente para la evaluación de la madurez, pero es un parámetro útil para estimar la biodegradación, siempre y cuando sus valores sobrepasen el intervalo de equilibrio (0,52-0,55), indicando predominio del epímero S sobre el R, por ser R el más susceptible a biodegradación (Peters *et al.* 2005). Por lo tanto, los rezumaderos cuyas relaciones excedieron el intervalo de equilibrio se consideraron rezumaderos con esteranos incipientemente alterados (Véase TABLA 2).

El segundo paso para evaluar la alteración en esteranos, fue verificar el cumplimiento de la secuencia de biodegradación propuesta por Seifert *et al.* (1984), la cual asume el orden de susceptibilidad de los esteranos como $27\alpha\alpha\alpha > 28\alpha\alpha\alpha > 29\alpha\alpha\alpha > 27\alpha\beta\beta \sim 28\alpha\beta\beta > 29\alpha\beta\beta$. Para verificar el cumplimiento de esta secuencia, se analizaron las relaciones entre los epímeros S y R, asegurándose de que R estuviese empobrecido en el isómero menos resistente y predominara en el más resistente.

Los resultados demostraron que los rezumaderos SRC, SRG, SRCG y SRM cumplen con la secuencia de degradación, ya que evidencian un empobrecimiento del epímero R en los esteranos C27-C28 $\alpha\alpha\alpha$ y un predominio del mismo en el esteroano más C29 $\alpha\beta\beta$ (Véase FIGURA 8). El cumplimiento de esta secuencia se

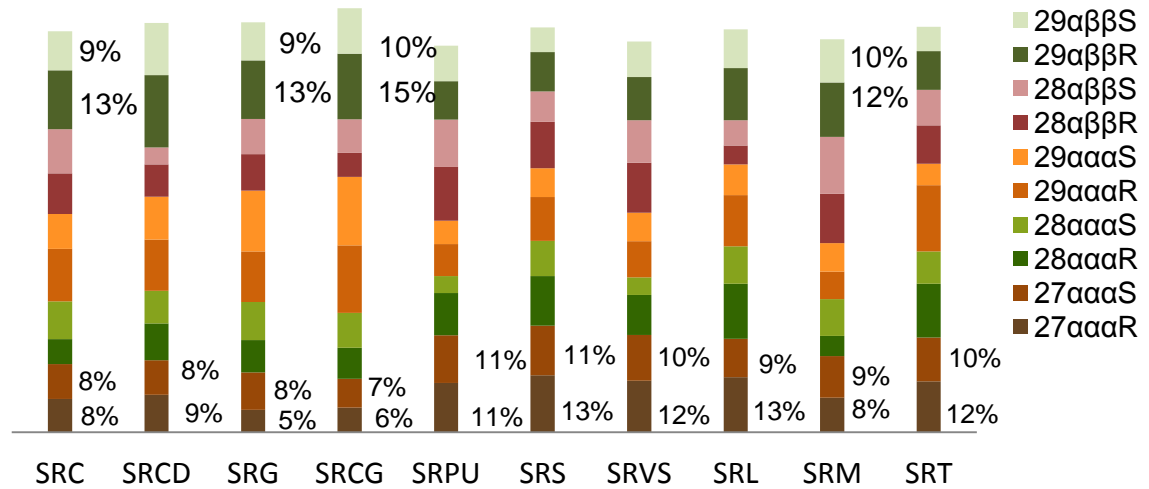
asume como una evidencia de biodegradación (Seifert *et al.* 1984), por lo que los rezumaderos nombrados inicialmente, se reconocen como rezumaderos con esteranos incipientemente alterados, lo que concuerda con los resultados de las relaciones 20S/(20S+20R), resaltados en la Tabla 2.

Por otra parte, Peters *et al.* (2005) afirmaron que en los diasteranos la biodegradación selectiva inicia con la alteración del C27 β α S, seguido del C27 β α R; así que para analizar la magnitud de la alteración de esta familia, se determinó si el diasterano C27 β α poseía un empobrecimiento del epímero 20S con respecto al 20R, utilizando la relación D27 β α S/D27 β α R. Tal relación demostró que en ningún rezumadero los diasteranos se encuentran alterados, pues en todos los casos se obtuvieron valores mayores que 1, a excepción de SRGU, en donde los diasteranos se encuentran totalmente removidos (Véase TABLA 2), fenómeno que puede estar relacionado con niveles de biodegradación muy severos o con niveles altos de madurez térmica (Peters *et al.* 2005).

Tabla 2. Relaciones 20S/(20S+20R) y D27 β α S/D27 β α R. En negrita se muestran los rezumaderos con esteranos incipientemente alterados.

Rez	Esteranos 20S/(20S+20R)					Diasteranos
	C27 $\alpha\alpha\alpha$	C28 $\alpha\alpha\alpha$	C28 $\alpha\beta\beta$	C29 $\alpha\alpha\alpha$	C29 $\alpha\beta\beta$	D27 $\beta\alpha$ S/R
SRC	0,51	0,60	0,52	0,40	0,40	1,67
SRCD	0,48	0,47	0,35	0,45	0,42	1,64
SRG	0,62	0,54	0,50	0,55	0,40	1,30
SRCG	0,54	0,53	0,58	0,50	0,41	1,50
SRPU	0,49	0,29	0,47	0,42	0,48	1,69
SRS	0,47	0,42	0,40	0,40	0,38	1,57
SRVS	0,47	0,30	0,46	0,44	0,45	1,79
SRL	0,41	0,41	0,57	0,38	0,43	1,47
SRP	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,37
SRR	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,72
SRM	0,55	0,64	0,54	0,51	0,44	2,11
SRFR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,49
SRCI	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,41
SRT	0,46	0,38	0,48	0,24	0,38	1,59
SRGU	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Figura 9. Proporciones de epímeros en esteranos $\alpha\alpha\alpha$ y $\alpha\beta\beta$.



Al analizar los valores de la tasa $20S/(20S+20R)$ se encontraron similitudes o patrones, que permitieron agrupar los rezumaderos en tres categorías: Rezumaderos con esteranos no biodegradados, rezumaderos con esteranos levemente biodegradados y rezumaderos con esteranos altamente biodegradados.

Los rezumaderos SRCD, SRS, SRPU, SRVS y SRT fueron clasificados como rezumaderos con esteranos no biodegradados, debido a que arrojaron valores de $20S/(20S+20R)$ menores que 0.55 (Véase FIGURA 10.A). SRC, SRCG, SRG, SRM y SRL mostraron tener esteranos con tasas $20S/(20S+20R)$ por encima de 0.55, lo que sugiere alteración incipiente, por lo que fueron clasificados como rezumaderos con esteranos levemente biodegradados (Véase FIGURA 10.B).

Por otra parte, los rezumaderos SRR, SRP, SRCI, SRFR y SRGU fueron considerados como rezumaderos con esteranos altamente biodegradados, debido a la remoción total de los epímeros R y S (Véase FIGURA 10.C); sin embargo, esta consideración es tentativa, pues, dicha remoción también puede ser consecuencia de alta degradación térmica (Peters *et al.* 2005). Las anteriores

observaciones son perceptibles en los fragmentogramas del ion m/z 217 (Véase FIGURA 11).

Figura 10. Comportamiento de las tasas $20S/(20S+20R)$ en rezumaderos con esteranos no, levemente y altamente biodegradados.

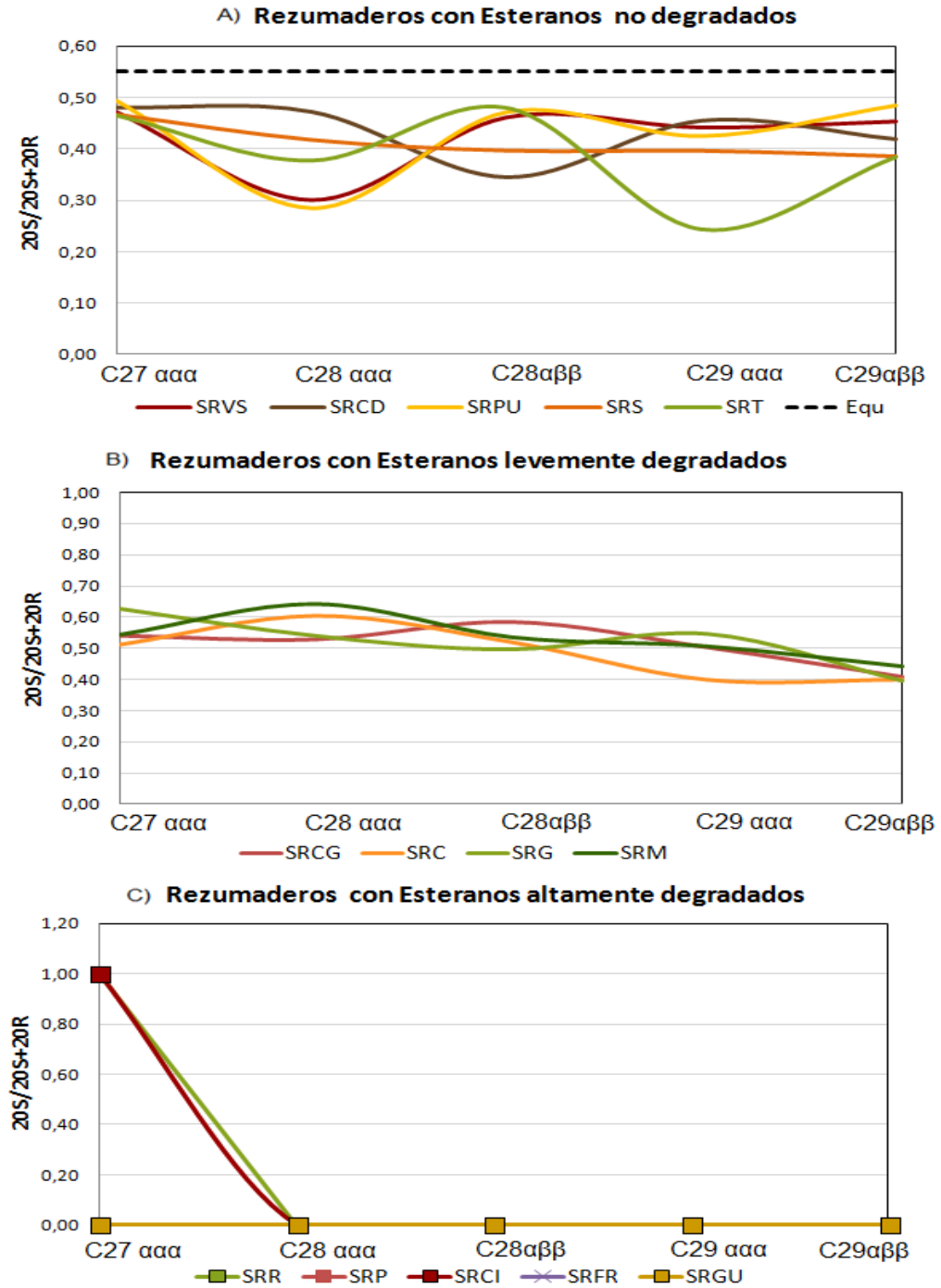
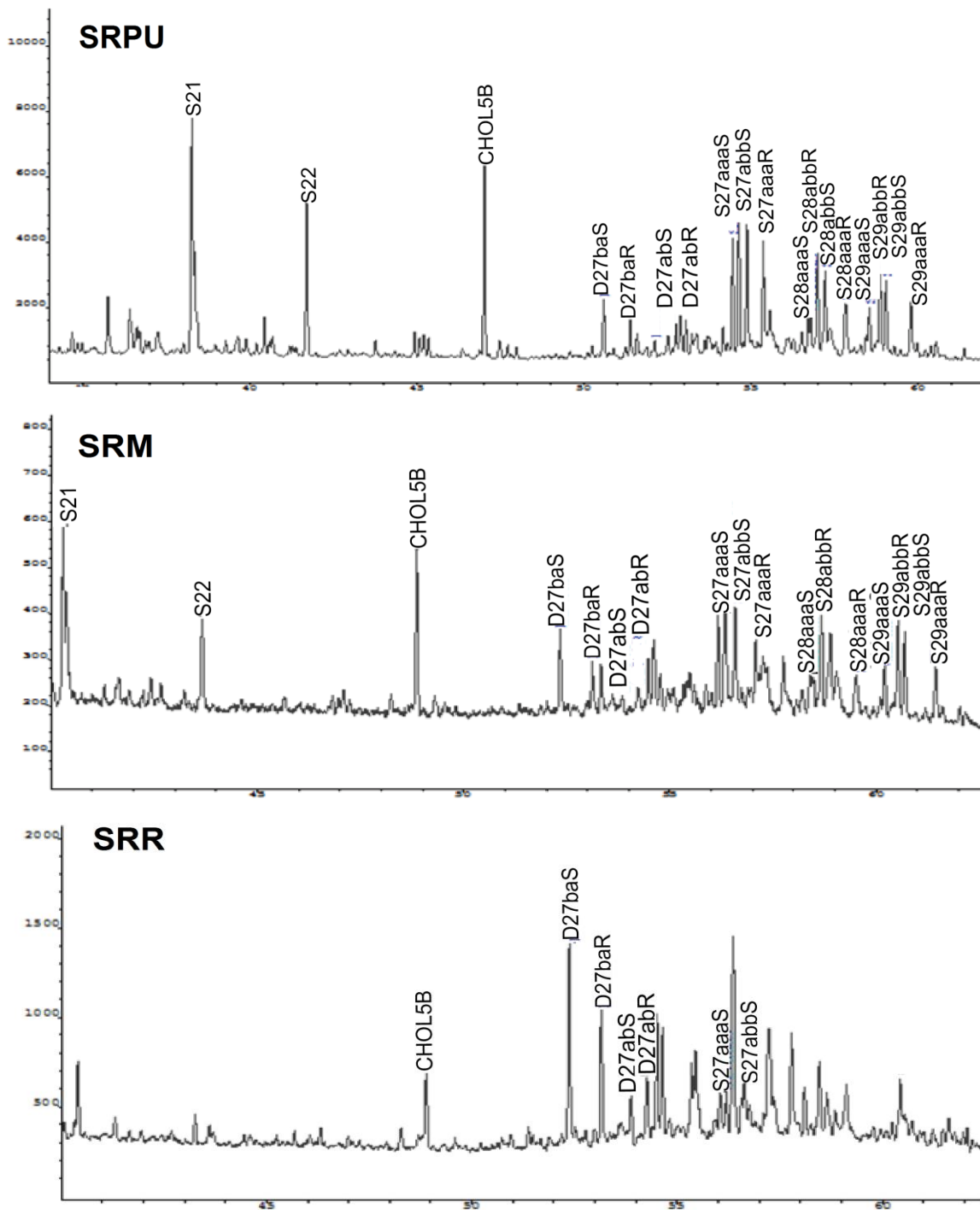


Figura 11. Fragmentogramas del ion m/z 217, que muestran de arriba hacia abajo el incremento de la biodegradación en esteranos. SRPU: sin degradación SRM: esteranos levemente degradados, SRR: esteranos altamente degradados.



Análisis de abundancias y proporciones de compuestos.

Como un análisis adicional se evaluó la proporción entre los compuestos indicadores de biodegradación, teniendo en cuenta que la degradación también puede verse reflejada en la abundancia de los compuestos, que arrojan proporciones bajas en el compuesto más susceptible y altas en el compuesto menos susceptible (Asif *et al.* 2009). En este caso, las abundancias de los esteranos C27 $\alpha\alpha\alpha$ S, C28 $\alpha\alpha\alpha$ S y C29 $\alpha\alpha\alpha$ S fueron comparadas, a partir del cálculo de proporciones relativas y de su respectiva representación en un diagrama triangular. Los resultados obtenidos permitieron identificar dos grupos de rezumaderos, cuya diferenciación se basó en las proporciones del esteroano C27 $\alpha\alpha\alpha$ S.

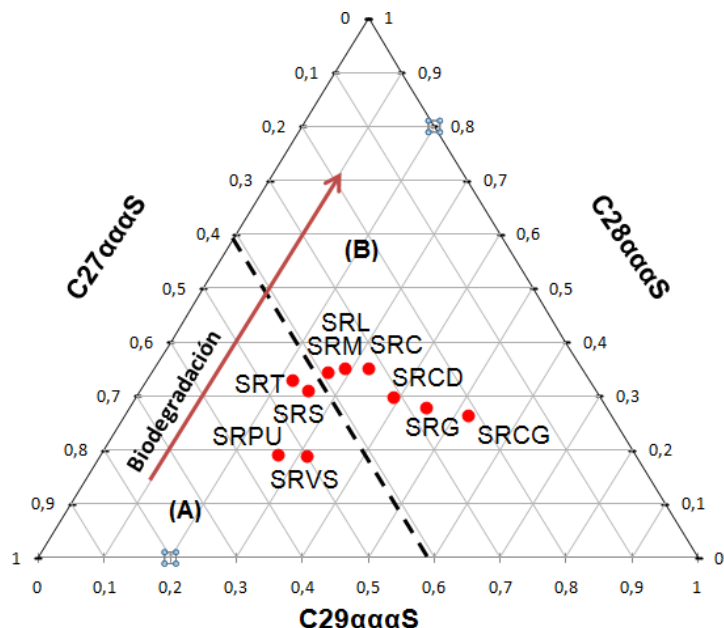
El Grupo A, se reconoció como el grupo de rezumaderos con esteranos menos biodegradados (Véase FIGURA 12), debido a que presentó mayores proporciones del esteroano C27 $\alpha\alpha\alpha$ S. Dentro de este grupo se incluyeron los rezumaderos SRPU, SRVS, SRS y SRT, lo que concuerda con los resultados obtenidos a partir del análisis de epímeros, en el cual dichos rezumaderos fueron catalogados como rezumaderos con esteranos no biodegradados (Véase FIGURA 10.A).

Los rezumaderos pertenecientes al Grupo B (SRM, SRL, SRC, SRG, SRCG y SRCD), se asumieron como rezumaderos con esteranos mucho más biodegradados, debido a sus proporciones relativamente bajas de C27 $\alpha\alpha\alpha$ S (Véase FIGURA 12). La diferenciación de este grupo coincide con los resultados arrojados por las tasas 20S/20R+20S, donde estos rezumaderos también demostraron tener los esteranos más degradados que los rezumaderos SRPU, SRVS y SRS (Véase FIGURA 10.A).

Lo anterior demuestra que la biodegradación en los esteranos influyó, tanto en el comportamiento de la tasa de epimerización 20S/20R+20S, como en las proporciones o abundancias de los compuestos. Estos dos parámetros parecen

estar relacionados, pues, los rezumaderos demostraron tener altas proporciones del epímero C27 $\alpha\alpha\alpha$ S y tasas 20S/20+20R por debajo del intervalo de equilibrio (0.52-0.55), y bajas proporciones de C27 $\alpha\alpha\alpha$ S y tasas 20S/20+20R mayores que 0.55.

Figura 12. Diagrama ternario que muestra las proporciones de los esteranos $\alpha\alpha\alpha$ S. Grupo A: rezumaderos con menor biodegradación en esteranos, Grupo B: rezumaderos con mayor biodegradación en esteranos.



- Degradación en hopanos.

Análisis de epímeros S y R. El análisis de la degradación de los hopanos, se enfocó en el estudio de los homohopanos, por ser estos los más susceptibles a biodegradación (Muñoz *et al.* 1997). De este modo, la relación 22S/(22S+22R) fue el parámetro empleado para identificar alteración incipiente, asumiendo que el predominio del epímero S sobre el R, con una tasa S/R que sobrepasa el intervalo de equilibrio (0,57-0,62), es consecuencia de biodegradación (Peters *et al.* 2005, Lopez *et al.* 2015). Los resultados obtenidos indicaron que los rezumaderos SRG, SRCG, SRPU, SRCI y SRT contienen los homohopanos intactos, mientras que los

demás rezumaderos, los poseen significativamente degradados, especialmente C35 y C34 (Véase TABLA 3).

Tabla 3. Relaciones de epímeros S y R en homohopanos C31-35.

Homohopanos (22S/22S+22R)					
Rez	H31	H32	H33	H34	H35
SRC	0,54	0,62	0,62	0,59	1,00
SRCD	0,58	0,62	0,60	0,61	0,00
SRG	0,57	0,59	0,60	0,61	0,62
SRCG	0,57	0,59	0,61	0,61	0,63
SRPU	0,58	0,59	0,56	0,57	0,61
SRS	0,60	0,60	0,61	0,60	0,00
SRVS	0,57	0,59	0,59	0,77	0,60
SRL	0,59	0,61	0,78	0,63	0,00
SRP	0,63	0,63	0,00	0,00	0,00
SRR	0,57	0,62	0,62	0,60	0,83
SRM	0,62	0,69	0,58	1,00	0,00
SRFR	0,57	0,56	0,59	0,59	0,00
SRCI	0,60	0,57	0,59	0,59	0,60
SRT	0,55	0,59	0,61	0,57	0,59
SRGU	0,48	0,47	0,83	0,00	0,00

Seguidamente se evaluaron las similitudes en el comportamiento de la tasa $22S/(22S+22R)$, en los compuestos C31-C35, desde las cuales se diferenciaron tres categorías: Rezumaderos con homohopanos no biodegradados, levemente y altamente biodegradados. La categoría de rezumaderos no degradados, mostró tasas $22S/(22S+22R)$ por debajo de 0,62, y dentro de ella se incluyeron los rezumaderos SRPU, SRT, SRC, SRG, y SRCG (Véase FIGURA 13.A).

Como rezumaderos con homohopanos levemente degradados se reconocieron aquellos que poseían tasas $22S/(22S+22R)$ mayores que 0,62, en uno o varios homohopanos; incluyéndose también, los rezumaderos con tasas iguales que 0, asociadas a la pérdida del epímero S. Esta categoría incluyó a SRCD, SRS, SRFR, SRL, SRM, SRR, SRC y SRVS. La mayoría de estos rezumaderos mostraron los homohopanos C31-C33 bien preservados, mientras que los C34 y C35 muy alterados, a excepción de SRM y SRL, que poseen degradados los homohopanos C32 y C33, respectivamente (Véase FIGURA 13.B).

En SRP y SRGU se removieron los epímeros R y S, y se obtuvieron tasas $22S/(22S+22R)$ mayores que 0.62; por lo que fueron catalogados como rezumaderos con homohopanos altamente degradados (Véase FIGURA 13.C). Las anteriores observaciones son claramente representadas por los fragmentogramas del ion m/z 191 (Véase FIGURA 14).

Figura 13. Comportamiento de las relaciones $22S/(22S+22R)$ en rezumaderos con homohopanos no, levemente y altamente biodegradados.

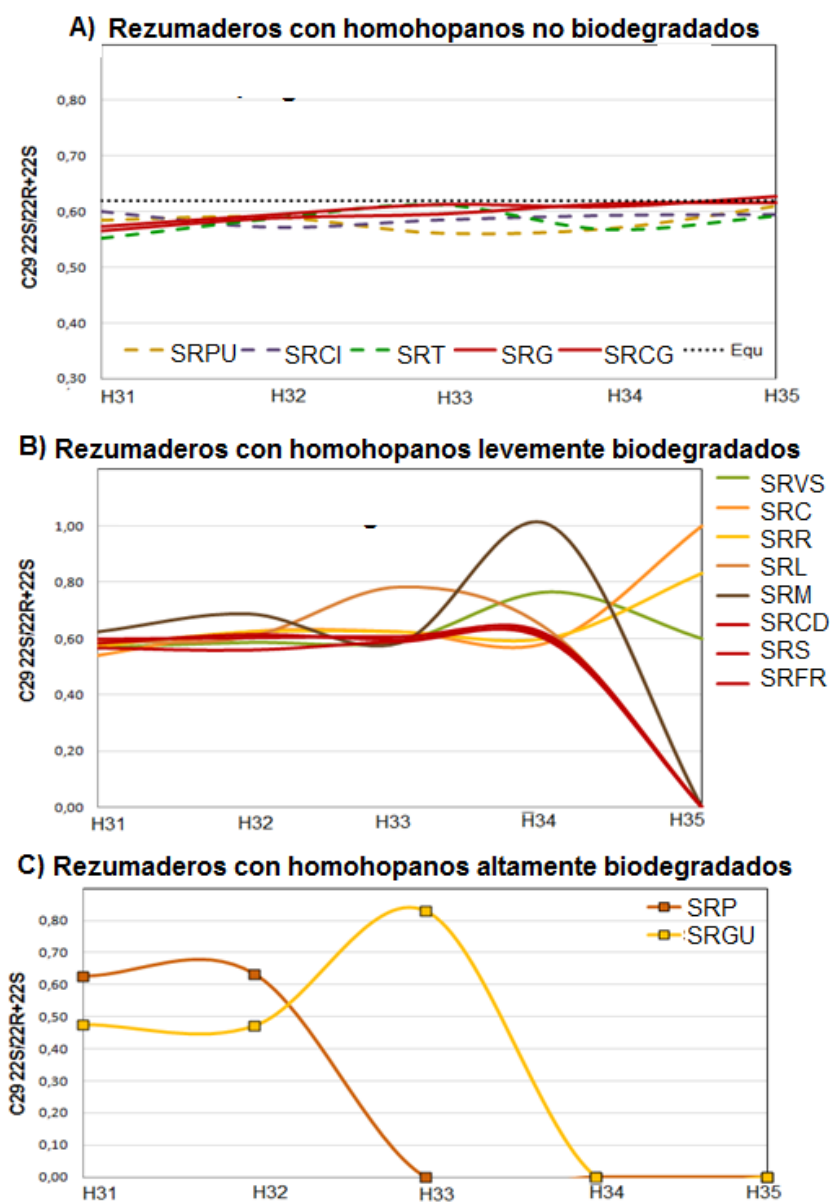
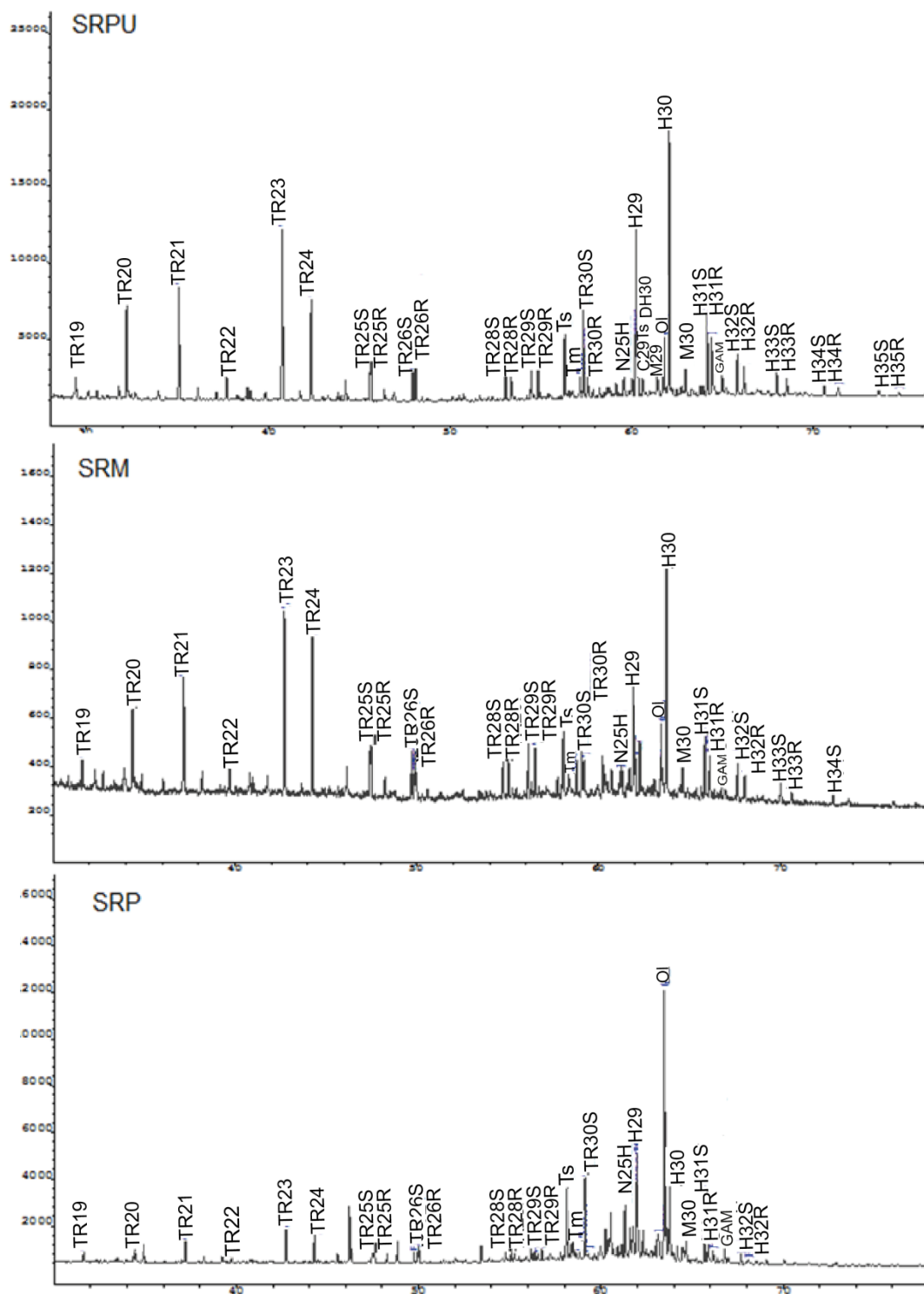


Figura 14. Fragmentogramas del ion m/z 191, que muestran de arriba hacia abajo el incremento de la biodegradación en homohopanos.



Análisis de abundancias y proporciones de compuestos

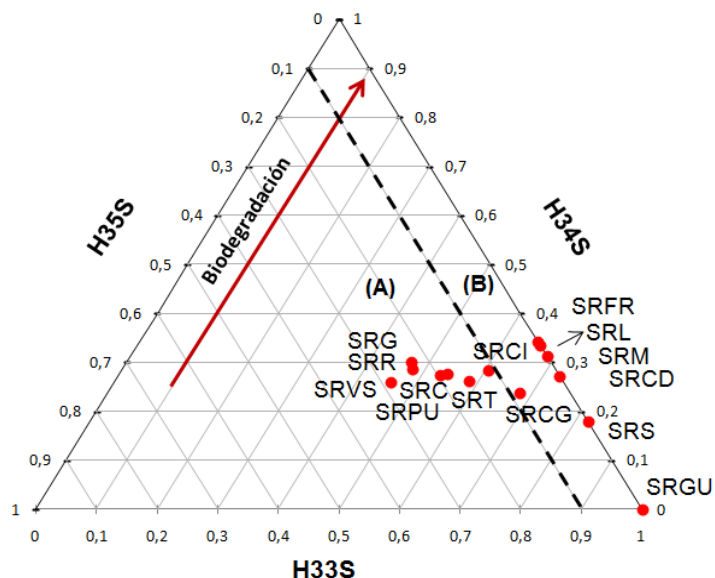
En este análisis se tuvieron en cuenta las abundancias de los homohopanos C33S, C34S y C35S, las cuales se representaron en un diagrama triangular a partir de proporciones relativas, asumiendo que la magnitud de la biodegradación aumenta a medida que la proporción de C35S disminuye. De este modo se identificaron dos grupos, el Grupo A, constituido por los rezumaderos con homohopanos menos degradados, que presentan las mayores proporciones de C35S, y el Grupo B, que posee rezumaderos con homohopanos muchos más degradados, en donde el C35S está significativamente empobrecido o se ha removido (Véase FIGURA 15).

Dentro del Grupo A, se incluyeron los rezumaderos SRPU, SRG, SRVS, SRR, SRC, SRCI y SRT. Al comparar este grupo, con los resultados obtenidos a partir del análisis de epímeros, se pudo observar que los rezumaderos que arrojaron tasas $22S/(22S+22R)$ por debajo del intervalo de equilibrio, justamente demostraron tener las mayores proporciones de C35S; y que a medida que los rezumaderos aumentan su tasa $22S/(22S+22R)$, reducen sus proporciones de este compuesto (Véase TABLA 4). Esto indica, posiblemente, que los fenómenos de biodegradación influyen simultáneamente en la relación entre los epímeros y en la abundancia de los compuestos más susceptibles. Dentro del Grupo B, se incluyeron los rezumaderos SRS, SRCD, SRM, SRL, SRCG y SRFR,

Tabla 4. Valores de la tasa $22S/(22S+22R)$ y proporciones del homohopano C35, en los rezumaderos SRVS, SRR y SRC, que muestran una relación inversa. El orden según la magnitud de la biodegradación es $SRVS < SRR < SRC$.

Rezumadero	$22S/(22S+22R)$	% Homohopano C35S
SRVS	0,60	28%
SRR	0,83	23%
SRC	1	18%

Figura 15. Proporciones de los homohopanos C33-C35S. Grupo A: rezumaderos con menor degradación, Grupo B: rezumaderos con mayor degradación.



- Degradación en terpanos tricíclicos

La estimación de la biodegradación en terpanos tricíclicos, es bastante controversial, debido a que estos se consideran mucho más susceptibles a degradación térmica que a biodegradación, pues, son reconocidos por conservarse intactos en crudos extremadamente biodegradados, y por degradarse en crudos maduros (Stojanovic *et al.* 2001, Connan, 1984). Sin embargo, en este estudio, se realizó tanto el análisis de epímeros, como el análisis de proporciones y abundancias de compuestos, con el fin de descartar o corroborar la presencia de biodegradación.

Análisis de epímeros S y R. Los terpanos tricíclicos C28, C29 y C30 son considerados como los que mejor evidencian la presencia de biodegradación, a medida que el epímero R es empobrecido con respecto a S (Peters, 2000). Autores como Peters *et al.* (2005), afirman que, generalmente, los compuestos con menor número de carbonos tienden a ser más afectados por la biodegradación, lo que sugiere la secuencia de susceptibilidad C28>C29>C30.

Teniendo en cuenta esto, la evaluación de la alteración en los terpanos tricíclicos se basó en las relaciones TT28R/TT28S, TT29R/TT29S y TT30R/TT30S; las cuales demostraron que, en todos los rezumaderos, el terpano más afectado fue el C30; a excepción del rezumadero SRG, que arrojó tasas R/S mayores que uno en C28-C30 (Véase TABLA 5).

El hecho de que el terpano C30 sea el terpano con mayor degradación de epímeros, se considera inusual; ya que, los compuestos menos susceptibles, tienden a ser también, los compuestos con menor degradación de epímeros; lo que lleva a pensar, que probablemente, el enriquecimiento del epímeros S, no es consecuencia de biodegradación, sino de un incremento en la degradación térmica. Con base en esto se asumió que las tasas analizadas están influenciadas por la madurez, es decir, que reflejan fenómenos de degradación térmica, más no de biodegradación

Lo anterior se confirmó, al observar que los rezumaderos que demostraron tener mayor degradación térmica, según las tasas TT23/T24 y TT23/T21, justamente, son los rezumaderos con mayor remoción de terpanos tricíclicos C28-30 (FIGURA 24); así como también, que el rezumadero SRG, que demostró ser uno de los rezumaderos con menor degradación térmica, según las tasas $T_s/(T_s+T_m)$, C29Ts/H29+C29Ts, TT23/T24 y TT23/T21, justamente, es el único rezumadero que arrojó tasas R/S C28-C30 mayores que 1 (Véanse TABLA 9, Figura 24 y TABLA 5, continuación).

Tabla 5. Relaciones de epímeros S y R en terpanos tricíclicos C28-C30.

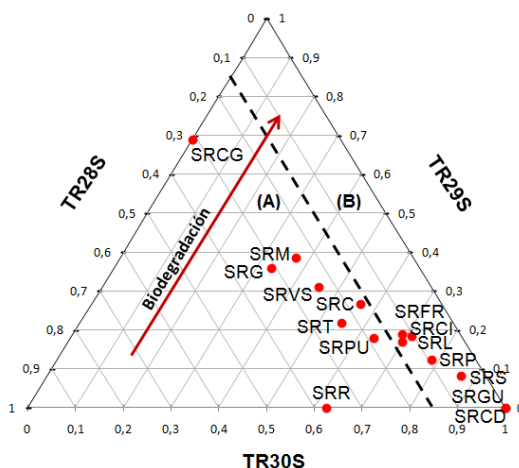
	TT28R/TT28S	TT29R/TT29S	TT30R/TT30S
SRC	1,01	0,92	0,23
SRCD	0,00	0,00	0,09
SRG	1,00	1,09	1,34
SRCG	0,90	0,64	0,00
SRPU	0,95	1,14	0,24
SRS	1,17	0,41	0,00
SRVS	0,94	0,98	0,40

	TT28R/TT28S	TT29R/TT29S	TT30R/TT30S
SRL	1,11	0,54	0,09
SRP	0,95	0,56	0,12
SRR	0,98	0,00	0,06
SRM	1,07	0,70	0,56
SRFR	0,97	1,10	0,24
SRCI	0,60	0,90	0,22
SRT	1,01	1,10	0,32
SRGU	0,00	0,00	0,49

Análisis de abundancia y proporciones de compuestos.

En este análisis se compararon las proporciones relativas de los terpanos tricíclicos C28S, C29S y C30S, utilizando un diagrama ternario, en el cual se identificaron dos grupos. El Grupo A, constituido por los rezumaderos SRG, SRM, SRVS, SRC y SRPU, caracterizado por contener las mayores proporciones de C28S; y el Grupo B, constituido por los rezumaderos SRR, SRP, SRS y SRCD, y diferenciado por tener proporciones de C28S mucho más bajas (Véase FIGURA 16).

Figura 16. Proporciones de terpanos tricíclicos C28S, C29S y C30S de los rezumaderos analizados.

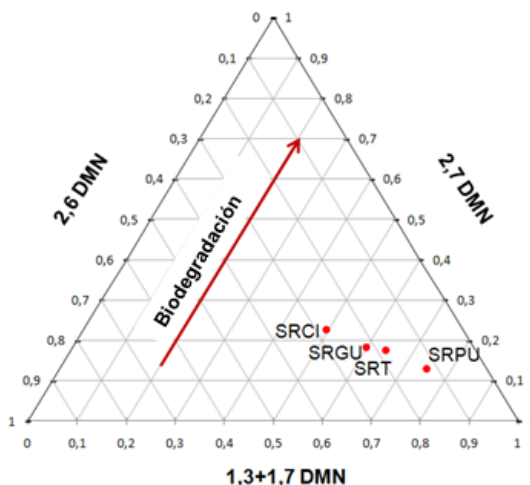


- Análisis de la fracción aromática La evaluación de la biodegradación según la fracción aromática, se basó en el análisis de abundancia y proporciones de compuestos, teniendo en cuenta que el empobrecimiento de los compuestos más

susceptibles, con respecto a los menos susceptibles, es evidencia de biodegradación (Connan *et al.* 1992, Asif *et al.* 2009, Zhao and Machel, 2011). Se evaluaron los naftalenos, debido a que son considerados los compuestos más vulnerables, y los esteroides triaromáticos, debido a que son considerados los más resistentes, según la secuencia de biodegradación preferencial (Connan *et al.* 1992).

- Degradación de naftalenos. La alteración en dimetilnaftalenos fue analizada con base en las proporciones de 2,6 DMN, 2,7 DMN y 1,3+1,7-DMN, aplicando el orden de susceptibilidad $2,6 > 2,7 > 1,3+1,7$ -DMN, que sugiere alteración incipiente cuando existe un empobrecimiento de 2,6-DMN con respecto a 1,3+1,7-DMN (Fisher *et al.* 1998). Los resultados obtenidos demostraron que los rezumaderos SRGU, SRT y SRCI poseen mayores proporciones de 2,6-DMN, que el rezumadero SRPU (Véase FIGURA 17); por lo que los DMN de SRPU pueden estar incipientemente alterados.

Figura 17. Diagrama ternario de las proporciones de dimetilnaftalenos.



La evaluación de la alteración en trimetilnaftalenos se llevó a cabo a partir del análisis de proporciones entre 1,3,7 TMN, 1,3,6 TMN y 1,2,4-TMN, aplicando el orden de susceptibilidad $1,3,7 > 1,3,6 > 1,2,4$ (Fisher *et al.* 1998). Los rezumaderos

SRT, SRGU y SRPU, que demostraron tener mayores proporciones de 1,3,7-TMN, se consideraron menos alterados que SRCI y SRFR, los cuales se asumieron como rezumaderos con alteración incipiente (FIGURA 18). Estas diferencias son perceptibles en los fragmentogramas del ion m/z 170 (Véase FIGURA 19).

Figura 18. Diagrama ternario que representa las proporciones de trimetilnaftalenos.

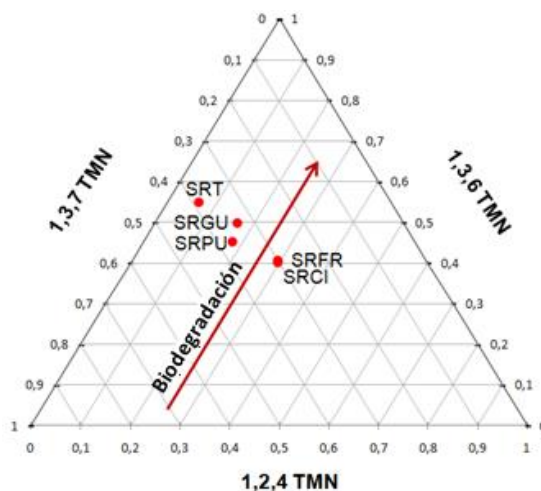
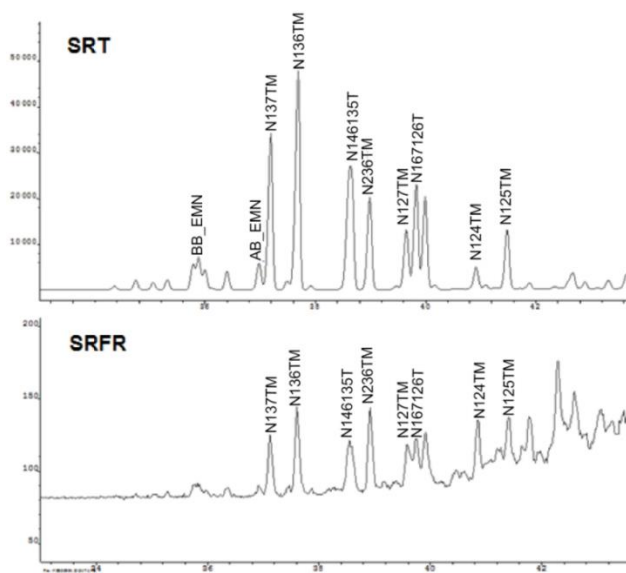
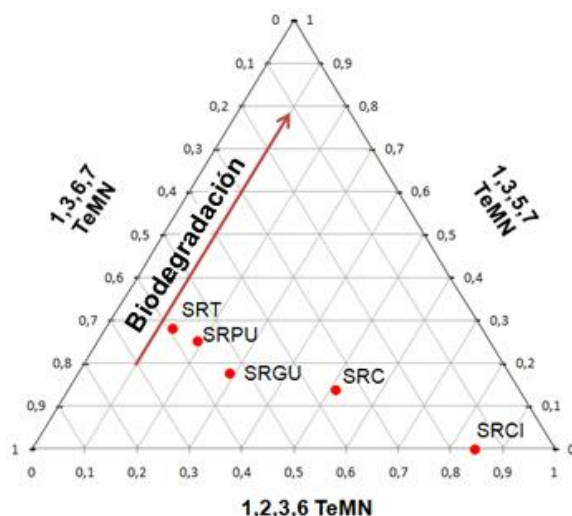


Figura 19. Fragmentogramas del ion m/z 170 que muestra de arriba hacia abajo el incremento de la degradación en trimetilnaftalenos.



En los tetrametilnaftalenos se compararon las proporciones de 1,3,6,7, 1,3,5,7 y 1,2,3,6-TeMN, teniendo en cuenta el orden de susceptibilidad $1,3,6,7 > 1,3,5,7 > 1,2,3,6$ (Fisher *et al.* 1998). De esta forma, los rezumaderos SRPU, SRGU y SRT, que demostraron tener mayores proporciones de 1,3,6,7-TeMN, se consideraron con alteración nula, mientras que, SRC y SRCI, que contienen 1,3,6,7-TeMN en menores proporciones, se consideraron rezumaderos con tetrametilnaftalenos incipientemente alterados (Véase FIGURA 20).

Figura 20. Diagrama ternario que representa las proporciones relativas de tetrametilnaftalenos.



- Degradación de esteroides triaromáticos. Usualmente la evaluación de la biodegradación en esteroides triaromáticos tiene en cuenta los epímeros de los compuestos C26, C27 y C28 (Peters *et al.* 2005), sin embargo, en este trabajo solo se analizaron los epímeros C27R, C28R y C28S debido a que los epímeros C27S y C26R fueron detectados como C27S+C26R, fenómeno que se presenta muy a menudo por co-elución (Wu *et al.* 2013).

Con el fin de determinar la alteración incipiente, se compararon las proporciones de C27R y C28R; considerando a C27R como el compuesto más débil (Peters *et*

al. 2005). Dichas proporciones indicaron que los esteroides triaromáticos de los rezumaderos están posiblemente inalterados, pues, C27R no se mostró significativamente empobrecido con respecto a C28R. Por otro lado, se analizaron los epímeros S y R del esteroide triaromático C28, a partir de la relación R/S, teniendo en cuenta que el epímero 20R es preferencialmente biodegradado con respecto al 20S (Wardroper *et al.* 1984). Los resultados obtenidos oscilaron entre 0,87 y 1,22, lo que indicó muy baja a nula alteración (Véase TABLA 6).

Tabla 6. Proporciones de epímeros C28R y C28S, y valores de la tasa C28R/S.

Rez	%C27R	%C28R	C28 R/S
SRC	59%	41%	1,22
SRPU	56%	44%	1,19
SRFR	51%	49%	0,88
SRCI	48%	52%	0,93
SRT	53%	47%	0,90
SRGU	54%	46%	0,87

- Nivel de biodegradación. Con base en los anteriores análisis realizados se determinó el nivel de biodegradación según Wenger *et al.* (2002), utilizando las siguientes tres categorías para diferenciar las magnitudes de alteración en una familia de compuestos: (1) Alteración incipiente, (2) Remoción parcial, (3) Remoción total. Wenger *et al.* (2002) asumen que la menor alteración se evidencia cuando la familia de compuestos tiene una alteración incipiente, y que a medida que la familia es parcialmente removida o eliminada, la alteración aumenta; de esta forma compara tales magnitudes de alteración entre diferentes familias, asignando el mayor nivel de biodegradación a los casos que posean la familia más resistente con mayor magnitud de alteración.

A partir del análisis de la fracción saturada, se estableció la magnitud de la alteración de los esteranos, diasteranos y hopanos, y se percibió que en la mayoría de rezumaderos, los hopanos fueron los más afectados por biodegradación. Así mismo, a partir del análisis de la fracción aromática, se

identificó la magnitud de la alteración de los dimetil, trimetil, tetrametilnaftalenos y esteroides triaromáticos, y se observó que los dimetil y trimetilnaftalenos, fueron los más afectados.

La diferenciación de las magnitudes de alteración de los compuestos evaluados, permitió determinar el nivel de biodegradación, el cual demostró que los rezumaderos poseen diferencias significativas en cuanto a la extensión de su biodegradación.

Los rezumaderos SRPU y SRT, fueron los que arrojaron menor grado de biodegradación, debido a que, únicamente, demostraron alteración incipiente en los dimetilnaftalenos; a estos los superaron los rezumaderos SRG, SRCG y SRVS, con un grado 5, debido a la alteración incipiente en los esteranos y hopanos; así como los rezumaderos SRC, SRCD, SRS, SRL y SRM, con un grado igual que 6, debido a la remoción parcial de los hopanos. Finalmente, los rezumaderos que demostraron tener mayor grado de biodegradación fueron SRP, SRR, SRFR, SRCI y SRGU, siendo los cuatro primeros grado 7, debido a que demostraron remoción total de los esteranos, y el último, grado 9, por la remoción parcial de los diasteranos; sin embargo, cabe resaltar que el nivel de biodegradación de estos rezumaderos es tentativo, pues, la remoción de esteranos y diasteranos, también puede ser consecuencia de altos niveles de degradación térmica (Peters *et al.* 2005) (Véase TABLA 7)

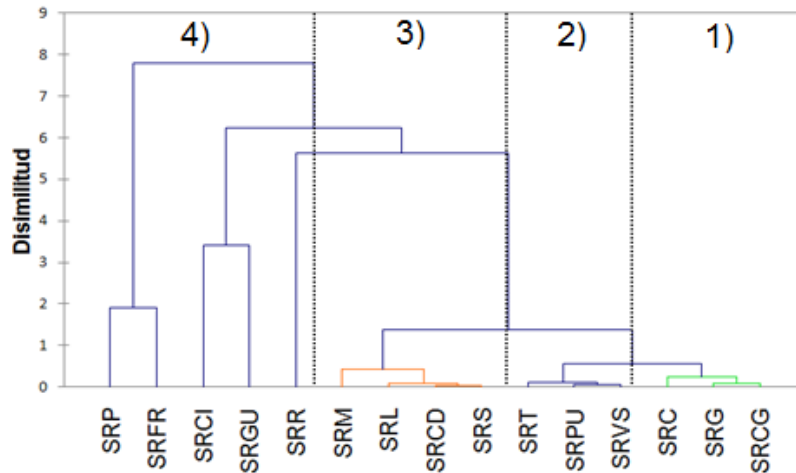
Tabla 7. Nivel de biodegradación según magnitudes de alteración de Wenger *et al.* (2002). √: inalterado, D: alteración incipiente, A: Remoción parcial X: Remoción total, Nd: Sin determinar.

Rez	n-alcan	Isop	Ester	Homoh	Diast	DM-Naftalen	TM-Naftalen	TeM-naftalen	ETA	Grado de Biod.
SRC	x	x	D	A	√	x	x	D	√	6
SRCD	x	x	√	A	√	Nd	Nd	Nd	Nd	6
SRG	x	x	D	√	√	Nd	Nd	Nd	Nd	5
SRCG	x	x	D	√	√	Nd	Nd	Nd	Nd	5
SRPU	√	√	√	√	√	D	√	√	√	1
SRS	x	x	√	A	√	Nd	Nd	Nd	Nd	6
SRVS	x	x	√	D	√	Nd	Nd	Nd	Nd	5
SRL	x	x	D	A	√	Nd	Nd	Nd	Nd	6
SRP	x	x	x	A	√	Nd	Nd	Nd	Nd	7 ?
SRR	x	x	x	D	√	Nd	Nd	Nd	Nd	7 ?
SRM	x	x	D	A	√	Nd	Nd	Nd	Nd	6
SRFR	x	x	x	A	√	A	D	x	√	7 ?
SRCI	x	x	x	√	√	√	D	A	√	7 ?
SRT	√	√	√	√	√	√	√	√	√	1
SRGU	x	x	x	A	x	√	√	√	√	9 ?

- Correlación y clasificación. Se realizó una correlación que agrupó los rezumaderos, dependiendo de qué tan similares eran las magnitudes de biodegradación en las diferentes familias de compuestos. Dicha correlación se llevó a cabo a partir del Análisis de Agrupamiento Jerárquico (CAJ), en el cual se introdujeron todos los parámetros indicadores de biodegradación analizados en la fracción saturada. Los parámetros aplicados en la evaluación de la fracción aromática, no se tuvieron en cuenta, debido a que solo pudieron ser evaluados en seis rezumaderos. Como variables adicionales se introdujeron las tasas S21/S22, debido a que son consideradas altamente útiles en la correlación de crudos extremadamente biodegradados; la interpretación de dicha tasa S21/S22 se basó en que S22 es más débil que S21, por lo que valores relativamente altos se asociaron a mayor biodegradación.

Con base en los resultados arrojados por el CAJ, se diferenciaron cuatro grupos de rezumaderos, los cuales sugieren, posiblemente, cuatro tendencias o categorías de biodegradación. Dentro del Grupo 1, se incluyeron los rezumaderos SRC, SRG y SRCG; en el Grupo 2, SRT, SRPU y SRVS; en el Grupo 3, SRM, SRL, SRCD y SRS; y finalmente, en el Grupo 4, los rezumaderos SRGU, SRCI, SRP, SRFR y SRP (Véase FIGURA 21).

Figura 21. Diagrama de Agrupamiento Jerárquico, que muestra las respectivas correlaciones entre rezumaderos según parámetros de biodegradación.



Los rezumaderos SRT, SRPU y SRVS se clasificaron como rezumaderos con leve biodegradación, y fueron correlacionados porque poseen bajas magnitudes de biodegradación, en la mayoría de parámetros evaluados. Los rezumaderos SRC, SRG y SRCG, se catalogaron como rezumaderos con alta biodegradación, y se correlacionaron por su alta degradación de los esteranos; y los rezumaderos SRM, SRL, SRCD y SRS, se clasificaron como rezumaderos con muy alta biodegradación, y se correlacionaron debido a la degradación y remoción de sus homohopanos (Véase TABLA 8).

Los rezumaderos SRP, SRFR, SRGU, SRCI y SRR se clasificaron como rezumaderos con extrema biodegradación, y se correlacionaron porque

demonstraron estar altamente degradados en la mayoría de parámetros analizados; a pesar de que este grupo no arrojó una correlación precisa, los rezumaderos SRP y SRFr demostraron una leve relación, probablemente, porque ambos tienen, tanto altamente degradados los homohopanos, como removidos los esteranos.

Tabla 8. Clasificación final de los rezumaderos según su biodegradación.

Rez.	Nivel de Biodegradación	Biodegradación
SRPU	1	Leve
SRT	1	
SRVS	5	
SRG	5	Alta
SRCG	5	
SRC	6	
SRM	6	Muy alta
SRL	6	
SRCD	6	
SRS	6	
SRR	7?	Extrema
SRP	7?	
SRFR	7?	
SRCI	7?	
SRGU	9?	
	Wenger <i>et al.</i> (2002)	Análisis de Agrupamiento Jerárquico

7.1.1.2 Madurez térmica

- Análisis de la fracción saturada En la evaluación de la madurez térmica a partir de la fracción saturada se analizaron los homohopanos, esteranos y terpanos tricíclicos, teniendo en cuenta que el alcance de la ventana de generación de crudo y el incremento de la madurez, se ven reflejados tanto en las tasas de isomerización, como en el enriquecimiento de compuestos cuya estabilidad térmica es mucho mayor.

Degradación térmica según esteranos y homohopanos.

Se analizó la serie de los homohopanos utilizando la tasa de isomerización $C_{32}22S/(22S+22R)$, la cual indica el alcance de la etapa de generación temprana, cuando se encuentra en el intervalo de equilibrio 0.57-0.62, (Schoell *et al.* 1983, Peters *et al.* 2005). Para la aplicación de esta tasa se asumió que el incremento de

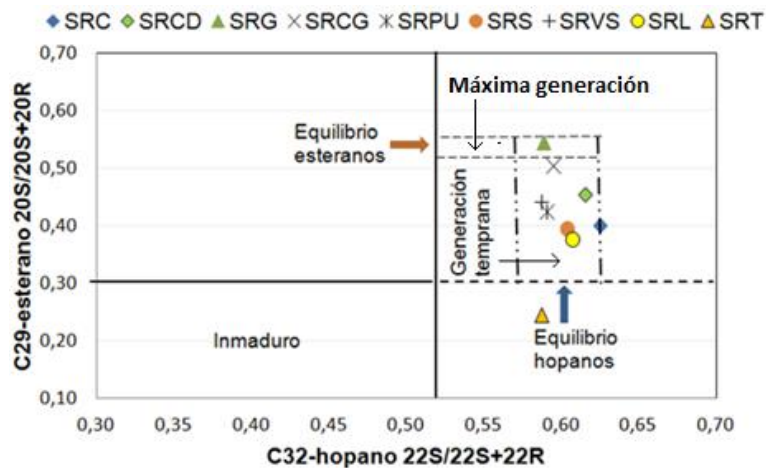
la madurez en la roca provoca que los hopanos precursores, producidos biológicamente, pasen gradualmente, de tener una configuración 22R a tener una mezcla de diastereoisómeros 22R y 22S (Seifert and Moldowan, 1986).

El análisis de los esteranos, se realizó a partir de las tasas de isomerización C29 $20S/(20S+20R)$ y $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, que son aplicadas, especialmente, para diferenciar crudos que alcanzaron el nivel de máxima de generación (Peters *et al.* 2005). Al aplicar estos parámetros, se tuvo presente que la tasa C29 $20S/(20S+20R)$ alcanza el intervalo de equilibrio 0,52-0,55 cuando se encuentra en el pico de generación; al igual que la tasa C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ cuando alcanza el intervalo de equilibrio 0,67-0,71 (Seifert and Moldowan, 1986).

Con base en los resultados arrojados por las tasas C29 $20S/(20S+20R)$ y C32 $22S/(22S+22R)$ se realizó un diagrama de dispersión, desde el cual se pudo observar que todos los rezumaderos se encuentran dentro del intervalo de equilibrio de los hopanos, y que a excepción de SRG, ninguno se encuentra dentro del intervalo de equilibrio de los esteranos (Véase FIGURA 22); esto indica probablemente que todos los rezumaderos alcanzaron la etapa de generación temprana ($R_o \sim 0,5$ según Schoell *et al.* 1983; 0,6-0,7 según Tissot and Welte, 1984), menos el rezumadero SRG, que parece haber sido generado en la etapa de máxima generación ($R_o \sim 0,9-1$ según Waples, 1980).

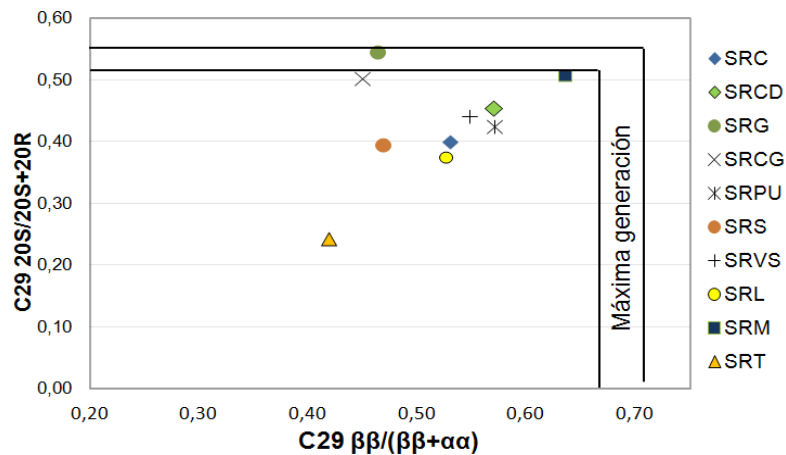
El rezumadero SRM, no se tuvo en cuenta, debido a que su tasa de isomerización en el homohopano C32, excedió el intervalo de equilibrio, al igual que los rezumaderos SRR, SRP, SRFR, SRCI y SRPU, cuyas tasas de isomerización en el esteroano C29 son iguales que 0 (Véanse Tablas 2 y 3).

Figura 22. Madurez térmica según las tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C32 22S/(22S+22R).



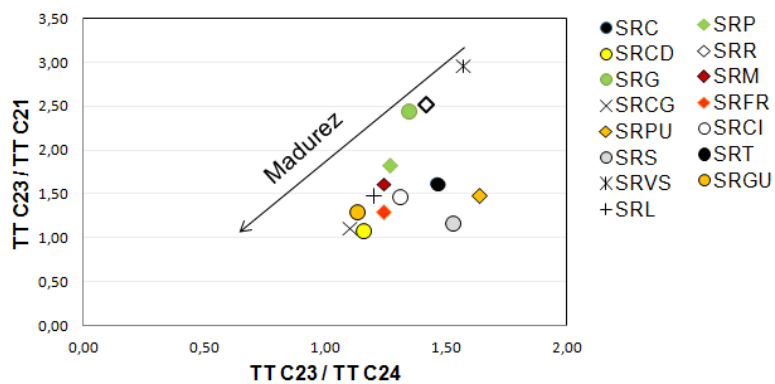
Por otra parte, la tasa de isomerización C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ también sugirió que los rezumaderos no alcanzaron el pico de la ventana de generación, pues, los valores arrojados son menores que el intervalo de equilibrio (Véase FIGURA 23). Así mismo, a partir del diagrama de dispersión de las tasas C29 20S/(20S+20R) y C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, se observó que los rezumaderos SRPU, SRVS y SRCD, pueden poseer un nivel de madurez similar, en especial SRPU y SRVS, que también tienen tasas C32 22S/(22S+22R) similares.

Figura 23. Madurez térmica según las tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ en esteranos.



Degradación térmica según terpanos. Por otra parte, la madurez según la evaluación de los terpanos tricíclicos se estimó aplicando las tasas C23/C21 y C23/C24, cuyo decrecimiento es causado por la generación preferencial de los terpanos tricíclicos C21 y C24 (Ekweozor and Strausz, 1983, Cassani, 1985). Relacionar dichas tasas permite diferenciar las magnitudes de degradación de un conjunto de crudos, asumiendo que una correlación lineal indica un enriquecimiento proporcional de C21 y C24, y por consiguiente un incremento progresivo en la degradación térmica (Cassani, 1998). Por lo tanto, dichas tasas fueron representadas en un diagrama de dispersión, que mostró una tendencia lineal y sugirió que los rezumaderos SRVS, SRR y SRG tienen una degradación térmica mucho menor que los rezumaderos SRCG, SRCD y SRGU (Véase FIGURA 24). Si se asume que el incremento en las tasas de isomerización evidencia un incremento en la degradación térmica; el hecho de que los rezumaderos SRCG y SRCD se consideren, según los terpanos tricíclicos, mucho más maduros que SRVS concuerda con los resultados obtenidos, tanto en la tasa C32 22S/(22S+22R) como en la tasa C29 20S/(20S+20R). Sin embargo, que SRG indique menor madurez que SRCG y SRCD, no coincide con los resultados arrojados por la tasa C29 20S/(20S+20R), en donde fue el único rezumadero que alcanzó el equilibrio, lo que indica un nivel de madurez asociado al pico de máxima generación.

Figura 24. Tasas C23/C21 y C23/C24 que indican posible incremento de la madurez.



Finalmente como parámetro adicional se empleó la tasa $T_s/(T_s+T_m)$, la cual asume a T_s , como el hopano C27 más estable (Peters and Moldowan, 1978). De igual forma, se evaluó la tasa $C_{29}T_s/(H_{29}+C_{29}T_s)$, la cual es afectada por la madurez de manera similar a $T_s/(T_s+T_m)$ y asume que $C_{29}T_s$, es más estable que H_{29} (Fowler and Brooks, 1990).

Los rezumaderos SRCD, SRGU, SRL, SRFR SRP, SRCI y SRS arrojaron tasas $T_s/(T_s+T_m)$ y $C_{29}T_s/(H_{29}+C_{29}T_s)$ relativamente altas, lo que indica mayor degradación térmica que los demás rezumaderos; esto coincide con los resultados obtenidos a partir de los terpanos tricíclicos, en donde estos rezumaderos también indicaron mayor degradación, con valores relativamente bajos de las tasas C_{23}/C_{21} y C_{23}/C_{24} (Véase TABLA 9). Por otra parte, los valores bajos obtenidos en las tasas $T_s/(T_s+T_m)$ y $C_{29}T_s/(H_{29}+C_{29}T_s)$ del rezumadero SRG, confirmaron que este tiene una degradación térmica relativamente baja, más no, una degradación mucho mayor que los demás rezumaderos, como lo indicó la tasa isomerización $C_{29} 20S/(20S+20R)$ (Véase FIGURA 23).

Tabla 9. Tasas de terpanos aplicadas en la evaluación de la madurez.

	$T_s/(T_s+T_m)$	$C_{29}T_s/(H_{29}+C_{29}T_s)$	TT23/TT21	TT23/TT24
SRC	0,72	0,23	1,63	1,46
SRCD	0,93	0,23	1,09	1,16
SRG	0,34	0,20	2,45	1,35
SRCG	0,50	0,28	1,11	1,10
SRPU	0,77	0,15	1,49	1,64
SRS	0,94	0,21	1,18	1,53
SRVS	0,38	0,06	2,96	1,57
SRL	0,84	0,26	1,49	1,20
SRP	0,90	0,38	1,83	1,27
SRR	0,91	0,15	2,53	1,42
SRM	0,63	0,23	1,61	1,24
SRFR	0,88	0,32	1,30	1,24
SRCI	0,87	0,26	1,47	1,31
SRT	0,68	0,18	1,63	1,47
SRGU	0,74	0,30	1,30	1,13

Los resultados obtenidos a partir del análisis de la fracción saturada se consideraron poco claros, pues, las tasas de epimerización de los esteranos

indicaron que no se alcanzó la etapa de máxima generación, pero contradictoriamente, las tasas $T_s/(T_s+T_m)$ y $C_{29}T_s/(H_{29}+C_{29}T_s)$, significativamente altas, y las tasas de epimerización de los homohopanos, indicaron que estos rezumaderos pudieron haber alcanzado e incluso sobrepasado la etapa de generación temprana. Por lo tanto, se consideró que el análisis de la fracción aromática permitiría aclarar estos resultados, pues, los parámetros indicadores de madurez basados en compuestos saturados, se consideran menos confiables que los basados en compuestos aromáticos (Radke *et al.* 1981)

- Análisis de la fracción aromática. La evaluación de la madurez térmica a partir de la fracción aromática se realizó con el fin de comprobar la presencia de altos niveles de madurez, ya que compuestos presentes en ésta, como los Fenantrenos y Dibenzotiofenos, se consideran los que mejor evidencian la degradación térmica, en crudos que han sobrepasado la fase temprana de generación (Radke *et al.* 1981, Cassani *et al.* 1988, Gallango and Cassani, 1992, Peters *et al.* 2005, Stojanovic *et al.* 2001). Debido a que no se logró obtener algunos datos, dicha evaluación solo se aplicó a 6 de los 15 rezumaderos analizados.

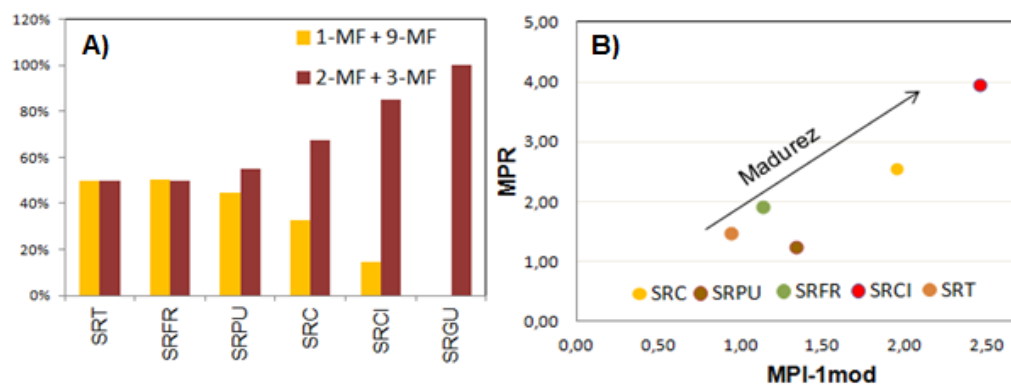
Degradación térmica según metilfenantrenos. Se evaluaron las proporciones de 3, 2, 9, y 1-MF, teniendo en cuenta que el predominio de los dos primeros, con respecto a los dos últimos, es consecuencia del incremento de la madurez; debido a que el aumento de la temperatura ocasiona que 2 y 3-MF sean derivados desde 1 y 9-MF, a partir de reacciones de metilación y reordenamiento (Radke *et al.* 1981).

Las proporciones calculadas demostraron que existe un empobrecimiento significativo de 1 y 9-MF; en donde los rezumaderos SRT y SRFR, con una distribución muy similar, parecen ser los menos afectados por la degradación térmica; al igual que el rezumadero SRPU, que posee los 1 y 9-MF levemente

empobrecidos. Así mismo SRC y SRCI se consideraron mucho más maduros que SRT, SRPU y SRFR, debido a que contienen los 1 y 9-MF significativamente empobrecidos. Por otro lado SRGU, con la remoción total de los 1 y 9-MF, demostró ser el rezumadero con mayor degradación térmica (Véase FIGURA 25.A).

Adicionalmente, se llevó a cabo una relación entre el índice de metilfenantreno (MPI-1mod) y la tasa de metilfenantreno (MPR), a partir de la cual se pudo confirmar nuevamente, que SRPU, SRT y SRFR, presentan menor degradación que SRC y SRCI (Véase FIGURA 25.B), teniendo en cuenta que, al incrementar la degradación térmica estos parámetros tienden a aumentar (Radke and Welte, 1983, Cassani *et al.* 1988, Radke, 1988). Al conjugar estos resultados con los obtenidos desde el análisis de proporciones, se dedujo el orden de los rezumaderos, de menor a mayor degradación térmica según los metilfenantrenos como: SRT – SRFR – SRPU – SRC – SRCI – SRGU.

Figura 25. A) Proporciones de MF, que indica de izquierda a derecha el incremento de la degradación térmica. B) Incremento de la madurez según MPI-1mod y MPR.



Para inferir el nivel de madurez o la fase de generación de los rezumaderos analizados, se evaluaron el Índice de Metilfenantreno (MPI-1mod), la Tasa de metilfenantreno (MPR) y el valor teórico de reflectancia de vitrinita (Rc). Estos tres

parámetros se consideraron demasiado afectados por la madurez, en los rezumaderos SRC y SRCI, debido a que la tasa MPI-1mod arrojó valores mayores que 2 (Bao *et al.* 1995 y Kaneko and Takeda, 1995). En los rezumaderos SRPU, SRT y SRFR los valores arrojados por los parámetros MPI-1mod, MPR y Rc, se consideraron mucho más confiables, de tal forma, que fue posible asumir que estos rezumaderos presentan niveles de madurez significativamente altos, probablemente asociados a la etapa de máxima generación; pues, según Kaneko y Takeda (1995), valores de MPI-1mod aproximados a 0,55-1,3 se correlacionan con valores de %Ro cercanos a 0,9-1,2, los cuales se presentan usualmente, en rocas que han alcanzado el pico máximo de generación (Waples, 1980); igualmente lo demuestran los valores teóricos de reflectancia de vitrinita (Rc), los cuales oscilaron entre 0,9 y 1,1 (Véase TABLA 10).

Tabla 10. Parámetros indicadores de madurez basados en Metilfenantrenos.

	MPI-1mod	Rc	MPR
SRC	1,95	1,6	2,55
SRPU	1,33	1,1	1,26
SRFR	1,13	1,0	1,92
SRCI	2,45	1,9	3,96
SRT	0,93	0,9	1,47
SRGU	ND	ND	ND

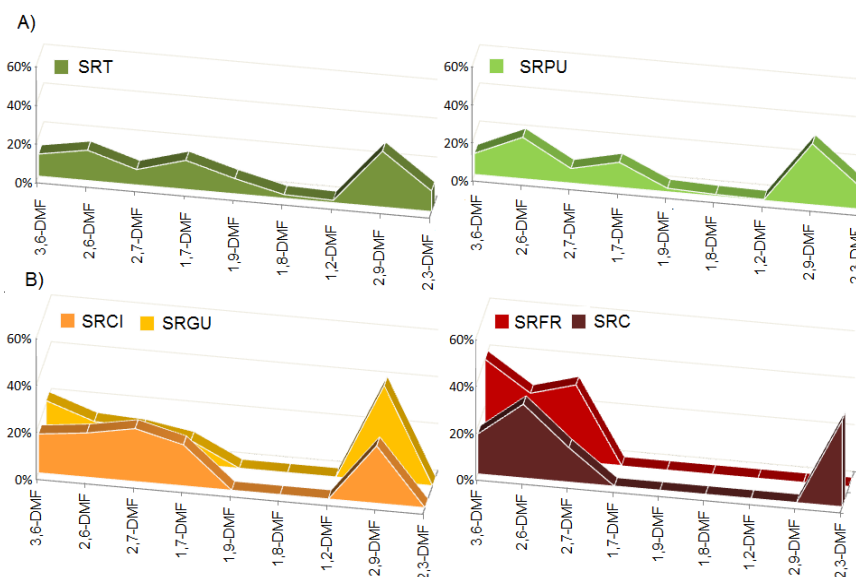
Degradación térmica según dimetilfenantrenos y metildibenzotiofenos. En el análisis de dimetilfenantrenos se evaluaron las proporciones o abundancias relativas de 3,6; 2,6; 2,7; 1,7; 1,9; 1,8 y 1,2-DMF, teniendo en cuenta que, los tres primeros se consideran los compuestos más estables, y predominan en crudos altamente maduros, mientras que, los cuatro últimos, se reconocen como los menos estables, y predominan en crudos inmaduros (Budzinski *et al.* 1995).

En los resultados obtenidos se diferenciaron dos grupos de rezumaderos; el Grupo 1, constituido por SRC, SRCI, SRGU y SRFR, que posee totalmente removidos los 1,9; 1,8 y 1,2-DMF, y fue considerado el grupo con mayor degradación térmica; y el Grupo 2, constituido por los rezumaderos SRPU y SRT, que fue considerado el

grupo con menor degradación, debido a que aún conserva los 1,9; 1,8 y 1,2 DMF (Véase FIGURA 26). Al observar Grupo 2, se pudo percibir que dentro de este, existen diferencias significativas en la magnitud de la degradación; pues, los rezumaderos SRC y SRFR han perdido el 1,7-DMF, mientras que, SRCI y SRGU aún lo conservan; lo que indica, que estos dos últimos pueden estar menos afectados (Véase FIGURA 26.A). De igual forma, al revisar las proporciones relativas del Grupo 1, se pudo observar que SRT tiene, un poco menos degradados los DMF que SRPU (Véase FIGURA 26.B).

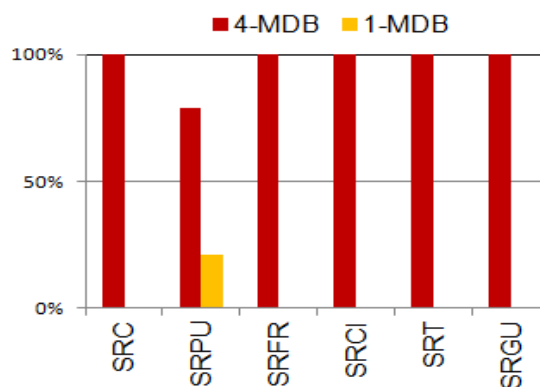
Por otra parte, se dedujo el orden de susceptibilidad a la degradación térmica, que controla la remoción de los DMF menos estables, al observar el comportamiento de sus proporciones desde los rezumaderos menos degradados hasta los más degradados. La secuencia de susceptibilidad obtenida fue: 1,2-DMF~1,8-DMF>1,9-DMF>1,7-DMF; la resistencia de 1,7-DMF está demostrada en los rezumaderos SRCI y SRGU, donde este permanece, aún cuando 1,2 DMF, 1,8 DMF y 1,9 DMF han sido totalmente removidos.

Figura 26. A) Grupo 1. Rezumaderos con baja degradación térmica de DMF B) Grupo 2. Rezumaderos con alta degradación térmica de DMF.



El análisis de la madurez según los dibenzotiofenos, se realizó teniendo en cuenta que el 1-MDB es considerado el MBT menos estable (Radke *et al.* 1998), por lo que se asumió que la mayoría de rezumaderos, están ampliamente afectados por degradación térmica; en donde SRPU es el menos degradado (Véase FIGURA 27).

Figura 27. Proporciones relativas de 1-MDB y 4-MDB.



- Niveles de madurez contradictorios. En el análisis de la fracción saturada, se pudo apreciar que las tasas de epimerización en esteranos C29 20S/(20S+20R) y C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, arrojaron valores por debajo del intervalo de equilibrio, lo que indicó que los rezumaderos no alcanzaron altos niveles de madurez, asociados a la etapa de máxima generación de crudo; lo cual no coincide con los resultados obtenidos a partir de las tasas $Ts/(Ts+Tm)$ y $C29Ts/(H29+C29Ts)$, y mucho menos, con los obtenidos a partir del análisis de la fracción aromática, en donde la degradación térmica fue tan extensa que provocó remoción de dimetilfenantenos y dibenzotiofenos, junto a valores de MPI-1mod, MPR y Rc, asociados a la etapa de máxima generación.

Teniendo en cuenta que, a diferencia de los parámetros de hidrocarburos saturados, los parámetros de madurez de compuestos aromáticos, pueden aplicarse e indicar con mayor certeza altos niveles de madurez (Budzinski *et al.*

1995), se asumió que los rezumaderos analizados tienen un nivel de madurez asociado a la fase de máxima generación de crudo; y que por consiguiente, los valores obtenidos en las tasas de epimerización de los esteranos son anormales. Una posible explicación a este fenómeno es que las tasas de epimerización de los esteranos pueden invertirse en niveles de alta madurez, debido a que las altas temperaturas destruyen los epímeros S y $\alpha\beta\beta$, como ha sido observado en experimentos de hidropirólisis realizados por Strachan *et al.* (1989) y Peters *et al.* (1990).

Así mismo, también cabe la posibilidad de que el crudo generado desde una roca madura haya sufrido sobreposición de biomarcadores desde el bitumen de una roca menos madura durante la migración, pues, este tipo de mezcla ocurre ampliamente, en particular en cuencas donde tienen lugar crudos livianos y condensados, los cuales pueden solubilizar los hidrocarburos de las rocas que traspasan (Peters *et al.* 2005). De esta forma, el crudo generado por la roca altamente madura pudo haber migrado por medio de fallas, a través de la roca de menor madurez, disolviendo los esteranos, sin afectar los aromáticos, asumiendo que la fracción aromática en bitúmenes inmaduros puede ser más difícil de disolver, debido a su alta polaridad. La fraccionación podría ser otra explicación, ya que se ha demostrado, que en crudos livianos, el contenido de los epímeros R y $\alpha\alpha$, en el esterano C29, puede ser enriquecido a medida que progresa la migración del crudo, debido a que estos tienen un volumen molecular más pequeño que los S y $\beta\beta$ (Van Graas *et al.* 2000). De esta manera, las fases de fraccionación pudieron causar la disminución de los valores de $20S/(20S+20R)$ y $\beta\beta /(\beta\beta+\alpha\alpha)$, con el incremento de la distancia de migración.

- Correlación y clasificación. La correlación y clasificación de los rezumaderos se realizó con el fin de agrupar los rezumaderos con niveles similares de degradación térmica e identificar cuáles se encuentran más o menos afectados, teniendo en

cuenta que, a pesar de que todos han alcanzado el pico de la ventana de generación, pueden existir diferencias en cuanto a la magnitud de la degradación.

La respectiva correlación se realizó aplicando el Análisis de Agrupamiento Jerárquico (CAJ), en el cual se incluyeron como variables los parámetros indicadores de madurez evaluados en la fracción saturada. Los resultados arrojados por el CAJ indicaron la presencia de tres grupos, con distintas magnitudes de degradación térmica; el Grupo A, conformado por SRG y SRVS, el cual demostró estar levemente asociado con el Grupo B, que comprende los rezumaderos SRT, SRPU, SRR, SRS y SRC; y el Grupo C, conformado por los rezumaderos SRCG, SRM, SRP, SRCD, SRL, SRCI, SRFR y SRGU, que demostró estar totalmente desligado de los Grupos A y B (Véase FIGURA 28).

Respecto a los Grupos A y B, se puede inferir que corresponden con los rezumaderos de menor degradación térmica, en donde el Grupo A, se consideró levemente degradado, pues, los rezumaderos SRG y SRVS fueron los que arrojaron los valores más bajos de $T_s/(T_s+T_m)$ y $C_{29}T_s/(C_{29}T_s+H_{29})$; y los valores más altos de TT23/21 y TT23/24 (Véase TABLA 9). El Grupo B se consideró leve a moderadamente degradado; mientras que, el Grupo C, se consideró altamente degradado, debido a que incluyó los rezumaderos que arrojaron los valores más altos de $T_s/(T_s+T_m)$ y $C_{29}T_s/(C_{29}T_s+H_{29})$, y los más bajos de TT23/TT21 y TT23/TT24 (Véase TABLA 11).

Adicionalmente, se realizó el CAJ, a los rezumaderos evaluados en la fracción aromática, utilizando como variables las proporciones relativas de metilfenantrenos, dimetilfenantrenos y metildibenzotiofenos, junto al MPI-1mod, MPR y Rc. Los resultados indicaron que SRPU y SRT se correlacionan por su baja degradación; al igual que SRCI, SRC y SRFR se correlacionan por su alta degradación (Véase FIGURA 28). Estos resultados concuerdan con los obtenidos en la correlación realizada a partir de la fracción saturada; a excepción del

aislamiento de SRGU, el cual se debe, posiblemente, a la extrema degradación y remoción de los metilfenantrenos, que indica que este puede ser el rezumadero que supera a todos los demás en cuanto a degradación térmica se trata.

Figura 28. Dendograma que muestra la correlación entre rezumaderos según parámetros de madurez en la fracción saturada (izquierda) y aromática (derecha).

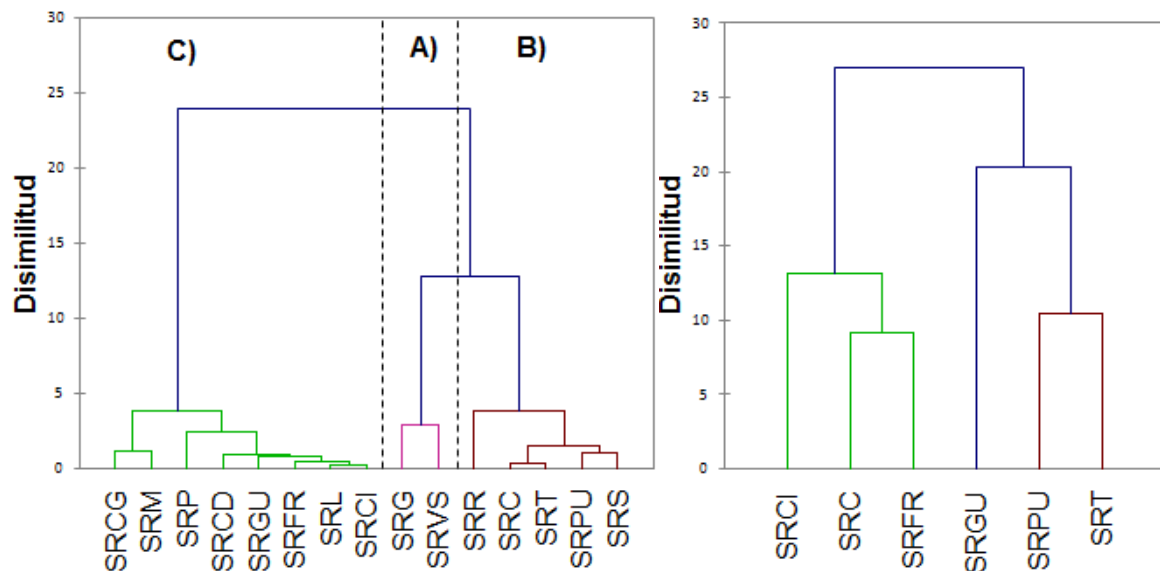


Tabla 11. Clasificación de rezumaderos según magnitud de degradación térmica.

	Grupo	Degradación térmica	Nivel de madurez
SRVS	A	Leve	Pico de máxima generación de crudo
SRG			
SRPU	B	Leve-Moderada	
SRT			
SRS			
SRR			
SRC			
SRP	C	Alta	
SRL			
SRM			
SRCG			
SRCD			
SRFR			
SRCI			
SRGU			

7.1.1.3 Origen y ambiente sedimentario.

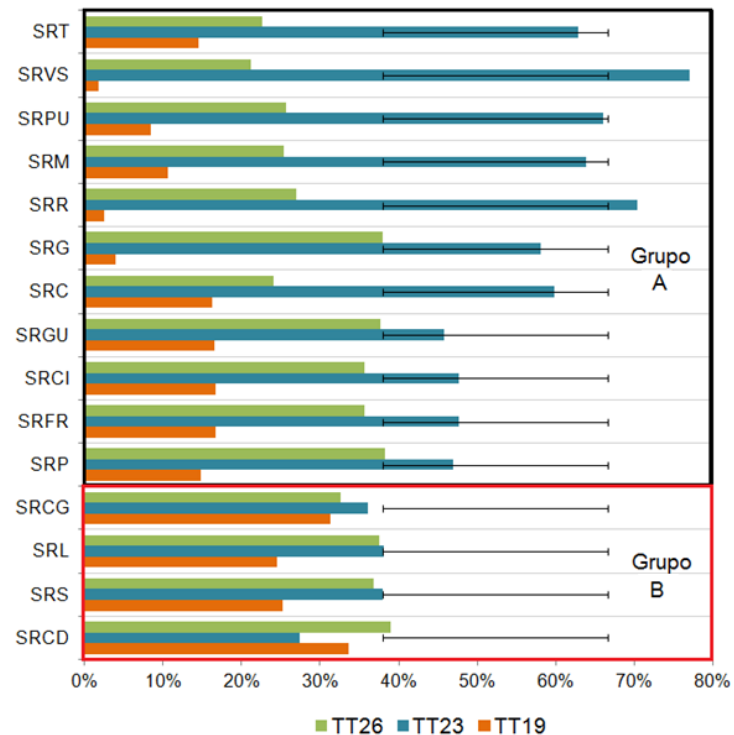
- Análisis de la fracción saturada En el análisis de roca fuente, se tuvo en cuenta, inicialmente, la degradación biológica y térmica que afectó a los rezumaderos, con el fin de determinar cuáles parámetros o compuestos, eran los menos afectados, y por consiguiente, los más adecuados para realizar la interpretación. Por tanto, las familias de *n*-alcanos, esteranos y hopanos, no se consideraron adecuadas, debido a que demostraron estar altamente influenciadas por biodegradación; así como también, no se tuvo en cuenta la evaluación de la fracción aromática, debido a que, los parámetros indicadores de origen, relacionados con los fenantrenos, demostraron estar ampliamente influenciados por la degradación térmica.

De esta forma, los terpanos tricíclicos, junto al gamacerano y oleanano, fueron considerados los compuestos más confiables, a la hora de inferir posibles facies generadoras o ambientes de sedimentación, debido a que, en todos los rezumaderos analizados, se encuentran levemente afectados por degradación térmica, y casi intactos en cuanto a biodegradación. Dicha consideración también se basó en que los terpanos tricíclicos son reconocidos como compuestos que permiten identificar con gran precisión la presencia de ambientes marinos, deltaicos y lacustres (Zumberge, 1987), al mismo tiempo, que permiten diferenciar ambientes marinos clásticos de carbonatados (Peters *et al.* 2005); y son ampliamente aplicados en estudios de correlación y caracterización de crudos altamente biodegradados (Seifert and Moldowan, 1979).

Inicialmente, se evaluaron las proporciones de los terpanos tricíclicos C23, C19 y C26, teniendo en cuenta que, los terpanos C23 y C26, son indicadores de ambientes marinos (Aquino Neto, 1983, Zumberge, 1987); y que el terpano tricíclico C19, originado desde resinas o ácidos presentes en plantas vasculares, es indicador de aporte continental (Barnes and Barnes, 1983). Al analizar los resultados se observó que, en todos los rezumaderos predomina el terpano C23, sin embargo, se lograron identificar dos grupos, el Grupo A, constituido por los

rezumaderos SRT, SRVS, SRPU, SRM, SRR, SRG, SRC, SRGU, SRFR y SRP, que contiene el terpano C23 en proporciones significativamente altas y el C19 en proporciones relativamente bajas; y el Grupo B, constituido por los rezumaderos SRCD, SRS, SRL y SRCG; el cual posee el terpano C23 en proporciones mucho más bajas y el terpano C19, en proporciones significativamente altas (Véase FIGURA 29).

Figura 29. Grupos de rezumaderos según proporciones de terpanos tricíclicos C23, C26 y C19. Grupo A: Predominancia marina. B: Predominancia Continental.



Al diferenciar los Grupos A y B, se asumió que, los rezumaderos incluidos en el Grupo A, probablemente, están asociados a facies generadoras depositadas en ambientes predominantemente marinos, y que el Grupo B, está asociado a facies de ambientes sedimentarios con menor influencia marina, y alto aporte de materia orgánica de origen continental; probablemente, un ambiente transicional cercano a la costa.

Adicionalmente se realizó el análisis de las relaciones TT19/23, TT26/25, TT26/24, TT23/26 y Gam/TT19, teniendo en cuenta que, la predominancia de C25 y C23, se asocia a mayores profundidades, mientras que, la predominancia de C26 a menores (Zumberge, 1987), y que el incremento de gamacerano se asocia al incremento en la salinidad (Peters *et al.* 2005). Dicho análisis se llevó a cabo, con el propósito de identificar facies más específicas que las sugeridas por los Grupos A y B (Véase FIGURA 29); pues, se observaron algunas diferencias en los rezumaderos del Grupo A, específicamente, entre los rezumaderos SRGU, SRCl, SRFR y SRP, y los rezumaderos SRT, SRVS, SRPU, SRM, SRR, SRG y SRC; donde los primeros arrojaron menores proporciones de C23 y mayores proporciones de C19, con respecto a los últimos.

Estas relaciones fueron representadas en diagramas estrella, a partir de los cuales, se identificaron tres grupos de rezumaderos (Véase FIGURA 30). El Grupo 1, conformado por SRCD, SRS, SRL y SRCG, demostró estar empobrecido en C23 y C25, enriquecido en C26 y C19; y carecer de gamacerano (Véase FIGURA 31). Este grupo coincidió con el Grupo B (Véase FIGURA 29), lo que sugirió una relación genética y la existencia de un ambiente con altos aportes de materia orgánica continental y leves aportes marinos, de tipo litoral, posiblemente, asociado a una llanura deltaica.

El Grupo 2, constituido por los rezumaderos SRT, SRVS, SRPU, SRM, SRR, SRG y SRC, demostró estar enriquecido en C23 y C25, y empobrecido en C19. Este grupo está incluido en el Grupo A (Véase FIGURA 29), pero se diferencia por la predominancia de indicadores de aporte marino (Véase FIGURA 30). Estas características sugieren un ambiente con mayor influencia marina y menor aporte continental, posiblemente, asociado a zonas sublitorales, mucho más salinas, lo que explica el leve incremento en las proporciones de gamacerano (Véase FIGURA 31).

En el Grupo 3, se incluyeron los rezumaderos SRGU, SRCI, SRFR y SRP, los cuales demostraron tener menores proporciones de C19 y mayores cantidades de C23 y C25, con respecto al Grupo 1 (Véase FIGURA 30); lo que indica que fueron generados, posiblemente, por facies con mayor influencia marina, un poco más alejadas del continente, como las asociadas a ambientes sublitorales, pero con mayores aportes de materia orgánica continental, en comparación con las facies sugeridas para el Grupo 2.

Figura 30. Grupos de rezumaderos y facies asociadas. Grupo 1: Facies cercanas a la costa con alto aporte continental, Grupo 2: Facies sublitorales con bajo aporte continental, Grupo 3: Facies sublitorales con moderado aporte continental.

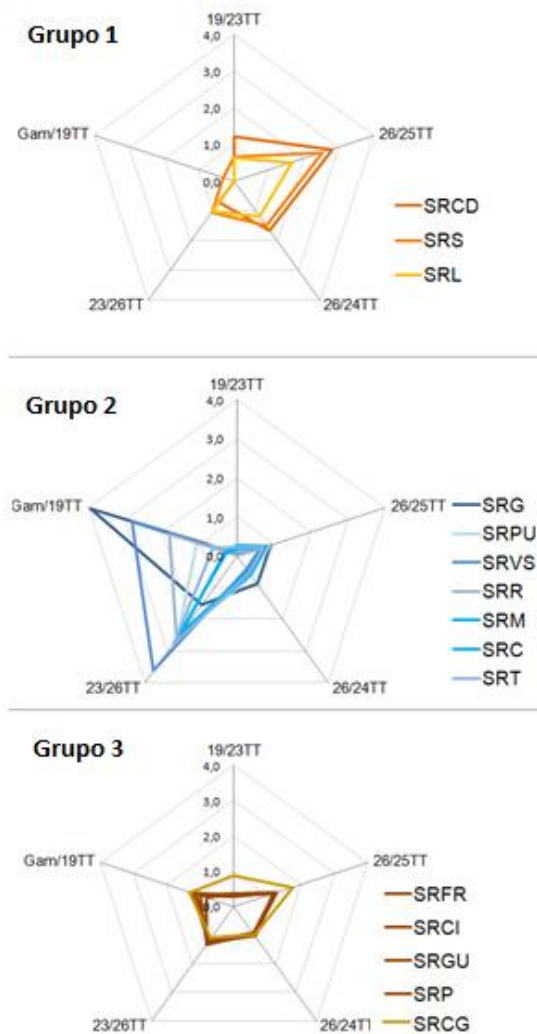
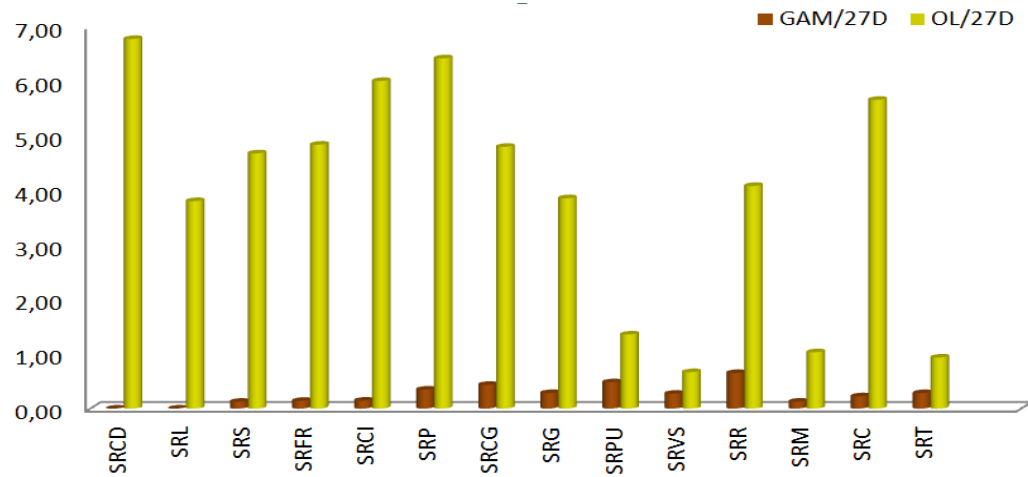


Figura 31. Proporción relativa de gamacerano en los rezumaderos analizados, evaluada desde la relación Gamacerano/Diasteranos C27

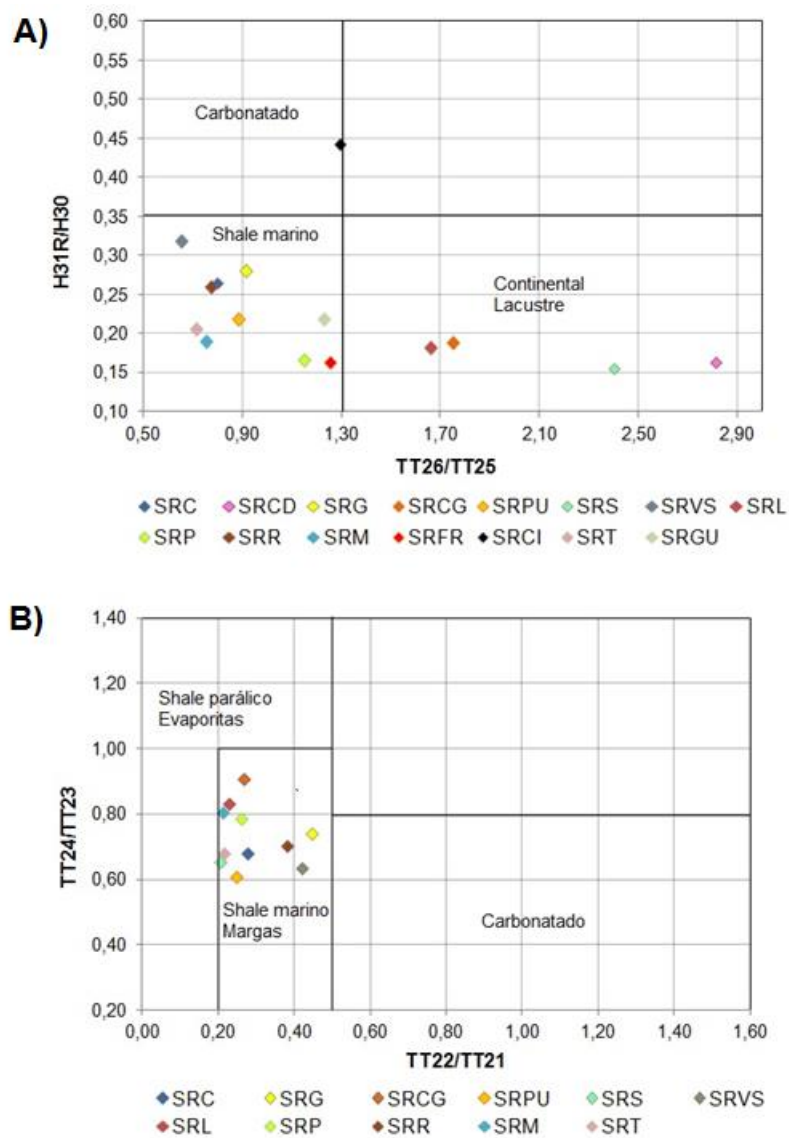


Para confirmar y complementar las observaciones realizadas anteriormente, se realizó el diagrama de dispersión H31R/H30 vs. TT26/TT25 (Véase FIGURA 32.A), parámetro que diferencia ambientes marinos clásticos, carbonatados y continentales-lacustres, asumiendo que tasas TT26/TT25 mayores que 1,3 están asociadas a facies continentales lacustres, tasas H31R/H30 mayores que 0,35 son evidencia de facies carbonatadas y que tasas TT26/TT25 y H31R/H30, menores que 1,3 y 0,35, respectivamente, indican facies marinas clásticas (Peters *et al.* 2005). Dicho diagrama incluyó los rezumaderos SRCD, SRS y SRL en el área continental-lacustre, lo que confirmó la correlación sugerida por el Grupo B (Véase FIGURA 29); y reafirmó que estos rezumaderos fueron generados a partir de facies ricas en materia orgánica continental, posiblemente, asociadas a ambientes cercanos a la costa. De igual forma, indicó que los demás rezumaderos, están asociados a ambientes marinos con litofacies de tipo *shale*.

Por otra parte, se aplicó el diagrama de distribución TT24/TT23 Vs. TT22/TT21 (Véase FIGURA 32.B), que permite diferenciar posibles litofacies y ambientes de sedimentación (Peters *et al.* 2005), considerando que tasas TT22/TT21 mayores que 0,5, indican ambientes carbonatados; tasas TT22/TT21 y TT24/TT23,

menores que 1 y mayores de 0,2, respectivamente, indican ambientes marinos y litologías tipo margas o *shale*; y que tasas TT22/TT21 y TT24/TT23, menores que 0,2 y mayores que 1, respectivamente, se asocian a ambientes parállicos. Este diagrama indicó que todos los rezumaderos analizados están asociados a facies con influencia marina y posibles litologías tipo *shale* o margas.

Figura 32. Diagramas de dispersión indicadores de ambientes sedimentarios y litologías asociadas. A: H31R/H30 Vs. TT26/TT25. B: TT24/TT23 Vs. TT22/TT21.



Fuente: Peters *et al.* (2005)

Los anteriores resultados indicaron, primero, la existencia de un ambiente en donde fue propicio un gran aporte, tanto de materia orgánica de proveniencia marina, como de proveniencia continental, y segundo, la presencia y permanencia de un régimen marino que permitió la deposición de facies finas y margosas. Estas características son típicas en ambientes transicionales, en donde la influencia marina es constante y la influencia continental varía en magnitud, dependiendo de la cercanía a la costa. Teniendo en cuenta esto, se consideró que los rezumaderos analizados pudieron ser originados desde facies depositadas en ambientes marinos deltaicos, en donde aquellos con alto aporte continental, como SRCD, SRL y SRS, pueden estar asociados a facies de planicies deltaicas, mientras que, los restantes, con moderado y alto bajo continental, y mayor aporte marino, pueden estar relacionados a facies sublitorales de delta proximal, frente deltaico o prodelta. La existencia de un ambiente marino profundo se consideró poco probable debido a la presencia significativa de oleanano y la ausencia de altas concentraciones gamacerano.

Los parámetros indicadores de origen establecidos por Mello *et al.* (1987), para la identificación de ambientes o facies generadoras de tipo lacustre, lacustre salobre, marino evaporítico, marino carbonatado y marino deltaico, se aplicaron como una herramienta complementaria, para verificar los ambientes a los que pueden estar asociados los rezumaderos y comprobar su posible origen a partir de facies generadoras asociadas a sistemas marinos deltaicos. Dichos parámetros incluyen las tasas Hop/Est y H34/H35, además de los Índices de Gamacerano, Oleanano, Diasteranos, terpanos tricíclicos y tetracíclicos; sin embargo, la aplicación de estos fue limitada, debido a la biodegradación que presentan la mayoría de rezumaderos. Por lo tanto, solo se evaluaron la tasa H34/H35 y los Índices de oleanano, gamacerano, terpanos tricíclicos y tetracíclicos, que se consideraron no influenciados por biodegradación en los rezumaderos SRG, SRCG, SRPU, SRT y SRCI. A pesar de que no fue posible analizar todos los rezumaderos, estos cinco rezumaderos seleccionados, fueron lo suficientemente representativos, pues,

entre estos están incluidas las tres facies generadoras que se identificaron (Véase FIGURA 30).

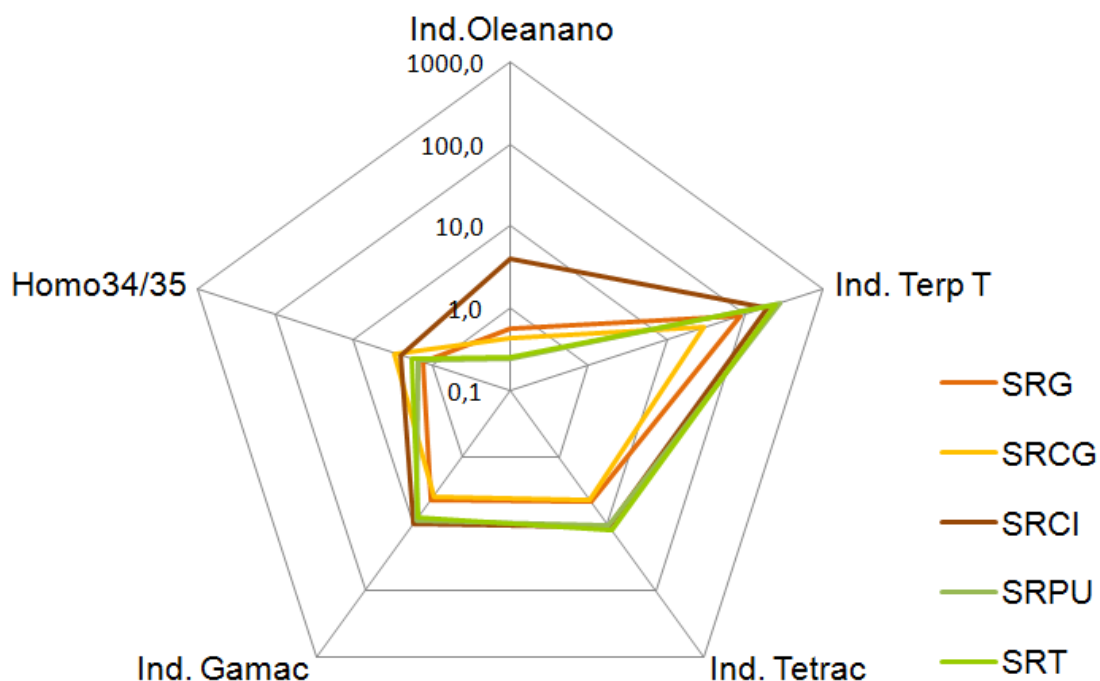
Índices de oleanano altos y medios, corroboraron la variación en el aporte de materia orgánica de origen continental y confirmaron altos aportes de plantas superiores en las facies asociadas a los rezumaderos SRG y SRCI (Véase TABLA 12). Así mismo, altos índices de terpanos tricíclicos (>100) y tetracíclicos (>10), junto con bajos Índices de gamacerano (<50) y altas tasas H34/H35 (<1), indicaron la ausencia de condiciones hipersalinas, la presencia de condiciones oxigenada y por consiguiente, la existencia de ambientes deltaicos (Mello *et al.* 1987).

Tabla 12. Parámetros indicadores de origen y ambiente deposicional según Mello *et al.* (1987).

	Ind. Oleanano	Ind. Terp Tricíc	Ind. Terp Tetrac	Ind. Gamac	Homoh C34/C35	Ambiente
SRG	Alto	Medio	Bajo	Bajo	Alto	DELTAIC O
SRCG	Medio	Bajo	Bajo	Bajo	Alto	
SRPU	Medio	Alto	Alto	Bajo	Alto	
SRT	Medio	Alto	Alto	Bajo	Alto	
SRCI	Alto	Alto	Alto	Bajo	Alto	

Tales parámetros se compararon a partir de un diagrama de estrella (Véase FIGURA 33), el cual demostró una buena correlación, por lo que se asumió y corroboró que todos los rezumaderos analizados provienen de facies generadoras depositadas en sistemas marinos deltaicos, cuyas diferencias, se deben a las variaciones en el aporte de materia orgánica continental y marina, que dependen de los subambientes presentes en el delta. Cabe resaltar que los rezumaderos asociados a facies con moderado y bajo aporte continental (Véase FIGURA 30), se consideraron de ambientes deltaicos proximales e intermedios, respectivamente, pues, no arrojaron tasas H34/H35 <1, la poca oxigenación y gran influencia carbonática de un ambiente de prodelta (Mello *et al.* 1987).

Figura 33. Diagrama de estrella que muestra la similitud entre parámetros indicadores de origen y la variación en el aporte continental.



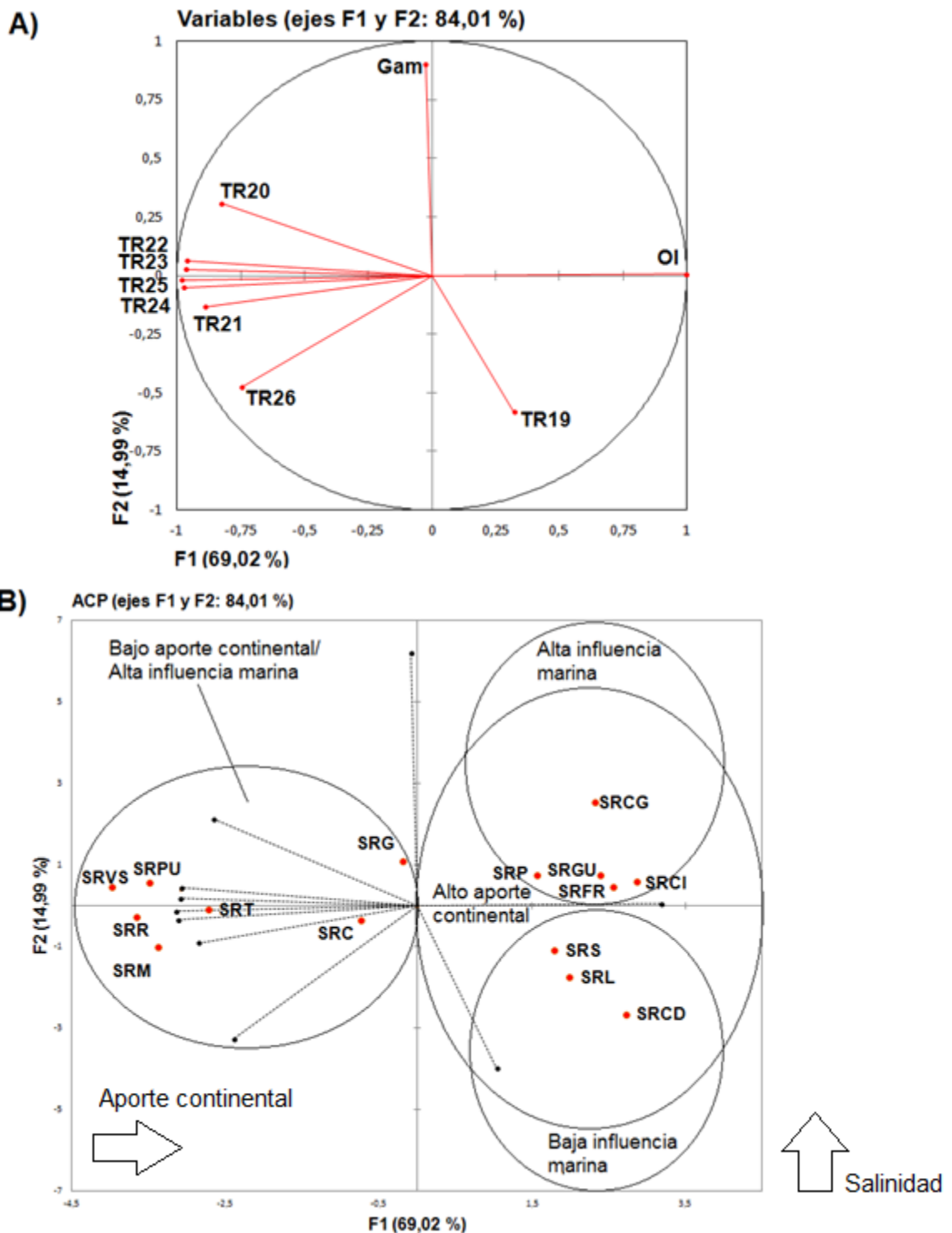
- Correlación y clasificación. Se llevó a cabo un Análisis de Componentes Principales, aplicando como variables las proporciones relativas de los terpanos tricíclicos C19-C26, gamacerano y oleanano, ya que estos, se consideran más precisos que los hopanos y esteranos, a la hora de realizar correlaciones en crudos biodegradados (Seifert and Moldowan, 1979). Este análisis se realizó con el fin de verificar similitudes entre los rezumaderos analizados, partiendo de los parámetros de origen y ambiente, propuestos por Zumberge (1987). Tales parámetros evalúan las distribuciones de terpanos tricíclicos, de tal forma que, la predominancia de C19, se asocia a un ambiente deltaico, y la predominancia de C23 y C25, a la presencia de ambientes marinos.

El Análisis de Componentes Principales indicó que las proporciones relativas de C20-C22 y C26, se relacionan muy bien y de manera positiva con las proporciones

de C23, C24 y C25; lo que sugiere que, la predominancia de estos compuestos también puede estar asociada a ambientes marinos. De igual forma se observó que las proporciones del terpano C19 y Oleanano, se relacionan de manera negativa con las proporciones de C20-C26; lo que confirma que estos compuestos están asociados a ambientes de muy baja influencia marina, probablemente, deltas, llanuras o pantanos. En cuanto a las proporciones de Gamacerano, se pudo observar una relación negativa, pero baja, con respecto al terpano C19 (Véase Figura 34.A).

Además de establecer las relaciones entre las proporciones de cada compuesto, el Análisis de Componentes Principales, también permitió correlacionar los rezumaderos según las proporciones relativas de terpanos C19-C26, oleanano y gamacerano. Los resultados demostraron que los rezumaderos SRVS, SRPU, SRR, SRM, SRT y SRC, están estrechamente relacionados y se correlacionan debido a sus altas proporciones de terpanos C20-C26 y bajas proporciones de oleanano. De igual manera indicaron que SRP, SRGU, SRFR, SRCI, SRCG, SRS, SRL y SRCD están correlacionados, debido a sus altas proporciones de oleanano y bajas proporciones de terpanos C20-C26; sin embargo, los tres últimos están significativamente diferenciados, debido a que sus proporciones de gamacerano son mucho más bajas (Véase FIGURA 34.B).

Figura 34. A) Relaciones entre variables y contribuciones a los factores F1 y F2. B) Análisis de Componentes Principales en rezumaderos según proporciones de TT19-26, oleanano y gamacerano.



Los rezumaderos SRS, SRL y SRCD, localizados en el área positiva del Factor 1 y negativa del Factor 2, se asocian a rocas fuente con alto aporte continental y baja influencia marina, debido a sus altas proporciones de oleanano y bajas proporciones de gamacerano (Véase FIGURA 34.B); efectivamente, coinciden con el Grupo 1 (Véase FIGURA 29), relacionado a facies de llanuras o planicies deltaicas.

Así mismo, los rezumaderos SRPU, SRVS, SRG, SRR, SRT, SRM y SRC, que se encuentran en el área negativa del Factor 1 y se asocian a facies con bajo aporte continental y alta influencia marina, debido a sus bajas y altas proporciones de oleanano y TT20-26, respectivamente (Véase FIGURA 34.B); coinciden con los rezumaderos del Grupo 2 (Véase FIGURA 29), relacionados con facies sublitorales deltaicas intermedias-distales. Finalmente, SRP, SRGU, SRCI, SRFR y SRCG que se ubican en las áreas positivas de los Factores 1 y 2, y que se asocian a facies con alto aporte continental y alta influencia marina, debido a sus proporciones relativamente altas de oleanano y gamacerano, coinciden con el Grupo 3, el cual se relaciona con facies sublitorales deltaicas proximales (Véase FIGURA 29).

Los rezumaderos analizados demostraron haber sido generados por tres facies distintas, que en general, conforman un mismo ambiente sedimentario de tipo deltaico. Dichas facies indican que en los rezumaderos tienen lugar tres subfamilias de crudo (Véase TABLA 13), en donde los rezumaderos SRS, SRL y SRCD, conforman la Subfamilia SRI, asociada a ambientes de llanura deltaica; los rezumaderos SRCG, SRP, SRFR, SRCI y SRGU, conforman la Subfamilia SRII, asociada a ambientes deltaicos proximales; y los rezumaderos SRC, SRG, SRPU, SRVS, SRR, SRM y SRT, conforman la Subfamilia SRIII, asociada a ambientes deltaicos intermedios-distales.

Tabla 13. Clasificación de rezumaderos según origen.

	Facies	Ambiente	Subfamilia
SRS	Depositada en áreas cercanas a la costa, con alto aporte de materia orgánica continental y baja salinidad	Llanura deltaica	ISR
SRL			
SRCD			
SRCG	Depositada en zonas sublitorales, con moderado aporte de materia orgánica continental y moderada salinidad.	Deltaico proximal	IISR
SRP			
SRFR			
SRCI			
SRGU			
SRC	Depositada en zonas sublitorales, con muy bajo aporte de materia orgánica continental, aporte marino muy alto y moderada salinidad	Deltaico intermedio-distal (Frente deltaico-prodelta)	IIISR
SRG			
SRPU			
SRVS			
SRR			
SRM			
SRT			

7.1.2 Extractos.

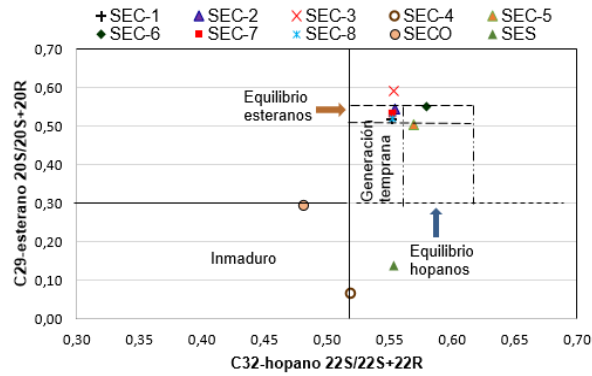
7.1.2.1 Madurez térmica.

- Análisis de la fracción saturada.

Degradación térmica según esteranos y homohopanos.

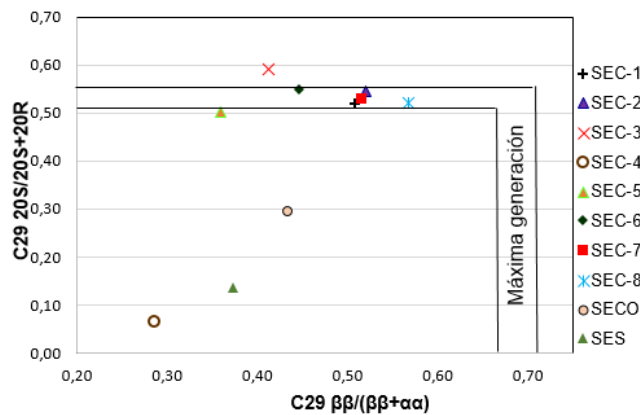
Con base en los resultados arrojados por las tasas de isomerización $C_{29} 20S/(20S+20R)$ y $C_{32} 22S/(22S+22R)$ se realizó un diagrama de dispersión, desde el cual se pudo observar que los extractos SEC-5 y SEC-6 se encuentran dentro del intervalo de equilibrio de los hopanos, y que los extractos SEC-1, SEC-2, SEC-6, SEC-7 y SEC-8 se encuentran dentro del intervalo de equilibrio de los esteranos (Véase FIGURA 35); esto indica probablemente que los extractos SEC-5 y SEC-6 tienen un nivel de madurez asociado a la etapa de generación temprana ($R_o \sim 0,5$ según Schoell *et al.* 1983; 0,6-0,7 según Tissot and Welte, 1984), y que los extractos SEC-1, SEC-2, SEC-7 y SEC-8 pudieron haber sido generados en la etapa de máxima generación ($R_o \sim 0,9-1$ según Waples, 1980). En cuanto a los extractos SECO, SEC-4 y SES, se obtuvieron tasas de isomerización, muy por debajo del intervalo de equilibrio; lo que puede indicar que se encuentran inmaduros o que el epímero S pudo haber sido destruido, como consecuencia del gran incremento de la madurez (Strachan *et al.* 1989).

Figura 35. Madurez térmica según tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C32 22S/(22S+22R).



La tasa de isomerización C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ indicó que los extractos no alcanzaron el pico de la ventana de generación, pues, los valores arrojados son menores que el intervalo de equilibrio (Véase FIGURA 36). Así mismo, a partir del diagrama de dispersión de las tasas C29 20S/(20S+20R) y C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ se observó que los extractos SEC-1, SEC-2 y SEC-7 pueden poseer un nivel de madurez similar, ya que, también poseen tasas C32 22S/(22S+22R) similares. Estos resultados son inconsistentes con los obtenidos a partir de la tasa C29 20S/(20S+20R), por lo que las respectivas interpretaciones realizadas a partir de estas, se consideran tentativas.

Figura 36. Madurez térmica según las tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ en esteranos.

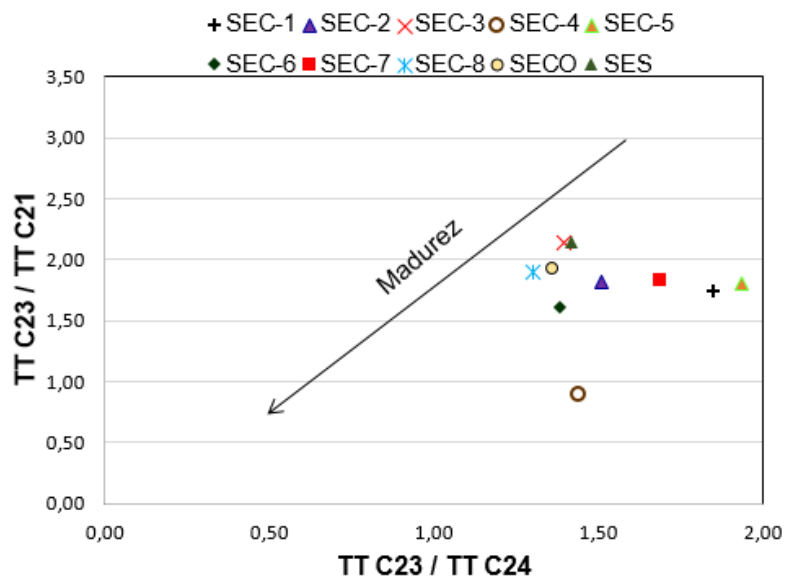


Degradación térmica según terpanos.

Las tasas C23/C21 y C23/C24 fueron representadas en un diagrama de dispersión, partiendo de que la correlación lineal del gráfico TT23/TT21 Vs. TT23/TT24, puede indicar un enriquecimiento proporcional en C21 y C24, y por consiguiente, un incremento progresivo en la degradación térmica (Cassani, 1998). Dicho diagrama mostró una correlación lineal muy baja, por lo que no fue posible diferenciar posibles magnitudes de degradación térmica entre los extractos (Véase FIGURA 37). La única tendencia lineal observada fue la de los extractos SES, SEC-3, SECO y SEC-8, en donde SES sería el extracto menos afectado y SEC-8 el más afectado por la degradación térmica (Véase FIGURA 37).

Partiendo de este orden de ideas el hecho de que SEC-8 sea de las muestras más degradadas y SES la menos degradada, concuerda con los resultados obtenidos en las tasas C29 20S/(20S+20R); en donde SEC-8 alcanzó el pico de generación y SES mostró estar inmaduro (Véase FIGURA 35).

Figura 37. Comportamiento de las tasas de terpanos tricíclicos C23/C21 y C23/C24 en los extractos analizados, que indica una posible tendencia en la madurez.



Respecto a las tasas $Ts/(Ts+Tm)$ y $C29Ts/(H29+C29Ts)$, no se obtuvieron resultados confiables, ya que los valores arrojados fueron demasiado bajos, en todos los extractos, excepto en SES, SEC-4 y SEC-8 (Véase TABLA 14), por lo que se asumió que dichas tasas pueden estar severamente influenciadas por la litología, en donde valores muy bajos de $Ts/(Ts+Tm)$, son consecuencia de la presencia de facies arcillosas y carentes de carbonatos (Peters *et al.* 2005).

Tabla 14. Tasas de terpanos aplicadas para la evaluación de la madurez

	Ts/(Ts+Tm)	C29Ts/(H29+C29Ts)
SEC-1	0,36	0,15
SEC-2	0,37	0,19
SEC-3	0,41	0,29
SEC-4	0,14	0,51
SEC-5	0,22	0,09
SEC-6	0,30	0,14
SEC-7	0,37	0,17
SEC-8	0,73	0,36
SECO	0,34	0,17
SES	0,46	0,08

Los resultados obtenidos a partir de la fracción saturada no fueron muy claros, debido a que las tasas de epimerización de los esteranos sugirieron interpretaciones contradictorias, y los demás parámetros evaluados parecen estar bastante influenciados por la roca fuente, por lo que se espera que el análisis de la fracción aromática sea mucho más preciso.

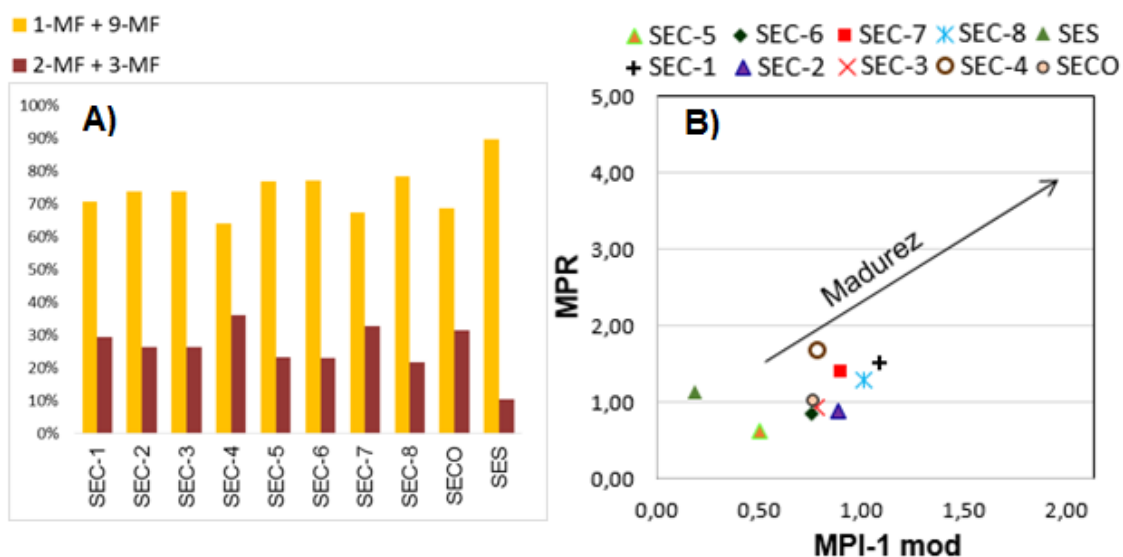
- Análisis de la fracción aromática

Degradación térmica según metilfenantrenos.

Las proporciones de 1+9 y 2+3-MF indicaron que los extractos no poseen un enriquecimiento de 2 y 3-MF, y que contradictoriamente, presentan un enriquecimiento de 1+9-MF (Véase FIGURA 38.A); lo que probablemente indica que las proporciones de 1+9-MF pueden estar influenciadas por el origen de la roca fuente, ya que las concentraciones de 9-MF incrementen cuando existe gran aporte de materia orgánica marina (Budzinsky *et al.* 1995).

Por otro lado, en la relación entre el Índice de Metilfenantreno (MPI-1mod) y la Tasa de Metilfenantreno (MPR), no se apreció una relación lineal clara, por lo que no se consideró conveniente inferir magnitudes de degradación (Véase FIGURA 38.B). Sin embargo, se pudo observar que los extractos SES, SEC-5 y SEC-6 arrojaron los valores más bajos de MPI-1mod y MPR, por lo que se pudo inferir que estos son los extractos con menor degradación térmica.

Figura 38. A) Proporciones de metilfenantrenos. B) Tendencia de la madurez según MPI-1mod y MPR.



Para inferir el nivel de madurez o la fase de generación de los extractos analizados, se evaluaron el Índice de Metilfenantreno (MPI-1mod), la Tasa de Metilfenantreno (MPR) y el valor teórico de Reflectancia de Vitrinita (Rc). Los resultados arrojados por el MPI-1mod, MDR y Rc, demostraron que los extractos SEC-1, SEC-2, SEC-3, SEC-4, SEC-6, SEC-7, SEC-8 y SECO, presentan niveles de madurez, asociados a la etapa de máxima generación; ya que los valores de MPI-1mod oscilaron entre 0,76-1,09 (Véase TABLA 15). Estos son valores que se correlacionan con %Ro cercanos a 0,9-1,2 (Kaneko and Takeda, 1995), y se presentan, usualmente, en rocas que han alcanzado el pico máximo de generación (Waples, 1980). Así mismo estos parámetros también indicaron que

SEC-5 y SES, no alcanzaron la etapa de máxima generación, pues, los valores de MPI-1mod y Rc, son menores que 0,76 y 0,9, respectivamente. Cabe resaltar que si se tienen en cuenta los resultados arrojados por las tasas de isomerización C32 22S/(22S+22R), es probable, que SEC-5 haya sido generado en la etapa de generación temprana, y que SES se encuentre inmaduro (Véase FIGURA 35).

Tabla 15. Parámetros indicadores de madurez basados en metilfenantrenos.

	SEC-1	SEC-2	SEC-3	SEC-4	SEC-5	SEC-6	SEC-7	SEC-8	SECO	SES
MPI-1mod	1,09	0,88	0,78	0,79	0,5	0,76	0,9	1,01	0,76	0,19
Rc	1,05	0,93	0,87	0,87	0,7	0,85	0,94	1,01	0,86	0,51
MPR	1,53	0,88	0,93	1,69	0,62	0,85	1,43	1,3	1,03	1,13

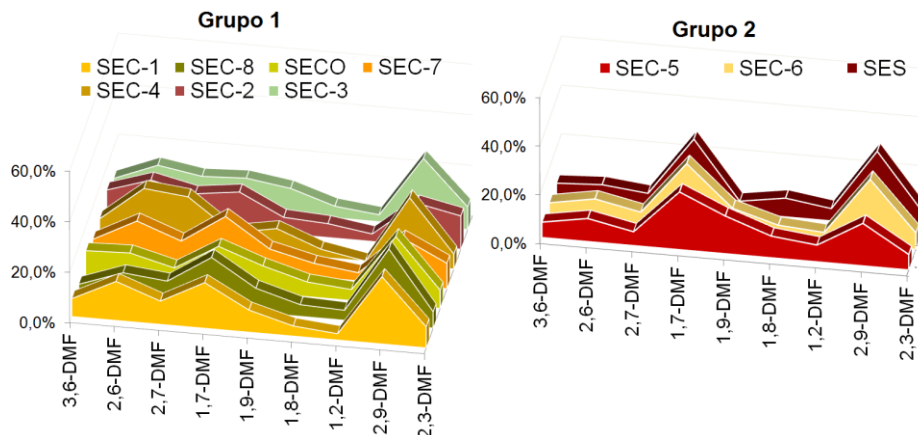
Degradación térmica según dimetilfenantrenos.

En los resultados obtenidos se diferenciaron dos grupos de extractos; el Grupo 1, constituido por los extractos SEC-1, SEC-2, SEC-3, SEC-4, SEC-7, SEC-8 y SECO, el cual posee los valores más bajos de 1,9, 1,8 y 1,2-DMF, y fue considerado el de mayor degradación térmica; y el Grupo 2, constituido por los extractos SES, SEC-5 y SEC-6, que fue considerado el grupo con menor degradación, debido a que posee los valores más altos de 1,9; 1,8 y 1,2-DMF (Véase FIGURA 39).

Dentro del Grupo 1 se pudieron apreciar algunas diferencias, pues, el extracto SEC-4 no conserva el 1,2-DMF y posee las más altas proporciones de los DMF más estables (3,6; 2,6 y 2,7-DMF); además de que SEC-3 y SEC-2 presentan proporciones levemente mayores de los DMF menos estables y levemente menores de los más estables, que los extractos SEC-1, SEC-7, SEC-8 y SECO. Así mismo, se pudo percibir que en el Grupo 2, SES arrojó los valores más bajos de los DMF más estables, en comparación con SEC-5 y SEC-6, por lo que se consideró el menos degradado de todos los extractos. Con base en lo anterior se asumió que, según el análisis de los dimetilfenantrenos, el orden de los extractos de menor a mayor degradación térmica es SES – SEC-5~SEC-6 – SEC-2~SEC-3

– SEC-4. Este orden en general concuerda con los resultados obtenidos en el análisis de metilfenantrenos, en donde los extractos SES, SEC-5 y SEC-6 fueron considerados los de menor degradación (Véase TABLA 15).

Figura 39. Grupo 1. Extractos con mayor degradación térmica de DMF. Grupo 2. Extractos menor degradación térmica de DMF.



- Correlación y clasificación. La respectiva correlación se realizó aplicando el Análisis de Agrupamiento Jerárquico (CAJ), en el cual se incluyeron como variables los parámetros indicadores de madurez evaluados en la fracción aromática. Los resultados arrojados por el CAJ indicaron la presencia de tres grupos, con distintas magnitudes de degradación térmica; el Grupo A, conformado por SES, el cual demostró estar totalmente desligado de los demás grupos, probablemente, por su nula degradación; el Grupo B, que comprende los extractos SEC-2, SEC-3, SEC-8, SEC-5 y SEC-6 y el Grupo C, conformado por los extractos SEC-4, SEC-1, SEC-7 y SECO (Véase FIGURA 40).

Respecto a los Grupos A y B, se puede inferir que corresponden con los extractos de menor degradación térmica, en donde al Grupo A, se le atribuyó una magnitud de degradación nula, debido a que el extracto SES arrojó los valores más bajos de MPI-1mod y Rc; y los valores más altos de 1,9; 1,8; 1,2-DMF. El Grupo B se consideró levemente degradado, debido a que sus extractos asociados

presentaron valores de MPI-1mod, MPR y Rc, levemente mayores, a los del Grupo A; y finalmente el Grupo C, se consideró moderadamente degradado, debido a que incluyó los extractos que arrojaron los valores más altos de MPI-1mod y Rc, y los valores más bajos de 1,9; 1,8 y 1,2-DMF (Véase TABLA 16).

Figura 40. Dendograma que muestra la correlación entre extractos según parámetros de madurez evaluados.

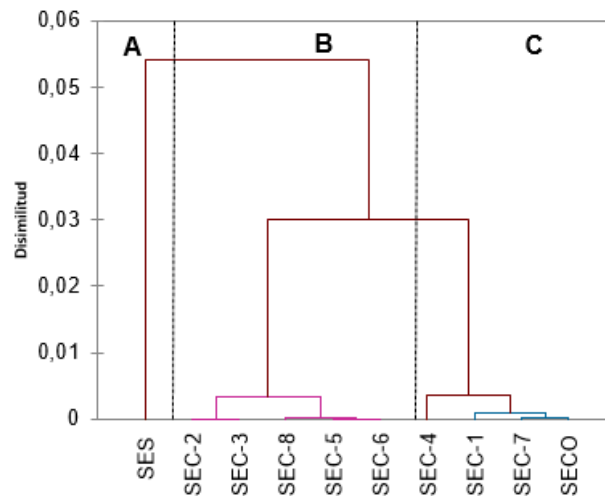


Tabla 16. Clasificación de extractos según magnitud de degradación térmica.

	Grupo	Degradación térmica	Nivel de madurez
SES	A	Nula	Inmaduro
SEC-5	B	Leve	Generación temprana
SEC-6			
SEC-2			
SEC-3			
SEC-8			
SEC-1	C	Moderada	Pico de máxima de generación de crudo
SECO			
SEC-7			
SEC-4			

7.1.2.2 Origen y ambiente sedimentario.

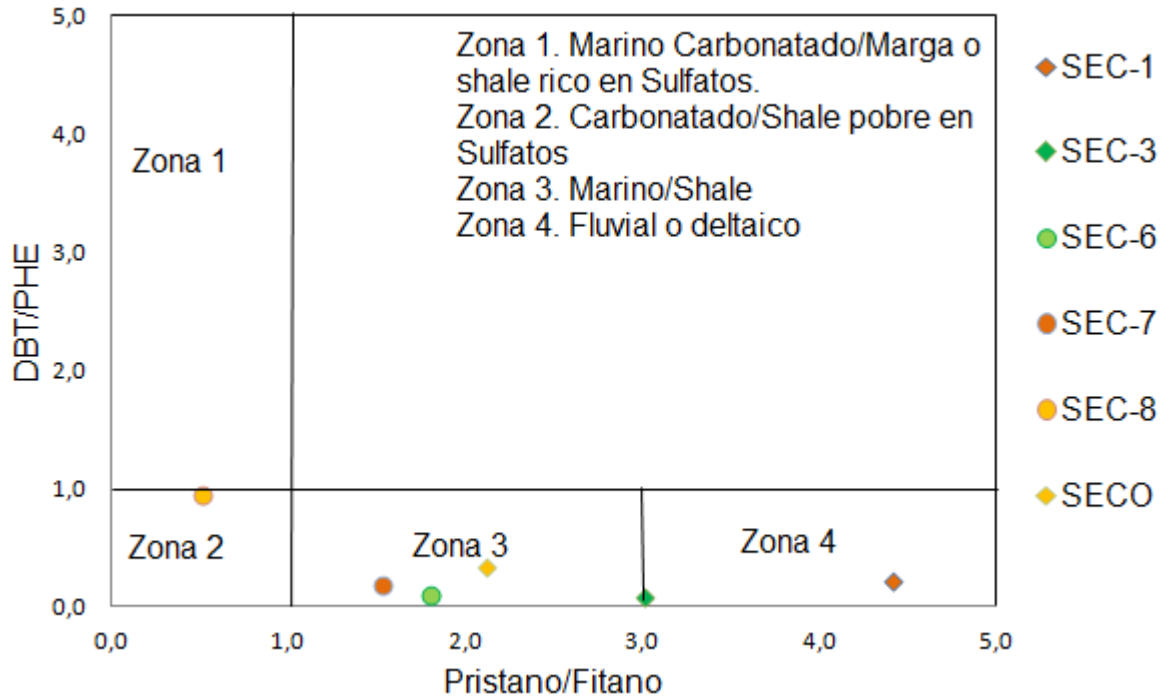
- Análisis de la fracción saturada.

La evaluación de la fracción saturada se centró en el análisis de las distribuciones de alcanos normales, isoprenoides, olenano, gamacerano, esteranos, diasteranos, hopanos, terpanos tricíclicos y tetracíclicos. Los parámetros indicadores de origen aplicados y relacionados con estos grupos de compuestos, se consideraron confiables debido a los bajos niveles de biodegradación que presentaron los extractos, sin embargo, las interpretaciones a partir de la distribuciones de *n*-alcanos no se realizaron en los extractos SEC-2, SEC-4, SEC-5 y SES, debido a que no lograron ser detectados, posiblemente por pérdidas de concentración en los procesos experimentales.

Los isoprenoides se analizaron a partir del diagrama DBT/PHE Vs. Pr/Ph, el cual permite determinar litofacies y ambientes sedimentarios asociados (Hughes *et al.* 1995). Este diagrama atribuye altos valores Pr/Ph (>3) y bajos valores de DBT/PHE (<1), a ambientes fluviales o deltaicos, posiblemente, porque en dichos ambientes abundan organismos fotosintéticos, específicamente, plantas superiores, las cuales aportan altas cantidades de fitol o tocoferoles, que posteriormente son evidenciadas por altas proporciones de pristano (Goossens *et al.* 1984). De igual forma, asocia bajas tasas Pr/Ph (<1) a ambientes carbonatados y a *shales* pobres en sulfatos, debido a que en estos ambientes abundan organismos del dominio Archaea, los cuales aportan los lípidos precursores del fitano (Ten Haven *et al.* 1985).

La distribución de los extractos en el diagrama DBT/PHE Vs. Pr/Ph demostró que SEC-1 y SEC-3 están asociados a ambientes de tipo fluvial o deltaico con muy altos aportes de materia orgánica continental, y que SEC-8 está relacionado a un ambiente carbonatado o pobre en sulfatos, de carácter reductor y predominio de arqueobacterias; de igual forma, indicó que los extractos SEC-7, SEC-6 y SECO provienen de una roca depositada en condiciones marinas (Véase FIGURA 41).

Figura 41. Ambientes o litofacies inferidos según las relaciones DBT/PHE y Pr/Ph.



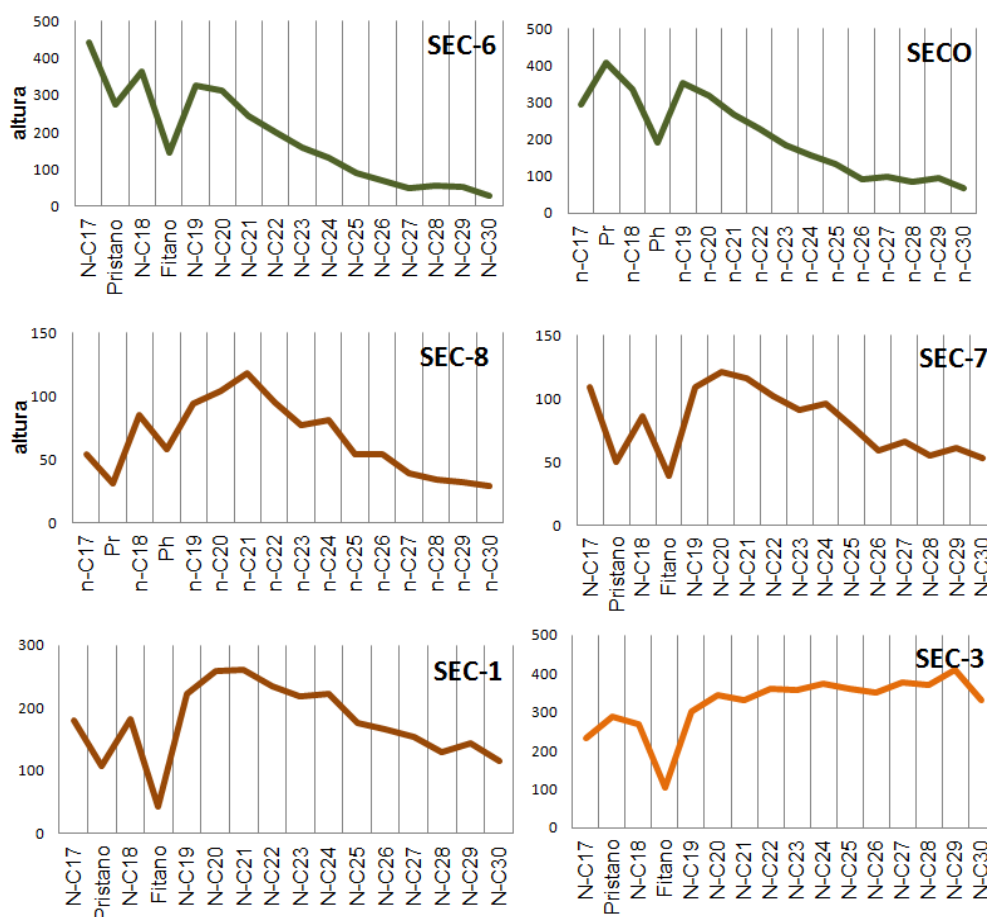
Fuente. Hughes *et al.* (1995).

Además de la evaluación de los isoprenoides Pr y Ph, se analizó la distribución de alcanos normales; la cual indica posibles condiciones o ambientes de sedimentación, según su carácter unimodal o bimodal y la predominancia de *n*-alcanos específicos. Por lo tanto, el predominio de C18-C20 se asocia a ambientes carbonatados, el de C20-C22 a ambientes deltaicos, y el de *n*-alcanos mayores que C23, a ambientes dominados por plantas superiores o algas de agua dulce; por otra parte, una distribución de carácter bimodal es evidencia de aporte continental y una de carácter unimodal indica condiciones salinas o carbonatadas (Mello *et al* 1987, Peters *et al.* 2005).

Con base en lo anterior, se pudo inferir que los extractos SEC-1, SEC-7 y SEC-8 pueden provenir de rocas relacionadas con sistemas deltaicos y aporte continental, pues, demostraron tener predominio de los *n*-alcanos C20-C22 y una distribución de carácter bimodal; así mismo, se pudo establecer que SEC-6 y

SECO, pueden estar asociados a condiciones carbonatadas, debido al predominio de *n*-alcanos C18-C20 y al carácter unimodal de la distribución. Respecto al extracto SEC-3, fue posible observar una predominancia de *n*-alcanos de alto peso molecular, mayores que C23, por lo que se asocia a ambientes con alto aporte de materia orgánica continental y presencia de agua dulce (Véase FIGURA 41), lo que coincide con los resultados obtenidos en el diagrama DBT/PHE Vs. Pr/Ph (Véase FIGURA 41).

Figura 42. Diagrama de tendencias según altura, que muestra la distribución de *n*-alcanos en los extractos analizados.



Seguido al análisis de los isoprenoides y *n*-alcanos, se evaluó la distribución de los esteranos C27-C29, teniendo en cuenta que el esteroano C27 puede estar

asociado a plancton o algas marinas, que el C29 puede estar asociado a plantas terrestres y que una distribución poco diferenciada entre estos tres compuestos indica la presencia tanto de organismos planctónicos, como de bacterias y plantas (Huang and Meinschein, 1979).

Los respectivos resultados demostraron que los extractos SEC-1, SEC-2, SEC-5, SEC-6, SEC-7 y SECO tienen una distribución muy similar, que sugiere un aporte equilibrado de materia orgánica marina y continental; SEC-8 y SEC-4 indicaron escaso aporte continental, en donde SEC-4 se destacó por estar significativamente empobrecido en C29, por lo que se consideró, el extracto con menor aporte de plantas terrestres, mientras que, SEC-3 y SES indicaron altos aportes de materia orgánica continental, en donde SEC-3 se consideró el extracto con mayor aporte de plantas superiores, pues, arrojó las mayores proporciones de C29 (Véase FIGURA 43). Cabe resaltar que estas interpretaciones se consideraron tentativas, debido a que este parámetro suele ser altamente influenciado por biodegradación; igualmente, no se interpretaron ambientes, debido a que a menudo se obtienen distribuciones iguales en distintos tipos de roca y ambientes sedimentarios (Moldowan *et al.* 1985).

Por otra parte, se analizaron los hopanos a partir de la evaluación de las tasas H34/H35 y H29/H30; asumiendo que bajas tasas H35/H34 (<1) indican ambientes reducidos, pobres en oxígeno libre, con influencia carbonática (Peters and Moldowan, 1991); y que tasas H29/H30 mayores que 0,6 indican condiciones carbonatadas (Conan *et al.* 1986). Los resultados demostraron que los extractos SEC-4, SES y SEC-8, tienen bajas tasas H34/H35 y están posiblemente asociados a ambientes semi-profundos o profundos, en donde hay condiciones reducidas o presencia de carbonatos, mientras que, los demás extractos se mostraron estrechamente relacionados, con distribuciones que decaen desde C31 hasta C35, con tasas H34/H35 mayores que 1, que sugieren la presencia de ambientes menos profundos y más oxigenados (Véase FIGURA 44).

Finalmente, a partir de las tasas H29/H30 se pudo confirmar que los extractos SES y SEC-8 están asociados a ambientes con presencia de carbonatos, pues, arrojaron valores mayores que 0,6 (Véase TABLA 17); este resultado confirmó que la tasa $T_s/(T_s+T_m)$, evaluada en el capítulo de madurez (Véase TABLA 14), se encuentra influenciada por el tipo de litología, lo que explica porque se obtuvieron valores tan bajos en todos los extractos, menos en SES y SEC-8.

Figura 43. Proporciones relativas de esteranos C27-29.

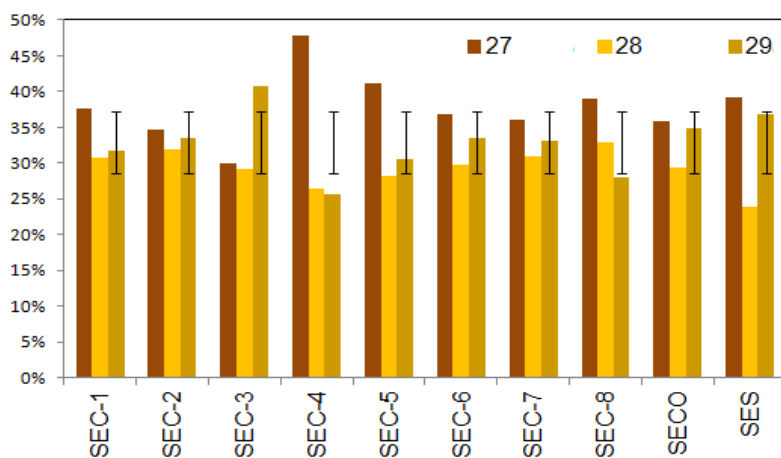


Figura 44. Distribuciones de homohopanos C31-C35. A: extractos asociados a ambientes oxigenados. B: extractos asociados a ambientes reductores y empobrecidos en oxígeno.

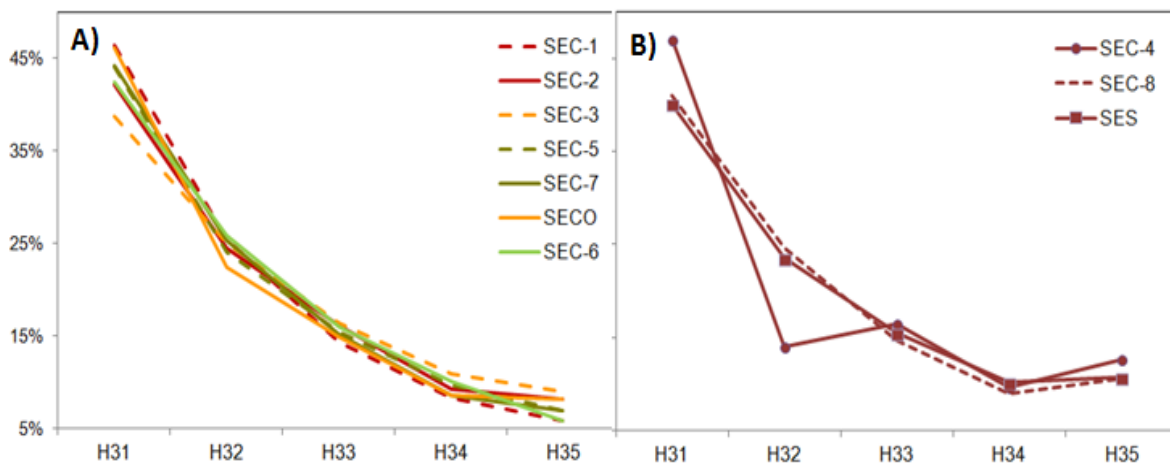


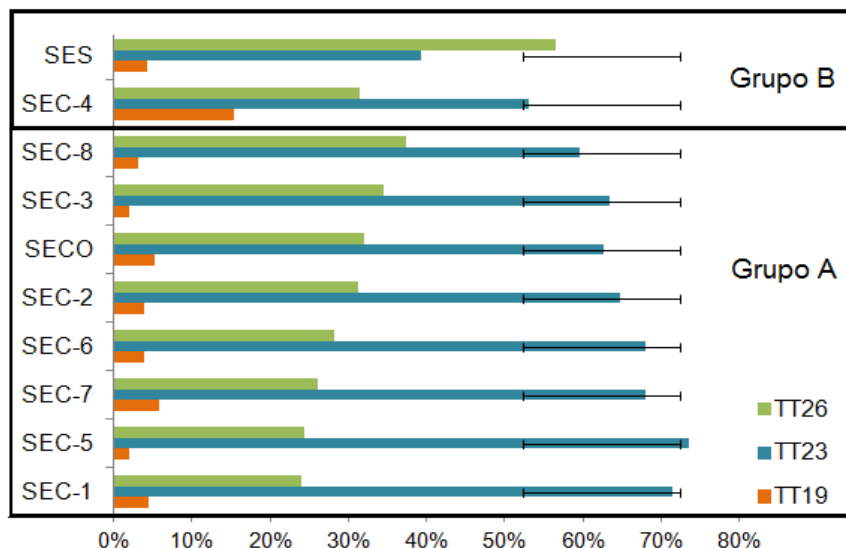
Tabla 17. Valores de la Tasa H29/H30 arrojados por los extractos analizados.

H29/H30									
SES	SEC-8	SEC-4	SEC-5	SEC-6	SEC-7	SEC-1	SECO	SEC-2	SEC-3
2,8	0,8	0,3	0,6	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	0,4

El análisis de los terpanos tricíclicos involucró la evaluación de las proporciones relativas de los terpanos C23, C26 y C19, las cuales se interpretaron partiendo de que los terpanos C23 y C26, son indicadores de ambientes marinos (Aquino Neto, 1983, Zumberge, 1987); y C19, originado desde resinas o ácidos presentes en plantas vasculares, es indicador de aporte continental (Barnes and Barnes, 1983). Al observar los resultados se logró percibir que todos los extractos poseen distribuciones similares, con proporciones de C19 muy bajas, y proporciones de C23 significativamente altas; a excepción del extracto SEC-4, que demostró estar empobrecido en C23; y el extracto SES, que mostró esta misma condición, más un enriquecimiento importante en el terpano C26.

Con base en lo anterior, se establecieron dos posibles grupos, el Grupo A, que incluye todos los rezumaderos, a excepción de SES y SEC-4, y que puede estar asociado a zonas intermedias o distales de un sistema deltaico, pues en estos, prima el aporte marino y existe aporte de materia orgánica continental, pero en muy bajas cantidades. Por otro lado, al Grupo B, se atribuyeron los extractos SEC-4 y SES, los cuales pueden estar asociados a ambientes de plataforma externa o a ambientes marinos profundos, en donde, probablemente, no proliferan los procariontes asociados a los precursores del terpano C23 (Véase FIGURA 45).

Figura 45. Grupos de extractos según proporciones de terpanos C23, C19 y C26. A: Asociado a ambientes deltaicos en zonas intermedias o distales, B: Asociado a ambientes marinos de plataforma continental externa o abisales.



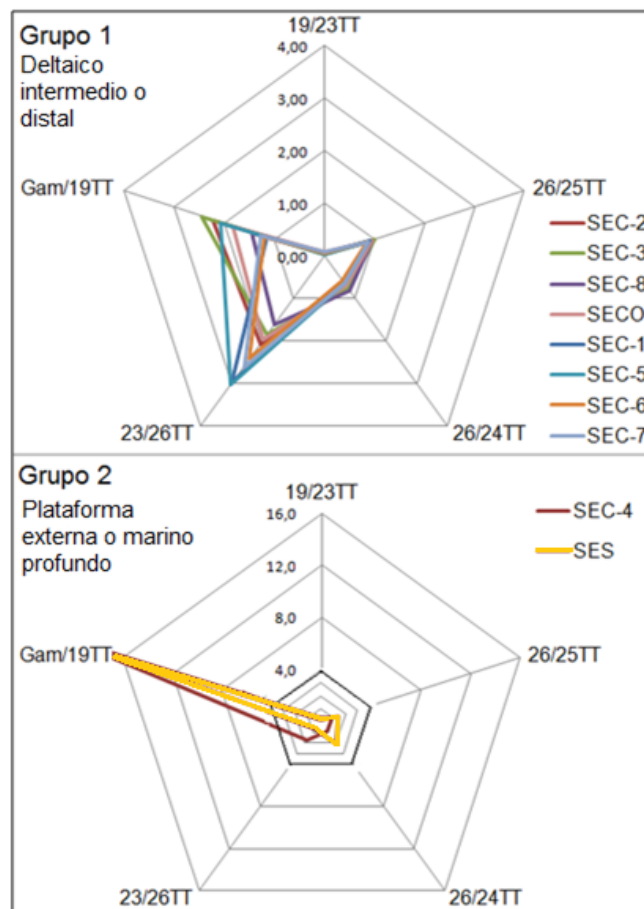
Junto a la evaluación de las proporciones de los terpanos C19, C23 y C26, se realizó el análisis de las relaciones TT19/23, TT26/25, TT26/24 y TT23/26, teniendo en cuenta que, la predominancia de terpanos C25 y C23, se asocia a mayores profundidades, mientras que, que la predominancia de C26, indica ambientes menos profundos (Zumberge, 1987). Como parámetro adicional se incluyó la tasa Gam/19TT, con el fin de evaluar la presencia de condiciones altamente salinas, que generalmente, son evidenciadas por altos contenidos de gamacerano (Peters *et al.* 2005).

Estos parámetros se representaron en diagramas estrella, que permitieron identificar dos grupos de extractos (Véase FIGURA 45); el Grupo 1, que demostró tener tasas 26/25TT y 26/24TT relativamente bajas, tasas 23/26TT relativamente altas y cantidades variables de C19 y gamacerano, por puede estar asociado a ambientes marinos sublitorales, con aportes de materia orgánica continental, posiblemente, de tipo deltaico intermedio- distal. Este grupo coincidió con el Grupo A, determinado a partir de las proporciones de terpanos C23, C26 y C19 (Véase

FIGURA 44); al cual también se asoció un ambiente marino deltaico intermedio a distal, debido a sus altas proporciones de C23 y presencia de C19.

El Grupo 2, conformado por los extractos SEC-4 y SES demostró tener el gamacerano en concentraciones mucho mayores, en comparación con el Grupo 1, y coincidió con el Grupo B, establecido a partir de las proporciones de C23, C26 y C19, lo que confirmó la presencia de un ambiente marino profundo o de plataforma continental externa. Cabe resaltar que el extracto SES, arrojó tasas 26/25TT y 26/24TT mayores y tasas 23/26TT menores, con respecto a SEC-4, lo que indica que puede estar asociado a condiciones de menor profundidad.

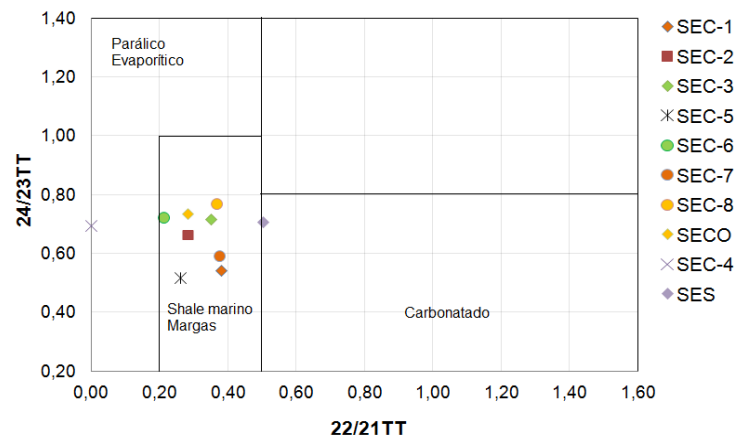
Figura 46. Grupos de extractos según relaciones de terpanos tricíclicos. Grupo 2: Condiciones de salinidad y profundidad mayores con respecto al Grupo 1.



Para evaluar las posibles litofacies asociadas a los extractos, se aplicó el diagrama de distribución TT24/TT23 Vs. TT22/TT21 (Véase FIGURA 47), que permite diferenciar posibles litologías y ambientes de sedimentación, considerando que tasas TT22/TT21 mayores que 0,5 indican ambientes carbonatados; tasas TT22/TT21 y TT24/TT23 menores que 1 y mayores de 0,2, respectivamente, indican ambientes marinos y litologías tipo margas o *shale*; y que tasas TT22/TT21 y TT24/TT23 menores que 0,2 y mayores que 1, respectivamente, se asocian a ambientes parállicos o litologías de tipo evaporítico (Peters *et al.* 2005).

Dicho diagrama indicó que todos los extractos se encuentran asociados a ambientes marinos, con deposición de *shales* o margas; en donde, el extracto SES, demostró tener mayor influencia de carbonatos que todos los demás extractos. El extracto SEC-4 tiene removido el terpano C22, por lo que su interpretación no fue considerada confiable. Estos resultados sugieren nuevamente que la roca fuente puede estar relacionada con ambientes deltaicos intermedios a distales o con ambientes de plataforma externa o abisal, dado a que en ambos predomina la deposición de *shales* y margas; y su diferenciación depende del aporte de materia orgánica continental, salinidad, presencia de oxígeno libre e influencia de carbonatos.

Figura 47. Diagrama de dispersión indicador de litofacies y ambientes asociados.



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

Con el objetivo de analizar de una manera conjunta los parámetros aplicados anteriormente y realizar una interpretación más global a cerca del origen y el ambiente sedimentario, se implementó la metodología propuesta por Mello *et al.* (1987), la cual evalúa diversos parámetros como los *n*-alcanos dominantes, las relaciones Pr/Ph, Hop/Est y H34/H35, junto a los índices de oleanano, gamacerano, diasteranos, terpanos tricíclicos y tetracíclicos; para posteriormente, atribuirlos a un determinado ambiente.

Según Mello *et al.* (1987) los ambientes influenciados por agua dulce se asocian al predominio de *n*-alcanos mayores que C23, altas tasas de Pr/Ph (>1), altos índices de oleanano ($>0,6$), altos índices de diasteranos (>100), altas tasas Hop/Est (>7), altos índices de terpanos tricíclicos (>100) y tetracíclicos (>10), ausencia de gamacerano y altas tasas H34/H35 (>1). Por otro lado, los ambientes deltaicos se reconocen por el predominio de *n*-alcanos C20-C22, altas tasas Pr/Ph, altos a bajos índices de oleanano, altos índices de diasteranos, bajos índices de gamacerano (<50), altos índices de terpanos tricíclicos y tetracíclicos, y altas tasas H34/H35; mientras que, los ambientes deltaicos con presencia de carbonatos, pueden tener predominio de *n*-alcanos C18-C20, bajas o altas tasas Pr/Ph, bajos índices de diasteranos (<30), bajas tasas Hop/Est, altos índices de terpanos tricíclicos y tetracíclicos, bajos índices de gamacerano y bajas tasas H34/H35 (<1). La tabla 18 muestra los anteriores parámetros evaluados para cada uno de los extractos.

Tabla 18. Parámetros aplicados en la identificación del ambiente deposicional (Mello *et al.* 1987). BD: No detectado

	Dominio n-a	Pr/Ph	Ind.Olean	Ind. Dias	Hop/Est	I. Ttric	I. Tetra	Ind. Gam	H34/35
SEC-1	C20-C22	Alto	Bajo	Bajo	Medio	Alto	Alto	Bajo	Alto
SEC-2	BD	Alto	Bajo	Medio	Bajo	Alto	Medio	Bajo	Alto
SEC-3	>C23	Alto	Medio	Alto	Medio	Alto	Medio	Bajo	Alto
SEC-4	BD	Bajo	Muy bajo	Bajo	Medio	bajo	Bajo	Bajo	Bajo
SEC-5	BD	Alto	Muy bajo	Medio	Bajo	Alto	Medio	Bajo	Alto
SEC-6	C18-C20	Alto	Muy bajo	Medio	Medio	Alto	Bajo	Bajo	Alto
SEC-7	C20-C22	Alto	Bajo	Bajo	Medio	Medio	Medio	Bajo	Alto
SEC-8	C20-C22	Bajo	Muy bajo	Medio	Bajo	Alto	Alto	Bajo	Bajo
SECO	C18-C20	Alto	Bajo	Medio	Bajo	Alto	Medio	Bajo	Medio
SES	BD	Alto	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo

Estos parámetros fueron representados por medio de diagramas estrella, los cuales permitieron identificar tres tendencias principales, posiblemente, asociadas a tres condiciones deposicionales distintas (Véase FIGURA 48). La Tendencia 1, conformada por los extractos SEC-1, SEC-2, SEC-3, SEC-5, SEC-6, SEC-7 y SECO, demostró tener altas tasas Pr/Ph, índices de terpanos tricíclicos y tetracíclicos altos y medios, y bajos índices de gamacerano, que indican baja-moderada salinidad; así como también, bajos índices de olenano, que indican leve aporte de plantas superiores; altas tasas H34/H35, que indican condiciones oxigenadas y poca a nula presencia de carbonatos; y altos y medios índices de diasteranos, que indican sedimentación rica en arcillas.

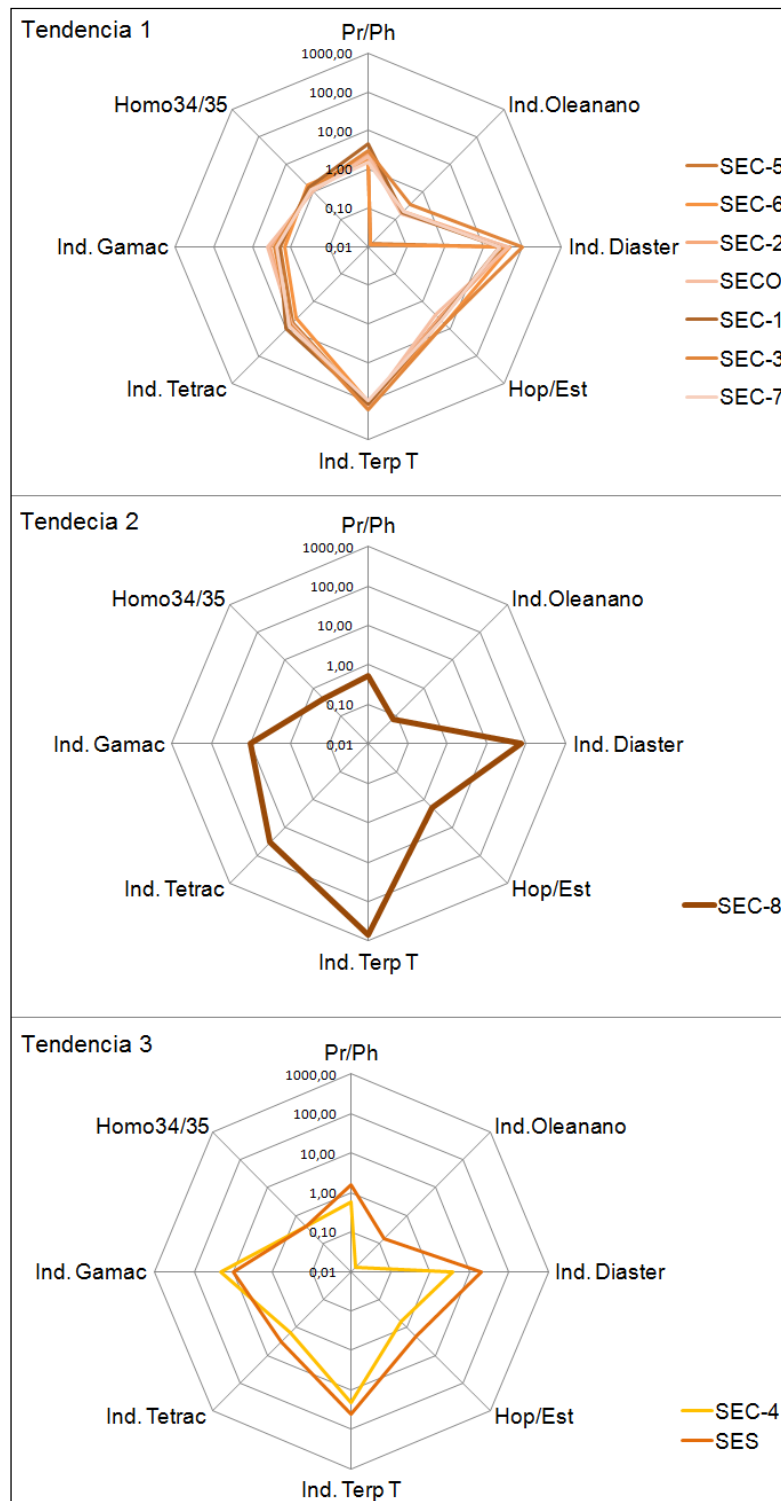
Por lo tanto, la Tendencia 1 se asoció a ambientes deltaicos intermedios, debido a que estos poseen salinidades moderadas; tienen aporte de plantas, pero en muy bajas proporciones; tienden a estar oxigenados y limitan la precipitación de carbonatos.

La Tendencia 2, conformada únicamente por el extracto SEC-8, se diferenció de la Tendencia 1 porque demostró tener bajas tasas Pr/Pf y mayores índices de gamacerano, que indican mayor salinidad; así como también, tasas H34/H35

menores que 1, que indican condiciones de poca oxigenación, con influencia de carbonatos; e índices de oleanano muy bajos ($<0,1$), que indican bajo a nulo aporte de plantas superiores. Esta tendencia presentó un predominio en los *n*-alcanos C20-C22 e índices de terpanos tricíclicos y tetracíclicos altos, mayores que 100 y 10, respectivamente; por lo que también se asoció a un sistema deltaico; pero de tipo distal o prodelta, dado a que en estos ambientes la circulación de oxígeno es más limitada, se favorece la precipitación de carbonatos y el suministro de materia orgánica continental es demasiado bajo.

Dentro de la Tendencia 3 se incluyeron los extractos SES y SEC-4, los cuales demostraron tener bajos índices de terpanos tricíclicos (<50) y tetracíclicos (5), por lo que se descartaron como provenientes de ambientes deltaicos; al mismo tiempo que indicaron tener tasas Pr/Ph y H34/H35 menores que 1; por lo que se asociaron a condiciones más salinas, poco oxigenadas y con presencia de carbonatos, como las presentes en ambientes marinos profundos o de plataforma continental externa. La diferenciación de estos dos ambientes es tentativa, sin embargo, se pudo inferir que el extracto SES está asociado a ambientes más próximos al continente, posiblemente, a áreas de plataforma externa, pues, demostró tener tasas Pr/Ph mayores que 1 e índices de oleanano y diasteranos mayores que los del extracto SEC-4, el cual puede estar asociado a escenarios con condiciones más salinas, con menor presencia de arcillas, en donde aún existen aportes de plantas superiores, pero muy mínimos, posiblemente, como los presentes en ambientes batiales superiores.

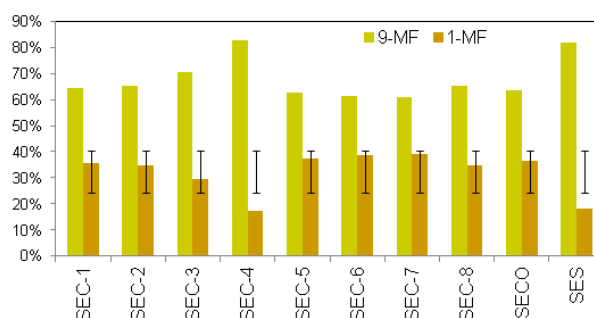
Figura 48. Ambientes sedimentarios. Tendencia 1: Deltaico intermedio. Tendencia 2: Deltaico distal (Prodelta). Tendencia 3. Plataforma externa o marino profundo.



- Análisis de la fracción aromática. El análisis de origen y ambiente sedimentario a partir de la fracción aromática se centró en la evaluación de fenantrenos, dinosteroides y esteroides triaromáticos. En la evaluación de los fenantrenos se determinaron las proporciones relativas de 9-metilfenantreno y 1-metilfenantreno, teniendo en cuenta que la predominancia del primero, indica altos aportes de materia orgánica marina, y la predominancia del último, se asocia a altos aportes de materia orgánica continental (Budzinsky *et al.* 1995).

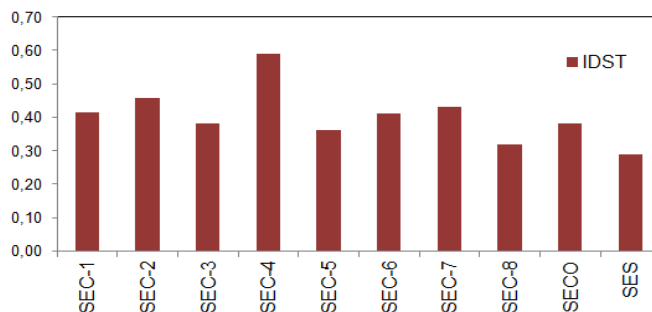
En este caso, las proporciones relativas de 9-MF excedieron las proporciones de 1-MF, en todos los extractos, lo que confirmó la presencia de ambientes netamente marinos (Véase FIGURA 49). Así mismo, se pudo observar que los extractos SES y SEC-4, tienen las menores proporciones de 1-MF, por lo que su ambiente se consideró de menor influencia continental, más profundo y alejado de la costa, que aquel ambiente marino relacionado con los demás extractos. Estos resultados confirman la relación de los extractos SEC-4 y SES con ambientes marinos profundos o de plataforma externa, así como también, la relación de los demás extractos, con ambientes deltaicos intermedios. Estos resultados coinciden indirectamente con los arrojados por el análisis de la fracción saturada, en donde también se observaron diferencias significativas entre los extractos SES y SEC-4, y los extractos restantes.

Figura 49. Proporciones relativas de 9 y 1-metilfenantreno en los extractos analizados.



Adicionalmente se determinó el índice de dinosteroides triaromáticos (IDST), con el fin de inferir las condiciones de profundidad presentes en los ambientes asociados a SES y SEC-4, teniendo en cuenta que, altos índices de dinosteroides están relacionados con la proliferación de dinoflagelados, pues, en estos organismos tiene lugar el dinosterol, precursor biológico más común de estos compuestos (Peters *et al.* 2005). Los resultados obtenidos indicaron que el extracto SEC-4 tiene altos valores de IDST (Véase FIGURA 50), lo que sugiere que este se encuentra asociado a un ambiente distal, de profundidad nerítica a batial superior, posiblemente, de plataforma externa, y no a un ambiente abisal; ya que en estos la proliferación de dinoflagelados tiende a ser suprimida, como consecuencia del bajo aporte de nutrientes (Medina *et al.* 2006), y los valores de IDST tienden a ser menores que 0,1 (Li *et al.* 2012).

Figura 50. Índices de Dinosteroides Triaromáticos (IDST) en los extractos analizados.

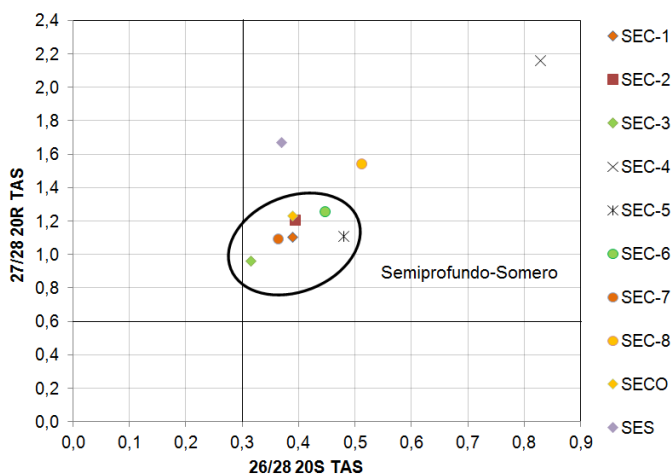


Finalmente se realizó el diagrama de dispersión de esteroides triaromáticos 27/28 20R Vs. 26/28 20S, el cual permite diferenciar crudos asociados a ambientes marinos profundos de crudos asociados a ambientes semiprofundos-someros, basándose en que tasas 26/28 20S > 0,3 y 27/28 20R > 0,6, indican predominio de materia orgánica proveniente de microorganismos eucariotas, y por consiguiente, condiciones semiprofundas o someras, mientras que, tasas 26/28 20S < 0,3 y 27/28 20R < 0,6, indican baja proliferación de dichos organismos, y por tanto, ambientes profundos o abisales (Li *et al.* 2012) .

Los resultados arrojados por dicho diagrama confirmaron los ambientes asociados se limitan a condiciones semiprofundas, probablemente, de plataforma externa, pues, todas las tasas 26/28 20S y 27/28 20R fueron mayores que 0,3 y 0,6, respectivamente (Véase FIGURA 51).

Por otra parte, también se asumieron posibles similitudes en origen entre los extractos SEC-1, SEC-2, SEC-3, SEC-5, SEC-6, SEC-7 y SECO, y notables diferencias entre estos y los extractos SEC-8, SEC-4 y SES. Según Wu *et al.* (2013) los crudos que provienen de rocas fuente con presencia de carbonato, como margas o calizas, tienden a arrojar mayores tasas 26/28 20S y 27/28 20R, que aquellos crudos provenientes de rocas tipo *shale*; por lo tanto, es posible inferir que los extractos SEC8, SEC-4 y SES se relacionan debido a que están asociados a ambientes con mayor precipitación de carbonato, y que los demás extractos, probablemente, se relacionan porque están asociados a ambientes dominados por sedimentación de *shale*. Estos resultados coinciden con los obtenidos a partir de la fracción saturada, en donde los extractos SEC-8, SEC-4 y SES, se diferencian de los demás, por su influencia carbonatada (Véase FIGURA 48).

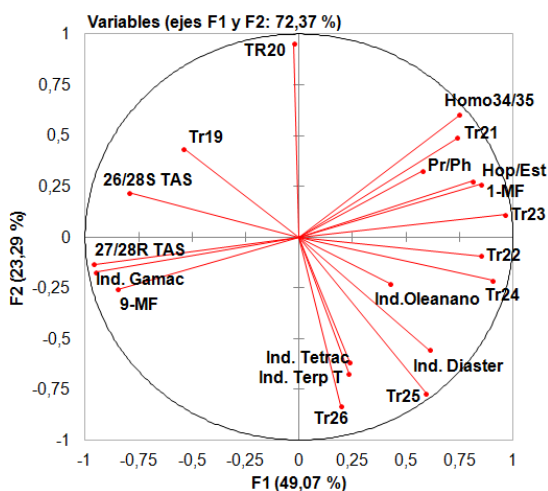
Figura 51. Diagrama de dispersión según las relaciones de esteroides triaromáticos C26, C27 y C28.



- Correlación y clasificación. La correlación de los extractos se realizó teniendo en cuenta los parámetros indicadores de origen y ambiente sedimentario evaluados en el análisis de la fracción saturada y aromática, los cuales se aplicaron en los Análisis de Componentes Principales (ACP) y Agrupamiento Jerárquico (CAJ), con el fin de verificar, a partir de métodos estadísticos, los grupos de extractos sugeridos, y por consiguiente, identificar las familias y ambientes asociados.

El Análisis de Componentes Principales asignó un 72% de los datos a los factores F1 y F2, en donde los parámetros que tuvieron mayor contribución al Factor F1 fueron la proporción relativa de TT23, la tasa 27/28R TAS y el Índice de Gamacerano; mientras que, los parámetros que demostraron mayor contribución al Factor F2, fueron las proporciones de TT20, TT26 y TT25. De igual forma, se pudo observar que en el Factor 1, las proporciones relativas de TT22, TT23, TT24, 1-MF y la tasa Hop/Est, se correlacionan muy bien y negativamente con las proporciones relativas de 9-MF, las tasas 27/28R y 26/28S TAS, y el Índice de Gamacerano; y que en el Factor 2, las proporciones relativas de TT20 se correlacionan negativamente con el Índice de Terpanos Tricíclicos y las proporciones de TT25 y TT24 (Véase FIGURA 52).

Figura 52. Correlación entre parámetros y contribución de éstos a los Factores.



En cuanto a la correlación entre extractos fue posible verificar la presencia de tres subfamilias, la SubFamilia SEI que está asociada a los extractos SEC-1, SEC-2, SEC-3, SEC-5, SEC-6, SEC-7 y SECO, la Subfamilia SEII, conformada por el extracto SEC-8; y la Subfamilia SEC III, conformada por los extractos SEC-4 y SES (Véase FIGURA 53).

Con base en lo anterior se pudo establecer que la Subfamilia SEI está asociada a un ambiente deltaico intermedio, pues, coincide con la Tendencia 1, identificada a partir del análisis de la fracción saturada (Véase FIGURA 48). La relación de este ambiente con la Subfamilia SEI, también se evidencia en: (1) la correlación positiva con 1-MF y la correlación negativa con 9-MF, que indican mayor aporte de materia orgánica continental; (2) en la correlación positiva con Hop/Est y negativa con el Índice de Gamacerano, que indican condiciones poco salinas; y (3) en la correlación negativa con las tasas 27/28R y 26/28S TAS, que indica poca influencia de carbonatos.

Cabe resaltar que el extracto SEC-8 se consideró miembro de la Subfamilia SEII, debido a que coincidió con la Tendencia 2, identificada a partir del análisis de la fracción saturada (Véase FIGURA 48), así como también, debido a que demostró estar aislado de los demás extractos que conforman la Subfamilia SEI, al arrojar una correlación altamente negativa con respecto a las proporciones de TR20. Lo anterior confirmó que este extracto está asociado a un ambiente deltaico distinto, de tipo prodelta, como lo sugieren los resultados obtenidos a partir del análisis de la fracción saturada y aromática (Véanse FIGURAS 48 y 51).

En cuanto a la Subfamilia SEIII se confirmó su relación con un ambiente de plataforma externa, debido a su coincidencia con la Tendencia 3, identificada en la fracción saturada (Véase FIGURA 48) y a los resultados arrojados por el diagrama de dispersión del ACP, que demuestran: (1) una correlación positiva con las proporciones de 9MF y una correlación negativa con las proporciones de 1-MF,

que indican menor aporte continental; (2) una correlación positiva con el Índice de Gamacerano, que indica condiciones de mayor salinidad; y (3) una correlación positiva con las tasas 27/28R y 26/28S TAS, que indica mayor influencia de carbonatos.

Finalmente, el Análisis de Agrupamiento Jerárquico realizado demostró que SEC-8, a pesar de pertenecer a la Subfamilia SRII, está ligado a los extractos de la Subfamilia SEI, posiblemente, porque en general, pertenecen a ambientes del sistema deltaico y se disocian totalmente de los extractos de la Subfamilia SEIII (Véase FIGURA 54).

Figura 53. Diagrama de dispersión del Análisis de Componentes Principales, que muestra las relaciones entre extractos según parámetros indicadores de origen.

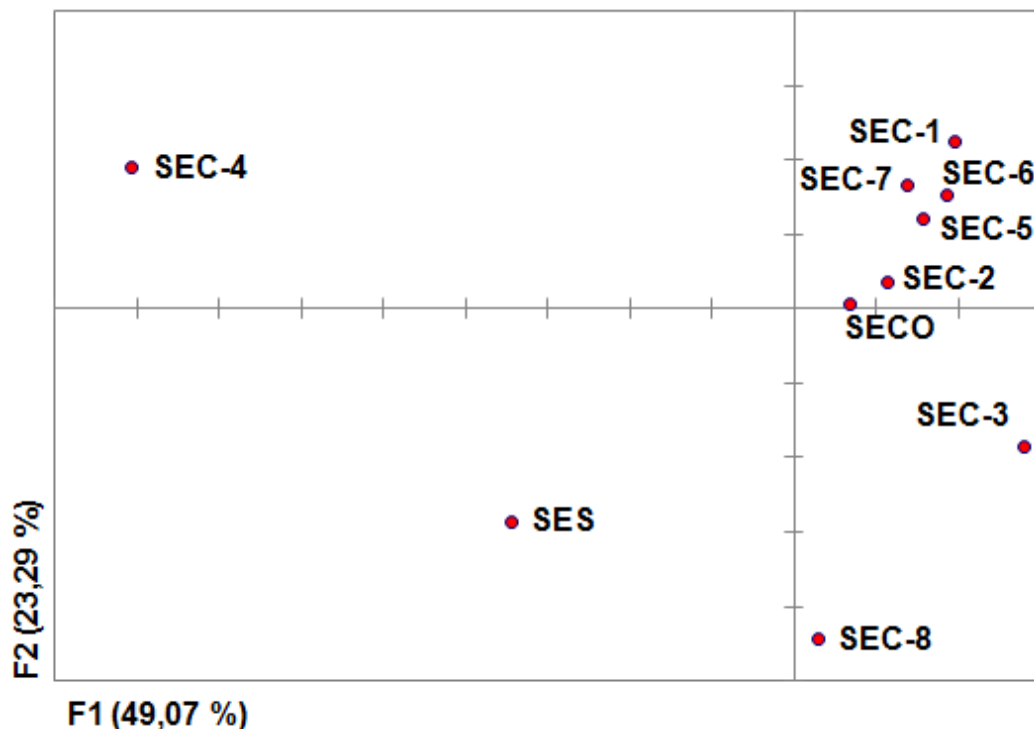
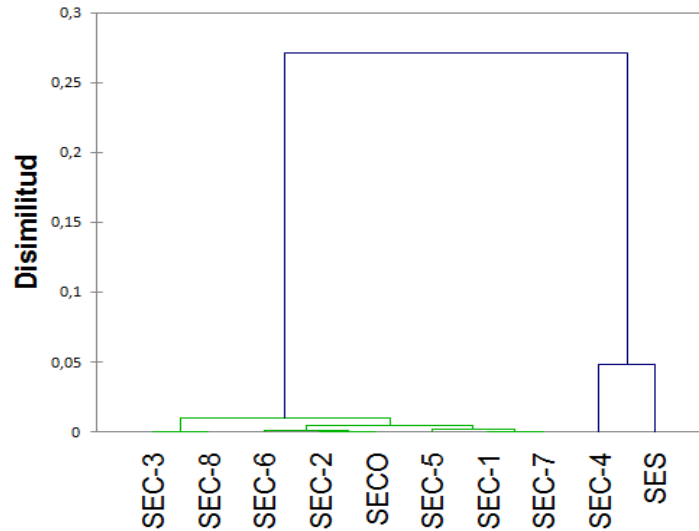


Figura 54. Cluster realizado a partir del Análisis de Agrupamiento Jerárquico, que muestra una correlación más generalizada según el origen.



Con base en los métodos de correlación aplicados anteriormente y en todos los parámetros evaluados a partir del análisis de la fracción saturada y aromática, se puede afirmar que en la caracterización de los extractos según origen se identificaron tres subfamilias de crudos: la Subfamilia SEI, que incluye los extractos SEC-1, SEC-2, SEC-3, SEC-5, SEC-6, SEC-7 y SECO, y está asociada a ambientes deltaicos intermedios, la Subfamilia SEII, conformada por SEC-8 y asociada a ambientes deltaicos distales, y la Subfamilia SEIII, que incluye los extractos SES y SEC-4 y está asociada a ambientes de plataforma externa (Véase TABLA 19).

Tabla 19. Clasificación de extractos según origen.

	Facies	Ambiente	SubFamilia
SEC-1	Depositada en zonas sublitorales- neríticas, en condiciones oxigenadas, con bajo aporte de materia orgánica continental y moderada salinidad	Deltaico intermedio (Frente deltaico)	SEI
SEC-2			
SEC-3			
SEC-5			
SEC-6			
SEC-7			
SECO			
SEC-8	Depositada en zonas sublitorales-neríticas, en condiciones pobremente oxigenadas y reductoras, con	Deltaico distal (Prodelta)	SEII

	bajo aporte continental, moderada salinidad, y presencia de carbonatos.		
SEC-4	Depositada en zonas sublitorales, de profundidad nerítica-batial superior, en condiciones poco oxigenadas, reductoras, moderada-alta salinidad y presencia de carbonatos.	Plataforma externa	SEIII
SES			

7.1.3 Crudos

7.1.3.1 Biodegradación.

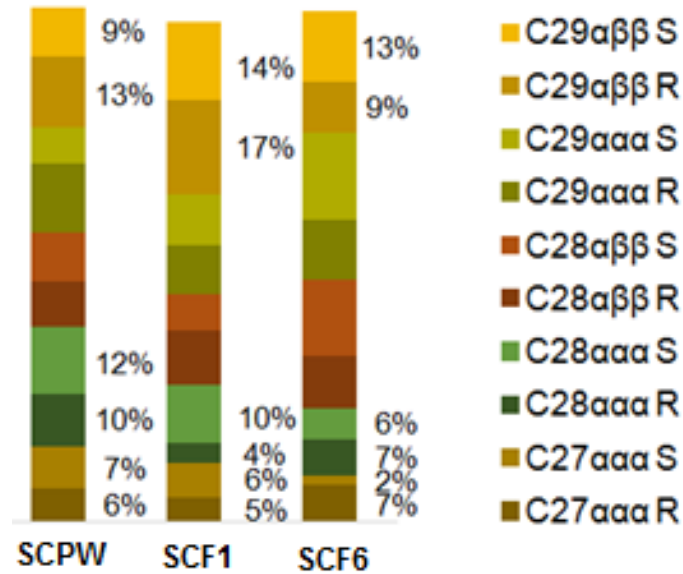
- Análisis de la fracción saturada
- Degradación en esteranos y diasteranos. *Análisis de epímeros S y R*. Los resultados demostraron que en los crudos SCF1 y SCF6 los valores de la relación $20S/(20S+20R)$ se encuentran por encima del intervalo de equilibrio (0,52 – 0,55) (Peters *et al.* 2005), lo que sugiere la presencia de alteración incipiente (Véase TABLA 20). Igualmente, lo sugiere el cumplimiento de la secuencia de Seifert *et al.* (1984), en donde los crudos SCF1 y SCF6 mostraron un predominio del epímero S en los isómeros menos resistentes (C27 $\alpha\alpha\alpha$ – C28 $\alpha\alpha\alpha$), al igual que un predominio del epímero R en los isómeros más resistentes (C29 $\alpha\beta\beta$) (Véase FIGURA 55).

En cuanto a la evaluación de los diasteranos no se observó alteración incipiente en ninguno de los crudos, ya que la relación $D27\beta\alpha S/D27\beta\alpha R$ fue mayor que 1, en todos los crudos evaluados.

Tabla 20. Relaciones $20S/(20S+20R)$ y $D27\beta\alpha S/D27\beta\alpha R$. En negrita se muestran los crudos con esteranos incipientemente alterados

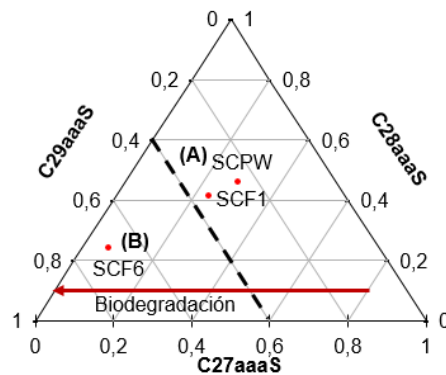
Crudos	Esteranos $20S/(20S+20R)$					Diasteranos
	C27 $\alpha\alpha\alpha$	C28 $\alpha\alpha\alpha$	C28 $\alpha\beta\beta$	C29 $\alpha\alpha\alpha$	C29 $\alpha\beta\beta$	$D27\beta\alpha S/R$
SCPW	0,55	0,55	0,52	0,35	0,40	1,55
SCF1	0,57	0,55	0,40	0,51	0,45	1,36
SCF6	0,20	0,74	0,59	0,59	0,59	1,51

Figura 55. Proporciones de epímeros en esteranos $\alpha\alpha\alpha$ y $\alpha\beta\beta$, que muestran degradación preferencial $C27\alpha\alpha\alpha > C28\alpha\alpha\alpha > C29\alpha\alpha\alpha > C29\alpha\beta\beta$ R>S.



Análisis de abundancias y proporciones de compuestos. Las proporciones de esteranos permitieron corroborar la presencia de dos grupos de crudos, el Grupo A, conformado por SCPW y SCF1, considerado el menos degradado; debido a que mostró las mayores proporciones de $C27\alpha\alpha\alpha S$; y el Grupo B, conformado por SCF6, considerado el más degradado, debido a que arrojó las menores proporciones de $C27\alpha\alpha\alpha S$ (Véase FIGURA 56).

Figura 56. Proporciones de $C27$ - $C29\alpha\alpha\alpha S$. Grupo A: menor biodegradación de esteranos, Grupo B: mayor biodegradación de esteranos.



- Degradación en homohopanos.

Análisis de epímeros S y R. Las tasas de epimerización C32 22S/(22S+22R), demostraron que los crudos SCPW, SCF1 y SCF6 poseen los homohopanos inalterados, pues, arrojaron valores por debajo del intervalo de equilibrio 0,57-0,62 (Véase TABLA 21).

Tabla 21. Relaciones de epímeros S y R en homohopanos C31-35.

Homohopanos 22S/(22S+22R)					
Crudos	H31	H32	H33	H34	H35
SCPW	0,60	0,62	0,62	0,62	0,58
SCF1	0,61	0,60	0,59	0,56	0,60
SCF6	0,60	0,57	0,60	0,62	0,58

- Degradación en terpanos tricíclicos

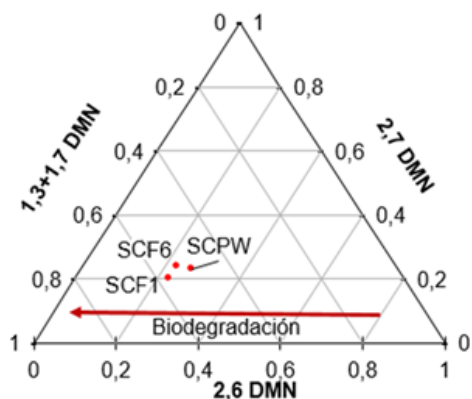
Análisis de epímeros S y R. Las relaciones R/S de los terpanos tricíclicos C28-C30; arrojaron valores relativamente altos, lo sugiere ausencia de degradación, sin embargo, SRF1, mostró tener afectado el terpano tricíclico C30, pues, arrojó una tasa R/S igual que 0,29, lo que indicó un enriquecimiento significativo del epímero S (Véase TABLA 22). Este resultado, puede ser consecuencia de biodegradación selectiva del epímero R, sin embargo, se considera tentativo, debido a que los terpanos tricíclicos tienden ser mucho más susceptibles a degradación térmica, que a degradación biológica (Stojanovic *et al.* 2001).

Tabla 22. Relaciones entre los epímeros R y S, en terpanos tricíclicos C28-C30.

Crudos	TT28R/S	TT29R/S	TT30R/S
SCPW	0,70	1,81	2,86
SCF1	1,01	1,55	0,29
SCF6	1,08	0,52	0,71

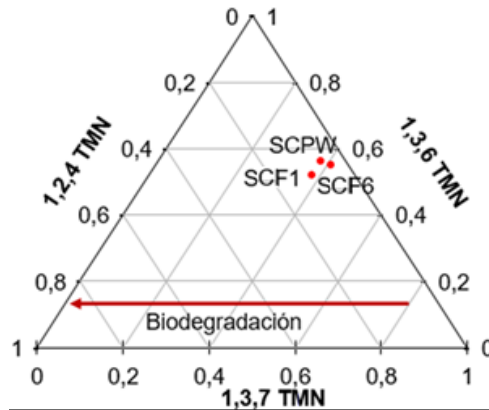
- Análisis de la fracción aromática. En este análisis se evaluaron las proporciones y abundancias relativas de los naftalenos y esteroides triaromáticos, debido a que los primeros se consideran los más susceptibles, y los últimos los más resistentes, en la secuencia de biodegradación selectiva de hidrocarburos aromáticos (Connan *et al.* 1992).
- Degradación de naftalenos. La alteración en dimetilnaftalenos fue analizada con base en las proporciones de 2,6 DMN, 2,7 DMN y 1,3+1,7-DMN, aplicando el orden de susceptibilidad $2,6 > 2,7 > 1,3+1,7$ -DMN (Fisher *et al.* 1998). Los respectivos resultados indicaron que los crudos SCPW, SCF1 y SCF6, poseen distribuciones de DMF muy similares, sin algún empobrecimiento significativo, lo que sugiere ausencia de alteración incipiente (Véase FIGURA 57).

Figura 57. Diagrama ternario de las proporciones de dimetilnaftalenos.



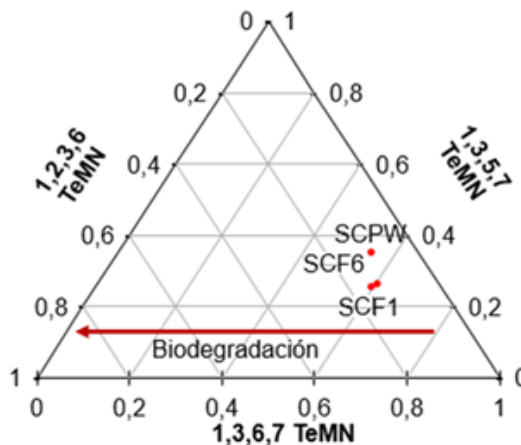
Seguidamente se analizaron las proporciones de 1,3,7, 1,3,6 y 1,2,4-TMN, aplicando el orden de susceptibilidad $1,3,7 > 1,3,6 > 1,2,4$ (Fisher *et al.* 1998). Tales proporciones no demostraron algún empobrecimiento significativo en 1,3,7-TMN, que pudiese ser calificado como una evidencia de alteración incipiente, por lo que todos los crudos fueron reconocidos como crudos con trimetilnaftalenos intactos (Véase FIGURA 58).

Figura 58. Diagrama ternario representando las proporciones de trimetilnaftalenos



En los tetrametilnaftalenos se compararon las proporciones entre 1,3,6,7 TeMN, 1,3,5,7 TeMN y 1,2,3,6 TeMN, teniendo en cuenta el orden de susceptibilidad 1,3,6,7>1,3,5,7>1,2,3,6 (Fisher *et al.* 1998). Dichas proporciones presentaron el mismo comportamiento en todos los crudos, por lo que ninguno se consideró con tetrametilnaftalenos alterados (Véase FIGURA 59).

Figura 59. Diagrama ternario representando las proporciones relativas de tetrametilnaftalenos.



- Degradación de esteroides triarómáticos. Con el fin de determinar la alteración incipiente en los esteroides triarómáticos, se compararon las proporciones entre C27R y C28R; considerando que C27R es el compuesto más débil (Peters *et al.* 2005); así mismo, se evaluó la tasa C28R/S, teniendo en cuenta que el epímero R

tiende a ser el más susceptible (Wardroper *et al.* 1984). Los respectivos resultados indicaron que no existe un empobrecimiento significativo de C27R con respecto a C28R, así como también, que las tasas C28R/S son bastante altas en todos los crudos analizados; lo que sugiere que la alteración de los esteroides triaromáticos no está presente, o que fue tan mínima que no alcanzó a generar un empobrecimiento significativo de C27R o del epímero 20R (Véase TABLA 23).

Tabla 23. Proporciones de epímeros C28R y C28S, y valores de la tasa C28R/S

Crudos	%C27R	%C28R	C28 R/S
SCPW	0,42	0,58	0,85
SCF1	0,41	0,59	0,90
SCF6	0,49	0,51	1,09

- **Nivel de biodegradación.** Al determinar el nivel de biodegradación propuesto por Wenger *et al.* (2002) en las fracciones saturada y aromática, se pudo observar que, en términos generales, los crudos presentan niveles de biodegradación no muy severos, ya que los compuestos fueron poco afectados, solo hubo remoción de los *n*-alcanos y en la fracción aromática ninguna familia demostró estar alterada. Cabe resaltar que los crudos SCF1 y SCF6, con un nivel de biodegradación igual que 4, son los crudos más biodegradados, debido a la remoción parcial de sus *n*-alcanos y a la alteración incipiente de sus esteranos (Véase TABLA 24), mientras que el crudo SCPW, es el crudo mejor conservado, en el cual solo se encuentran parcialmente removidos los alcanos normales.

Tabla 24. Nivel de biodegradación según magnitudes de alteración de Wenger *et al.* (2002). √: inalterado. D: alteración incipiente. A: Remoción parcial. X: Remoción total.

Crudos	<i>n</i> -alcan	Isop	Ester	Diast	Homoh	DM-Naftalen	TM-Naftalen	TeM-Naftalen	ETA	Grado de Biod.
SCPW	A	√	√	√	√	√	√	√	√	1
SCF1	A	√	D	√	√	√	√	√	√	4
SCF6	A	√	D	√	√	√	√	√	√	4

- Correlación y clasificación. La respectiva correlación se llevó a cabo a partir del Análisis de Agrupamiento Jerárquico (CAJ), en el cual se introdujeron todos los parámetros indicadores de biodegradación evaluados en la fracción saturada; es decir, las tasas 20S/(20S+20R) y las proporciones de C27aaaS, C28aaaS y C29aaaS; las tasas 22S/(22S+22R) y las proporciones de homohopanos C33S, C34S y C35S; y las tasas 27βαS/27βαR de diasteranos. Los parámetros evaluados en la fracción aromática no se tuvieron en cuenta, debido a que eran casi equivalente en todos los crudos e indicaron alteración nula o insignificante.

El Diagrama de Agrupamiento Jerárquico diferenció dos grupos de crudos, el Grupo 1, constituido únicamente por el crudo SCF6 y el Grupo 2, conformado por los crudos SCPW y SCF1 (Véase FIGURA 60). Los crudos SCPW y SCF1 fueron correlacionados debido a que mostraron bajas magnitudes de biodegradación en la mayoría de parámetros evaluados; por lo que se clasificaron como crudos con leve biodegradación. El crudo SCF6 presentó degradación incipiente en los esteranos, por lo que fue aislado de los demás crudos, y clasificado con biodegradación moderada (Véase TABLA 25).

Figura 60. Diagrama de Agrupamiento Jerárquico, que muestra las respectivas correlaciones entre crudos según parámetros de biodegradación

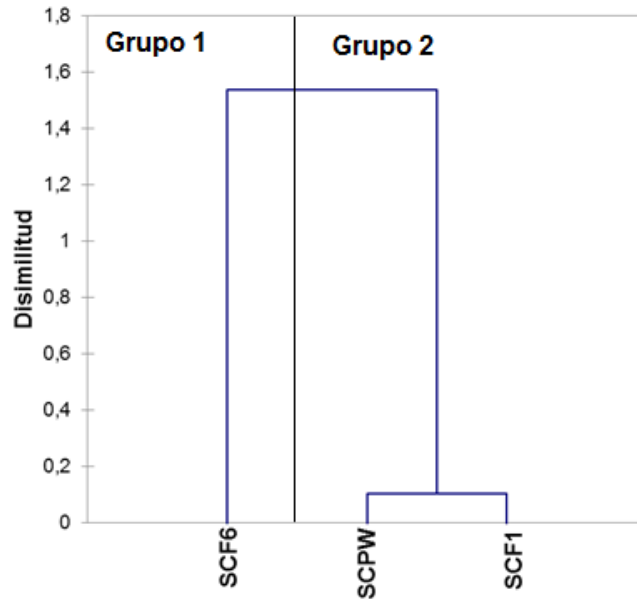


Tabla 25. Clasificación de crudos según biodegradación.

	Nivel de Biodegradación	Biodegradación
SCPW	1	Leve
SCF1	4	
SCF6	4	Moderada
	Wenger <i>et al.</i> (2002)	CAJ

7.1.3.2 Madurez térmica.

- Análisis de la fracción saturada. Se realizó un diagrama de dispersión utilizando los resultados para las tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C32 22S/(22S+22R), el cual indicó que todos los crudos se encuentran dentro del intervalo de equilibrio de los homohopanos (0.57-0.62), lo que sugiere que estos alcanzaron la etapa de generación temprana (Schoell *et al.* 1983, Peters *et al.* 2005). Igualmente, se pudo observar que el crudo SCF1 se encuentra en el límite inferior del intervalo de equilibrio de los esteranos, lo que sugiere que alcanzó el pico de la ventana de generación (Seifert and Moldowan, 1986), mientras que, SCPW parece no haberlo alcanzado (Véase FIGURA 61).

Sin embargo, la estimación de la tasa de isomerización C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ sugirió que ningún crudo alcanzó el pico de la ventana de generación, pues los valores arrojados fueron menores que el intervalo de equilibrio (Véase FIGURA 62). Los resultados arrojados por las tasas de isomerización en esteranos son contradictorios en el crudo SCPW, por lo que se consideraron tentativos.

Finalmente las tasas $T_s/(T_s+T_m)$ y $C_{29}T_s/(H_{29}+C_{29}T_s)$, arrojaron valores relativamente altos, los cuales sugieren alto nivel de madurez; SCPW, fue el crudo con tasas más bajas, lo que probablemente, indica que es el crudo con menor degradación térmica (Véase TABLA 26), sin embargo, ésta inferencia es tentativa, pues, estos parámetros tienden a ser altamente influenciados por la roca fuente (Peters *et al.* 2005).

Figura 61. Madurez térmica según las tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C32 22S/(22S+22R).

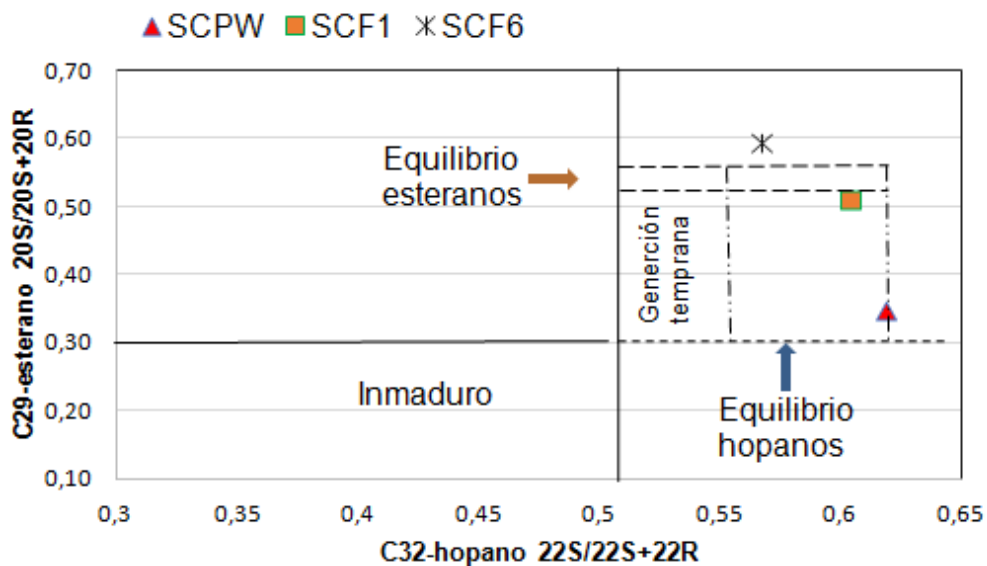


Figura 62. Madurez térmica según las tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ en esteranos.

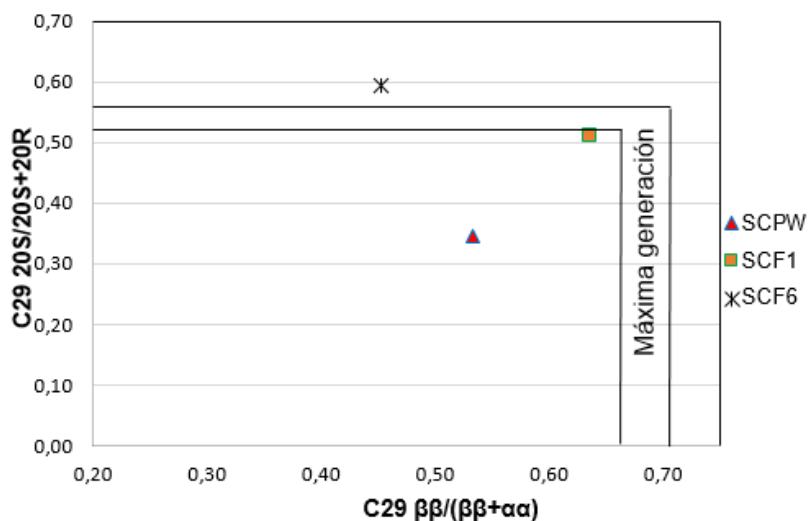


Tabla 26. Tasas de terpanos aplicadas para la evaluación de la madurez.

	Ts/(Ts+Tm)	C29Ts/(H29+C29Ts)
SCPW	0,59	0,30
SCF1	0,85	0,32
SCF6	0,85	0,39

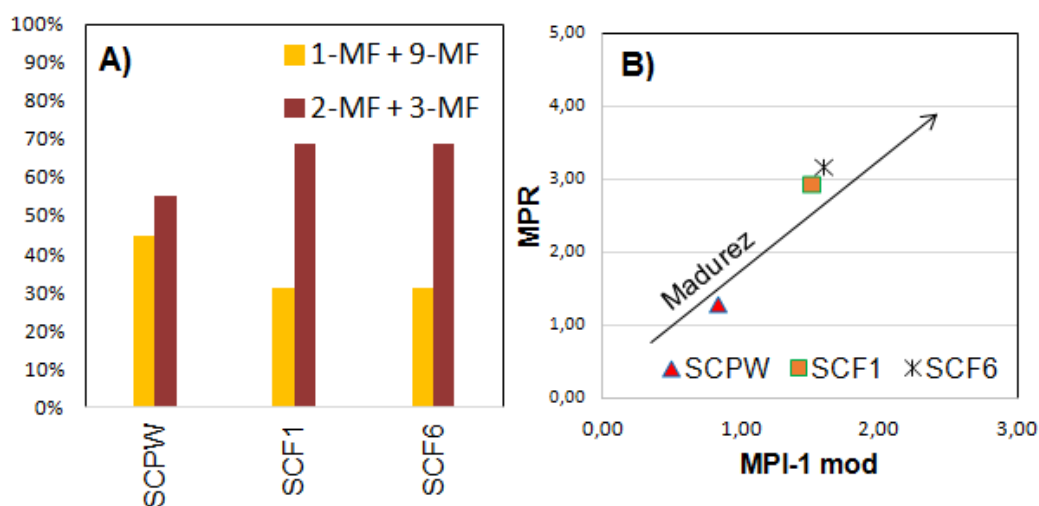
- Análisis de la fracción aromática

Degradación térmica según metilfenantrenos. Las proporciones calculadas demostraron que en los crudos analizados existe un empobrecimiento significativo de 1 y 9-MF; en donde los crudos SCF1 y SCF6, con una distribución muy similar, parecen ser los más afectados por la degradación térmica; mientras que, el crudo SCPW parece ser el menos degradado (Véase FIGURA 63.A); estos resultados concuerdan con los obtenidos a partir de las tasas C29 20S/(20S+20R), Ts/(Ts+Tm) y C29Ts/(C29Ts+H29).

Adicionalmente, se llevó a cabo la relación entre el Índice de Metilfenantreno (MPI-1mod) y la Tasa de Metilfenantreno (MPR), a partir de la cual se pudo confirmar,

que los crudos SCF1 y SCF6, presentan mayor degradación térmica que el crudo SCPW (Véase FIGURA 63.B), teniendo en cuenta que, al incrementar la degradación térmica estos parámetros tienden a aumentar (Radke and Welte, 1983, Cassani *et al.* 1988, Radke, 1988).

Figura 63. A) Proporciones de Metilfenantrenos, que indican de izquierda a derecha el incremento de la degradación térmica. B) Incremento de la madurez según MPI-1mod y MPR.



Para deducir la fase de generación de los crudos analizados, se evaluaron el Índice de Metilfenantreno (MPI-1mod), la Tasa de Metilfenantreno (MPR) y el valor teórico de Reflectancia de Vitrinita (R_c). Las respectivas interpretaciones se realizaron partiendo de que, crudos con niveles de madurez asociados a la etapa de máxima generación; tienden a arrojar valores de MPI-1mod aproximados a 0,55-1,3, los cuales se correlacionan con valores de %Ro cercanos a 0,9-1,2 (Kaneko and Takeda, 1995).

Teniendo en cuenta lo anterior fue posible inferir que, el crudo SCPW no alcanzó la etapa de máxima generación, y que probablemente, fue expulsado en la etapa de generación temprana; esto también está demostrado por resultados obtenidos

a partir de las tasas C29 20S/(20S+20R) y C32 22S/(22S+22R). En cuanto a los crudos SCF1 y SCF6, se puede afirmar que alcanzaron la etapa de máxima generación de crudo, y que se encuentran altamente degradados, pues los valores de MPI-1mod son mayores que 1,3 (Véase TABLA 27).

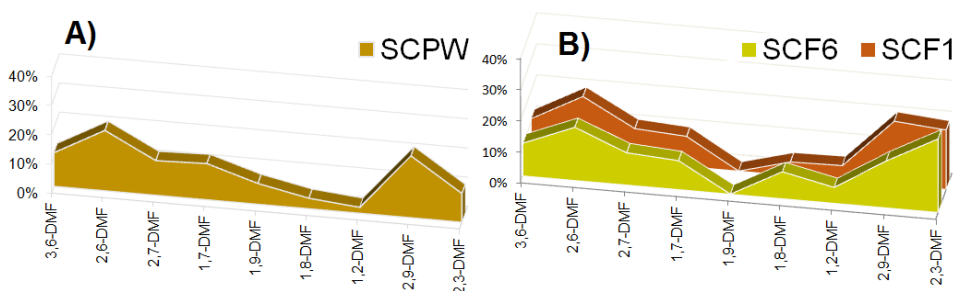
Tabla 27. Parámetros indicadores de madurez basados en Metilfenantrenos

	MPI-1mod	Rc	MPR
SCPW	0,54	0,90	1,29
SCF1	1,51	1,31	2,93
SCF6	1,60	1,36	3,18

Degradación térmica según dimetilfenantrenos y metildibenzotiofenos. En los resultados obtenidos se diferenciaron dos grupos de crudos; el Grupo 1, constituido por el crudo SCPW, que fue considerado el grupo menos degradado, debido a que preserva, aunque en bajas proporciones, los DMF menos estables (1,7, 1,8 y 1,2-DMF); y el Grupo 2, constituido por los crudos SCF1 y SCF6, que y fue considerado el grupo de mayor degradación térmica, debido a que tiene totalmente removido el 1,9 DMF y presenta valores significativamente bajos de 1,8 y 1,2-DMF (Véase FIGURA 64).

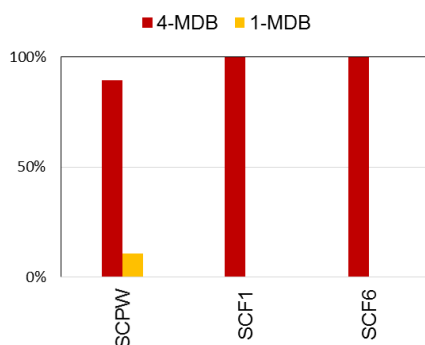
Dentro del Grupo 2, se pudo percibir que, existen diferencias en la magnitud de la degradación; pues, el crudo SCF6 a pesar de que ha perdido al igual que SCF1 a 1,9 DMF; presenta valores más altos de el 1,8 y 1,2-DMF, lo que indica que se encuentra menos afectado (Véase FIGURA 64). Teniendo en cuenta lo anterior se pudo afirmar que, según el análisis de los dimetilfenantrenos, el orden de los crudos de menor a mayor degradación térmica es SCPW - SCF6 - SCF1.

Figura 64. A) Grupo 1. Extractos con baja degradación térmica de DMF. B) Grupo 2. Rezumaderos con alta degradación térmica de DMF.



La evaluación de tasa de MDR (tasa de metildibenzotiofeno), no se realizó, debido a que todos los crudos SCF1 y SCF6, presentaron el 1-MDB totalmente removido. Teniendo en cuenta que, el 1-MDB es considerado el Dibenzotiofeno menos estable, se confirmó que SCF1 y SCF6, están mucho más afectados por la degradación térmica; en comparación con SCPW, el cual aún preserva dicho compuesto (Véase FIGURA 65).

Figura 65. Proporciones relativas de 1-MDB y 4-MDB, que muestra la preservación del isómero menos estable, en el crudo SCPW.



- Correlación y clasificación. La respectiva correlación se realizó aplicando el Análisis de Agrupamiento Jerárquico (CAJ), en el cual se incluyeron como variables los parámetros indicadores de madurez evaluados en caracterización de la fracción saturada y aromática. Los resultados arrojados por el CAJ indicaron la

presencia de dos grupos, con distintas magnitudes de degradación térmica; el Grupo A, conformado por SCPW, el cual se consideró de degradación leve, y el Grupo B, que comprende los crudos SCF1 y SCF6, y se consideró de degradación leve a moderada (Véase FIGURA 66).

Figura 66. Dendograma que muestra la correlación entre crudos según parámetros de madurez de la fracción saturada y aromática.

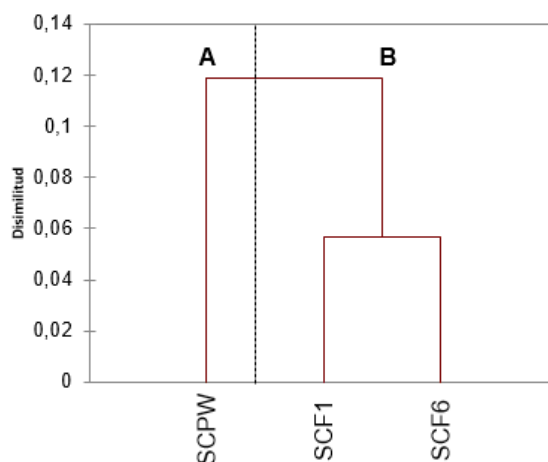


Tabla 28. Clasificación de crudos según magnitud de degradación térmica

	Grupo	Degradación térmica	Grado de madurez
SCPW	A	Leve	Etapas de generación temprana
SCF1	B	Leve-Moderada	Pico de la ventana de generación de crudo
SCF6			

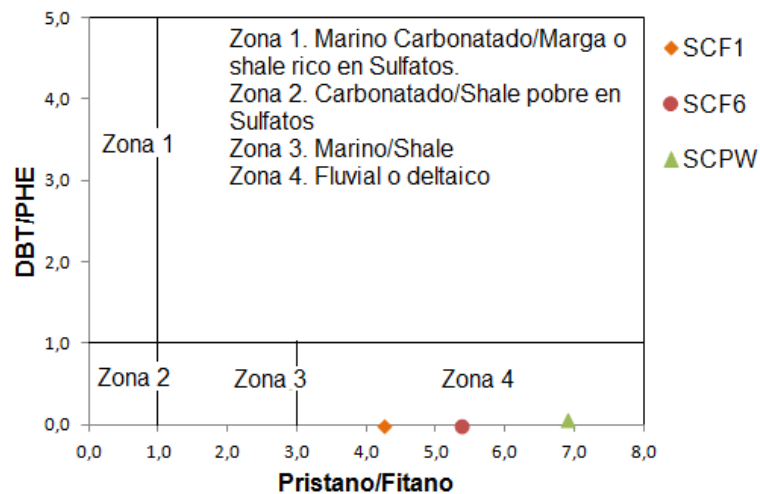
7.1.3.3 Origen y ambiente sedimentario.

- Análisis de la fracción saturada. El análisis del origen a partir de la fracción saturada se basó en la evaluación de los parámetros que contienen los grupos de compuestos con menor alteración biológica y térmica, de tal forma que fuera posible garantizar las interpretaciones realizadas y aumentar la confianza de los resultados. Las familias analizadas fueron aquellas detectadas a partir del monitoreo de los iones m/z 191 y 217, excepto la familia de los esteranos, dado a que en ésta mostró estar influenciada por fenómenos de biodegradación.

Inicialmente se evaluaron los isoprenoides Pristano y Fitano, a partir del diagrama DBT/PHE Vs. Pr/Ph, el cual permite determinar litofacies y ambientes sedimentarios asociados (Hughes *et al.* 1995). Los resultados obtenidos indicaron que los crudos tienen tasas Pr/Ph mayores que 3, por lo que fueron asociados a ambientes deltaicos o con influencia fluvial (Véase FIGURA 67), en los cuales prima el aporte de plantas superiores ricas en fitol y tocoferoles, los cuales son los precursores más reconocidos del pristano (Goossens *et al.* 1984).

La evaluación de los hopanos, se basó en la determinación de las proporciones relativas de homohopanos; las cuales indicaron que las concentraciones de homohopanos disminuyen desde C31 hasta C35; y en el cálculo de las tasas H29/H30, las cuales arrojaron valores menores que 0,6 (Véase FIGURA 68). Estos resultados sugieren que las facies generadoras están asociadas a ambientes altamente oxigenados (Peters and Moldowan, 1991), sin precipitación de carbonatos (Conan *et al.* 1986).

Figura 67. Ambientes o litofacies inferidos según las relaciones DBT/PHE y Pr/Ph.



Seguidamente se analizaron las proporciones de los terpanos tricíclicos C23, C26 y C19, teniendo en cuenta que, C23 y C26, indican ambientes marinos (Aquino Neto, 1983, Zumberge, 1987); y que C19, es indicador de aporte continental

(Barnes and Barnes, 1983). Los respectivos resultados mostraron que todos los crudos están influenciados por ambientes marinos, ya que en todos predomina el C23, pero que existen diferencias en el aporte de materia orgánica continental, en donde el crudo SCPW puede tener menor aporte que SCF1 y SCF6, pues, posee las menores proporciones de C19 (Véase FIGURA 69).

Tales características pueden estar relacionadas con escenarios en donde el aporte continental es alto, pero a la vez, tiene lugar el aporte marino, como sucede en ambientes cercanos a la costa, de tipo transicional proximal.

Figura 68. Distribuciones de homohopanos C31-C35 y tasas H29/H30.

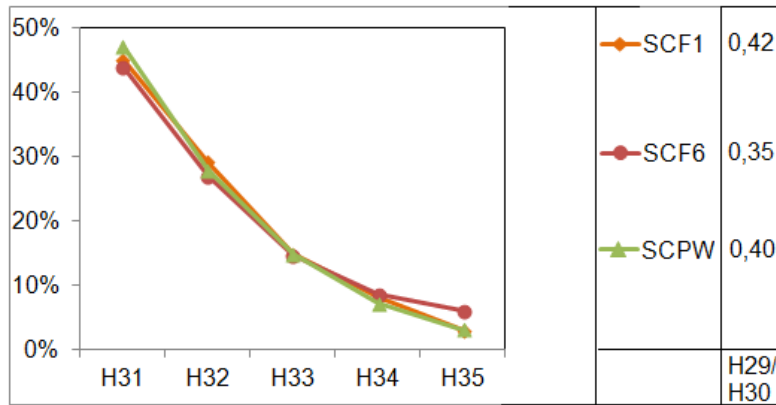
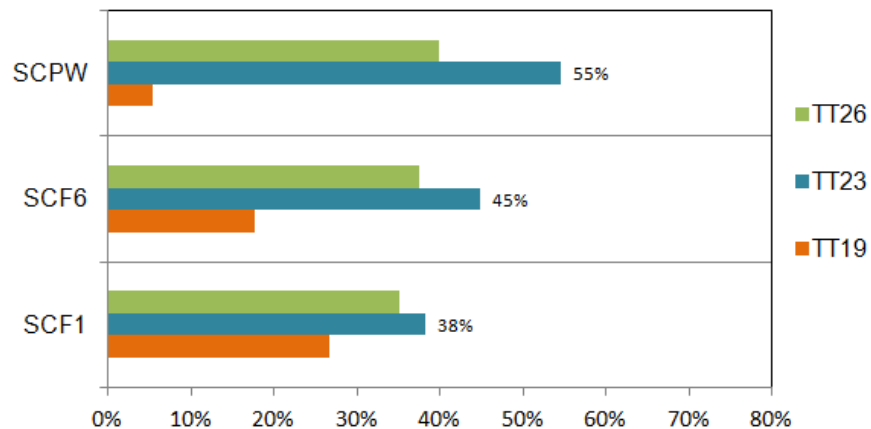
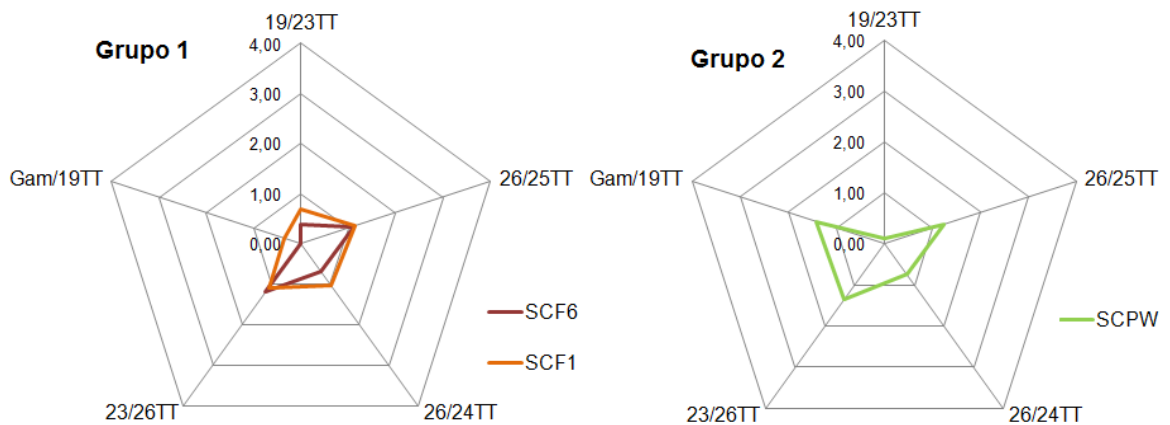


Figura 69. Proporciones relativas de los terpanos C23, C26 y C19, que indican mayor aporte continental en los crudos SCF1 y SCF6.



Adicionalmente se realizó el análisis de las relaciones TT19/23, TT26/25, TT26/24, TT23/26 y Gam/TT19, teniendo en cuenta que, la predominancia de C25 y C23, se asocia a mayores profundidades, mientras que, la predominancia de C26 a menores (Zumberge, 1987), y que el incremento de gamacerano se asocia al incremento en la salinidad (Peters *et al.* 2005). Dichas tasas permitieron identificar dos grupos, el Grupo 1, conformado por los crudos SCF6 y SCF1, que tiene contenidos casi nulos de gamacerano, al mismo tiempo que mayores cantidades de C26 y menores de C23, que el Grupo 2, constituido por el crudo SCPW (Véase FIGURA 70). Con base en lo anterior se asumió que el Grupo 1 está asociado a ambientes transicionales mucho bastante someros, de muy baja a nula salinidad, posiblemente de tipo planicie de inundación, mientras que el Grupo 2, se asocia a ambientes con un leve incremento en la salinidad y profundidad, tal vez, de tipo deltaico proximal.

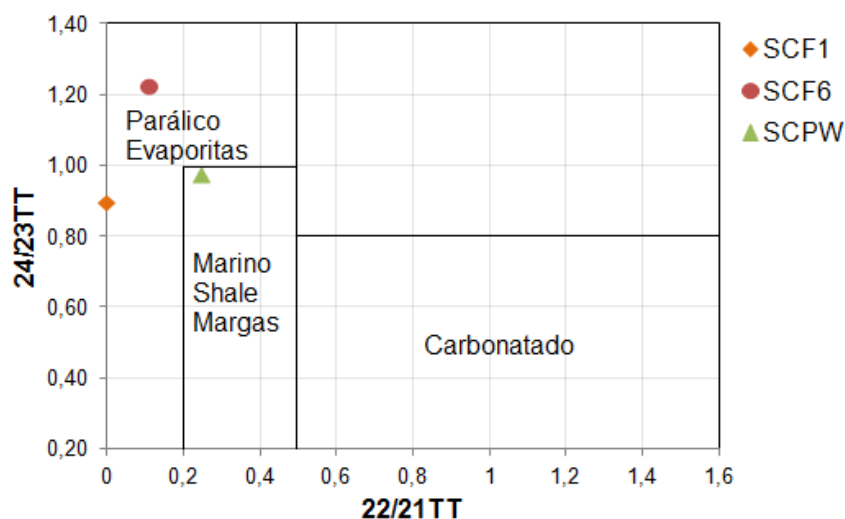
Figura 70. Grupos de crudos según relaciones de terpanos tricíclicos. Grupo 1 con condiciones de salinidad y profundidad menores con respecto al Grupo 2.



Con el fin de determinar posibles ambientes y litofacies asociadas a los crudos, se aplicó el diagrama de distribución TT24/TT23 Vs. TT22/TT21, propuesto por Peters *et al.* (2005), el cual discrimina ambientes teniendo en cuenta que el predominio de TT24 y TT21 indica condiciones someras, el de TT23 condiciones más profundas y el de TT22 condiciones profundas con presencia de carbonatos

(Peters *et al.* 2005). Este diagrama demostró que los crudos SCF1 y SCF6 están asociados a ambientes parálidos, mientras que, el crudo SCPW, está relacionado con ambientes marinos y facies de tipo *shale* (Véase FIGURA 71); lo que explica que este posea menores cantidades de TT19 y mayores cantidades de gamacerano y TT23 (Véase FIGURA 70).

Figura 71. Diagrama de dispersión indicador de litofacies y ambientes asociados.



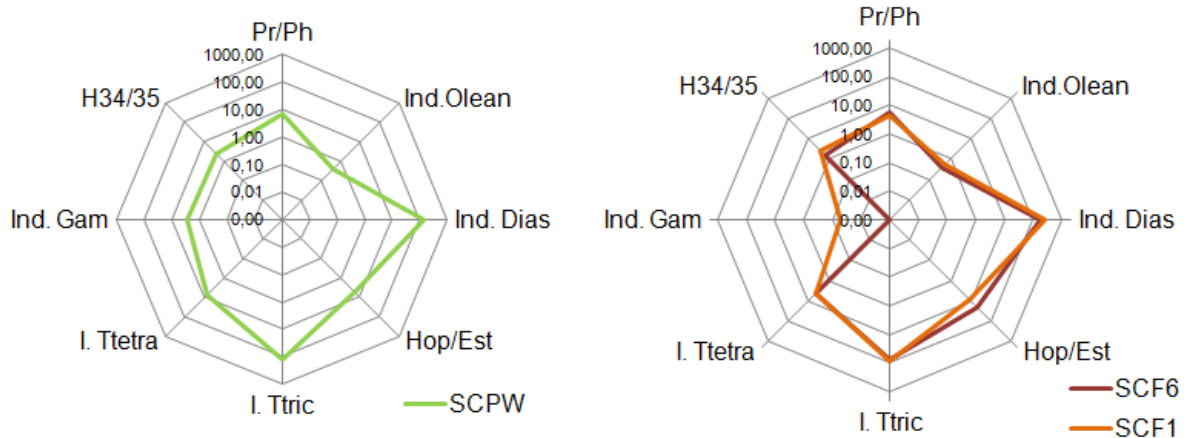
Finalmente se aplicaron las consideraciones de Mello *et al.* (1987), las cuales asumen que altas tasas de Pr/Ph (>1), altos índices de oleanano (>0,6), altos índices de diasteranos (>100), altas tasas Hop/Est (>7), altos índices de terpanos tricíclicos (>100), ausencia de gamacerano y altas tasas H34/H35 (>1), se asocian a ambientes con alto aporte de plantas superiores y arcillas, proliferación de organismos procariotas, muy bajas salinidades, gran oxigenación y ausencia de carbonatos. Los resultados arrojados por los crudos analizados coincidieron efectivamente con estas consideraciones y por consiguiente, permitieron corroborar que los crudos SCF1, SCF6 y SCPW, están asociados a ambiente transicionales proximales (Véase TABLA 29), en donde los dos primeros, se diferencian del último, únicamente, por su muy baja a nula presencia de

gamacerano, que sugiere, probablemente, un ambiente de planicie deltaica (Véase FIGURA 72).

Tabla 29. Parámetros aplicados en la identificación del ambiente deposicional según Mello *et al.* (1987)

Crudo	Pr/Ph	Ind.Olean	Ind. Dias	Hop/Est	I. Ttric	I. Ttetra	Ind. Gam	H34/35
SCF1	4,26	0,52	246	9,19	89,6	4,17	0,05	2,80
	Alto	Medio	Alto	Alto	Medio	Bajo	Bajo	Alto
SCF6	5,37	0,39	185	21,6	72,9	4,61	0,00	1,45
	Alto	Medio	Alto	Alto	Medio	Bajo	Ausente	Alto
SCPW	6,90	0,41	137	5,55	122	7,07	2,69	2,32
	Alto	Medio	Alto	Alto	Alto	Medio	Bajo	Alto

Figura 72. Comparación de parámetros indicadores de origen y ambiente.



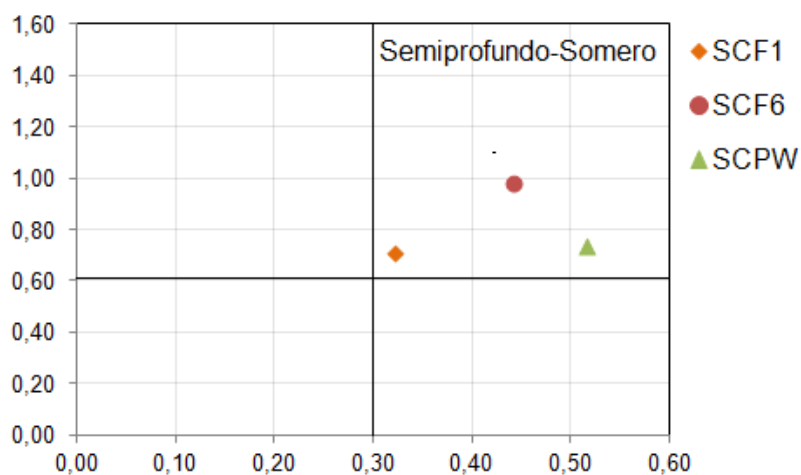
- Análisis de la fracción aromática. En la evaluación de la fracción aromática se analizaron las familias detectadas en el monitoreo de los iones m/z 192, 231 y 245, que incluyen fenantrenos, dinosteroides triaromáticos y esteroides triaromáticos. Inicialmente, se determinaron las proporciones relativas de 9-MF y 1MF, teniendo en cuenta que, el predominio del primero, es evidencia de ambientes marinos, mientras que, el predominio del segundo, se asocia a ambientes predominantemente continentales (Budzinsky *et al.* 1995); éstas proporciones indicaron que los crudos SCPW, SCF1 y SCF6, tienen el 9-MF en

mayores concentraciones, y por consiguiente, están asociados a facies generadoras depositadas en ambientes con influencia marina.

Seguidamente se calculó el Índice de Dinosteroides Triaromáticos (IDST), el cual permite asumir la presencia de ambientes extremadamente profundos, de tipo abisal, al obtener valores por debajo de 0,1 (Li *et al.* 2012); o la presencia de ambientes neríticos-batiales superiores, al obtener valores mayores que 0,3 (Medina *et al.* 2006). En el caso de los crudos analizados, se obtuvieron valores de IDST que se encuentran entre 0,21-0,33, lo que indica que sus facies generadoras no fueron depositadas en ambientes neríticos-batiales superiores o abisales, pero si tal vez, en profundidades de tipo litoral-nerítico.

Finalmente se evaluaron los esteroides triaromáticos, calculando las tasas 27/28 20R y 26/28 20S, las cuales permiten identificar crudos asociados a ambientes someros o semiprofundos al obtener valores mayores que 0,3 y 0,6, respectivamente (Li *et al.* 2012); los respectivos resultados demostraron que todos los crudos analizados se asocian a dichos ambientes (Véase FIGURA 73).

Figura 73. Diagrama indicador de profundidad, basado en las relaciones de los esteroides triaromáticos C26, C27 y C28.



- Correlación y clasificación. La correlación según origen se realizó de tal forma que se incluyeran todos los parámetros evaluados en el análisis de la fracción saturada y aromática, para que fuese posible confirmar las similitudes y posibles relaciones genéticas sugeridas a partir de la caracterización de los crudos; así como también, para determinar las familias de crudos que están presentes en estos crudos.

En la correlación se aplicó el Análisis de Agrupamiento Jerárquico, el cual aisló el crudo SCPW de los crudos SCF1 y SCG6, y sugirió la presencia de dos posibles familias de crudo (Véase FIGURA 74). Estos resultados coinciden con los observados en el análisis de la fracción saturada, en el cual SCPW, de diferencia por sus bajas proporciones de TT19 y TT21, y altas proporciones de TT23, TT22 y gamacerano, con respecto a SCF1 y SCG6 (Véase FIGURAS 72 Y 70).

De igual forma se aplicó el Análisis de Componentes Principales, el cual incluyó en los Factores 1 y 2, la totalidad de los parámetros suministrados como variables de correlación, e indicó una correlación positiva, en el factor 1, entre los crudos SCF6 y SCF1; lo que corroboró su relación genética y pertenencia a una misma subfamilia de crudos. Por otra parte, este análisis arrojó una correlación negativa entre el crudo SCPW y los crudos SCF6 y SCF1, lo que confirmó que el primero proviene de una facies generadora distinta y hace parte de otra subfamilia de crudos (Véase FIGURA 75).

Figura 74. Diagrama de agrupamiento obtenido a partir de CAJ, que indican la diferenciación entre las subfamilias de crudo.

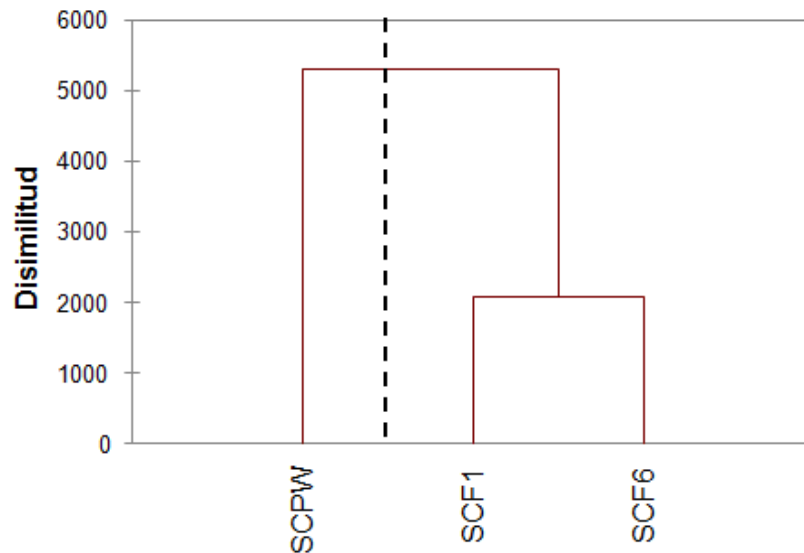
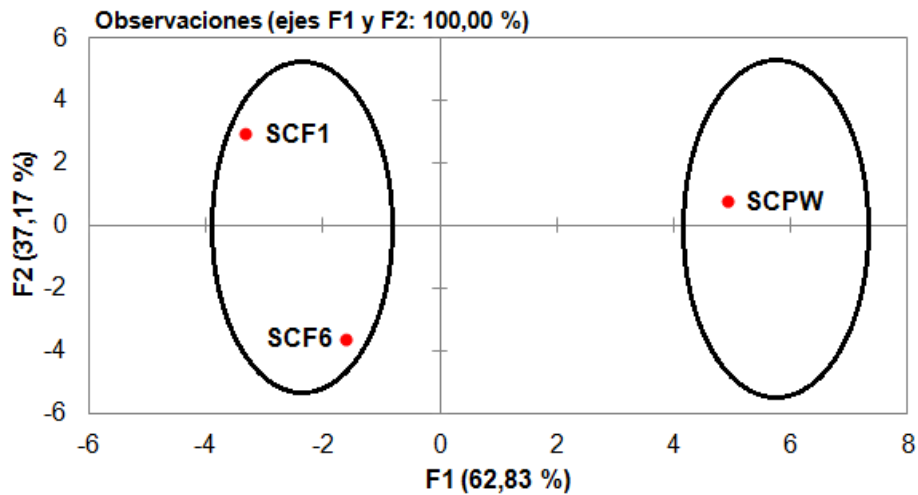


Figura 75. Diagrama ACP que muestra la discriminación de las subfamilias de crudo.



Con base en lo anterior, es posible afirmar que en los crudos analizados están presentes dos subfamilias de crudo, una conformada por SCF1 y SCG6, y asociada a ambientes de planicies deltaicas, y otra, conformada por SCPW y relacionada con facies de ambientes deltaicos proximales (Véase TABLA 30).

Tabla 30. Clasificación de crudos según origen.

	Facies	Ambiente	SubFamilia
SCF1	Con gran contenido de materia orgánica continental, depositada en condiciones de salinidad casi nulas, en zonas litorales, con aporte agua fresca, gran oxigenación, presencia de arcillas y ausencia de carbonato	Planicie deltaica	SCI
SCF6			
SCPW	Depositada en zonas sublitorales, con menor aporte de materia orgánica continental y mayor aporte marino, de salinidades bajas, con menor influencia de aguas frescas, menor presencia de arcillas y ausencia de carbonato.	Deltaico proximal	SCII

7.2 CUENCA DEL VALLE INFERIOR DEL MAGDALENA

7.2.1 Crudos

7.2.1.1 Biodegradación.

- Análisis de la fracción saturada
- Degradación en esteranos y diasteranos.

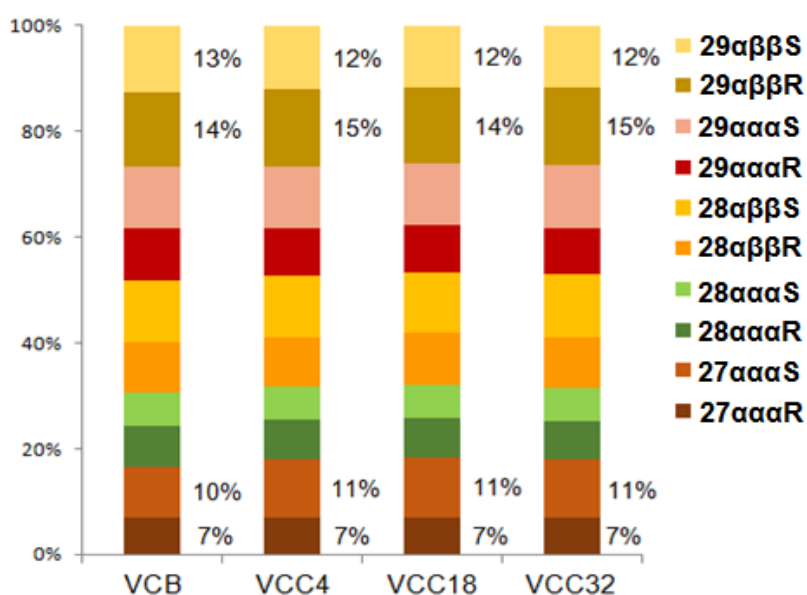
Análisis de epímeros S y R. Al evaluar las tasas $20S/(20S+20R)$ se observó que los crudos analizados exceden el intervalo de equilibrio (0,52-0,55) en los esteranos $C27\alpha\alpha\alpha$ y $C29\alpha\alpha\alpha$, lo que indica, posiblemente, la presencia de alteración incipiente. Por otra parte, los resultados obtenidos a partir de las relaciones $D27\beta\alpha S/D27\beta\alpha R$, demostraron que ningún crudo posee los diasteranos alterados, pues, en todos los casos es evidente la predominancia del epímero S, el cual es considerado el más susceptible a biodegradación (Peters *et al.* 2005) (Véase TABLA 31).

Tabla 31. Relaciones $20S/(20S+20R)$ y $D27\beta\alpha S/D27\beta\alpha R$ para esteranos y diasteranos.

	Esteranos $20S/(20S+20R)$					Diasteranos
	$C27\alpha\alpha\alpha$	$C28\alpha\alpha\alpha$	$C28\alpha\beta\beta$	$C29\alpha\alpha\alpha$	$C29\alpha\beta\beta$	$D27\beta\alpha S/R$
VCB	0,58	0,44	0,55	0,55	0,47	1,66
VCC4	0,61	0,46	0,56	0,57	0,45	1,62
VCC18	0,61	0,45	0,54	0,57	0,45	1,63
VCC32	0,61	0,45	0,55	0,57	0,44	1,62

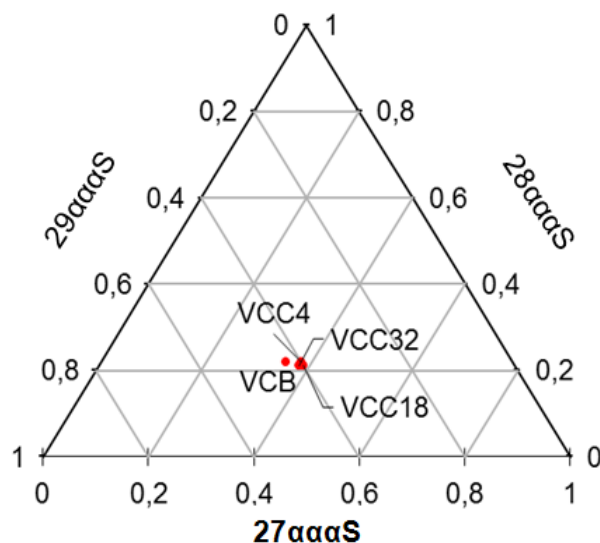
Al verificar la secuencia de biodegradación propuesta por Seifert *et al.* (1984), la cual asume el orden de susceptibilidad de los esteranos como $27\alpha\alpha\alpha > 29\alpha\alpha\alpha > 27\alpha\beta\beta \sim 28\alpha\beta\beta > 29\alpha\beta\beta$; fue posible confirmar que todos los crudos tienen los esteranos incipientemente alterados, ya que poseen un empobrecimiento del epímero R en $C27\alpha\alpha\alpha$, y un predominio del mismo en $C29\alpha\beta\beta$ (Véase FIGURA 76).

Figura 76. Proporciones de epímeros en esteranos $\alpha\alpha\alpha$ y $\alpha\beta\beta$.



Análisis de abundancias y proporciones de compuestos. Los resultados obtenidos al analizar las proporciones de los esteranos $C27-C29\alpha\alpha\alpha S$, indicaron que todos los crudos, poseen una distribución de esterados muy similar (Véase FIGURA 77), lo que sugiere que, probablemente, la biodegradación no fue lo suficientemente intensa para influir en las distribuciones reales y causar un empobrecimiento significativo del esterano $C27\alpha\alpha\alpha$. Estas proporciones no confirmaron la presencia de alteración incipiente, como lo hicieron las tasas $20S/(20S/20R)$, lo que puede indicar que, la alteración fue demasiado leve que tan solo influyó en los epímeros S y R, dejando las distribuciones de los esteranos relativamente intactas.

Figura 77. Proporciones de los esteranos C27-C29 $\alpha\alpha\alpha$ S en los crudos analizados.



- Degradación en hopanos.

Análisis de epímeros R y S. En este análisis se evaluó la relación $22S/(22S+22R)$ con el fin de detectar la alteración incipiente en los homohopanos, asumiendo que el predominio del epímero S sobre el R, con una tasa S/R superior al intervalo de equilibrio 0,57-0,62, es consecuencia de biodegradación (Peters *et al.* 2005). Los resultados de indicaron todos los crudos poseen tasas $22S/(22S+22R)$ inferiores a 0,62, lo que indica que poseen los hopanos inalterados (Véase TABLA 32).

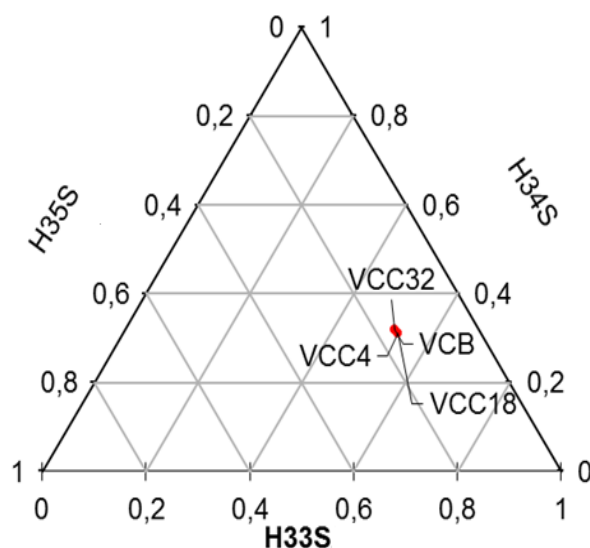
Tabla 32. Relaciones de epimerización $22S/(22S+22R)$ en homohopanos.

	H31	H32	H33	H34	H35
VCB	0,62	0,55	0,58	0,60	0,59
VCC4	0,62	0,56	0,60	0,62	0,55
VCC18	0,61	0,55	0,60	0,60	0,59
VCC32	0,62	0,55	0,59	0,61	0,55

Análisis de abundancias y proporciones de compuestos. En este análisis se evaluaron las proporciones de los homohopanos C33-35S, asumiendo que el empobrecimiento significativo de C35S, es indicador de biodegradación (Muñoz *et*

al. 1997). Tales proporciones indicaron que todos los crudos analizados presentan distribuciones de homohopanos muy similares y que, posiblemente, la biodegradación no influyó de manera importante en las proporciones del hopano C35 (Véase FIGURA 78). Este resultado coincide con los resultados obtenidos a partir del análisis de epímeros; los cuales también sugirieron la ausencia de alteración.

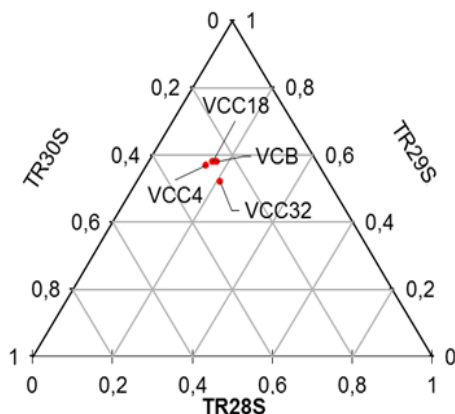
Figura 78. Proporciones de los homohopanos C33S, C34S y C35S.



- Degradación en terpanos tricíclicos.

Análisis de abundancias y proporciones de compuestos. Se evaluaron las distribuciones de los terpanos C28S, C29S y C30, teniendo en cuenta que el empobrecimiento significativo de C28S, puede ser evidencia de biodegradación (Peters *et al.* 2005). Dichas proporciones se mostraron muy similares en todos los crudos, lo cual sugiere que no fueron sometidos a fenómenos de biodegradación considerables (Véase FIGURA 79).

Figura 79. Proporciones de terpanos tricíclicos C28S, C29S y C30S



- Análisis de la fracción aromática

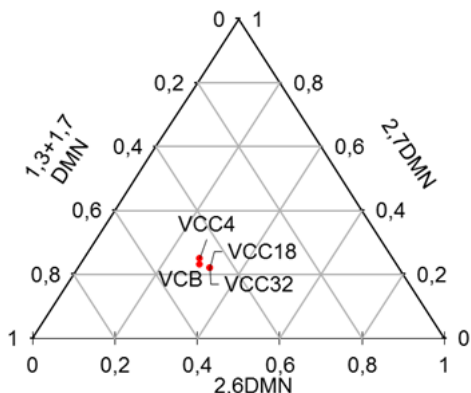
El análisis de ésta fracción se realizó únicamente para obtener mayor evidencia sobre las consideraciones realizadas a partir de la fracción saturada, ya que es poco probable que los compuestos aromáticos se encuentren biodegradados, pues, los compuestos saturados, que son mucho más susceptibles, demostraron estar inalterados. Para evaluar dicha degradación se analizaron los naftalenos, por ser considerados los compuestos más vulnerables, según la secuencia de biodegradación (Connan *et al.* 1992); así como también, a los esteroides triaromáticos, por ser considerados los más resistentes. Tales compuestos fueron evaluados a partir del análisis de abundancias y proporciones de compuestos, teniendo en cuenta que el empobrecimiento de los compuestos más susceptibles, con respecto a los menos susceptibles, es evidencia de biodegradación (Connan *et al.* 1992, Asif *et al.* 2009, Zhao and Machel, 2011).

- Degradación de naftalenos.

Inicialmente se analizaron los dimetilnaftalenos, a partir de las proporciones relativas de 2,6, 2,7 y 1,3+1,7-DMN y asumiendo el orden de susceptibilidad 2,6>2,7>1,3+1,7 (Fisher *et al.* 1998). Los resultados obtenidos demostraron que todos los crudos analizados tienen distribuciones muy similares de estos

compuestos, y que probablemente, no se encuentran alterados, pues carecen de un empobrecimiento en 2,6-DMN (Véase FIGURA 80).

Figura 80. Proporciones relativas de dimetilnaftalenos, en los crudos analizados.



En la evaluación de los trimetilnaftalenos se analizaron las proporciones relativas de 1,3,7, 1,3,6 y 1,2,4-TMN, aplicando el orden de susceptibilidad 1,3,7>1,3,6>1,2,4 (Fisher *et al.* 1998); estas proporciones se mostraron casi equivalentes en todos los crudos, lo que confirmó de nuevo la ausencia de degradación (Véase FIGURA 81). Este mismo resultado se obtuvo en los tetrametilnaftalenos, en donde se evaluaron las proporciones de 1,3,6,7, 1,3,5,7 y 1,2,3,6-TeMN, teniendo en cuenta el orden de susceptibilidad 1,3,6,7>1,3,5,7>1,2,3,6 (Fisher *et al.* 1998) (Véase FIGURA 82).

Figura 81. Proporciones relativas de trimetilnaftalenos.

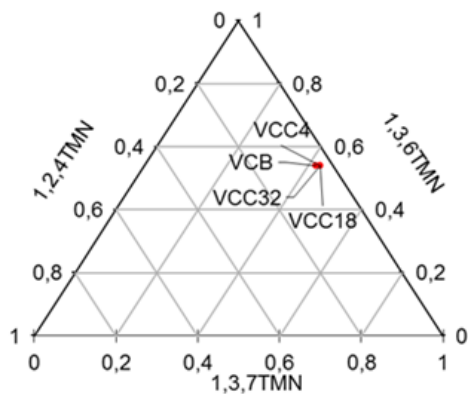
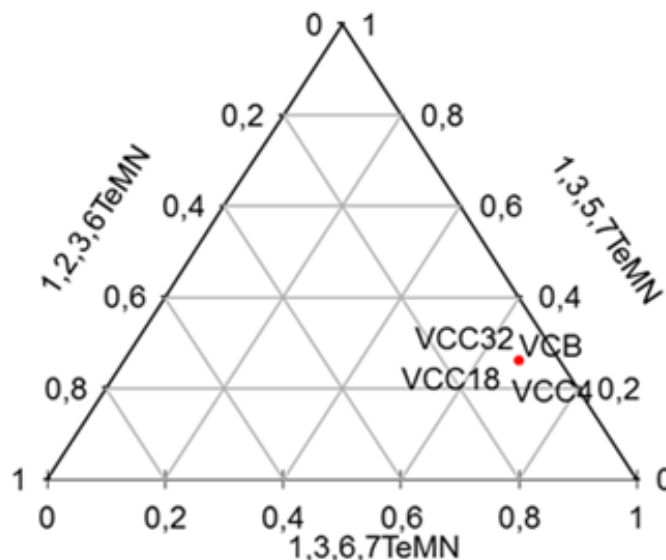


Figura 82. Proporciones relativas de tetrametilnaftalenos.



- Degradación de esteroides triarómáticos.

La evaluación de los esteroides triarómáticos, se basó en el análisis de las proporciones de C27R y C28R; considerando a C27R como el compuesto más susceptible (Peters *et al.* 2005); así como también, en la tasa C28R/S. Las proporciones de C27R y C28R indicaron que los esteroides triarómáticos de los crudos analizados se encuentran inalterados, pues, C27R no se mostró significativamente empobrecido con respecto a C28R (Véase TABLA 33). Los valores arrojados por la tasa C28R/S oscilaron entre 0,81 y 0,86, lo que indicó que la alteración de los esteroides triarómáticos no está presente, o que fue tan mínima que no alcanzó a generar un empobrecimiento significativo del epímero 20R.

Tabla 33. Proporciones de epímeros C28R y C28S, y valores de la tasa C28R/S.

	%C27R	%C28R	C28 R/S
VCB	0,43	0,57	0,81
VCC4	0,43	0,57	0,84
VCC18	0,43	0,57	0,86
VCC32	0,43	0,57	0,85

- Nivel de biodegradación

En este caso todos los crudos analizados se clasificaron con un nivel 4, debido a que presentaron alteración incipiente en sus esteranos más susceptibles (Véase TABLA 34), sin embargo, se pudo observar que los *n*-alcanos están bien conservados, lo que es inusual, pues, estos compuestos son mucho más susceptibles a biodegradación que los esteranos (Wenger *et al.* 2002). Este fenómeno puede ser consecuencia de una mezcla de crudos, en donde los *n*-alcanos de un crudo más joven y menos biodegradado pudieron sobreponerse a la composición de un crudo mucho más biodegradado (Peters *et al.* 2005).

Tabla 34. Nivel de biodegradación en crudo del VIM, según Wenger *et al.* (2002).

√: inalterado, D: alteración incipiente. A: Remoción parcial X: Remoción total.

	n- alcan	Isop	Ester	Homoh	Diast	Terp. Tric	DM- Naftalen	TM- Naftalen	TeM- naftalen	ETA	Grado de Biod.
VCB	√	√	D	√	√	√	√	√	√	√	4
VCC4	√	√	D	√	√	√	√	√	√	√	4
VCC18	√	√	D	√	√	√	√	√	√	√	4
VCC32	√	√	D	√	√	√	√	√	√	√	4

- Correlación y clasificación según biodegradación

En todos los parámetros evaluados, tanto en la fracción saturada como en la fracción aromática, los crudos VCB, VCC4, VCC18 y VCC32 demostraron estar estrechamente relacionados en cuanto su magnitud de biodegradación, por lo que no se consideró necesario realizar un análisis estadístico de agrupamiento y una respectiva discriminación o clasificación según la intensidad de la biodegradación.

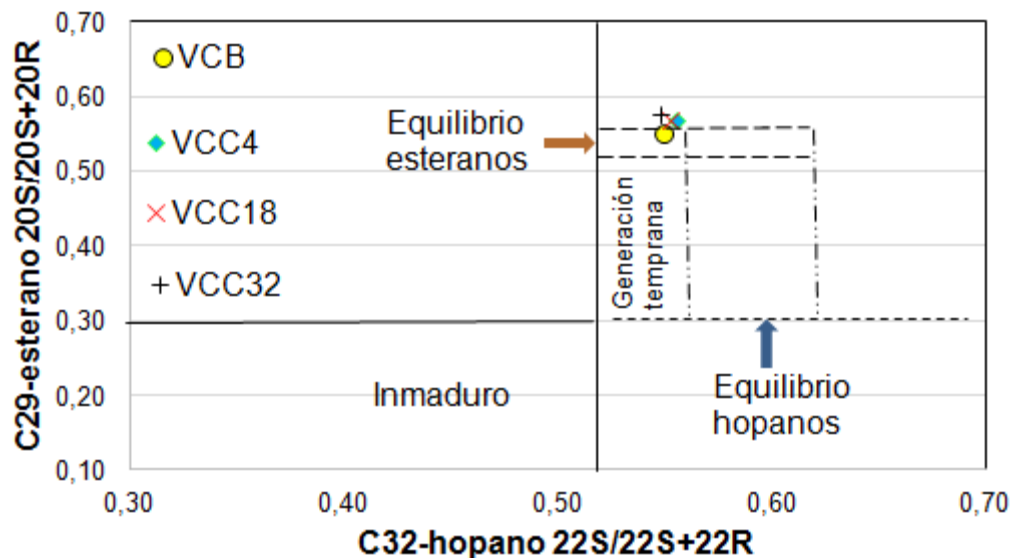
7.2.1.2 Madurez térmica.

- Análisis de la fracción saturada

Degradación térmica según esteranos y homohopanos. Con base en los resultados arrojados por las tasas de isomerización $C_{29} 20S/(20S+20R)$ y $C_{32} 22S/(22S+22R)$ se realizó un diagrama de dispersión, desde el cual se pudo observar que el crudo VCB se encuentra dentro del intervalo de equilibrio de los

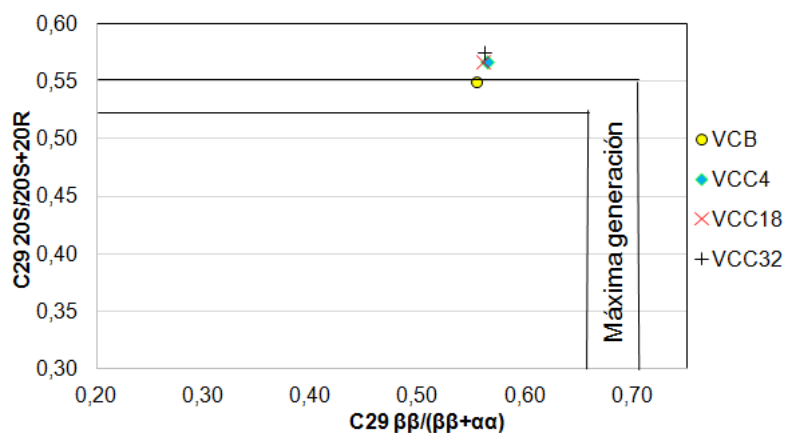
esteranos (Véase FIGURA 83), lo que indica que este crudo pudo haber sido generado en la etapa de máxima generación ($R_o \sim 0,9-1$ según Waples, 1980). Los demás crudos se encuentran por encima del intervalo de equilibrio, lo que sugiere efectos de biodegradación, sin embargo, se puede observar que dicho equilibrio ha sido sobrepasado por un valor no muy significativo (0,57). Por otra parte, las tasas de isomerización de los homohopanos arrojaron, en todos los crudos, valores demasiado cercanos al límite inferior del intervalo de equilibrio (0,57), por lo que se asume que estos pudieron haber alcanzado la etapa de generación temprana.

Figura 83. Madurez térmica según las tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C32 22S/(22S+22R).



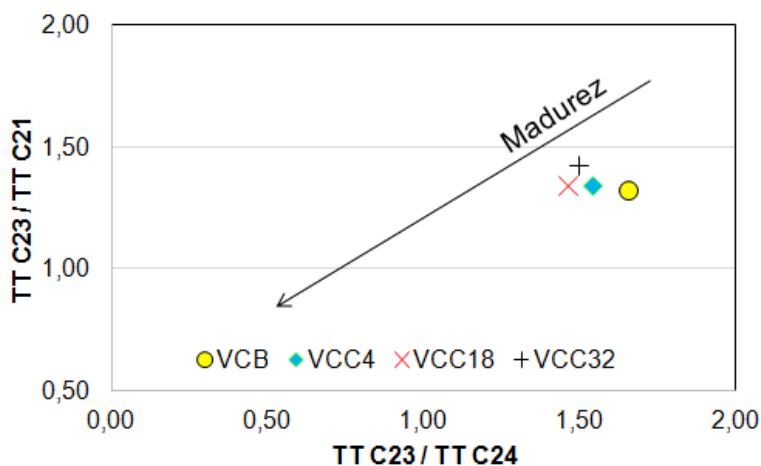
A diferencia de la tasa 20S/(20S+20R), la tasa de isomerización C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ sugiere que los crudos no alcanzaron el pico de la ventana de generación, pues, los valores arrojados fueron menores que el intervalo de equilibrio (Véase FIGURA 84). Así mismo, a partir del diagrama de dispersión de las tasas C29 20S/(20S+20R) y C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ se observó que todos los crudos, tienen un nivel de madurez similar.

Figura 84. Madurez térmica según las tasas de isomerización C29 20S/(20S+20R) y C29 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ en esteranos.



Degradación térmica según terpanos tricíclicos. Las tasas C23/C21 y C23/C24, las cuales decrecen por el incremento de la madurez y la generación preferencial de los terpanos tricíclicos C21 y C24 (Ekweozor and Strausz, 1983, Cassani, 1985), se representaron un diagrama de dispersión, que demostró una estrecha relación entre los crudos analizados, pero que no permitió determinar magnitudes de degradación térmica entre estos (Véase FIGURA 85), dado que los datos no arrojaron una buena correlación lineal.

Figura 85. Comportamiento de las tasas de terpanos tricíclicos C23/C21 y C23/C24 en los crudos analizados.



Finalmente se pudo observar que los crudos VCB, VCC4, VCC18, VCC32 arrojaron tasas $Ts/(Ts+Tm)$ y $C29Ts/(H29+C29Ts)$ relativamente altas, lo que indica, posiblemente, alta degradación térmica; y coincide con los resultados obtenidos a partir de las tasas $C29\ 20S/(20S+20R)$, en donde estos crudos indicaron haber alcanzado el pico de la ventana de generación (Véase TABLA 35).

Tabla 35. Tasas de terpanos aplicadas para la evaluación de la madurez

	$Ts/(Ts+Tm)$	$C29Ts/(H29+C29Ts)$
VCB	0,77	0,70
VCC4	0,82	0,72
VCC18	0,79	0,72
VCC32	0,79	0,72

El análisis de la fracción saturada no permitió obtener una interpretación precisa, acerca del nivel de madurez, en que estos crudos pudieron ser generados, pues, los resultados obtenidos a partir de las tasas de epimerización $C29\ 20S/(20S+20R)$, y las tasas $Ts/(Ts+Tm)$ y $C29Ts/(H29+C29Ts)$, que indicaron que los crudos pudieron haber alcanzado el pico de generación; se contradicen con los resultados obtenidos según la tasa de isomerización $C29\ \beta\beta/(\beta\beta+\alpha)$. Por lo tanto, se espera que el análisis de madurez según la fracción aromática permita esclarecer dichos resultados.

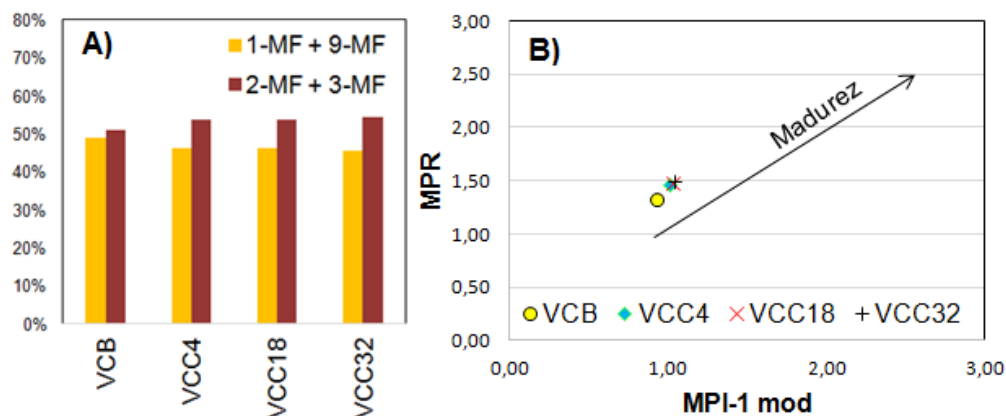
- Análisis de la fracción aromática

Degradación térmica según metilfenantrenos.

Las proporciones calculadas demostraron que en los crudos analizados existe un empobrecimiento poco significativo de 1 y 9-MF, con respecto a 2 y 3-MF, lo que sugiere que estos están afectados por degradación térmica, pero no en muy altas magnitudes, en donde el crudo VCB, demostró ser el menos afectado (Véase FIGURA 86.A). Por otra parte, al analizar los parámetros MPI-1mod (Índice de Metilfenantreno) y MPR (Tasa de Metilfenantreno), fue posible confirmar que los crudos VCC4, VCC18, VCC32, presentan un nivel levemente mayor de degradación térmica que el crudo VCB (Véase FIGURA 86.B). Al conjugar estos

resultados, se dedujo el orden de los crudos, de menor a mayor degradación térmica según los Metilfenantrenos como: VCC4=VCC18=VCC32>VCB

Figura 86. Proporciones de Metilfenantrenos, que indican de izquierda a derecha el incremento de la degradación térmica. B) Incremento de la madurez según MPI-1mod y MPR.



Para inferir el nivel de madurez o la fase de generación de los crudos analizados, se evaluaron el Índice de Metilfenantreno (MPI-1mod), la Tasa de Metilfenantreno (MPR) y el valor teórico de Reflectancia de Vitritina (Rc). Según estos parámetros los crudos analizados presentan niveles de madurez significativamente altos, probablemente asociados a la etapa de máxima generación; pues, valores de MPI-1mod aproximados a 0,55-1,3 se correlacionan con valores de %Ro cercanos a 0,9-1,2 (Kaneko and Takeda, 1995), los cuales se presentan usualmente, en rocas que han alcanzado el pico máximo de generación (Waples, 1980). Lo anterior también se ve reflejado en los valores teóricos de Reflectancia de Vitritina (Rc), los cuales oscilaron entre 0,9 y 1 (Véase TABLA 36)

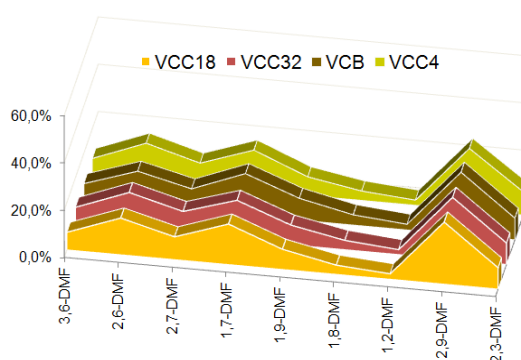
Tabla 36. Parámetros indicadores de madurez basados en Metilfenantrenos.

	MPI-1mod	Rc	MPR
VCB	0,92	0,95	1,32
VCC4	1,01	1,00	1,46
VCC18	1,02	1,01	1,47
VCC32	1,04	1,02	1,50

Degradación térmica según dimetilfenantrenos y metildibenzotiofenos. En el análisis de dimetilfenantrenos se evaluaron las proporciones o abundancias relativas de 3,6; 2,6; 2,7; 1,7; 1,9; 1,8 y 1,2-DMF, teniendo en cuenta que, los tres primeros se consideran los compuestos más estables, y predominan en crudos altamente maduros, mientras que, los cuatro últimos, se reconocen como los menos estables, y predominan en crudos inmaduros (Budzinski *et al.* 1995).

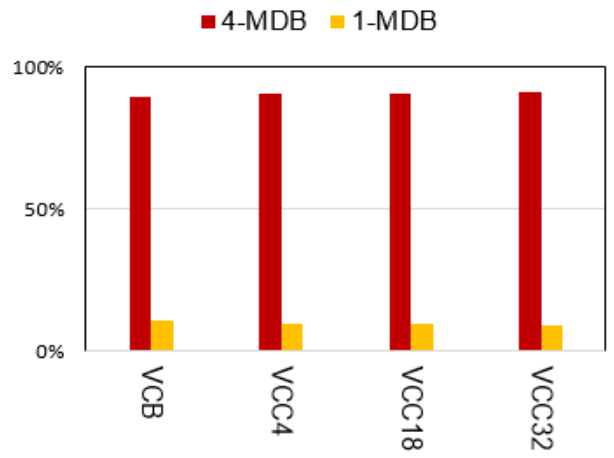
Los resultados obtenidos demostraron que todos los crudos analizados tienen una distribución de Dimetilfenantrenos demasiado similar, con un empobrecimiento en 1,9, 1,8, y 1,2-DMF, que indica que han sido afectados por fenómenos de madurez, que pudieron haber desencadenado la pérdida de los compuestos que son térmicamente menos estables. Estas distribuciones sugieren que los crudos del VIM, fueron generados por una facies considerablemente madura, posiblemente con leve-moderada degradación térmica (Véase FIGURA 87).

Figura 87. Distribuciones de dimetilfenantrenos en los crudos analizados.



Finalmente, en la evaluación de MDB se pudo observar que todos los crudos analizados preservan el 1-MDB, lo que sugiere una magnitud de degradación térmica leve-moderada, pero que hace parte de un nivel de madurez considerablemente alto, posiblemente, del pico de generación, pues, se tiene un empobrecimiento significativo de 1-MDB, con respecto a 4-MDT (Véase FIGURA 88).

Figura 88. Proporciones relativas de 1-MDB y 4-MDB.



- Correlación y clasificación

La correlación y clasificación de los crudos se realizó con el fin de agrupar los crudos con niveles similares de degradación térmica e identificar cuales se encuentran más afectados y cuales menos afectados, teniendo en cuenta que, a pesar de que todos han alcanzado el pico de la ventana de generación, pueden existir diferencias en cuanto a la magnitud de la degradación.

Dicha correlación se realizó aplicando el Análisis de Agrupamiento Jerárquico (CAJ), en el cual se incluyeron como variables los parámetros indicadores de madurez evaluados en la fracción saturada y aromática. Los resultados arrojados por el CAJ indicaron la presencia de dos grupos, con distintas magnitudes de degradación térmica; el Grupo A, conformado por VCB, el cual demostró estar levemente asociado con el Grupo B, que comprende los crudos VCC4, VCC18 y VCC32.

El grupo A se consideró el de menor degradación térmica, debido a que el crudo VCB, fue el que arrojó los valores más bajos de $T_s/(T_s+T_m)$ y $C_{29}T_s/(C_{29}T_s+H_{29})$; y de MPI-1mod, MPR y RC. El Grupo B se consideró leve a

moderadamente degradado, debido a que aún preservan los 1,9; 1,8 y 1,2-DMF, así como también el 1-DBT (Véase FIGURA 89)

Figura 89. Dendograma que muestra la correlación entre crudos según parámetros evaluados en la fracción saturada y aromática.

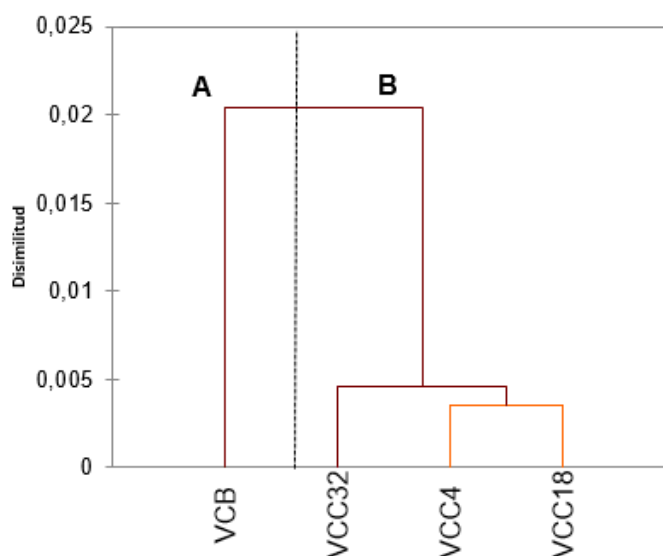


Tabla 37. Clasificación de crudos según magnitud de degradación térmica

	Grupo	Degradación térmica	Grado de madurez
VCB	A	Leve	Pico de máxima de generación de crudo
VCC4	B	Leve-Moderada	
VCC18			
VCC32			

7.2.1.3 Origen y ambiente sedimentario.

- Fracción saturada

Los crudos del Valle Inferior del Magdalena se caracterizan por tener composiciones moleculares muy similares y bajos a nulos niveles de biodegradación, por lo que se presume que los resultados obtenidos a partir de los parámetros indicadores van a tener poca variación, pero van a ser mucho más certeros y confiables. En cuanto al análisis de la fracción saturada, dichos parámetros evaluaron las distribuciones y abundancias relativas de los alcanos

normales, isoprenoides, esteranos, diasteranos, hopanos, terpanos tricíclicos y tetracíclicos, junto al oleanano y gamacerano.

Los *n*-alcanos fueron evaluados según su distribución, partiendo de que el predominio de C17-C19 se asocia a condiciones considerablemente salinas, el de C20-C22 a ambientes deltaicos, y el de *n*-alcanos mayores que C23, a ambientes dominados por plantas superiores o algas de agua dulce; y una distribución de carácter bimodal es evidencia de aporte continental, mientras que una de carácter unimodal de condiciones salinas o carbonatadas (Mello *et al* 1987, Peters *et al.* 2005). Los respectivos resultados demostraron que los crudos tienen un predominio C17-C19 y una distribución de carácter unimodal, lo que sugiere un ambiente marino de alta salinidad y poca influencia de corrientes fluviales, posiblemente asociado a zonas sublitorales (Véase FIGURA 90).

En cuanto a la evaluación de los isoprenoides se aplicó el diagrama DBT/PHE Vs. Pr/Ph, el cual permite determinar litofacies y ambientes sedimentarios (Hughes *et al.* 1995), asumiendo que altos valores Pr/Ph (>3) y bajos valores de DBT/PHE (<1) indican ambientes fluviales o deltaicos, y que bajas tasas Pr/Ph (<1) indican ambientes carbonatados o *shale* pobres en sulfatos. Dicho diagrama indicó que los crudos VCC4, VCC18, VCC32 y VCB, están asociados a ambientes marinos, con deposición predominantemente fina o de tipo *shale* (Véase FIGURA 91), en donde valores Pr/Ph entre 1 y 3, también sugieren la presencia de condiciones moderadamente salinas con aporte de materia orgánica continental.

Por otra parte, se evaluaron las proporciones relativas de los esteranos C27-C29, las cuales resultaron ser casi idénticas en los cuatro crudos analizados y sugirieron aportes importantes de plantas superiores, pues, las proporciones de C29, son levemente mayores que las de C27 (Véase FIGURA 92), sin embargo, debido a que no existe una diferencia significativa entre dichas proporciones, se asume un ambiente con predominio de aporte continental, pero con presencia

tanto de organismos planctónicos como de bacterias (Huang and Meinschein, 1979); posiblemente de tipo marino proximal.

Figura 90. Diagrama de tendencias según altura, que muestra la distribución de los *n*-alcanos en los crudos analizados.

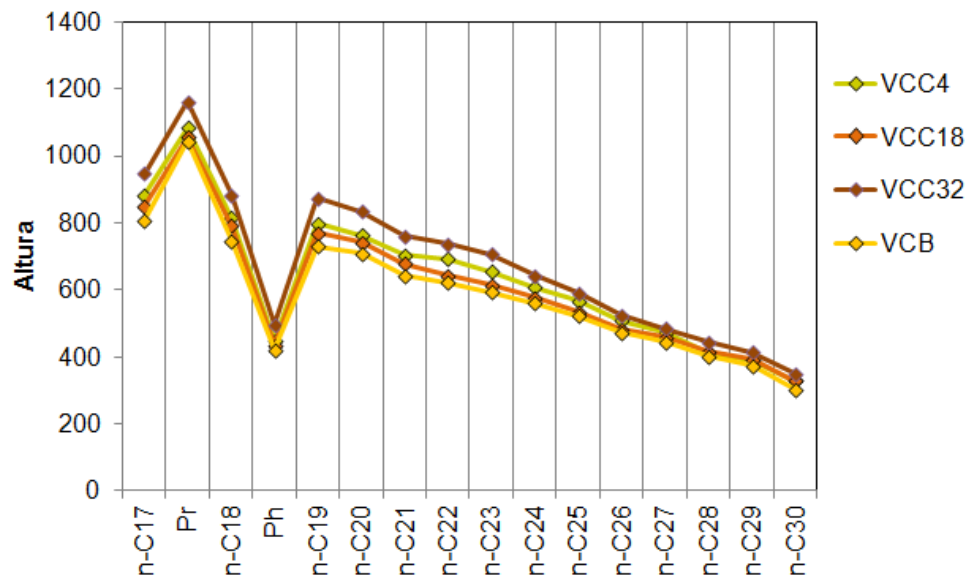
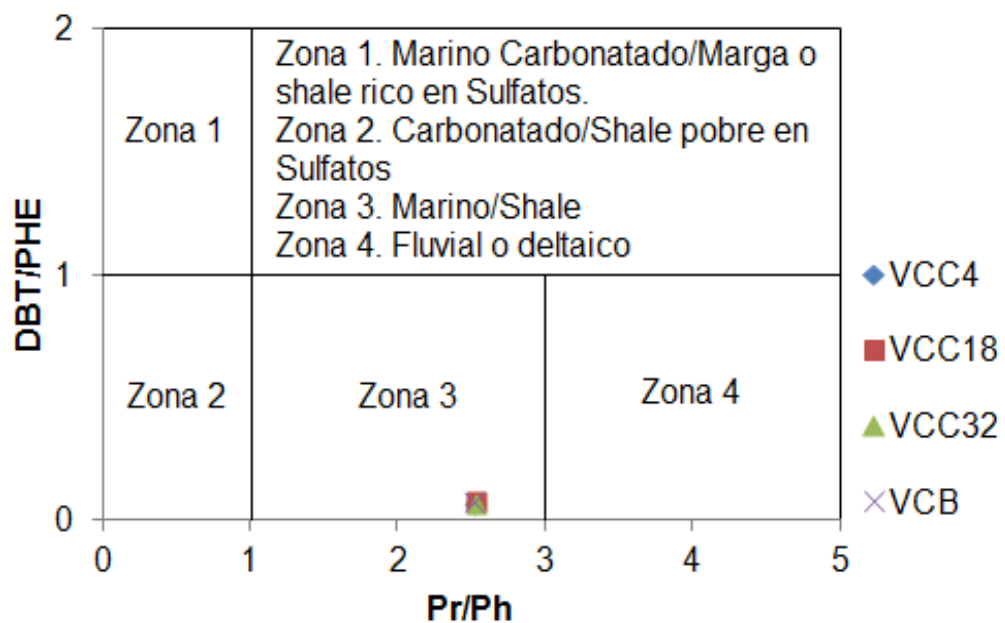
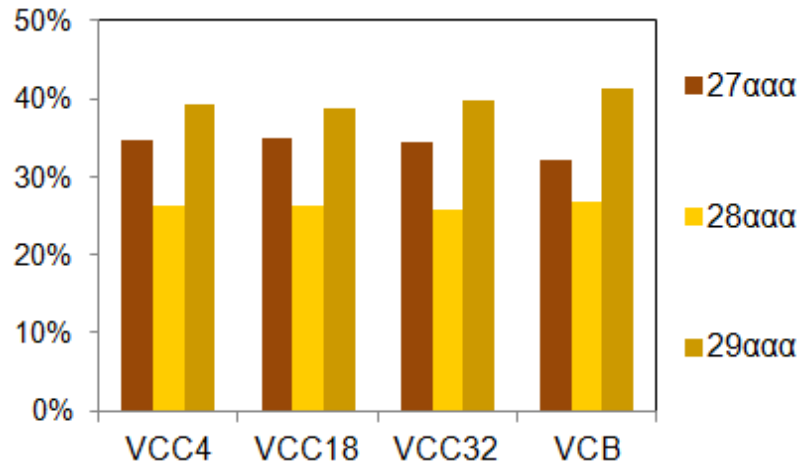


Figura 91. Ambientes o litofacies inferidos según las relaciones DBT/PHE y Pr/Ph.



Fuente. Hughes *et al.* (1995).

Figura 92. Proporciones relativas de esteranos C27-29 en los crudos analizados.



La evaluación del origen a partir del análisis de los hopanos se basó en las tasas H34/H35 y H29/H30, teniendo en cuenta que, tasas H35/H34 (<1) indican ambientes reducidos, pobres en oxígeno, con influencia carbonática (Peters and Moldowan, 1991); y que tasas H29/H30 mayores que 0,6 indican condiciones carbonatadas (Conan *et al.* 1986). Los respectivos resultados demostraron que todos los crudos tienen tasas H34/H35 y H29/H30, mayores que 1 y menores que 0,6, respectivamente; lo que sugiere la presencia de condiciones oxigenadas, sin precipitación de carbonatos; posiblemente, asociadas a ambientes marinos proximales.

Adicionalmente se analizaron las proporciones relativas de los terpanos C23, C26 y C19, asumiendo que los terpanos C23 y C26, son indicadores de ambientes marinos (Aquino Neto, 1983, Zumberge, 1987); y que el terpano tricíclico C19, es indicador de aporte continental (Barnes and Barnes, 1983). Dichas proporciones se mostraron muy similares, con un predominio en el terpano C23 y medianas cantidades de TT19 (Véase FIGURA 93), que sugieren influencia marina y moderado-alto aporte de materia orgánica continental, y posiblemente ambientes deltaicos proximales.

Junto a las proporciones de los terpanos C19, C23 y C26 se analizaron las relaciones TT19/23, TT26/25, TT26/24, TT23/26 y Gam/19TT, asumiendo que el predominio de C23 y C25 se asocia a mayores profundidades y el de C26 y C24 a menores; y que el incremento en la concentración de gamacerano indica incremento de la salinidad y la anoxia (Zumberge, 1987 y Peters *et al.* 2005). Estas relaciones se representaron en diagramas estrella, con el fin de comparar e identificar grupos de crudos.

A pesar de que las diferencias no fueron significativas, se lograron identificar dos grupos; los cuales arrojaron tasas 26/25TT, 26/24TT y 23/26TT muy similares, pero se diferenciaron por sus cantidades de gamacerano; en donde el Grupo 1 conformado por VCC4, VCC32 y VCB demostró tener el gamacerano ausente, y el Grupo 2, conformado por el crudo VCC18, mostró tener mayor aporte de gamacerano. Con base en esto, se asumió que el Grupo 1 está asociado a condiciones someras, con muy baja a nula salinidad, y con alto aporte terrestre, posiblemente, relacionadas con facies depositadas en la planicie deltaica; y que el Grupo 2, con mayor salinidad, puede asociarse a un ambiente deltaico proximal (Véase FIGURA 94).

Figura 93. Proporciones de terpanos tricíclicos C23, C19 y C26.

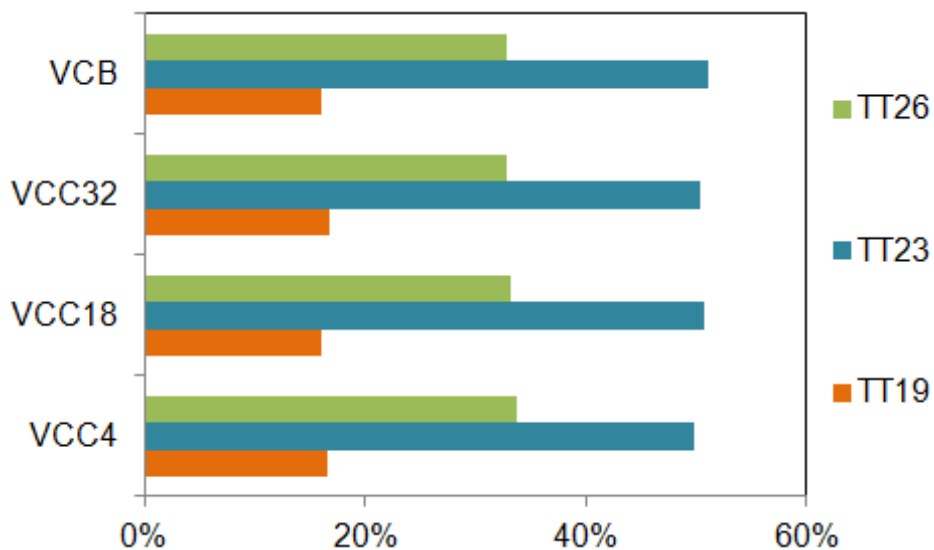
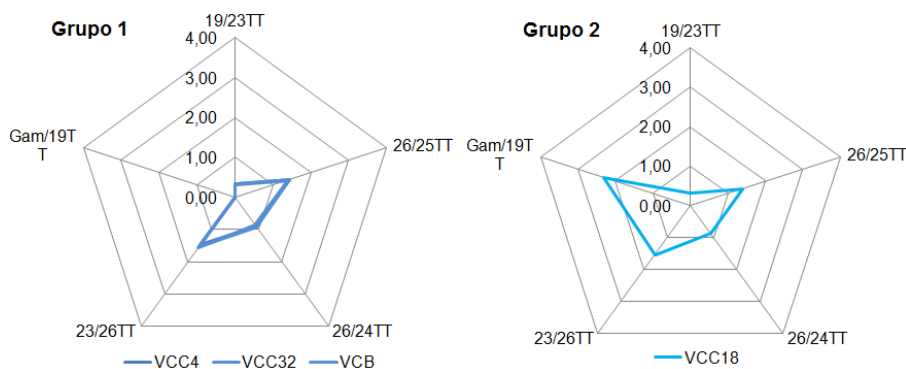


Figura 94. Grupos de crudos según relaciones de terpanos tricíclicos



Con el fin de evaluar las litofacies asociadas, se aplicó el diagrama de distribución TT24/TT23 Vs. TT22/TT21, el cual indicó que los crudos analizados se encuentran en el límite parálico-marino (Véase FIGURA 95), sin embargo, es posible que estén mucho más relacionados con el ambiente marino, pero significativamente influenciados por el aporte de plantas, lo que explica el predominio de 21TT; y sugiere la presencia de ambientes transicionales proximales.

Como parámetros finales se aplicaron las consideraciones de Mello *et al.* (1987), las cuales asumen que el predominio de *n*-alcanos mayores que C23, altas tasas de Pr/Ph (>1), altos índices de oleanano (>0,6), altos índices de diasteranos (>100), altas tasas Hop/Est (>7), altos índices de terpanos tricíclicos (>100) y tetracíclicos (>10), ausencia de gamacerano y altas tasas H34/H35 (>1), se asocian a ambientes con predominio de aguas frescas y aporte de plantas superiores; así como también, el predominio de *n*-alcanos C17-C19 y bajos índices de terpanos tricíclicos y tetracíclicos, se relacionan con ambientes salinos. Dichos parámetros, indicaron que los crudos están asociados a un ambiente cercano a la costa, con influencia tanto fluvial como marina, posiblemente, de tipo transicional proximal; pues, se obtuvieron altas tasas Pr/Ph, índices de oleanano moderados (0,3-0,6), altos índices de diasteranos, altas tasas H34/H35 y bajos índices de gamacerano; al mismo tiempo que, un predominio de *n*-alcanos C17-C19 (Véase TABLA 38). En cuanto a los bajos índices de terpanos tricíclicos y

tetracíclicos, se infiere que son consecuencia de la salinidad, o que pueden estar afectados por la predominancia del hopano C30, que se asocia a la proliferación de organismos procariotas y presencia de plantas superiores (Peters *et al.* 2005). Las tasas Pr/Ph, Hop/Est, H34/35 y los índices de oleanano, diasteranos, gamacerano, terpanos tricíclicos y tetracíclicos, fueron representados en diagramas estrellas, los cuales demostraron que los crudos están estrechamente relacionados, pero que sin duda, están presentes dos grupos de crudos (Véase FIGURA 96).

Con base en todos los parámetros evaluados anteriormente, es posible afirmar que, según el análisis de la fracción saturada, los crudos VCC4, VCC32 y VCB, provienen de rocas fuente depositadas condiciones altamente oxigenadas, con sedimentación predominantemente arcillosa, predominio de organismos procariotas, baja a nula salinidad, ausencia de carbonatos, de profundidades someras, con gran aporte de materia orgánica continental y alta influencia de aguas frescas, como las asociadas a un ambiente de planicie deltaica; mientras que el crudo VCC18, se consideró de un ambiente similar, pero con mayor salinidad e influencia marina y menor influencia fluvial, de tipo deltaico proximal.

Figura 95. Diagrama de dispersión indicador de litofacies y ambientes asociados.

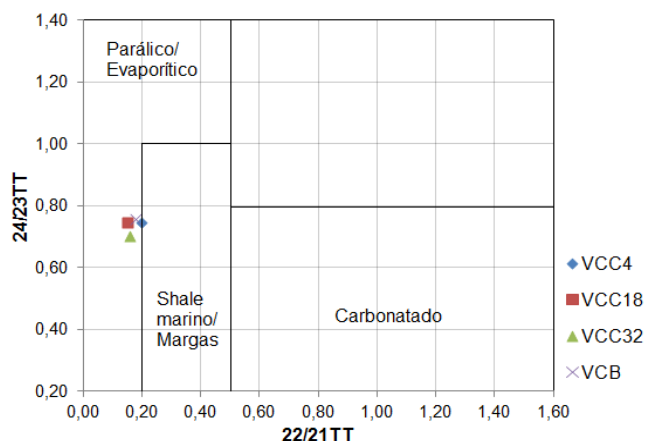
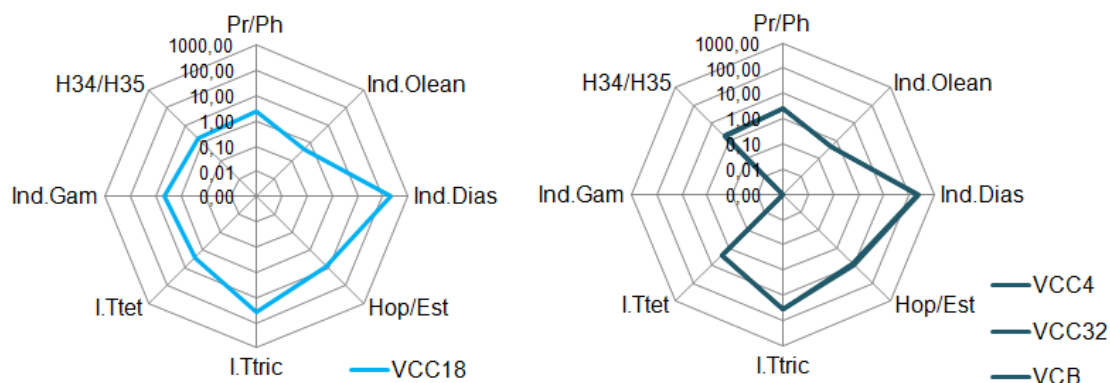


Tabla 38. Parámetros aplicados en la identificación del ambiente deposicional según Mello *et al.* (1987).

	Dominio n-a	Pr/Ph	Ind.Olean	Ind.Dias	Hop/Est	I.Ttric	I.Ttet	Ind.Gam	H34/H35
VCC4	C17-C19	2,51	0,47	217	8,13	36,7	2,61	0,00	1,71
		Alto	Medio	Alto	Alto	Bajo	Bajo	Ausente	Alto
VCC18	C17-C19	2,54	0,47	212	8,03	38,7	2,68	4,35	1,76
		Alto	Medio	Alto	Alto	Bajo	Bajo	Bajo	Alto
VCC32	C17-C19	2,53	0,47	218	8,30	37,3	2,59	0,00	1,87
		Alto	Medio	Alto	Alto	Bajo	Bajo	Ausente	Alto
VCB	C17-C19	2,52	0,47	231	9,35	34,6	2,61	0,00	1,91
		Alto	Medio	Alto	Alto	Bajo	Bajo	Ausente	Alto

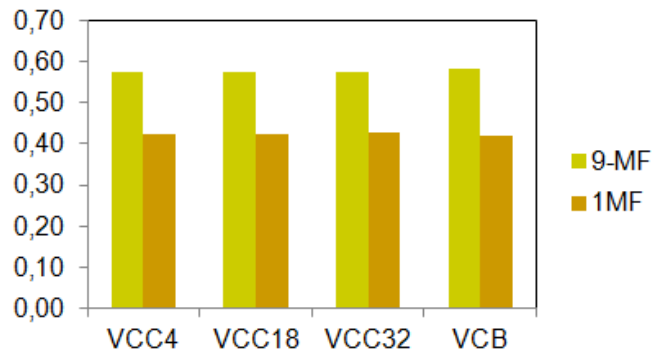
Figura 96. Comparación entre parámetros indicadores, que muestra la similitud en origen presente en los crudos analizados.



- Fracción aromática

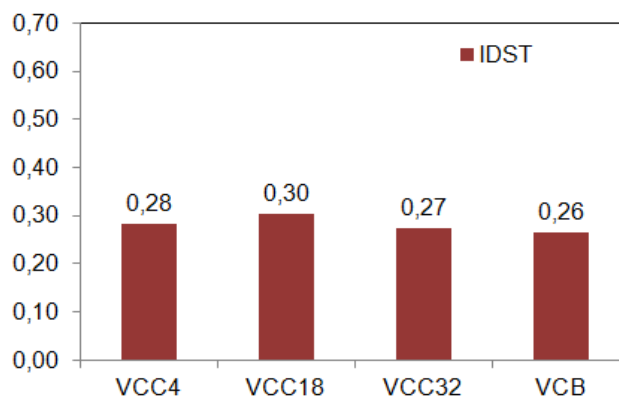
El análisis del origen y ambiente sedimentario realizado a partir de la fracción aromática se evaluaron las familias de los Fenantrenos, Dinosteroides Triaromáticos y Esteroides Triaromáticos. Inicialmente, se determinaron las proporciones relativas de 9-MF y 1MF, teniendo en cuenta que, el primero, es evidencia de aporte orgánico de tipo marino, mientras que el segundo, se asocia a aportes netamente continentales (Budzinsky *et al.* 1995). Los respectivos resultados indicaron que todos los crudos tienen distribuciones casi idénticas y que poseen mayor contribución orgánica marina que terrestre, por lo que asume, que están asociados a un ambiente con importante influencia marina (Véase FIGURA 97).

Figura 97. Proporciones relativas de 9 y 1-MF en los crudos analizados.



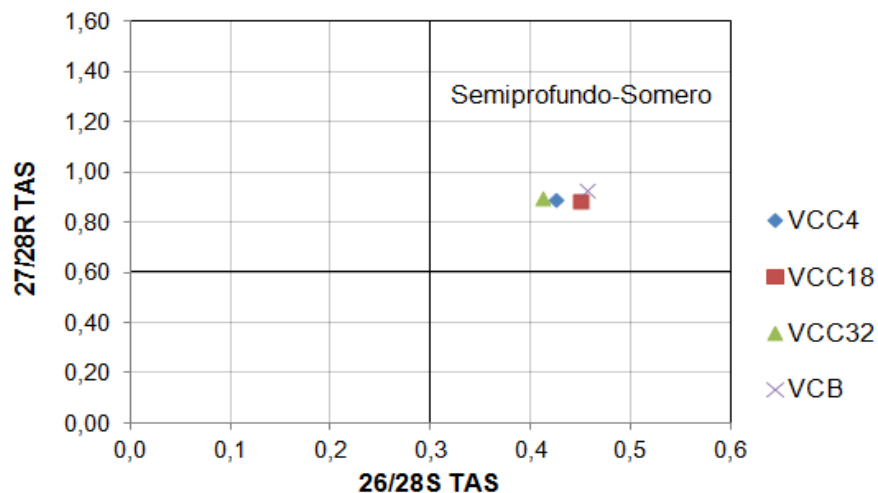
Posteriormente, se evaluó el Índice de Dinosteroides Triaromáticos (IDST), el cual permite discriminar ambientes abisales, de ambientes neríticos-batiales superiores (Medina *et al.* 2006); teniendo en cuenta que, valores menores que 0,1 indican la presencia de profundidades abisales, con baja a nula proliferación de dinoflagelados (Li *et al.* 2012). Dichos Índices demostraron que, los ambientes asociados a los crudos VCC4, VCC18, VCC32 y VCB, no se encuentran en profundidades abisales, dado que sus valores fueron mayores que 0,1, sin embargo, tampoco se encuentran en la zona nerítica-batial superior, pues, los valores obtenidos no superan el 0,3 (Véase FIGURA 98). Lo anterior confirma que el ambiente asociado a estos crudos es poco profundo y cercano a la costa, posiblemente, de tipo transicional proximal.

Figura 98. Índices de Dinosteroides Triaromáticos (IDST) en los extractos analizados.



Adicionalmente, se evaluaron las tasas 27/28 20R y 26/28 20S de los Esteroides Triaromáticos, a partir de un diagrama de dispersión, que permite diferenciar crudos asociados a ambientes marinos profundos de crudos asociados a ambientes someros o semiprofundos, teniendo en cuenta que, tasas 26/28 20S > 0,3 y 27/28 20R > 0,6, indican predominio de materia orgánica proveniente de microorganismos eucariotas, y por consiguiente, condiciones semiprofundas o someras (Li *et al.* 2012). Dicho diagrama indicó que todos los crudos analizados están asociados a un ambiente marino semiprofundo o somero, lo que coincide con los resultados obtenidos a partir de la fracción saturada, y confirma la existencia de ambientes transicionales proximales (Véase FIGURA 99).

Figura 99. Diagrama indicador de profundidad, basado en las relaciones de los esteroides triaromáticos C26, C27 y C28.



- Correlación y clasificación

La correlación se realizó teniendo en cuenta los parámetros indicadores de origen y ambiente sedimentario, evaluados en el análisis de la fracción saturada y aromática, los cuales se aplicaron en los Análisis de Agrupamiento Jerárquico (CAJ) y Componentes Principales (ACP), con el fin de verificar los grupos de extractos sugeridos, y por consiguiente, identificar las subfamilias y ambientes asociados.

El Análisis de Agrupamiento Jerárquico (CAJ) indicó que los crudos VCC4, VCC32 y VCB, se correlacionan con muy bajas disimilitudes, al mismo tiempo, que son ajenos al crudo VCC18; lo que sugiere que en los crudos analizados están presentes, probablemente, dos subfamilias de crudos, lo que coincide con los resultados arrojados por el análisis de la fracción saturada (Véase FIGURA 100). Igualmente el Análisis de Componente Principales, demostró la existencia de dichas subfamilias, por medio del diagrama de distribución de los Factores 1 y 2, que tuvo en cuenta el 85,07 % de los datos suministrados, y arrojó, en el Factor 2, una correlación negativa entre los crudos VCB, VCC32 y VCC4, y el crudo VCC18 (Véase FIGURA 101).

De este modo, se determinaron las subfamilias de crudo VC1 y VC2, cuya principal diferencia se asoció a la presencia de gamacerano; la Subfamilia VCI, constituida por los crudos VCC4, VCC32 y VCB, se asoció a una facies depositada en ambientes de tipo planicie deltaica; mientras que, la Subamilia VCII, se asoció a una facies generadora depositada en ambientes deltaicos proximales (Véase TABLA 39).

Figura 100. Diagrama de agrupamiento obtenido a partir de CAJ, que indica la diferenciación entre las Subamilias de crudo VCI y VCII.

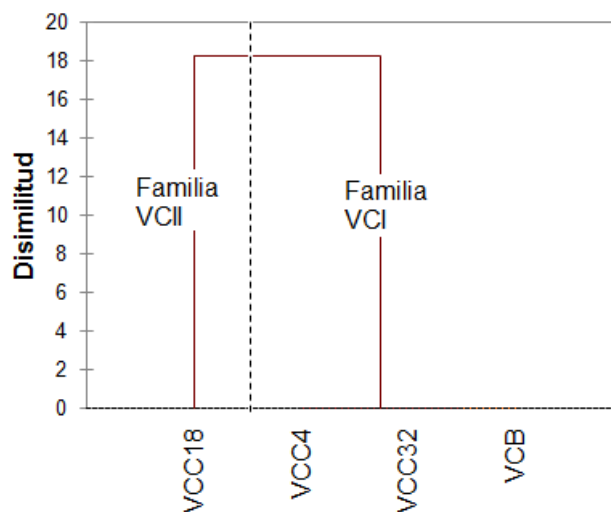


Figura 101. Diagrama de dispersión obtenido a partir del ACP, que muestra la discriminación de las subfamilias de crudo.

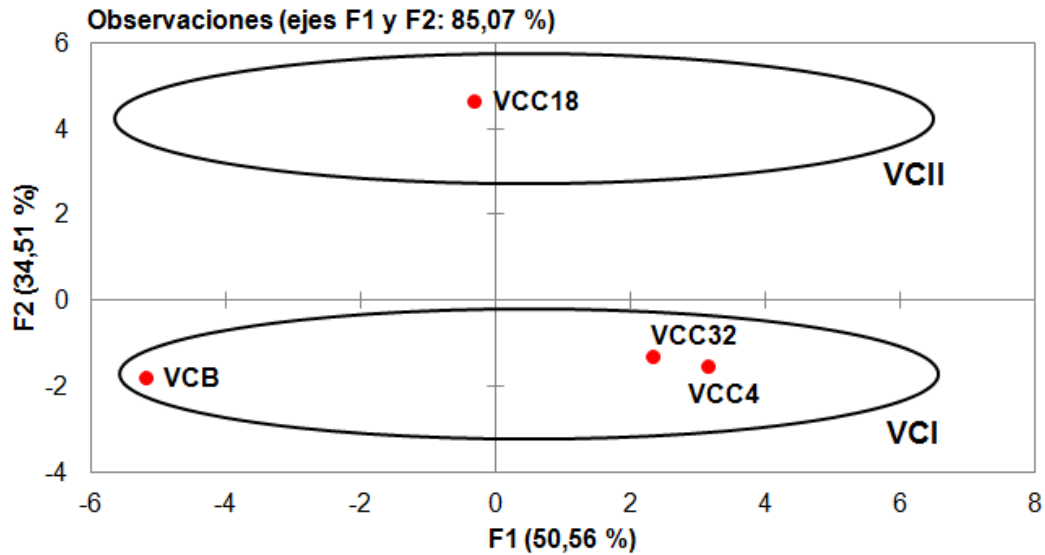


Tabla 39. Clasificación de crudos según origen.

	Facies	Ambiente	Subfamilia
VCC4	Depositada en zonas litorales, con alto aporte de materia orgánica continental, condiciones altamente oxigenadas, ausencia de carbonatos y muy baja-nula salinidad.	Planicie deltaica	VCI
VCC32			
VCB			
VCC18	Depositadas zonas sublitorales, de profundidades someras, altamente oxigenadas, con baja salinidad, importantes aportes de materia orgánica continental y ausencia de carbonatos	Deltaico proximal	VCII

7.3 CORRELACIONES CRUDO-ROCA

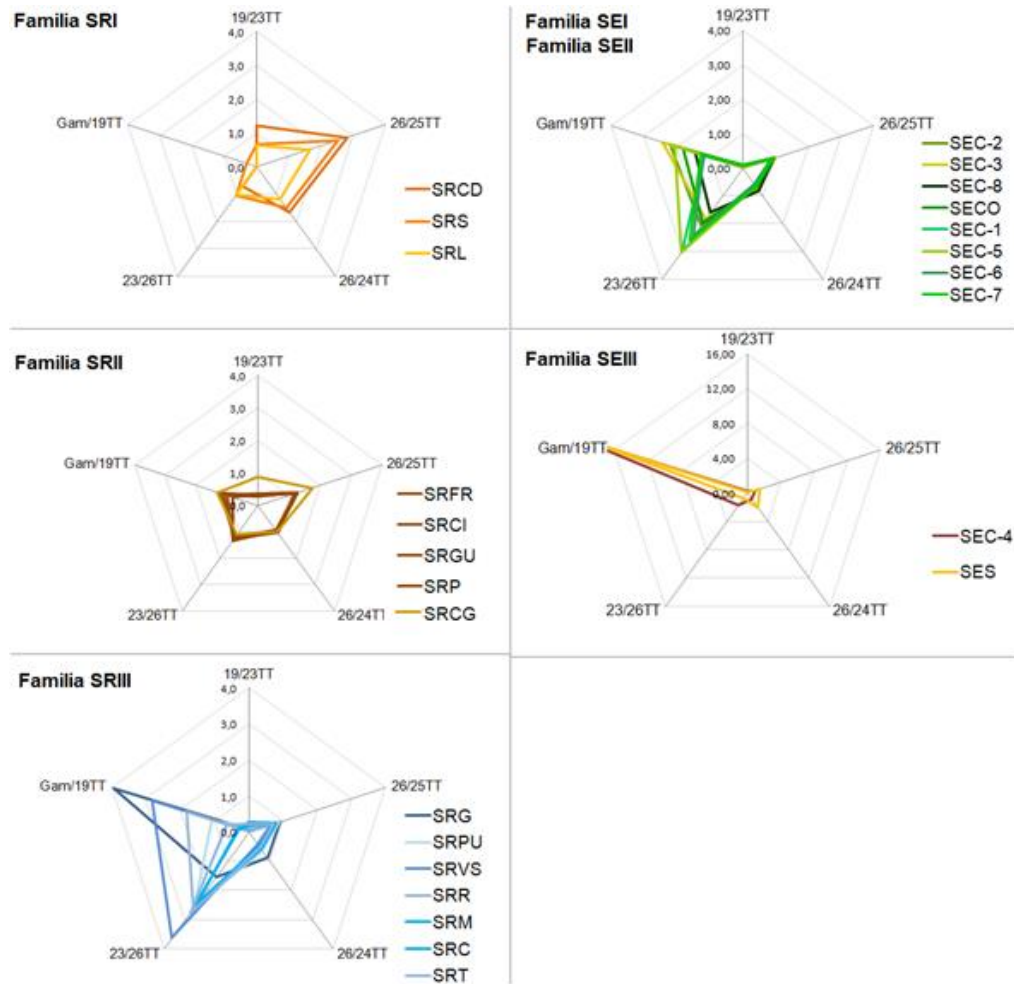
Las correlaciones crudo-roca se realizaron con el fin de determinar las posibles rocas fuente asociadas a los rezumaderos y crudos analizados, partiendo de la comparación de los parámetros indicadores de origen evaluados en la caracterización de origen y ambiente sedimentario. Ésta correlación permitió a su vez, unificar subfamilias de crudos presentes en las cuencas, ya que, debido a que la identificación de éstas se realizó individualmente para rezumaderos, crudos y extractos.

Un ejemplo de lo anterior está representado en la correlación realizada entre rezumaderos y extractos de la Cuenca Sinú-San Jacinto (S-SJ), en donde se compararon, únicamente, los parámetros de origen basados en tasas y proporciones de terpanos tricíclicos, pues, en los rezumaderos los parámetros que incluyen isoprenoides, hopanos, esteranos e hidrocarburos aromáticos, no se pudieron determinar.

Dicha correlación se realizó inicialmente a partir de la comparación entre el comportamiento de las tasas 19/23TT, 26/25TT, 26/24TT, 23/26TT y Gam/19TT y sus respectivos diagramas estrella (Véase FIGURA 102). Al comparar estos diagramas y sus subfamilias asociadas, se pudo observar que la Subfamilia SRIII, identificada en los rezumaderos, presenta tendencias similares a las Subfamilias SEI y SEII, identificadas en los extractos; lo que sugiere que los rezumaderos SRG, SRPU, SRVS, SRR, SRM, SRC y SRT, pudieron ser generados por las facies de ambientes deltaicos intermedios, presentes, ya sea, en la Formación Cansona o en la Formación Ciénaga de Oro; y aunque no fue posible verificar la relación con las facies de prodelta de la Frm. Cansona, debido a la alteración de los parámetros indicadores de estos ambientes, no se consideró correcto descartar la posibilidad de que algunos rezumaderos también provengan de dichas facies.

De igual forma, al comparar las tendencias de éstas tasas se pudo aclarar que la Subfamilia SRIII, es equivalente a la Subfamilia SEI o a la Subfamilia SEII; así como también, que las Subfamilias SRI y SRII, no están para nada relacionadas con la Subfamilia SEIII; lo que sugiere que entre los rezumaderos y extractos analizados, están presentes cinco Familias de crudo.

Figura 102. Comparación de parámetros de origen en rezumaderos (izquierda) y extractos (derecha) de la Cuenca S-SJ.

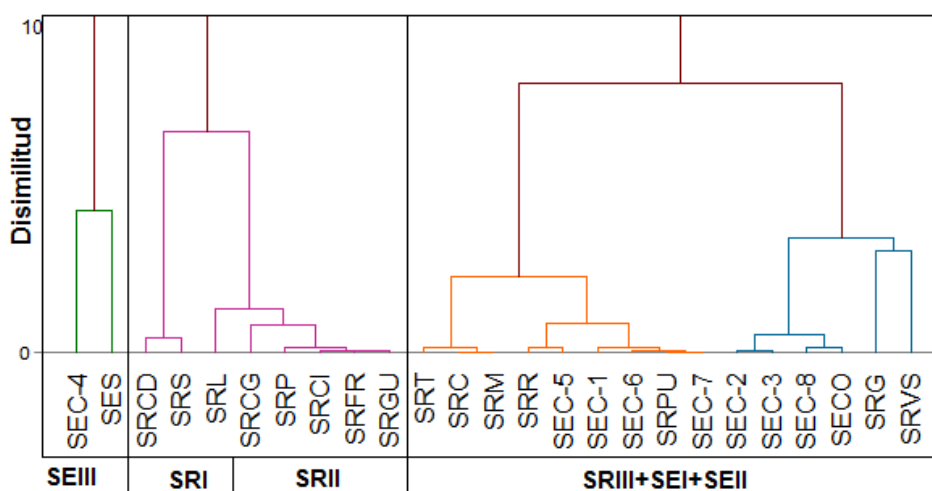


Para confirmar la relación genética entre los rezumaderos de la subfamilia SRIII y los extractos de las Subfamilias SEI y SEII, así como la respectiva equivalencia de la primer subfamilia con las dos últimas, se aplicaron los Análisis de Agrupamiento Jerárquico (CAJ) y de Componentes Principales (ACP), utilizando como variables los parámetros indicadores de origen de todos los rezumaderos y extractos evaluados.

A partir del CAJ se observó que los extractos de la Subfamilia SEIII y los rezumaderos de las Subfamilias SRI y SRII, no se correlacionan con los extractos

que conforman las Subfamilias SEI y SEII, ni con los rezumaderos de la Subfamilia SRIII; los cuales demostraron estar estrechamente relacionados. Con base en esto, se asumió nuevamente que los rezumaderos de la Subfamilia SRIII están genéticamente relacionados con los extractos de las Subfamilias SEI y SEII, y que por consiguiente, una de estas subfamilias o las dos son equivalentes a la Subfamilia SRIII (Véase FIGURA 103).

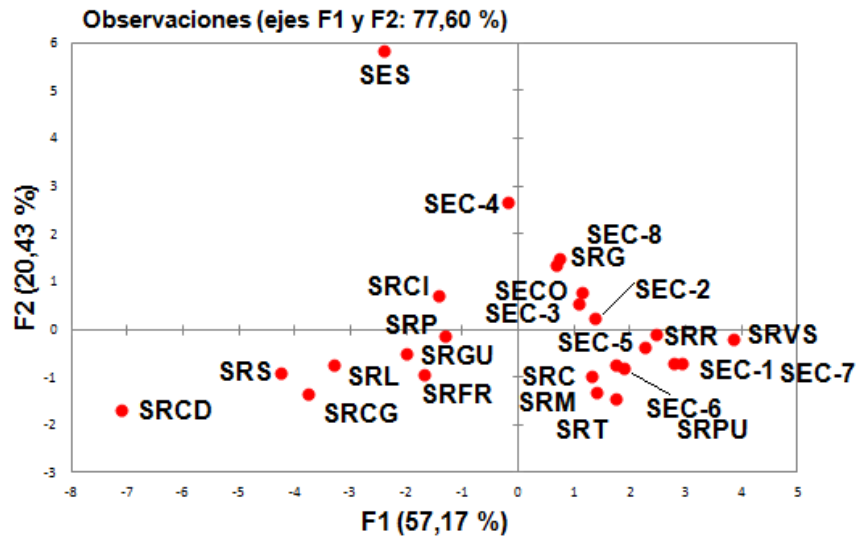
Figura 103. Diagrama de Agrupamiento Jerárquico según parámetros indicadores de origen en rezumaderos y extractos de la Cuenca S-SJ.



El ACP corroboró que las Subfamilias SRI, SRII y SEIII, son totalmente ajenas a las Subfamilias SRIII, SEI y SEII, y que estas últimas están relacionadas, pues, el diagrama de dispersión según los Factores F1 y F2, que incluyeron un 77,6% de los datos suministrados para el análisis, mostró en el Factor 1, una correlación positiva entre los rezumaderos de la Subfamilia SRIII y los extractos de las Subfamilias SEI y SEII, los cuales a su vez, arrojaron una correlación negativa con los rezumaderos de las Subfamilias SRI y SRII, y los extractos de la Subfamilia SEIII (Véase FIGURA 104). Cabe aclarar que el hecho de que las Subfamilias SEI y SEII, estén asociadas en ésta correlación, no indica que sean equivalentes y formen una misma familia, pues, esto se debe a que no se evaluaron los parámetros que permiten diferenciarlas; por tanto, que éstas tres familias formen

un mismo grupo es evidencia de que SRIII puede estar relacionada tanto a SEI como a SEII.

Figura 104. Diagrama de dispersión del ACP según parámetros de origen en rezumaderos y extractos de la Cuenca S-SJ.

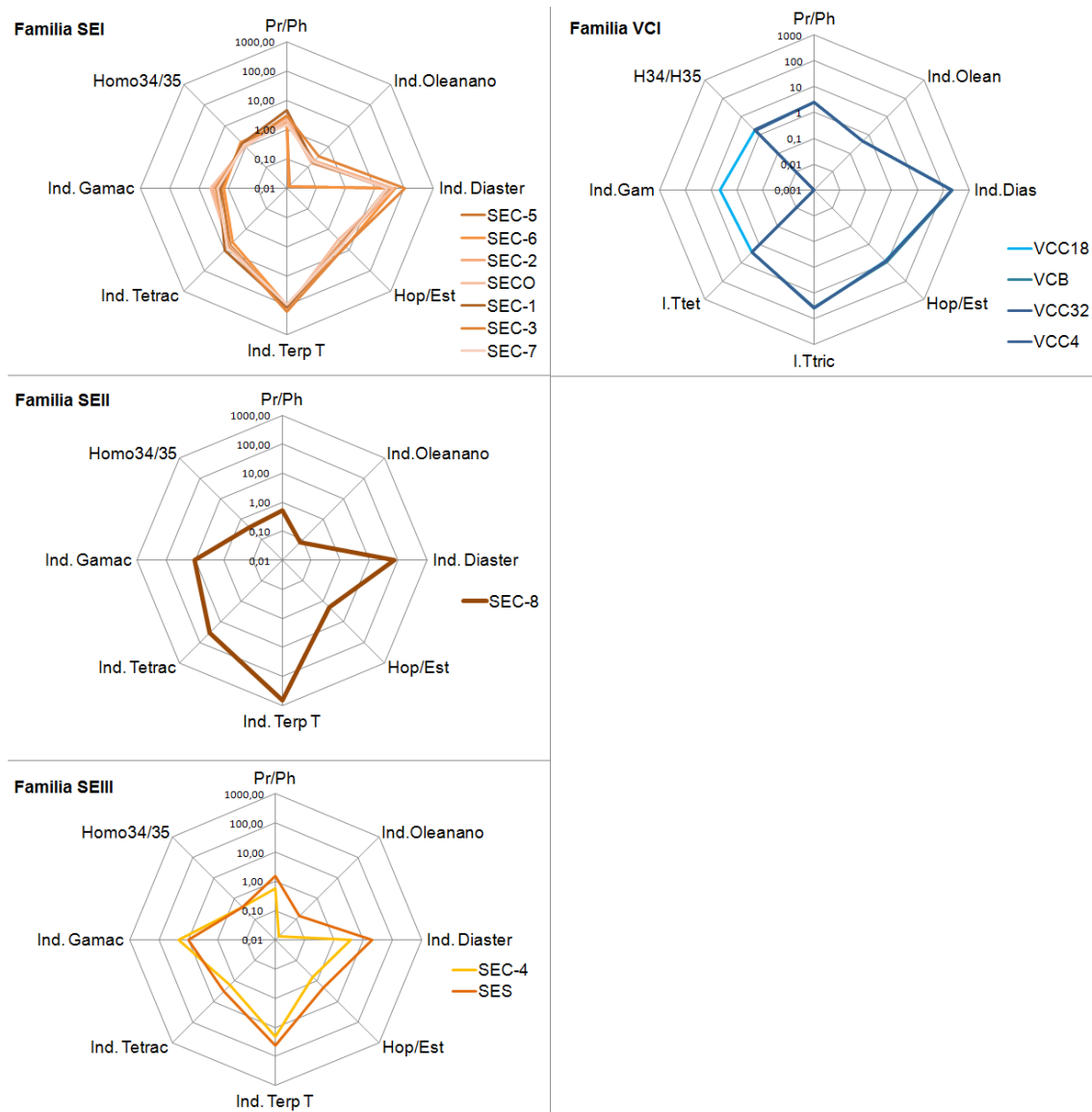


Finalmente se realizó la correlación entre los crudos de la Cuenca del Valle Inferior del Magalena (VIM) y los extractos de la Cuenca Sinú-San Jacinto (S-SJ), la cual se basó inicialmente en la comparación de los parámetros que permitieron identificar las respectivas familias de crudos; como las tasas Pr/Ph, Hop/Est y H34/H35, y los Índices de Oleanano, Gamacerano, Diasteranos, Terpanos tricíclicos y tetracíclicos (Véase FIGURA 105).

Dicha comparación mostró que los crudos del VIM, incluidos en la Subfamilia VC1, aparentan tener tendencias similares a los extractos de la Subfamilia SEI, sin embargo, los bajos Índices de Terpanos tricíclicos y tetracíclicos, la ausencia de Gamacerano, y por consiguiente, el contraste entre las facies generadoras asociadas a dichas familias, son diferencias significativas que indican, posiblemente, la ausencia de una relación genética entre los crudos y extractos evaluados. De este modo, es posible afirmar que la Subfamilia VCI no es

equivalente a alguna de las tres las subfamilias de crudo identificadas en los extractos, y que los crudos no provienen de las facies de las Formaciones Cansona o Ciénaga de Oro, que se identificaron en los extractos evaluados.

Figura 105. Comparación de parámetros de origen en extractos de la Cuenca S-SJ (izquierda) y crudos de la Cuenca VIM (derecha).

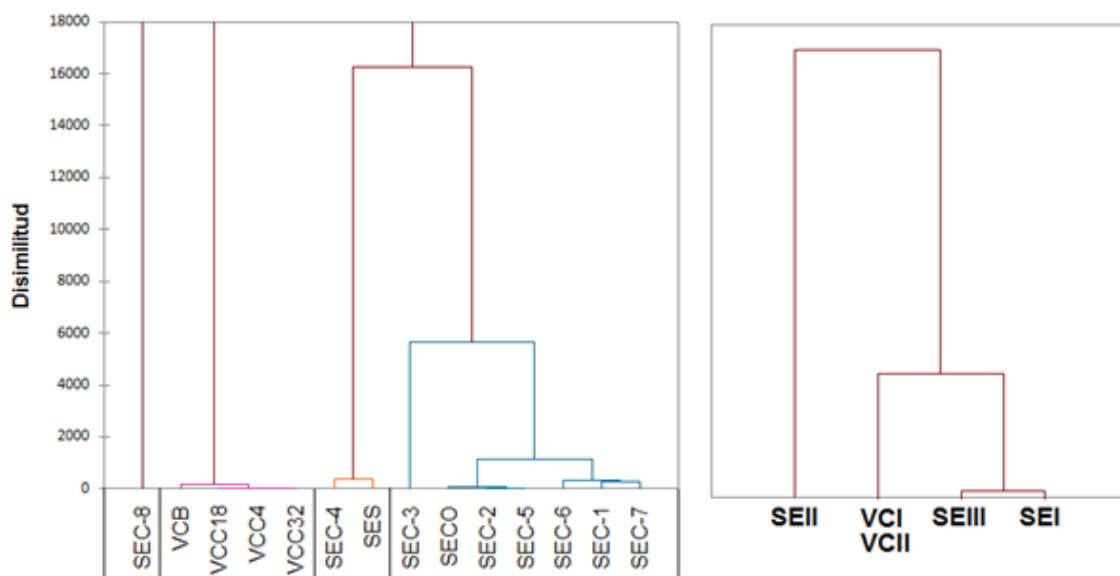


Para determinar con mayor confiabilidad la relación entre los extractos de S-SJ y los crudos del VIM, o en su defecto, la ausencia de una correlación, se aplicaron

los Análisis de Agrupamiento Jerárquico (CAJ) y Componentes Principales (ACP); tomando como variables, los parámetros indicadores de origen comparados anteriormente, junto con las proporciones y tasas de terpanos tricíclicos, las proporciones de 9 y 1-Metilfenantrenos, los Índices de Dinosteroides Triaromáticos (IDST) y las relaciones 26/28S TAS y 27/28R TAS.

El Diagrama de agrupamiento arrojado por el CAJ, aisló totalmente las cinco subfamilias que están presentes en los extractos y crudos evaluados, es decir, no asoció las Subfamilias VCI y VCII, con las Subfamilias SEI, SEII y SEII, lo que demostró que los crudos VCB, VCC18, VCC32 y VCC4 no se correlacionan con los extractos analizados, y por consiguiente, no están genéticamente relacionados a las facies de las cuales se obtuvieron los extractos (Véase FIGURA 106).

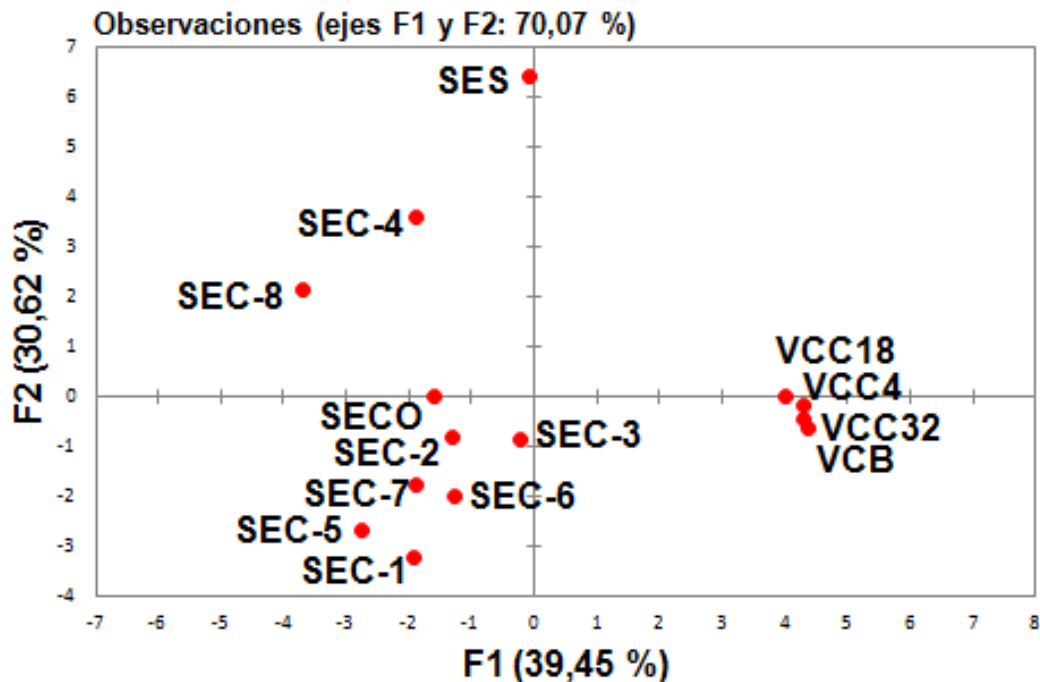
Figura 106. Diagrama de Agrupamiento Jerárquico según parámetros indicadores de origen en extractos de la Cuenca S-SJ y crudos la Cuenca VIM.



El Análisis de Componentes Principales también confirmó que los extractos evaluados no tienen ninguna relación con los crudos del VIM, dado que, el diagrama de dispersión de los Factores F1 y F2, arrojó en F1, una correlación

negativa entre los extractos de las Subfamilias SEI, SEII y SEII, y los crudos de la Subfamilia VCI (Véase FIGURA 107). Así mismo, este diagrama demostró que el extracto SEC-8, está totalmente aislado de los extractos pertenecientes a la Subfamilia SEI, lo que permite distinguir la Subfamilia SEII, la cual no se pudo diferenciar en la correlación realizada entre los rezumaderos y extractos de la cuenca S-SJ.

Figura 107. Diagrama de dispersión del ACP según parámetros de origen en extractos de la Cuenca S-SJ y crudos de la Cuenca VIM.



7.4 CORRELACIONES CRUDO-CRUDO

Las correlaciones crudo-crudo se realizaron con el fin de determinar similitudes en los parámetros indicadores de origen de los crudos y rezumaderos analizados, de tal forma que fuera posible evaluar la existencia de facies generadoras en común, entre los crudos y rezumaderos provenientes de la Cuenca Sinú-San Jacinto, y los crudos de la Cuenca del Valle Inferior del Magdalena.

Inicialmente, se realizó la correlación entre los rezumaderos de S-SJ y los crudos del VIM, partiendo de la comparación de las tasas 19/23TT, 26/25TT, 26/24TT, 23/26TT y Gam/19TT y sus respectivos diagramas estrella (Véase FIGURA 108). Dicha comparación indicó que los crudos de la Subfamilia VCI, están posiblemente relacionados con los rezumaderos de la Subfamilia SRI, pues, presentaron tendencias similares, en donde la semejanza más significativa fue la carencia de gamacerano. Por otra parte, la subfamilia VCII, no pudo relacionarse a una subfamilia de rezumaderos, dado que presentó una tendencia poco específica, sin embargo, dicha relación pudo ser aclarada al aplicar los Análisis de Agrupamiento Jerárquico y Componentes principales, que incluyeron más variables, como las proporciones de TT19, TT23 y TT26, y las tasas TT22/21, TT24/23, TT26/25 y H31R/H30.

El CAJ asoció la Subfamilia VCII, con la Sunfamilia SRII, lo que demostró que estas son equivalentes y que probablemente, los rezumaderos y crudos involucrados, provienen de una misma facies generadora. Así mismo, los crudos de la Subfamilia VCI, fueron asociados a los rezumaderos de la Subfamilia SRI, y los rezumaderos de la Subfamilia SRIII, fueron discriminados (Véase FIGURA 109).

Figura 108. Comparación de parámetros de origen en resumaderos de la Cuenca S-SJ (izquierda) y crudos de la Cuenca VIM (derecha).

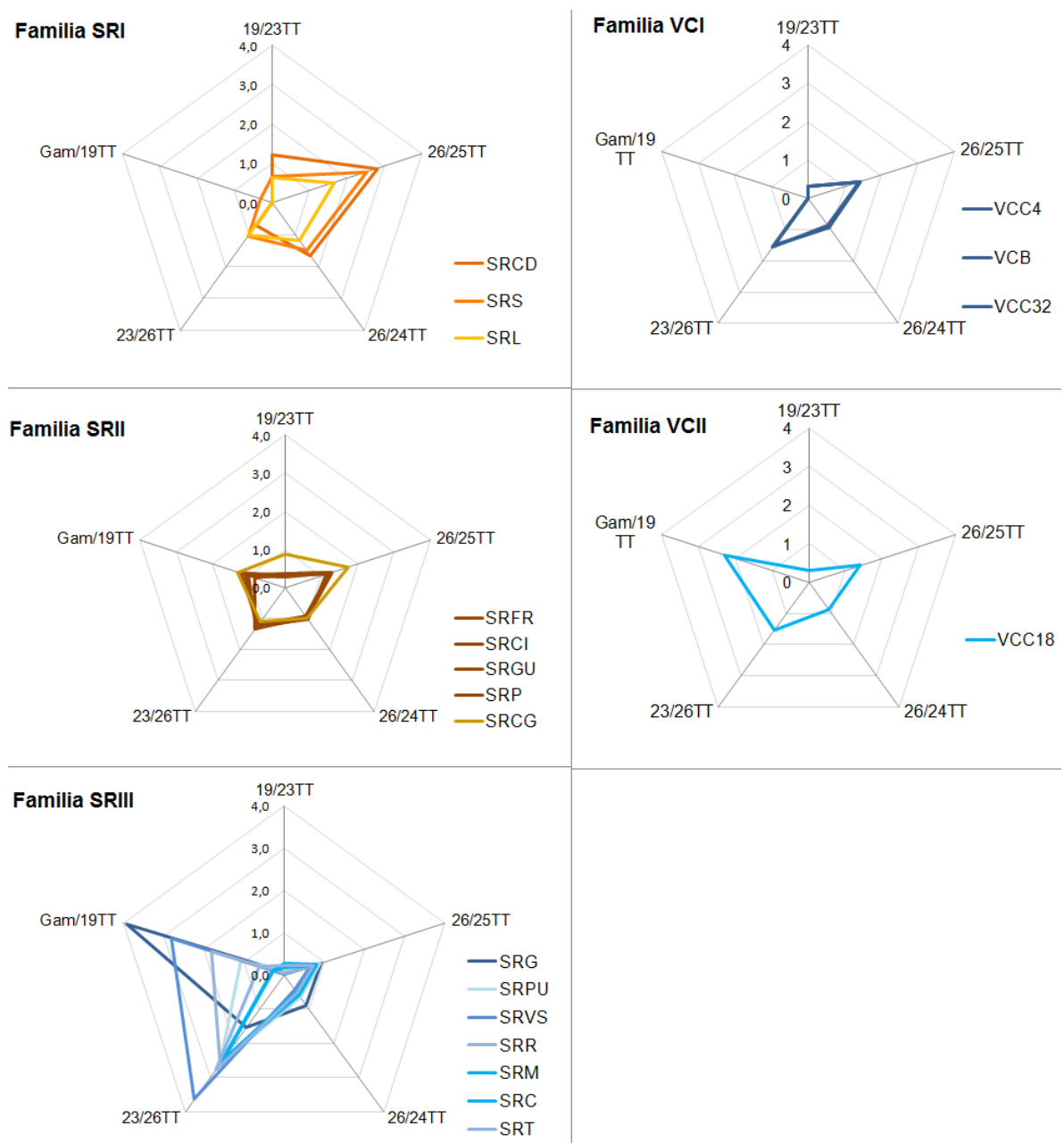
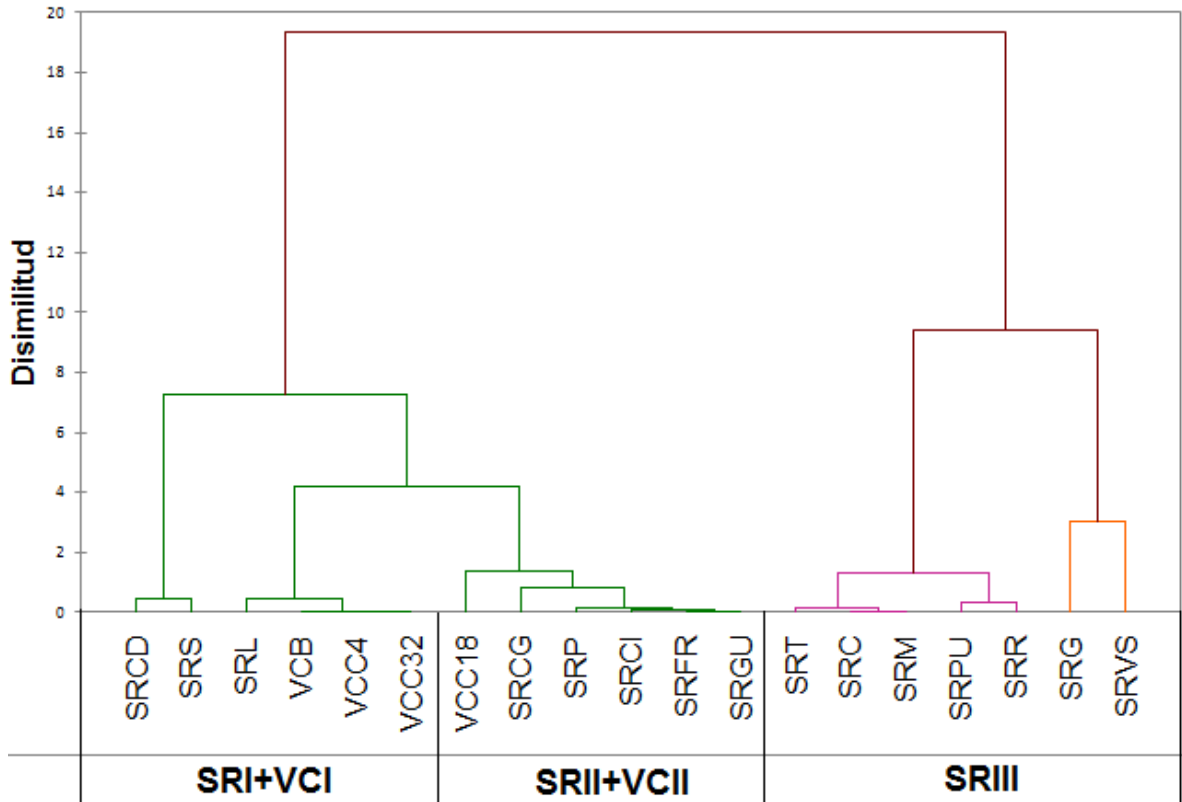
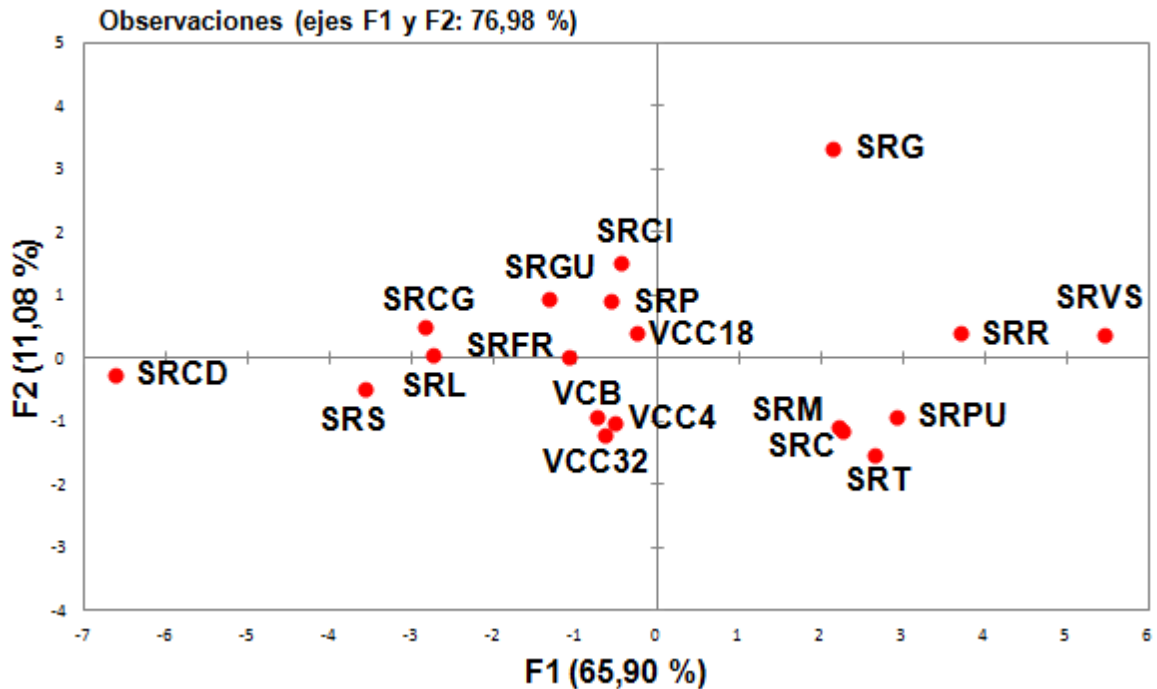


Figura 109. Diagrama de Agrupamiento Jerárquico según parámetros indicadores de origen en rezumaderos de la Cuenca S-SJ y crudos la Cuenca VIM.



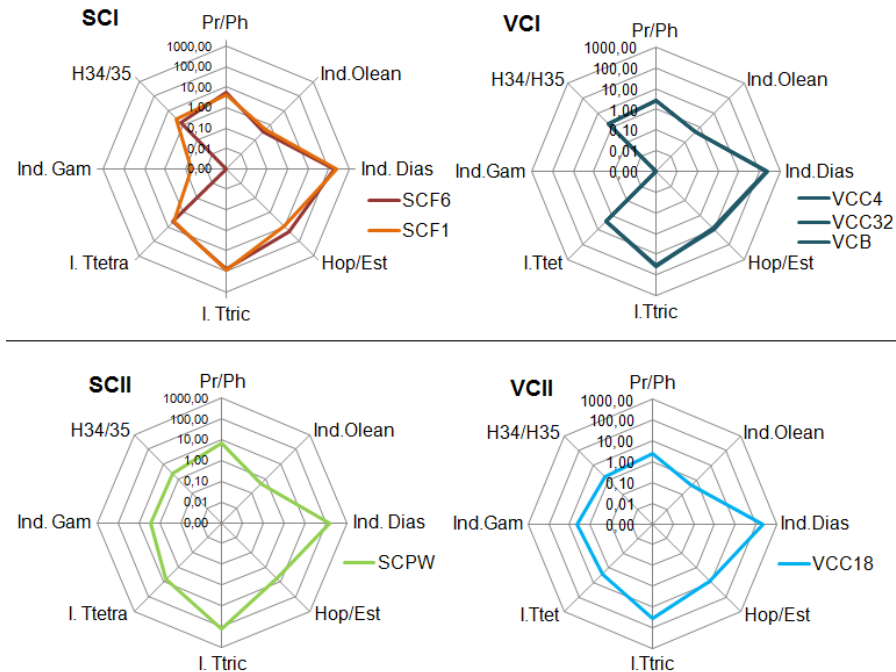
Igualmente, el ACP corroboró las relaciones SRI-VCI y SRII-VCII, pues, el diagrama de dispersión obtenido, indicó en el Factor 2, una correlación positiva entre las Subfamilias VCI y SRI, y entre las Subfamilias VCII y SRII, las cuales a su vez, mostraron una correlación negativa entre sí. Por otra parte, en el Factor 1, se pudo observar una correlación negativa entre la Subfamilia SRIII y las Subfamilias SRI-VCI y SRII-VCII (Véase FIGURA 110), lo que confirmó que los crudos VCC18, VCC4, VCC32 y VCB, provienen de una facies generadora que difiere de las facies asociadas a los rezumaderos SRT, SRC, SRM, SRPU, SRR, SRG y SRVS, es decir no provienen facies depositadas en ambientes deltaicos intermedios.

Figura 110. Diagrama de dispersión del ACP según parámetros de origen en rezumaderos de la Cuenca S-SJ y crudos de la Cuenca VIM.



Finalmente se llevó a cabo la correlación entre los crudos de las Cuencas Sinú-San Jacinto y Valle Inferior del Magdalena, con el fin de identificar posibles relaciones que demuestren si dichos crudos pudieron ser generados a partir de facies generadoras similares. En primer lugar, se realizó la correlación partiendo de la comparación de las tasas Pr/Ph, Hop/Est y H34/H35, y de los Índices de Oleanano, Gamacerano, Diasteranos, Terpanos tricíclicos y tetracíclicos. Dicha comparación indicó que la Subfamilia SCII es semejante a la Subfamilia VCI, y que los crudos de la Subfamilia SCI, están posiblemente relacionados con los crudos de la Subfamilia VCI, pues, presentaron tendencias similares, en donde la semejanza más significativa fue la carencia de gamacerano (Véase FIGURA 111) Posteriormente se aplicaron los Análisis de Agrupamiento Jerárquico y Componentes Principales, en los cuales se establecieron como variables los parámetros indicadores de origen evaluados tanto en caracterización de la fracción aromática como en de la fracción saturada.

Figura 111. Comparación de parámetros de origen en crudos de la Cuenca S-SJ (izquierda) y crudos de la Cuenca VIM (derecha).



El Análisis de Agrupamiento Jerárquico asoció los crudos VCB, VCC4, VCC32 de la Subfamilia VCI, con los crudos SCF1 y SCF6 de la Subfamilia SCI; lo que confirmó que estas dos subfamilias son equivalentes, y posiblemente, sus crudos poseen facies generadoras que están relacionadas; estas dos subfamilias fueron discriminadas de las Subfamilias VCII y SCII, las cuales también mostraron ser equivalentes (Véase FIGURA 112). Con base en esto, se puede afirmar que si las Subfamilias VCI y VCII, identificadas en los crudos del VIM, están asociadas a las Subfamilias SCI y SCII, identificadas en los crudos de S-SJ, entonces éstas últimas, también se asocian con las Subfamilias SRI y SRII, identificadas en los rezumaderos de S-SJ.

En el ACP, se incluyeron los parámetros indicadores de origen, tanto de los crudos del VIM y S-SJ, como de los rezumaderos; con el fin de corroborar su correlación; los respectivos resultados, mostraron una correlación positiva entre los crudos de

las Subfamilias VCI, SCI y SRI, las cuales a su vez, arrojaron en el Factor 2, una correlación negativa con las Subfamilias VCII, SCII y SRII (Véase FIGURA 113), lo que confirma las relaciones sugeridas en el párrafo anterior.

Figura 112. CAJ según parámetros de origen en crudos de las Cuencas S-SJ y VIM

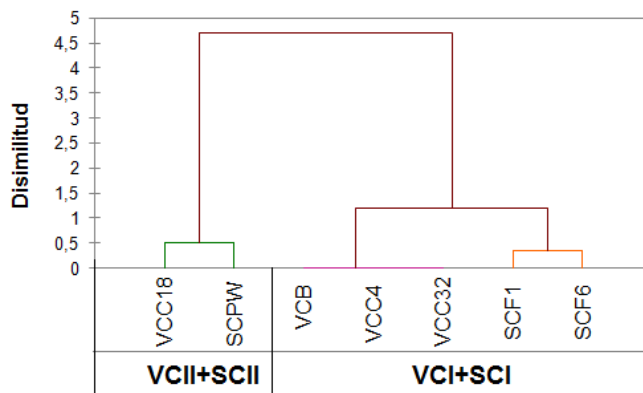
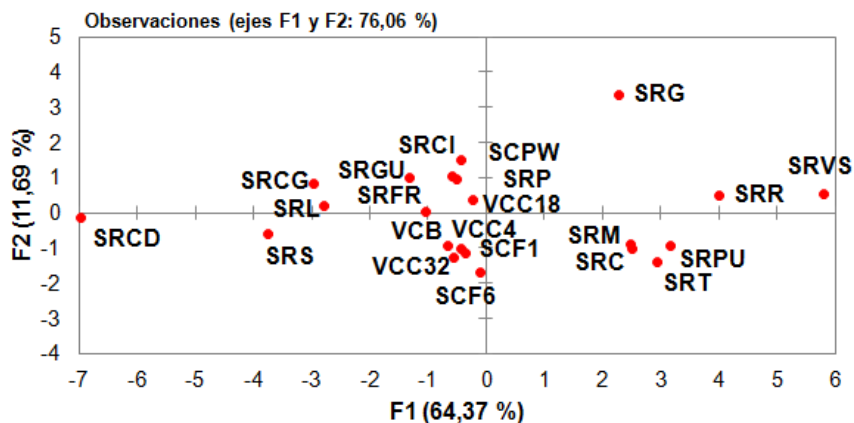


Figura 113. ACP según parámetros indicadores de origen en crudos de las Cuencas S-SJ y VIM.



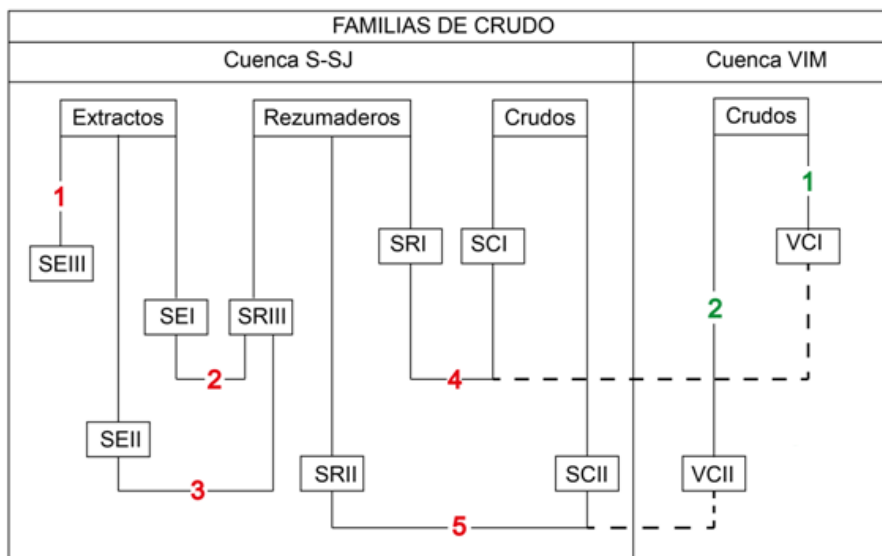
7.5 DEFINICIÓN DE FAMILIAS DE CRUDOS

Con base en las correlaciones realizadas entre los crudos, extractos y rezumaderos, se pudo establecer que subfamilias estaban relacionadas, y definir cuantas familias están presentes tanto en los crudos, rezumaderos y extractos de

las Cuencas Sinú-San Jacinto, como en los crudos del Valle Inferior del Magdalena.

Según las muestras analizadas, en la Cuenca S-SJ tienen lugar cinco familias de crudos; la Familia 1, reconocida únicamente en los extractos, que incluye la Subfamilia SEIII; las Familias 2 y 3, también reconocidas en los extractos, que incluyen las Subfamilias SEI y SEII, respectivamente, además de la Subfamilia SRIII; la Familia 4, reconocida tanto en los rezumaderos como en los crudos, que incluye las Subfamilias SRI y SCI; y la Familia 5, reconocida también en los rezumaderos y crudos, que incluye las Subfamilias SRII y SCII. Por otra parte, en la Cuenca del VIM, se identificaron dos familias, la Familias 1 y 2, que incluyen las Subfamilias VCI y VCII, respectivamente; las cuales parecen estar relacionadas con las Familias 4 y 5, de la Cuenca S-SJ (Véase FIGURA 114).

Figura 114. Asociación de Subfamilias y definición de las Familias de crudos presentes en las Cuencas Sinú-San Jacinto y Valle Inferior del Magdalena.



La respectiva definición de familias, también permitió corroborar la presencia de cinco facies generadoras, asociadas a ambientes de plataforma continental

externa, deltaicos distales, deltaicos intermedios, deltaicos proximales y de planicies deltaicas, en la Cuenca S-SJ (Véase TABLA 40); así como también, corroborar la presencia de dos facies generadoras en la Cuenca del VIM (Véase TABLA 41).

Tabla 40. Familias de crudos en la Cuenca S-SJ y sus respectivas facies generadoras, ambientes, rezumaderos, extractos y crudos asociados.

CUENCA SINÚ-SAN JACINTO					
Familia	Facies generadora	Ambiente	Muestras		
			Rezum	Extract	Crudos
1	Depositada en zonas sublitorales, de profundidad nerítica-batial superior, en condiciones poco oxigenadas, reductoras, moderada-alta salinidad y presencia de carbonatos.	Plataforma continental externa	-	SEC-4 y SES	-
2	Depositada en zonas sublitorales-neríticas, en condiciones oxigenadas, con bajo aporte de materia orgánica continental y moderada salinidad	Deltaico intermedio (Frente deltaico)	SRC, SRG, SRPU, SRVS, SRR, SRM, SRT	SEC-1, SEC-2, SEC-3, SEC-5, SEC-6, SEC-7, SECO	
3	Depositada en zonas sublitorales-neríticas, en condiciones pobremente oxigenadas y reductoras, con bajo aporte continental, moderada salinidad, y presencia de carbonatos.	Deltaico distal (Prodelta)	SRC, SRG, SRPU, SRVS, SRR, SRM, SRT	SEC-8	
4	Con gran aporte continental, depositada en salinidades casi nulas, en zonas litorales, con aporte agua fresca, gran oxigenación, presencia de arcillas y ausencia de carbonato	Planicie deltaica	SRS, SRCD, SRL	-	SCF1 y SCF6
5	Depositada en zonas sublitorales, con moderado aporte continental, de salinidades bajas, con poca influencia de aguas frescas y menor presencia de arcillas	Deltaico proximal	SRP, SRFR, SRCI, SRCG, SRGU	-	SCPW

Tabla 41. Familias de crudos en la Cuenca VIM y sus respectivas facies generadoras, ambientes deposicionales y crudos asociados.

CUENCA DEL VALLE INFERIOR DEL MAGDALENA			
Familia	Facies generadora	Ambiente	Crudos
1	Depositada en zonas litorales, con alto aporte de materia orgánica continental, condiciones altamente oxigenadas, ausencia de carbonatos y muy baja a nula salinidad.	Planicie deltaica	VCC4, VCC32, VCB
2	Depositada en zonas sublitorales, de profundidades someras, altamente oxigenadas, con baja salinidad, importantes aportes de materia orgánica continental y ausencia de carbonatos	Deltaico proximal	VCC18

Partiendo de todos los resultados obtenidos a partir de la caracterización de origen y ambiente sedimentario, de las correlaciones realizadas y de las respectivas familias determinadas, fue posible percibir que los crudos de la Cuenca del VIM, poseen facies generadoras asociadas a ambientes deltaicos proximales y de planicies deltaicas, al igual que los crudos y algunos rezumaderos de la Cuenca S-SJ. Este resultado indicó que estos crudos fueron generados por el mismo tipo de facies, el cual, no hace parte de la Frm. Cansona, ya que ésta formación se asocia a ambientes neríticos profundos (Duque Caro, 1967) y batiales (Guzmán *et. al.*, 1994); pero si puede estar relacionado con la Frm. Ciénaga de Oro, la cual se caracteriza por tener depósitos fluvio-deltáicos (Reyes *et. al.* 2000).

Por lo tanto, es posible asumir que las Familias de crudos 1 y 2, de la Cuenca VIM, y las Familias 4 y 5, de la Cuenca S-SJ, están asociadas, probablemente, a facies generadoras de la Frm. Ciénaga de Oro, lo que demuestra porque dicha formación sea la roca fuente establecida para la Cuenca del Valle Inferior del Magdalena (Rangel *et. al.* 2003); y demuestra en la Cuenca Sinú-San Jacinto, no solo existen facies generadoras del Cretáceo, sino también de edad Paleógena, pues, la Frm. Ciénaga de Oro, pudo haber generado hidrocarburos. Cabe resaltar que en la Frm. Cansona se han encontrado evidencias de ambientes deltaicos, sin embargo, estos están asociados a condiciones sub-óxicas (Pacheco, 2010), posiblemente, de zonas deltaicas intermedias o distales, lo que aleja la posibilidad de que las Familias 4 y 5, provengan de dichas facies.

8. CONCLUSIONES

A partir del análisis de la biodegradación de la fracción saturada, se estableció la magnitud de la alteración de los esteranos, diasteranos y hopanos para los crudos, y rezumaderos; y se pudo percibir que en la mayoría de rezumaderos, los hopanos fueron los compuestos más afectados por biodegradación.

En el análisis de la fracción aromática, se identificó la magnitud de la alteración de los dimetil, trimetil, tetrametilnaftalenos y esteroides triaromáticos, y se pudo observar, que en los rezumaderos, los dimetil y trimetilnaftalenos, fueron los compuestos más afectados; mientras que, en los crudos, tanto de S-SJ como del VIM, los compuestos aromáticos se conservaron inalterados.

En los esteranos y homohopanos se observó una aparente relación entre la tasa de epimerización y la abundancia relativa de los compuestos, dado que los rezumaderos que arrojaron mayores proporciones del compuesto más susceptible, presentaron valores de las tasas de epimerización menores que intervalo de equilibrio.

Las tasas de epimerización pueden ser más sensibles a los efectos de la biodegradación; que las proporciones de los compuestos indicadores, pues, estas son el único parámetro que se encuentra alterado en los crudos de menor de biodegradación.

Los rezumaderos de la Cuenca Sinú-San Jacinto fueron generados a partir de facies, cuyos niveles de madurez están asociados al pico de la ventana de generación de crudo, sin embargo, entre estos existen diferencias significativas en cuanto a la magnitud de su degradación térmica.

La extensa degradación térmica de los rezumaderos El Guaimaro, Cieneguita y Finca el Rubí, demostró que la remoción total de los homohopanos, en los dos primeros, y que la remoción total de los diasteranos, en el último, es consecuencia del incremento de la madurez, más no de la biodegradación.

Los extractos de la Formación Cansona poseen tanto niveles de madurez asociados a la etapa de generación temprana, como niveles de madurez asociados al pico de la ventana de generación; en la Frm. Ciénaga de Oro también existen niveles de madurez relacionados con la etapa de máxima generación; y en la Frm. San Cayetano, condiciones de madurez nulas.

Los crudos extraídos del pozo Perdices-West provienen de una facies generadora con niveles de madurez asociados a la etapa de generación temprana; mientras que, los crudos de los pozos Floresanto 1 y Floresanto 6, están asociados a facies generadoras, que alcanzaron el pico de la ventana de generación.

Los crudos extraídos de los pozos Cicuco-18, Cicuco-4, Cicuco-32 y Boquete-11, en la Cuenca del Valle Inferior del Magdalena, provienen de facies generadoras depositadas en ambientes de deltaicos proximales y de planicies deltaicas, que alcanzaron el pico de máxima generación.

En la Cuenca Sinú-San Jacinto tienen lugar cinco familias de crudos, las cuales involucran facies generadoras asociadas a ambientes de planicies deltaicas, deltas proximales, frente deltaico, prodelta y plataforma continental externa.

Las correlaciones crudo-roca demostraron que tanto la Frm. Cansona como la Frm. Ciénaga de Oro poseen facies de ambientes deltaicos intermedios, que generaron hidrocarburos.

Las correlaciones crudo-crudo indicaron que tanto los rezumaderos y crudos de la Cuenca Sinú-San Jacinto, como los crudos de la Cuenca del Valle Inferior del

Magdalena, provienen de una misma facies generadora, la cual puede estar asociada a la Frm. Ciénaga de Oro. Dicha relación demostró que en la cuenca S-SJ no solo tienen lugar facies generadoras distales, de edad cretácea, sino también, facies generadoras proximales, posiblemente, de edad paleógena.

9. RECOMENDACIONES

Si se requiere realizar un análisis geoquímico más detallado a los rezumaderos de la Cuenca Sinú-San Jacinto, se sugiere que se consideren de mayor confiabilidad los rezumaderos El Purgatorio y El Tesoro, y que se analicen con mayor precaución los rezumaderos El Guaimaro, Cieneguita, Finca el Rubí, La Risa y La Pancha.

Al analizar las proporciones de los esteranos C27-29, como parámetros indicadores de origen, se debe tener precaución, pues, en altos niveles de biodegradación tiene lugar un empobrecimiento del esterano C27, y por consiguiente un enriquecimiento del C29, que puede atribuirse erróneamente a altos aportes de materia orgánica continental.

Es importante tener en cuenta, que cuando se realizan correlaciones según el origen, se debe tener certeza de que los parámetros no están influenciados por fenómenos de madurez o biodegradación; y que cuando se realizan correlaciones según madurez, se debe tener precaución, pues los parámetros suelen estar influenciados por la roca fuente.

Se recomienda que en futuros estudios se evalúen datos de gravedad API, así como también, de análisis SARA, con el objetivo de estudiar la calidad de aceite y corroborar los resultados de madurez y biodegradación de las diferentes acumulaciones.

Sería de gran utilidad evaluar mayor cantidad de extractos de la Frm. Ciénaga de Oro, para verificar la presencia de facies asociadas a ambientes de llanura deltaica y deltas intermedios, y por consiguiente, corroborar su relación con los crudos de los pozos Perdices West, Floresanto 1 y Floresanto 6, de tal forma que sea posibles establecer un sistema petrolífero conocido, como Ciénaga de Oro-Pajuil (!)

BIBLIOGRAFIA

Alfaro. E and Holz. M (2014). Review of the chronostratigraphic charts in the Sinú-San Jacinto basin based on new seismic stratigraphic interpretations. *Journal of South American Earth Sciences*.

Alizadeh. B, Alipour. M, Habibnia. B, Gandomi-Sani. A, Khani. B, Shirvani. S and Abbas. A (2015). Organic Geochemistry and Paleoenvironments of Deposition of the Middle Jurassic Sediments from the Tabas Basin, Central Iran. *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*. 4. 17-31

ANH-HALLIBURTON (2013). Servicio de análisis de la calidad de la imagen de las líneas sísmicas, reprocesamiento, interpretación sismo-estratigráfica y estructural de las secuencias del Cretácico, Paleógeno y Neógeno en la cuenca Sinú-San Jacinto. Contrato 111 realizado por Halliburton para la ANH.

Aquino Neto, F. R., Trendel, J. M., Restle, A., Connan, J. and Albrecht, P. A. (1983) Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. En *Advances in Organic Geochemistry 1981*, 659-676.

Aquino Neto. F. R (1984). Hidrocarbonetos saturados como indicadores geoquímicos moleculares. *Química Nova*. V. 7. N° 2, pp 79-85.

Asif, M., Grice, K., Fazeelat, T. (2009). Assessment of petroleum biodegradation using stable hydrogen isotopes of individual saturated hydrocarbon and polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in oils from the Upper Indus Basin, Pakistan. *Organic Geochemistry*, 40, 301-311

Bao, J.P., Wang, T.G., Zhou, Y.Q., Yu, F.X., Wang, J.J., Zhou, Q.L., Chen, F.J. (1992). The relationship between methylphenanthrene ratios and the evolution of organic matter. *Journal of Jiangnan Petroleum Institute* 14, 8–13.

Barnes, M. A. and Barnes, W. C. (1983) Oxic and anoxic diagenesis of diterpenes in lacustrine sediments. En: *Advances in Organic Geochemistry 198*, 289-298.

Bordine. B. W (1974). Neogene Biostratigraphy and Paleoenvironments, Lower Magdalena Basin, Colombia. PhD. Thesis of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College.

Bost, F. D., Frontera-Suau, R., McDonald, T. J., Peters, K. E. and Morris, P. J. (2001) Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oils. *Organic Geochemistry*, 32, 105–14.

Budzinski, H., Garrigues, P., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M., Oudin, J. (1995). Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 10, 2043-2056.

Caro. M y Rey. C. A (2009). Principales características geológicas de la Cuenca Sinú a partir de interpretación sísmica. X Simposio Bolivariano de Exploración Petrolera en Cuencas Subandinas.

Cassani, F. (1985) Organic geochemistry of extra-heavy crude oils from the Eastern Venezuelan basin. Ph.D. thesis, University of Bristol, U.K.

Cassani, F., Gangango, O., Talukdar, S., Vellejos, C., Ehrmann, U. (1988). Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. *Organic Geochemistry*, 13, 73-80.

Chenevart. CH (1963). Les dorsales transverses anciennes de Colombie et leurs homologues d'Amerique Latine. *Eclogae Geologic Helvetiae*. V. 52, No.2, p. 907-927.

Clavijo. J Y Barrera. R (1999). Geología de las Planchas 44, Sincelejo y 52, Sahagún. INGEOMINAS

Connan, J. (1984). Biodegradation of crude oils in reservoirs. *Advances in Petroleum Geochemistry*. 1, 299-335.

Connan, J., Bouroullec, J., Dessort, D. and Albrecht, P. (1986). The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Organic Geochemistry*, 10, 29–50.

Connan, J., Nissenbaum, A., Dessort, D. (1992). Molecular archaeology: Export of Dead Sea asphalt to Canaan and Egypt in the Chalcolithic-Early Bronze Age. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2743-2759.

Dueñas. H (1986) Geología y palinología de la Formación Ciénaga de Oro, Región Caribe colombiana. Publicación Geológica Especial No. 18, INGEOMINAS

Dueñas. H y Duque Caro. H (1981). Geología del cuadrángulo F-8. Boletín Geológico Vol. 24, No. 1, pp. 1-35. INGEOMINAS.

Duque Caro H (1968). Observaciones generales a la bioestratigrafía y geología regional en los departamentos de Bolivar y Cordoba. Boletín de Geología. N. 24, p. 71-87.

Duque Caro, H., (1967). Informe Bioestratigráfico preliminar de los cuadrángulos D-8 y E-8. Informe 1522. INGEOMINAS

Duque Caro. H, Guzmán. G, Hernandez. R (1996). Geología de la Plancha 38 – Carmen de Bolívar. INGEOMINAS.

Duque Caro. H. (1973). Características estratigráficas y sedimentarias del terciario marino de Colombia. Instituto Nacional de Investigaciones Geológicas y Mineras.

Ekweozor, C. M. and Strausz, O. P. (1983) Tricyclic terpanes in the Athahasca oil sands: Their geochemistry. En *Advances in Organic Geochemistry 1981*, 746-766.

Fisher, S.J., Alexander, R., Kagi, R.I., Oliver, G.A. (1998). Aromatic hydrocarbons as indicator of biodegradation in north western Australian reservoirs. En Proceedings of Petroleum Exploration Society of Australia Symposium, Perth,

Flinch. J. F (2003). Structural evolution of the Sinú-Lower Magdalena area (Northern Colombia). The Circum-Gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon habitats, basin formation and plate tectonics. Memoria 79 AAPG.

Flinch. J. F, Grand. M, Casero. P (2000). Accretion and obduction along the Sinú-Lower Magdalena area (Northern Colombia). ACGGP.

Fowler, M. G. and Brooks, P. W. (1990) Organic geochemistry as an aid in the interpretation of the history of oil migration into different reservoirs at the Hibernia K-18 and Ben Nevis I-45 wells, Jeanne d'Arc Basin, offshore eastern Canada. *Organic Geochemistry*, 16, 461–75.

Gallango, O. and Cassani, D. (1992). Biological marker maturity parameters of marine crude oils and rock extracts from the Maracaibo Basin, Venezuela. *Organic Geochemistry*. 18, 2, 215-224.

GEOTEC. (1997). Cartografía geológica de la Región del Sinú (Noroeste de Colombia), Planchas 50, 51, 59, 60, 61, 69, 70, 71, 79 y 80.

Goossens, H., de Leeuw, J. W., Schenck, P. A. and Brassell, S. C. (1984) Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature*, 312, 440-442

GUzmán. G (2005) Paleogeography of the Miocene, San Jacinto Belt, Université de Liège Belgique . Tesis para optar el título de Doctor en Ciencias Geológicas.

Guzman. G, Clavijo. J y Barrera. R (1994). Geología Bloque Santero, Secciones estratigráficas. INGEOMINAS.

Guzmán. G, Londoño. E, Serrano. B (2004). Geología de los cinturones del Sinú, San Jacinto y borde occidental del Valle Inferior del Magdalena, Caribe Colombiano. INGEOMINAS

Hernandez. R, Ramirez. V, Reyes. J. P (2003). Evolución geohistórica de las cuencas del norte de Colombia. VIII Simposio Bolivariano de exploración petrolera en las cuencas subandinas.

Huang, W.Y and Meinschein, W.G., (1979). Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 739-745.

Hughes, W.B., Holba, A.G., Dzou, L.I.P., (1995). The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology

Kaneko, N. and Takeda N. (1995) Application of alkylated phenanthrene maturity parameters to the Miocene source rock from the Niigata Basin, central Japan. *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, 60, 285-292.

Li, M. J., Wang, T. G., Lillis, P. G., Wang, C. J., & Shi, S. B. (2012). The significance of 24-norcholestanes, triaromatic steroids and dinosteroids in oils and Cambrian–Ordovician source rocks from the cratonic region of the Tarim Basin. *NW China. Applied Geochemistry*, 27, 1643-1654.

López, L., Lo Monaco, S., Volkman, J., (2015). Evidence for mixed and biodegraded crude oils in the Socororo field, Eastern Venezuela Basin. *Organic Geochemistry*, 82, 12-21.

Medina, L. (2006). Los dinoflagelados del Mioceno medio alto-Mioceno superiores del Caribe Colombiano: Taxonomía, bioestratigrafía e implicaciones geológicas. Tesis de maestría, Universidad EAFIT.

Mello, M., Brassell, S., Maxwell, J. (1987). Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5, 205- 223.

Mello. M. R, Telnaes. N, Gaglianone. P. C, chicarelli. M. I, Brassell. S. C. and MAXWELL. J. R (1988). Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry*. 13, pp. 31-45.

Moldowan, J. M., Seifert, W. K. and Gallegos, E. J. (1985). Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69, 1255–68.

Montes. C, Guzman. G, Bayona. G, Cardona. A, Valencia. V, Jaramillo. C (2010). Clockwise rotation of the Santa Marta massif and simultaneous Paleogene to Neogene deformation of the Plato-San Jorge and Cesar-Rancheria basins. *Journal of South American Earth Sciences* 29.

Munoz, D., Guiliano, M., Doumenq, P., Jacquot, F. (1997). Long Term Evolution of Petroleum Biomarkers in Mangrove soil (Guadeloupe). *Marine Pollution Bulletin*, 34, 11, 868-874.

Niño. C (2005). Sistemas Petrolíferos da Parte Norte da Bacia de Sinú-San Jacinto, Colômbia: Uma Avaliação Geológica e Geoquímica Integrada. Tese Universidade Federal do Rio de Janeiro. COOPPE.

Osorno. J and RangeL. A (2015). Geochemical assessment and petroleum systems in the Sinú-San Jacinto Basin, Northwestern Colombia. *Marine and Petroleum Geology*. Vol 65. Pag. 217-231.

Osuji. L And Antia. B (2005). Geochemical implication of some chemical fossils as Indicators of petroleum source rocks. *Journal science environmental*. 9 (1). 45-49.

Peters, K. and Moldowan, J. (1991). Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, 17, 1, 47-61.

Peters, K.E., Moldowan, J.M., Sundararaman, P. (1990). Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members. *Organic Geochemistry* 3, 249–265.

Peters. K. E, Walters. C. C, Moldowan. M (2005). *The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history*. Cambridge University.

Philp. R.P, Jinggui. L., Lewis. C.A (1989). .An organic geochemistry investigation of crude oils from Shanganning Jianghan, Chaid-amu and Zhungeer basins. China. *Organic Geochemistry*, v.14, pp. 447-460.

Radke, M. (1988). Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5, 224-236.

Radke, M. and Welte, D. H. (1983) The Methylphenanthrene Index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. En *Advances in Organic Geochemistry 198*, 504-512.

Radke, M., Welte, D., Willsch, H. (1981). Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1-10.

Rangel. A, Gonzalez. S, Posada. C (2003). Geoquímica de Producción para la Reexploración de Áreas Cicuco- Boquete, Cuenca Valle Inferior del Magdalena, Colombia. VIII Simposio Bolivariano.

Reyes. J, Monsalve. M, Gonzales. J. S (2000). Regiones tectosedimentarias del Valle Inferior del Magdalena, Colombia. Memoria VII Simposio Bolivariano de Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas.

Sánchez. C and Permanyer. A (2006). Origin and alteration of oils and oil seeps from the Sinú-San Jacinto Basin, Colombia. *Organic Chemistry*. 37. Pag 1831-1845.

Schoell, M., Teschner, M., Wehner, H., Durand, B. and Oudin, J. L. (1983) Maturity related biomarker and stable isotope variations and their application to oil/source rock correlation in the Mahakam Delta, Kalimantan. En: *Advances in Organic Geochemistry 1981*. 156-163

Seifert, W. K. and Moldowan, J. M (1979) The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 111–26.

Seifert, W. K. and Moldowan, J. M. (1978) Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 77–95.

Seifert, W. K., Moldowan, J. M. and Demaison, G. J. (1984) Source correlation of biodegraded oils. *Organic Geochemistry*, 6, 633–43.

Seifert, W. K. and Moldowan, J. M. (1986). Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods in Geochemistry and Geophysics*, v.24. pp. 261-290.

Stojanovic, K., Jovancicevic, B., Pevneva, G. S., Golovko, J., Golovko, A., Pfenndt, P. (2001). Maturity assessment of oils from the Sakhalin oil fields in Russia: phenanthrene content as a tool. *Organic Geochemistry*, 39, 721–31.

Ten Haven, H. L., de Leeuw, J. W., Rullkötter, J. and Sinninghe Damsté, J. S. (1987) Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature*, 330, 641–3.

Tissot, B. and Welte, D. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Van Graas, G.W., Gilje, A.E., Isom, T.P., Tau, L.A., (2000). The effects of phase fractionation on the composition of oils, condensates and gases. *Organic Geochemistry* 31, 1419–1439.

Waples, D. (1980). Time and Temperature in Petroleum Formation: Application of Lopatin's Method to Petroleum Exploration. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. 64, 6, 916-926.

Waples, D. W and Machihara, T (1991). Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. AAPG methods in exploration series, v. 9, pp.1-76.

Wardroper, A. M. K. (1979) Aspects of the geochemistry of polycyclic isoprenoids. Ph. D. thesis, University of Bristol, Bristol, UK.

Wenger, L. M. and Isaksen, G. H. (2002). Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments. *Organic Geochemistry*, 33, 1277–92.

Wu, Y., Yanqing, X., Yongli, W., Tianzhu, L., Chang, J., Wang, Y. (2013). Distribution and properties of biomarkers in severely biodegraded crude oil of Gudao reservoir, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 103, 97-105.

Xiao, Fe., Liu, L., Zhang, Z., Wu, K., Xu, Z., Zhou, C. Conflicting sterane and aromatic maturity parameters in Neogene light oils, eastern Chepaizi High, Junggar Basin, NW China. *Organic Geochemistry*, 76, 48-61.

Zhao, Y. and Machel, H. (2011). Biodegradation characteristics of bitumen from the Upper Devonian Grosmont reservoir, Alberta, Canada. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*. 59, 2, 112-130.

Zumberge, J. (1987). Prediction of source rock characteristics based on terpene biomarkers in crude oils: A multivariate statistical approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1625–1637.

ANEXOS

Anexo A. Lista de abreviaturas

<i>n</i> -alcanos	Alcanos normales
Ph	Fitano
Pr	Pristano
H31-H35	Homohopanos C31-C35 <i>m/z</i> 191
TT-TR	Terpanos tricíclicos <i>m/z</i> 191
S	Esteranos <i>m/z</i> 217
D	Diasteranos <i>m/z</i> 217
H29	Hopano C29 <i>m/z</i> 191
H30	Hopano C30 <i>m/z</i> 191
Ts	Trisnorneohopano <i>m/z</i> 191
Tm	Trisnorhopano <i>m/z</i> 191
C29Ts	C29 norneohopano <i>m/z</i> 191
Gam	Gamacerano <i>m/z</i> 191
OI	Oleanano <i>m/z</i> 191
M30	Moretano C30 <i>m/z</i> 191
M29	Moretano C29 <i>m/z</i> 191
DMN	Dimetilnaftalenos <i>m/z</i> 156
TMN	Trimetilnaftalenos <i>m/z</i> 170
TeMN	Tetrametilnaftalenos <i>m/z</i> 184
MF	Metilfenantrenos <i>m/z</i> 192
DMF	Dimetilfenantrenos <i>m/z</i> 206
PHE	Fenantreno <i>m/z</i> 178
DBT	Dibenzotiofeno <i>m/z</i> 184
MBT	Metildibenzotiofeno <i>m/z</i> 198
TAS	Esteroides triaromáticos <i>m/z</i> 321
MAS	Esteroides monoaromáticos <i>m/z</i> 253
DST	Dinosteroides triaromáticos
CAJ	Cluster de agrupamiento jerárquico
ACP	Análisis de componentes principales
Fm.	Formación
VIM	Cuenca del Valle Inferior del Magdalena
S-SJ	Cuenca Sinú-San Jacinto

Anexo B. Ecuaciones

$$MPI-1mod = \frac{1,89(2-MF + 3-MF)}{PHE + 1,26(1-MF + 9-MF)}$$

$$MPR = \frac{2-MF}{1-MF}$$

$$MDR = \frac{4-MBT}{1-MBT}$$

$$Rc = 0,38 + 0,61(MPI-1mod)$$

$$IDST = \frac{DST}{DST + TAS}$$